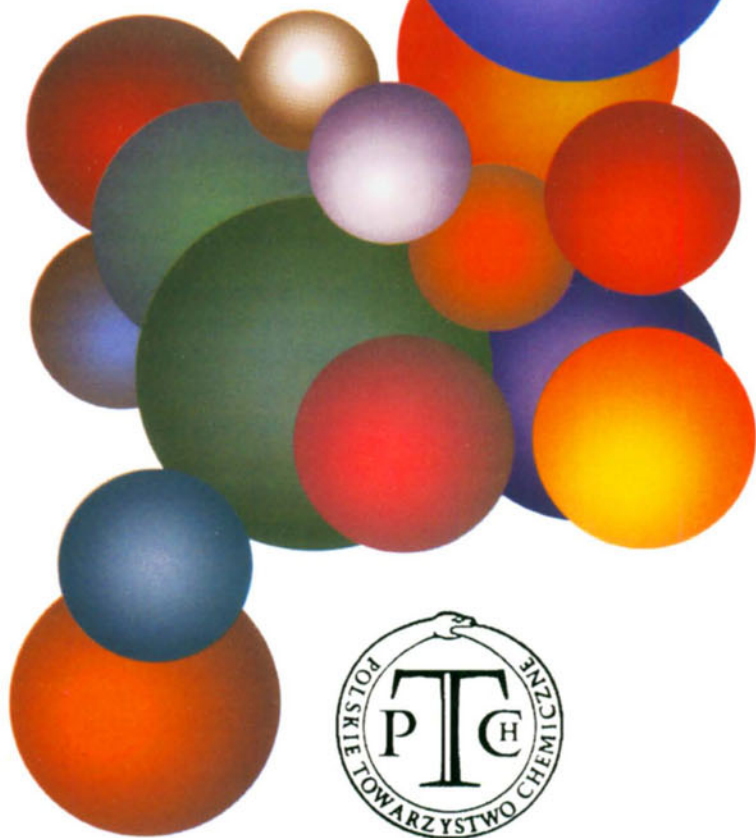


WIADOMOŚCI *chemiczne*



CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez KBN

RADA REDAKCYJNA

RYSZARD ADAMIAK, JERZY BŁAŻEJOWSKI, JÓZEF CEYNOWA,
JACEK GAWROŃSKI, JACEK KIJEŃSKI, TADEUSZ M. KRYGOWSKI,
JACEK MŁOCHOWSKI, PIOTR PANETH, LEONARD M. PRONIEWICZ,
WŁADYSŁAW RUDZIŃSKI, STANISŁAW SŁOMKOWSKI, JAN ZAWADIAK

KOMITET REDAKCYJNY

BOGDAN BURCZYK, JERZY P. HAWRANEK, ADAM JEZIERSKI, ADOLF KISZA,
LUDWIK KOMOROWSKI, ZDZISŁAW LATAJKA, PRZEMYSŁAW MASTALERZ,
IGNACY Z. SIEMION, MIROSŁAW SOROKA, MARIA SUSZYŃSKA

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓLKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel.: 071 375 73 89 lub 071 375 73 11, tel./fax: 071 322 14 06
e-mail: wchem@wchuwr.chem.uni.wroc.pl

INTERNET (English abstracts) <http://www.chem.uni.wroc.pl/wiadchem.htm>

„Wiadomości Chemiczne” są wydawane w ramach serii *Acta Universitatis Wratislaviensis*

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2006

ISSN 83-2292084-9

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w październiku 2006

Przygotowanie do druku i druk:

Firma Wydawnicza K2, al. Stanów Zjednoczonych 51, 04-026 Warszawa
tel.: 022 517 78 12, fax: 022 517 78 11, e-mail k2@druk-k2.pl

**FUNKCJONALIZACJA CHEMICZNA
NANORUREK WĘGLOWYCH**
CHEMICAL FUNCTIONALIZATION OF CARBON
NANOTUBES

**Michał Bystrzejewski^{1,2}, Thomas Pichler²,
Mark H. Ruemmel²**

*¹ Pracownia Fizykochemii Nanomateriałów,
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski,
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
mibys@chem.uw.edu.pl*

*² IFW Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden,
Helmholtzstr. 20, 01069 Dresden, Germany*

Abstract

Wstęp

1. Funkcjonalizacja chemiczna nanorurek węglowych
 - 1.1. Funkcjonalizacja zakończeń nanorurek
 - 1.2. Funkcjonalizacja ścian bocznych nanorurek
 - 1.3. Teoretyczne badania procesu funkcjonalizacji
2. Właściwości fizykochemiczne sfunkcjonalizowanych nanorurek węglowych
3. Perspektywy aplikacyjne sfunkcjonalizowanych nanorurek węglowych
4. Funkcjonalizacja chemiczna nanorurek niewęglowych

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Michał Bystrzejewski ukończył w 2004 r. Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Obecnie jest doktorantem w Pracowni Fizykochemii Nanomateriałów. Zajmuje się syntezą i badaniem struktury nanomateriałów oraz fizykochemią plazmy.

Thomas Pichler pracuje w instytucie badań materiałowych IFW w Dreźnie (Niemcy). Jego zainteresowania badawcze obejmują fizykochemiczną charakteryzację nanomateriałów węglowych.

Mark H. Ruemmel pracuje w instytucie badań materiałowych IFW w Dreźnie (Niemcy). Zajmuje się syntezą i funkcjonalizacją nanorurek węglowych.

ABSTRACT

The discovery of carbon nanotubes (CNTs) and the recognition of their exceptional properties have generated a great deal of interest. The possible applications arise from the remarkable properties of CNTs such as the highest Young's modulus, highest thermal conductivity, ballistic electron transport, and field emission resulting from high aspect ratio.

The functionalization of carbon nanotubes has become a very actively discussed topic because the CNTs modification is believed to open the road towards real nanotechnology applications. This review with 266 references describes the results on covalent and noncovalent chemical functionalization of carbon nanotubes and related nanostructures. Physical and chemical properties as well as possible applications of functionalized CNTs are also presented.

Keywords: nanomaterials, carbon nanotubes, carbon nanostructures, functionalization

Słowa kluczowe: nanomateriały, nanorurki węglowe, nanostruktury węglowe, funkcjonalizacja

WSTĘP

Nanotechnologia, nie tylko jako interdyscyplinarna dziedzina naukowa, lecz także nowoczesny kierunek w technologiach przemysłowych przeżywa w ostatnich latach gwałtowny rozwój. Szczególnie wiele uwagi poświęca się różnym aspektom otrzymywania oraz badania struktury i właściwości fizykochemicznych nanorurek węglowych (NRW), kładąc nierzadko nacisk na kwestie ekonomicznego wytwarzania tych nanostruktur. Jako nowy kierunek badań obserwuje się ostatnio lawinowy wzrost ilości prac dotyczących chemicznej funkcjonalizacji nanorurek węglowych. Można pokusić się o stwierdzenie, że jesteśmy świadkami powstawania nowej gałęzi chemii supramolekularnej – chemii nanorurek węglowych. Świadczą o tym m.in. setki artykułów opublikowanych w elitarnych czasopismach fizykochemicznych oraz specjalne konferencje poświęcone wyłącznie zagadnieniom chemicznej funkcjonalizacji nanorurek węglowych. Przykładowo dominującymi tematami na konferencji ChemOnTubes (kwiecień 2006 r., Arcachon, Francja) były: funkcjonalizacja, organizacja, elektrochemia, wypełnianie, domieszkowanie oraz zastosowania biomedyczne nanorurek węglowych [1]. Poruszano również tematy dotyczące teoretycznych badań oraz wykorzystania chemii obliczeniowej jako pomocnych narzędzi w badaniach procesów funkcjonalizacji tych nanostruktur węglowych.

Funkcjonalizacja chemiczna nanorurek węglowych otwiera możliwości projektowania i otrzymywania nowych nanomateriałów o określonych właściwościach fizykochemicznych, przykładowo obecność dodatkowych grup zmienia strukturę elektronową (co ma wpływ na właściwości elektronowe i optyczne), natomiast wprowadzanie łańcuchów bocznych o określonej polarności może spowodować gwałtowny wzrost rozpuszczalności NRW w określonej z góry cieczy [2].

Nanorurki węglowe wykazują wiele podobieństw strukturalnych do grafitu, gdyż zbudowane są ze zwiniętych płaszczyzn grafenowych. Zasadniczą różnicą strukturalną są defekty obecne w ścianach bocznych oraz specyficzna morfologia zakończeń NRW. Istnieją dwa podstawowe źródła reaktywności NRW: (i) topologicznie defekty zaburzające planarność sieci krystalicznej, przejawiające się dodatnimi lub ujemnymi krzywiznami, oraz (ii) zaburzenia uporządkowania orbitali π [3–5]. Pierwsze źródło jest bardziej wyraźne w zakończeniach nanorurek, podczas gdy zaburzenia w orbitalach π są typowe dla ścian bocznych. O ile w przypadku zakończeń NRW możliwa jest kowalencyjna funkcjonalizacja (analogiczna jak w fullerenu), to dołączanie molekuł do ścian bocznych może się także odbywać w sposób niekowalencyjny. Trzecim źródłem reaktywności NRW jest obecność tzw. „niewysocynych wiązań” (ang. *dangling bonds*). Szczególnie wyraźne jest to, gdy nanorurki posiadają otwarte zakończenia, choć defekty te mogą również występować w ścianach bocznych [6].

Z tematyką funkcjonalizacji nanorurek związana jest również funkcjonalizacja endohedralna, czyli wypełnianie różnymi indywiduami pustego rdzenia NRW. Temu zagadnieniu poświęcona jest odrębna publikacja przeglądowa [7]. O tym, że tematyka wypełniania NRW jest ciągle żywa świadczy niedawne odkrycie z Drexel

University (USA) o wypełnieniu wielościennych nanorurek węglowych (WNRW) cząsteczkami wody [8]. Dodatkowo przeprowadzono obliczenia teoretyczne, których wyniki świadczą o tym, że we wnętrzu nanorurki możliwa jest do przeprowadzenia reakcja chemiczna pomiędzy izolowanymi molekułami [9, 10].

Istotną kwestią powiązaną z funkcjonalizacją nanorurek węglowych jest wybór odpowiednich metod fizykochemicznych pozwalających w sposób jakościowy i ilościowy charakteryzować te nowe materiały. Podobnie jak w przypadku czystych NRW do badań morfologicznych stosuje się najczęściej skaningową (SEM) i transmisyjną (TEM) mikroskopię elektronową. Dodatkowych informacji morfologicznych dostarczają także mikroskopia sił atomowych (AFM) i skaningowa mikroskopia tunelowa (STM) [11]. Bardzo dużo informacji można otrzymać przy użyciu spektroskopii ramanowskiej i magnetycznego rezonansu jądrowego (zarówno ^1H NMR, jak i ^{13}C NMR) [12, 13]. Obecność grup funkcyjnych pozwalają potwierdzić tak powszechnie używane techniki jak spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni czy w ultrafiolecie. Informacje dotyczące ilościowego ujęcia procesu funkcjonalizacji NRW mogą być otrzymane z analizy przebiegu krzywych termogravimetrycznych (TG).

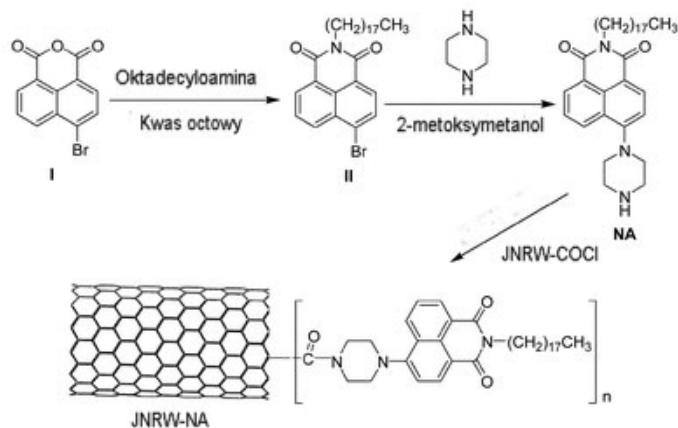
Ze względu na ogromną różnorodność prac dotyczących funkcjonalizacji niniejszy przegląd został podzielony na podrozdziały omawiające kolejno modyfikację zakończeń, ścian bocznych NRW, właściwości fizykochemiczne, perspektywy aplikacyjne sfunkcjonalizowanych NRW, kończąc na procesach funkcjonalizacji nanorurek niewęglowych.

1. FUNKCJONALIZACJA CHEMICZNA NANORUREK WĘGLOWYCH

1.1. FUNKCJONALIZACJA ZAKOŃCZEŃ NANORUREK

Pierwsze prace o chemicznej funkcjonalizacji nanorurek dotyczyły kowalencyjnej modyfikacji otwartych NRW [14]. Otwieranie nanorurek zwykle odbywa się w trakcie wielogodzinnego gotowania w kwasie azotowym(V). Zwykle dodatkowym zjawiskiem towarzyszącym temu procesowi jest pojawianie się grup karboksylowych na zakończeniach NRW. Do zakończeń nanorurek poprzez łącznikowe grupy COOH dołączaniu ulegały aminy. Reakcję prowadzono w obecności związków imidowych [14]. Inną strategię funkcjonalizacji zakończeń NRW przedstawiła grupa Zhu [15]. Wyjściowymi związkami były otwarte jednościenne nanorurki węglowe (JNRW) zakończone grupami COCl oraz pochodna bezwodnika naftalowego (Rysunek 1). W pierwszym etapie bezwodnik reagował z oktadecyloaminą, następnie dodawano w nadmiarze piperazynę. Końcowy etap polegał na reakcji NRW z otrzymaną pochodną imidową w atmosferze neutralnej (związek NA na Rysunku 1). Nadmiar związku NA z mieszaniny reakcyjnej usuwany był poprzez wielokrotną sonifikację. Otrzymane sfunkcjonalizowane nanorurki były rozpuszczalne w typowo-

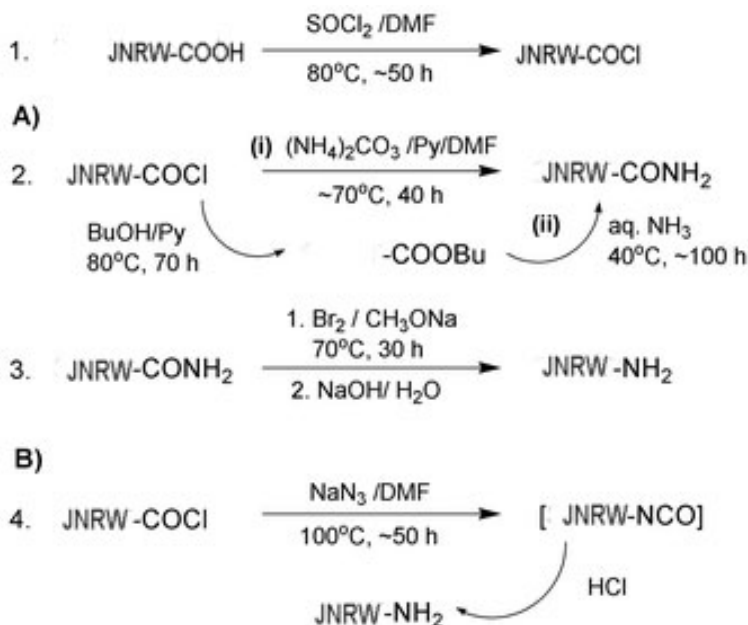
wych rozpuszczalnikach organicznych takich jak chloroform, dichlorometan czy disiarczek węgla. Przykładowo dla chloroformu rozpuszczalność wynosiła 80 mg l⁻¹. Obecność dołączonych fragmentów imidowych potwierdzono za pomocą spektroskopii UV-VIS, mikroskopii AFM, oraz pomiarów luminescencji.



Rysunek 1. Funkcjonalizacja zakończeń NRW za pomocą naftalenoimidu [15]

Obliczenia teoretyczne przewidują, że otwarte nanorurki zakończone grupami aminowymi powinny wykazywać intrygujące właściwości fizyczne i chemiczne (m.in. ze względu na różne długości wiązań i kątów) [16, 17]. Oryginalne podejście do substytucji grup COOH grupami aminowymi w zakończeniach otwartych JNRW przedstawił Gromov i in. [18]. Reakcję prowadzono dwoma możliwymi drogami: (i) przegrupowaniem Hoffmana oraz (ii) reakcją Curtiusa (Rysunek 2). Produkty charakteryzowano spektroskopią IR, Ramana oraz XPS jednoznacznie wykazując całkowitą substytucję grup karboksylowych przez aminowe.

Zakończenia NRW mogą być funkcyjalizowane również za pomocą metod plazmowych. Podłoże z nanorurkami stanowi wówczas jedną z elektrod. Przykładowo wyładowanie łukowe prowadzone w atmosferze różnych gazów (tlen, wodór, azot) powodowało otwieranie zakończeń NRW i wprowadzanie odpowiedniej grupy funkcyjnej COOH, CH₃ czy CN [19]. Oryginalne eksperymenty przy użyciu techniki plazmowej przeprowadziła grupa Majumdera [20]. Polistyrenową membranę zawierającą uporządkowane liniowo nanorurki węglowe poddawano wstępnie wyładowaniu w utleniającej atmosferze pary wodnej. Proces ten pozwolił na otworzenie zakończeń NRW i wprowadzenie grup karboksylowych. Dołączane fragmenty (alkany łańcuchowe, barwniki) posiadały na końcach grupy aminowe umożliwiające tworzenie wiązania amidowego. Proces funkcyjalizacji prowadzono w typowych warunkach w obecności związków imidowych. Zaobserwowano dodatkowo, że funkcyjalizacja zakończenia nanorurek zmienia szybkość transportu molekuł przez membranę.



Rysunek 2. Schemat funkcjonalizacji JNRW: A – przegrupowanie Hoffmana, B – reakcja Curtiusa [18]

Zakończenia nanorurek węglowych wykazują pewne podobieństwa strukturalne do czasz fulerenowych. Przejawia się to również ich zwiększoną reaktywnością chemiczną (w porównaniu do ścian bocznych). Możliwe są zatem do przeprowadzenia typowe reakcje chemiczne charakterystyczne dla fulerenów takie jak cykloaddycja, addycja nukleofilowa [21], czy też tworzenie kompleksów gospodarz-gość (ang. *host-guest*) [22]. O ile większego problemu nie stanowi dołączanie dwóch jednakowych grup funkcyjnych do każdego z zakończeń [23], to już niesymetryczna funkcjonalizacja nanorurek jest skomplikowanym zagadnieniem. Rozwiązanie tego problemu przedstawiono w pracy [24]. Uporządkowane liniowo warstwy JNRW syntezowano poprzez termiczny rozkład ftalocyjaniny. Okazało się, że cienka warstwa utworzonego kondensatu może być łatwo zdjęta z kwarcowego podłoża. Dodatkowo zauważono, że osad węglowy pływa zarówno w cieczach hydrofilowych (woda, etanol) jak również w hydrofobowych (tetrachloroetan, TCE), co znakomicie uprościło procedurę asymetrycznej funkcjonalizacji. Należy zauważyć, że w trakcie procesu tylko jedna strona warstwy węglowej była w kontakcie z roztworem i to ona wówczas ulegała reakcji chemicznej. W pierwszym etapie zakończenia NRW sfunkcjonalizowano pochodną deoksytymidyny, po czym osad przepłukano etanolem. Następnie odwrócono błonkę węglową i zanurzone ją do roztworu zawierającego jodek perfluorooktylu. Oba etapy funkcjonalizacji indukowano poprzez naświetlanie roztworów promieniowaniem UV. Obecność grup funkcyjnych potwierdzono za pomocą spektroskopii fotoelektronów (XPS). W pracy [25] przedstawiono z kolei sposób funkcjonalizacji zakończenia NRW awidyną (molekuła biologicznie

czynna). Problem stanowiło odpowiednie zabezpieczenie ścian bocznych przed molekułami awidyny. Rozwiązano go poprzez naniesienie zabezpieczającej warstwy nanoklasterów złota na powierzchnię boczną nanorurek. Zaadsorbowane na klasterach molekuly usunięto w końcowym etapie za pomocą trawienia chemicznego, które nie naruszało struktury awidyny związanej z zakończeniami NRW. Na koniec tego podrozdziału warto przytoczyć rezultaty badań meksykańskich chemików, którzy do zamkniętych WNRW podłączyli kowalencyjnie oktadecyloaminę [26]. Na uwagę zasługuje fakt, że proces prowadzono bez udziału jakiegokolwiek rozpuszczalnika.

1.2. FUNKCJONALIZACJA ŚCIAN BOCZNYCH NANORUREK

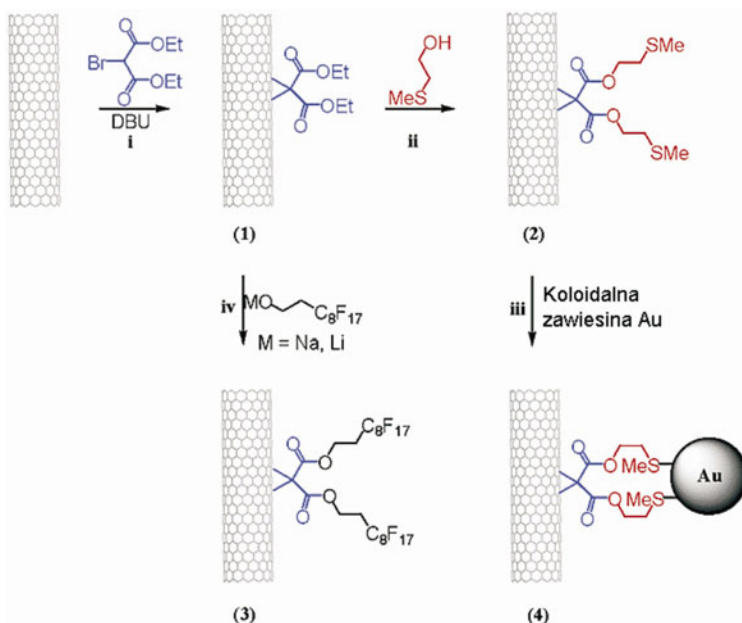
Literatura przedmiotu obfituje również w publikacje dotyczące funkcjonalizacji ścian bocznych różnymi grupami i związkami chemicznymi. Celem zachowania przejrzystości podrozdziału tematyka będzie opisywana w następującym porządku: NRW z prostymi grupami funkcyjnymi, NRW pokryte metalami i ich związkami, NRW z prostymi związkami chemicznymi, kończąc na połączeniach typu NRW–polimer, czy NRW–biomolekuła.

JNRW poddano działaniu strumieniu plazmy nietermicznej generowanej w atmosferze CF_4 , co spowodowało wprowadzeniem atomów fluoru kowalencyjnie związanych z atomami węgla ścian bocznych [27]. Proces śledzono przy użyciu mikroskopii TEM, termogravimetrii, oraz spektroskopii IR i Ramana. Analizując widma XPS oszacowano stopień domieszkowania nanorurek fluorem, który wynosił 14% at. Z kolei udaną próbę fluorowania nanorurek dwuściennych przeprowadził Maramutsu i in. [28]. Oczyszczona próbka NRW poddawana była działaniu gazowego fluoru (ciśnienie atmosferyczne) w temperaturze 470 K przez 5 godzin. Obecność atomów fluoru w ścianach bocznych stwierdzono za pomocą spektroskopii XPS, Ramana, oraz mikroskopii HRTEM. Stopień domieszkowania fluorem wynosił 30% at. Metody plazmowe (wyładowanie jarzeniowe) pozwoliły także na wprowadzenie do ścian bocznych nanorurek węglowych grup $C\equiv N$ [29], $C-NH_2$ [30], CH_3 [31]. Z kolei poddanie WNRW działaniu wyładowania barierowego w atmosferze powietrza wprowadziło do ścian bocznych takie grupy jak karboksylowa czy karbonylowa [32]. W pracy tej autorzy wykorzystali analizę krzywych TG do wyznaczania zawartości tlenu w sfunckjonalizowanych NRW. Przy optymalnych parametrach procesowych nanorurki zawierały do 14,3 % at. tlenu. Zastosowanie ozonolizy (przypomnijmy, że ozon syntezowany jest również metodami plazmochemicznymi, głównie w wyładowaniach barierowych [33]) pozwala na wprowadzenie do ścian bocznych nie tylko grup karboksylowych, lecz także hydroksylowych, czy karbonylowych [34, 35]. Jednocześnie ozonoliza dodatkowo powoduje oczyszczenie nanorurek z węgla amorficznego i zanieczyszczeń metalicznych, które nieodłącznie towarzyszą niemal każdej metodzie otrzymywania NRW.

Interesujące wyniki przedstawiła grupa Parka, która działała na WNRW rozcieńczonym kwasem azotowym(V) w warunkach nadkrytycznych [36]. Zaskaku-

jąco, ten czynnik utleniający nie spowodował utworzenia NRW z jednoczesnym wprowadzeniem grup karboksylowych. Badania spektroskopowe (IR, Raman) oraz mikroskopowe (HRTEM) wykazały, że ściany boczne NRW zawierały takie grupy funkcyjne jak: CH_2 , C-OH , C-O-C . Ich obecność dodatkowo podwyższała higroskopijność sfunkcjonalizowanych NRW. Metoda ta nie była jednak pozbawiona mankamentów. Przetworzone nanorurki otoczone były warstwą węgla amorficznego, której grubość oszacowano na kilka-kilkanaście nm.

Niezwykłe prostą metodę funkcjonalizacji WNRW zaprezentowano w pracy [37]. Nanorurki były mielone w młynie kulowym w atmosferze różnych gazów. Mielenie powodowało skracanie NRW z jednoczesną funkcjonalizacją ścian bocznych. W zależności od stosowanego gazu (H_2S , NH_3 , Cl_2 , CO , CH_3SH , COCl_2) obserwowano obecność różnych grup funkcyjnych: SH , NH_2 , CONH_2 , Cl , CO , SCH_3 , COCl . Proces funkcjonalizacji śledzono przy pomocy spektroskopii IR, Ramana i XPS. Morfologię nanorurek kontrolowano przy użyciu mikroskopii STM.



Rysunek 3. Funkcjonalizacja JNRW przy użyciu reakcji Bingela [41]

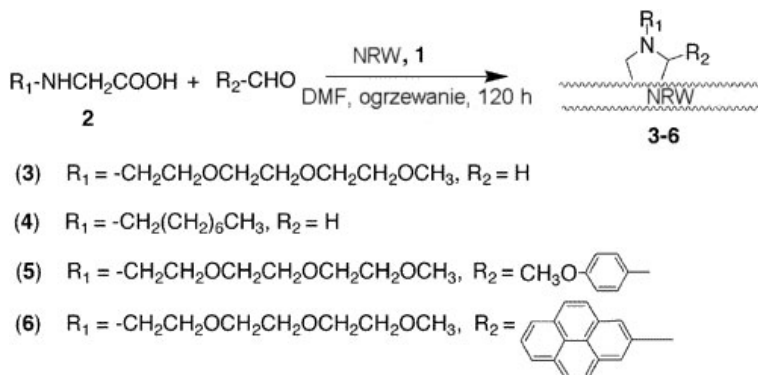
W literaturze można odnaleźć także prace opisujące „dekorowanie” ścian bocznych NRW metalami, bądź prostymi związkami nieorganicznymi. Od dawna znane jest zjawisko organizacji tioli na powierzchni złota [38]. Występujące oddziaływania elektrostatyczne powodują utrzymywanie tioli zaadsorbowanych na powierzchni metalu. Zjawisko to wykorzystano w celu trwałego osadzenia klasterów Au na ścianach bocznych WNRW [39, 40]. Nanokrystaliny złota charakteryzowały się kulistym kształtem, a ich średnica nie przekraczała 5 nm. Nieco inną strategię osadza-

nia Au na JNRW zaproponował Coleman i in. [41]. Wykorzystał tzw. reakcję Bingela, która jest przykładem cykloaddycji typu [2+1]. Schematycznie przedstawiono to na Rysunku 3. Struktura sfunkcjonalizowanych nanorurek badana była za pomocą spektroskopii XPS. Zdjęcia uzyskane w mikroskopie AFM pokazały wysoki stopień pokrycia powierzchni bocznej JNRW przez klasterzy złota.

Podjęto próby pokrywania ścian bocznych NRW krzemionką (SiO_2). Wybór nie przypadkowo padł na ten związek, gdyż SiO_2 może stanowić doskonałą ochronę przed zewnętrznymi czynnikami utleniającymi, będąc zarazem przezroczystym dla promieniowania ultrafioletowego czy widzialnego. Syntezę prowadzono na drodze osadzania z fazy ciekłej (ang. *Liquid Phase Deposition*, LPD) [42–44]. Do zawiesiny zawierającej NRW wprowadzano związek krzemowy, przykładowo Na_2SiO_3 [42], tetraetylo- bądź tetrametyloortokrzemian [43], czy H_2SiF_6 [44]. Osadzanie zachodziło przez wiele godzin w podwyższonej temperaturze (kilkaset $^\circ\text{C}$), czasami próbki były sonifikowane. Końcowym etapem syntezy było oddzielanie i oczyszczanie sfunkcjonalizowanych nanorurek. Przy użyciu metody LPD otrzymano także nanorurki pokryte CdS, CsSe [45], ZnO, MgO [46], ZnS [47].

Istnieją trzy alternatywne drogi przyłączania molekuł do ścian bocznych nanorurek: (i) reakcje addycji i cykloaddycji, (ii) reakcje addycji rodnikowej, oraz (iii) reakcje polegające na podstawieniu lub reakcji z grupami funkcyjnymi uprzednio podłączonymi do nanorurki. Nanorurki (szczególnie JNRW) występują bardzo często w postaci wiązek o średnicy ok. kilkunastu nm, co stanowi podstawowe utrudnienie w trakcie syntez. Ważnym wydaje się być dobór optymalnego rozpuszczalnika, w którym będzie się prowadzić proces funkcjonalizacji. Okazuje się, że dobrym kandydatem jest powszechnie używany tetrahydrofuran (THF) [48]. JNRW w tym rozpuszczalniku występują w postaci pojedynczych nanorurek i cienkich wiązek (o średnicy 2–5 nm). Choć ostatnie doniesienia z Rice University (grupa badawcza założona przez niedawno zmarłego R.E. Smalleya) świadczą, iż JNRW zdyspergowane w cieczach jonowych występują jako pojedyncze obiekty [49].

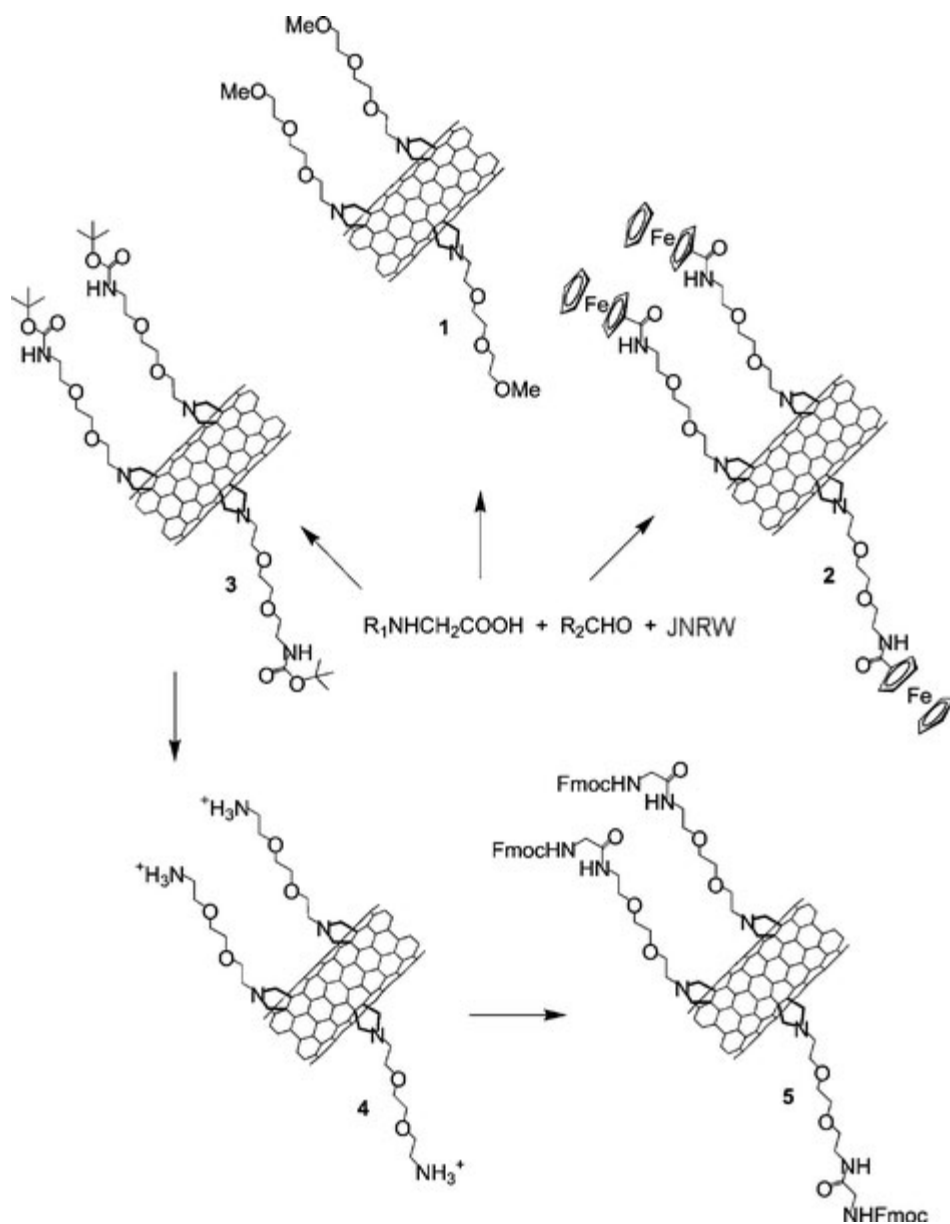
Pionierem w dziedzinie chemicznej funkcjonalizacji ścian bocznych NRW jest Prato [50]. Zaproponował on reakcję cykloaddycji ylidów azometynowych do nanorurek. Ylidy to związki o strukturze $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{N}^+\text{R}_3\text{C}-\text{R}_4\text{R}_5$. Są to związki obojętne, lecz posiadają wysoki moment dipolowy. Powstają podczas kondensacji α -amino-kwasów z aldehydami. Na Rysunku 4 przedstawiono schemat funkcjonalizacji JNRW tą metodą. Podstawowym mankamentem jest długi czas reakcji, który sięga 5 dni.



Rysunek 4. Schemat funkcjonalizacji NRW przy użyciu ylidu azometynowego [50]

Metoda ta została z powodzeniem wykorzystana do otrzymania bardziej skomplikowanych pochodnych nanorurek. Przykłady przedstawiono na Rysunku 5, na szczególną uwagę zasługuje pochodna nr 2, gdzie do łańcucha bocznego przyłączone są cząsteczki ferrocenu [51]. W pracy [52] zaprezentowano sposób otrzymywania JNRW z dołączonymi do ścian bocznych molekułami różnych aminokwasów. Proces śledzono przy pomocy spektroskopii Ramana, IR, UV-Vis, ^1H NMR oraz mikroskopii TEM. Oryginalne podejście do funkcjonalizacji nanorurek za pomocą ylidów zaproponował też Wang i in. [53]. Skrócił on czas reakcji ze 120 godzin do 15 minut. Zamiast tradycyjnego ogrzewania pod chłodnicą zwrotną zastosowano tym razem wiązkę promieniowania mikrofalowego. Otrzymano sfunkcjonalizowane NRW, co potwierdziły różne badania spektroskopowe (IR, UV-Vis, Raman).

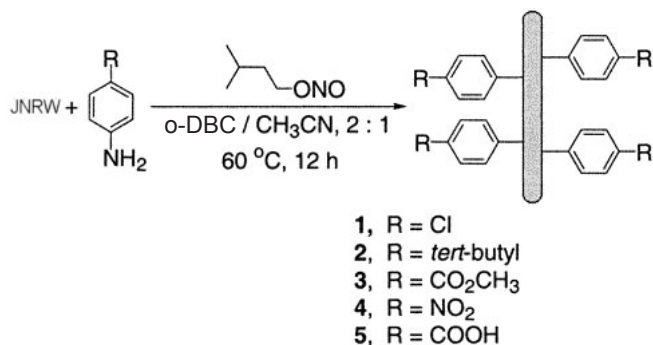
Dołączanie molekuł do ścian bocznych nanorurek węglowych zrealizowano także przy użyciu reakcji Dielsa-Aldera, która jest przykładem cykloaddycji typu [4+2] [54]. Do zawiesiny JNRW w *o*-dichlorobenzenie dodawano 2,3-dimetylo-1,3-butadien lub antracen. Całość ogrzewano przez 3 godziny w temperaturze 90°C . Po odsączeniu produktów na membranie, przeprowadzono różne analizy fizykochemiczne (spektroskopia IR, ^{13}C NMR, Raman, AFM oraz pomiary termograwimetryczne). Oszacowano stopień „udekorowania” NRW, który dla dienu wynosił 1:21 atomów C, natomiast dla antracenu 1:32 atomy C. Cykloaddycji Dielsa-Aldera ulegał także chinodimetan, który powstawał w trakcie działania promieniowania mikrofalowego na pochodną siarkową chinonu [55]. W tym przypadku czas reakcji także uległ skróceniu, w porównaniu do syntezy tradycyjnej. Obecność dimetylochinonu na ścianach bocznych potwierdzono m.in. przy użyciu spektroskopii ^{13}C NMR i IR oraz mikroskopii STM.



Rysunek 5. Schemat otrzymywania pochodnych NRW przy użyciu ylidów azometynowych [51]

Związki diazoniowe także ulegają cykloaddycji do nanorurek. Bahr i Tour opisali sposób funkcjonalizacji ścian bocznych JNRW pochodnymi benzenu (chlorobenzen, nitrobenzen, kwas benzoesowy, *tert*-butylobenzen) [56]. Wyjściowymi substancjami były pochodne aminobenzenu, które *in situ* ulegały przekształceniu do form diazoniowych (Rysunek 6). Efektywność funkcjonalizacji badano przy pomocy

spektroskopii Ramana i UV-Vis. Pomiary termogravimetryczne pozwoliły oszacować stopień pokrycia ścian bocznych, udział masowy dołączonych molekuł sięgał 23–26% wag. Przy użyciu ścieżki diazoniowej otrzymano także nanorurki sfunkcjonalizowane 4-hydroksymetylobenzenem [57]. W tym przypadku 1 z 33 atomów węgla w JNRW był kowalencyjnie związany z organiczną cząsteczką. Ściany boczne nanorurek jednościennych udało się „udekorować” grupami CCl_2 w trakcie addycji dichlorokarbenu do JNRW [58]. Stopień pokrycia nanorurek przez części karbonyne zależał od stężenia karbenu w mieszaninie reakcyjnej i wynosił 12–23%. Sfunkcjonalizowane nanorurki były trwale termicznie do 300°C , powyżej tej temperatury następowało zrywanie wiązań C–Cl.

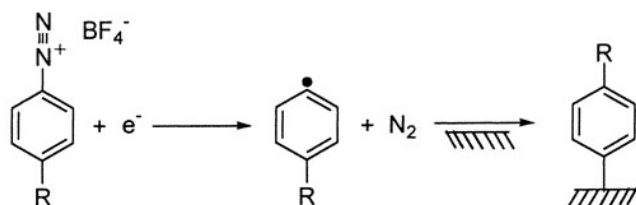


Rysunek 6. Funkcjonalizacja JNRW przy pomocy związków diazoniowych [56]
(o-DCB – 1,2-dichlorobenzen)

Funkcjonalizacja ścian bocznych NRW jest możliwa także poprzez reakcje addycji wolnych rodników [59, 60]. JNRW poddano działaniu nadtlenu benzoilu bądź nadtlenu lauroilu [59]. Reakcję prowadzono w atmosferze azotu w temperaturze $80\text{--}100^\circ\text{C}$ przez 120 godzin. Obecność grup fenylowych i undecylowych na ścianach bocznych NRW stwierdzono analizując widma IR. Analiza termiczna wykazała, że sfunkcjonalizowane nanorurki są trwale do 400°C . Powyżej tej temperatury zaczyna się proces odrywania grup funkcyjnych od NRW. Sfunkcjonalizowane JNRW otrzymano również w trakcie addycji halogenków alkilowych (które w pewnych warunkach przekształcają się w wolne rodniki) [61, 62]. Oryginalne podejście do funkcjonalizacji rodnikowej przedstawił Nakamura i in. [63]. Rodniki perfluorooktylowe otrzymywano podczas fotolizy związku azowego $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{N}=\text{NC}_8\text{F}_{17}$. Zaletą tego typu syntezy jest krótszy czas reakcji (8 godzin). Obecność grup perfluorooktylowych stwierdzono za pomocą spektroskopii XPS, IR i Ramana.

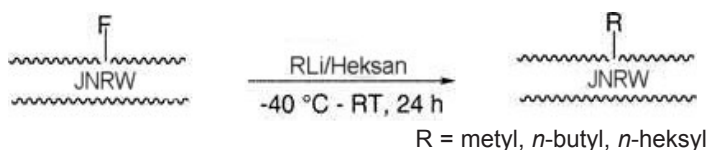
Ciekawy sposób funkcjonalizacji rodnikowej ścian bocznych JNRW zaprezentowano w pracy [64]. Wolne rodniki powstawały w trakcie elektrochemicznej redukcji soli diazoniowych (Rysunek 7). Jedną z elektrod stanowił tzw. *bucky paper* (płaska, cienka warstwa nanorurek jednościennych), co upraszczało układ eksperymentalny. Autorzy przebadali kilka soli diazoniowych zmieniając charakter pod-

stawnika R – od atomów halogenów, poprzez proste podstawniki typu NO₂, aż po dłuższe łańcuchy alifatyczne. Analiza termogravimetryczna wykazała, że stopień „udekorowania” nanorurek sięgał 39% wag.



Rysunek 7. Elektrochemiczna redukcja soli diazoniowych prowadząca do powstawania wolnych rodników [64]

NRW z dołączonymi prostymi podstawnikami mogą posłużyć jako półprodukty do otrzymywania na drodze substytucji bądź addycji bardziej złożonych nanomateriałów. Fluorowane JNRW poddano działaniu związków metaloorganicznych (Rysunek 8) [65]. Nanorurki ulegały reakcji substytucji, atomy fluoru zostały podstawione przez grupy metylowe, *n*-butylowe, bądź *n*-heksylowe. Sfunkcjonalizowane NRW charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną, odłączanie podstawników następowało dopiero powyżej 500°C. Fluorowane JNRW poddano także działaniu alkilodiamin (H₂N(CH₂)_{*n*}NH₂, *n* = 2–6) otrzymując nanorurki pokryte pochodnymi aminowymi [66].

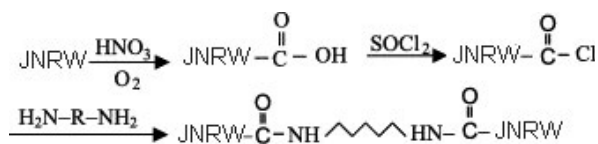


Rysunek 8. Schemat funkcjonalizacji JNRW przy użyciu związków metaloorganicznych [65]

Wiele uwagi w literaturze przedmiotu poświęcono na reakcje estryfikacji nanorurek. Wyjściowymi surowcami do syntezy są nanorurki sfunkcjonalizowane grupami hydroksylowymi [67] bądź karboksylowymi [68]. Proces przebiega analogicznie do typowych reakcji estryfikacji. Udało się otrzymać m.in. nanorurki, których ściany boczne były związane z: łańcuchami alifatycznymi [69, 70], kwasem stearynowym [71], aminami [72], czy eterami koronowymi [73].

Oryginalne wyniki przedstawiła grupa niemieckich naukowców [74]. Otrzymali kowalencyjnie połączone ze sobą JNRW (Rysunek 9). Jako łączników (ang. *linker*) używano alifatycznych bądź aromatycznych diamin. Oprócz typowych analiz spektroskopowych potwierdzających obecność linkerów wykonano zdjęcia mikroskopowe AFM pokazujące połączone JNRW. Wyniki te są niezwykle ważne dla rozwijającej się nanoelektroniki, gdyż jak widać możliwe się staje łączenie ze sobą przyszłościowych nanoobwodów. Intrygującymi są wyniki uzyskane przez

Dyke'a i Toura świadczące, iż funkcjonalizacja nanorurek przewodzących zachodzi znacznie szybciej niż NRW półprzewodzących [75].

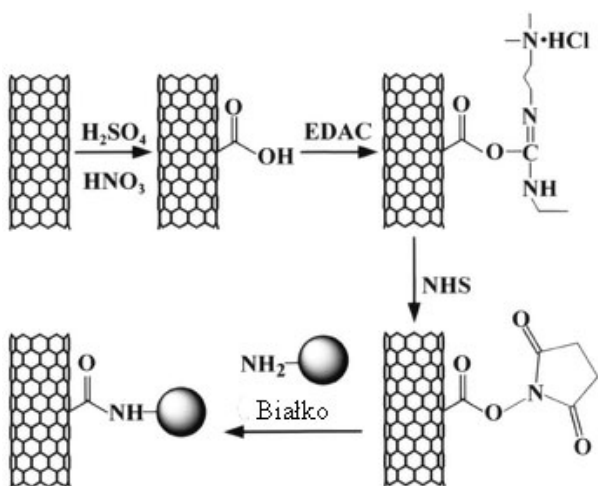


Łącznik $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$



Rysunek 9. Powstawanie połączonych nanorurek węglowych [74]

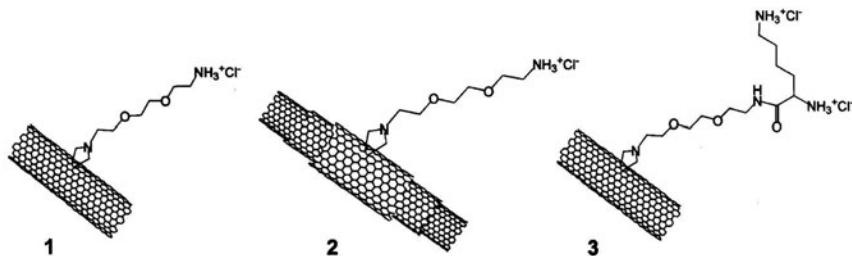
W literaturze można odnaleźć prace dotyczące dołączania do nanorurek związków biologicznie czynnych. Niewątpliwie związane jest to z możliwościami przyszłościowego wykorzystania NRW w medycynie [76]. W pracy [77] opisano dołączenie do JNRW dwóch enzymów: lipazy aminowej i lipazy trzustkowej. Częsteczki enzymów tworzyły kowalencyjne wiązania z grupami karboksylowymi obecnymi na powierzchni nanorurek. NRW były także „dekorowane” peptydami i białkami [78–82]. Sposób podłączania polegał na tworzeniu wiązania pomiędzy biomolekułą a grupami funkcyjnymi obecnymi na ścianach bocznych nanorurek (Rysunek 10).



Rysunek 10. Schemat dołączania białek do JNRW [78]
(EDAC – chlorowodorek *N*-etylo-*N*'-(3-dimetyloaminopropyl)diimidu)

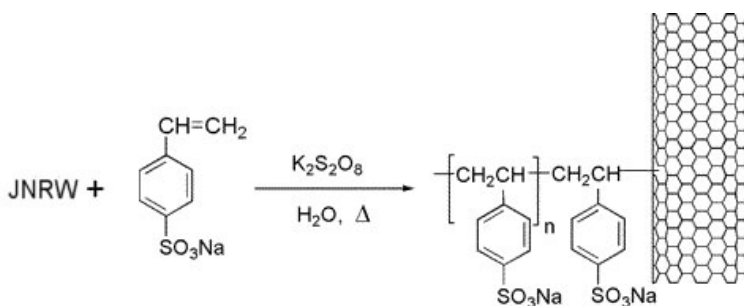
Wiele uwagi poświęcono otrzymywaniu NRW związanych z DNA [83–88]. Częsteczki DNA nie były związane z powierzchnią nanorurki wiązaniami kowalen-

cyjnymi, lecz poprzez silne oddziaływania elektrostatyczne. Przed utworzeniem kompleksu NRW–DNA ściany boczne NRW były odpowiednio funkcjonalizowane (Rysunek 11). Obecność grupy amoniowej zapewniała lokalny ładunek dodatni, który był niezbędny do utworzenia kompleksu. Z kolei długi łańcuch boczny umożliwiał rozpuszczenie sfunkcjonalizowanych nanorurek w wodzie. Obecność DNA związanego z NRW potwierdzono za pomocą mikroskopii SEM oraz pomiarów elektroforetycznych.

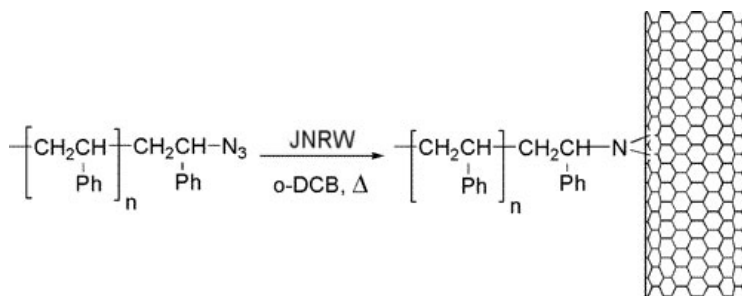


Rysunek 11. Sfunkcjonalizowane NRW tworzące kompleksy z DNA [83]

Pozostając w temacie nanorurek sfunkcjonalizowanych dużymi molekułami nie sposób nie wspomnieć o dołączaniu polimerów do NRW. Okazuje się, że obecność łańcuchów polimerowych kowalencyjnie związanych z powierzchnią nanorurek znakomicie poprawia ich rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych [89, 90]. Istnieją dwie alternatywne drogi otrzymywania polimerowych pochodnych nanorurek: (i) podejście *grafting from* (funkcjonalizacja wychodząca z prostych substratów), które polega na uprzednim przygotowaniu NRW sfunkcjonalizowanych cząsteczkami inicjatora procesu polimeryzacji (Rysunek 12) oraz (ii) podejście *grafting to* (funkcjonalizacja używająca gotowych półproduktów) polegające na kowalencyjnym dołączeniu łańcuchów polimerowych do nanorurki (Rysunek 13) [91].



Rysunek 12. Dołączanie polielektrolitu do JNRW metodą *grafting from* [92]



Rysunek 13. Dołączanie polistyrenu do JNRW metodą *grafting to* [92] (o-DCB – 1,2-dichlorobenzen)

Metoda *grafting from* umożliwia uzyskanie wysokiego stopnia pokrycia polimerem, jednakże trudno jest kontrolować długości dołączanych łańcuchów. Z kolei metoda *grafting to* prowadzi do zdecydowanej lepszej kontroli długości łańcuchów, ale charakteryzuje się niskim stopniem pokrycia nanorurek [92].

Metodą *grafting from* udało się sfunkcjonalizować NRW następującymi polimerami: polistyrenem [93–96], polimocznikiem [97], polimetakrylanem metylu (PMMA) [98], oraz polimetakrylanem glikolu (PGMA) [99]. Z kolei podejście *grafting to* pozwoliło otrzymać nanorurki węglowe sfunkcjonalizowane polistyrenem [100–102], poliwinylkarbazolem [103], poliwinylimidazolem [104], alkoholem poliwinylowym [105], poliimidem [106], oraz aminopolimerami [107, 108]. Otrzymano także na drodze elektropolimeryzacji nanorurki sfunkcjonalizowane polimerami przewodzącymi, polianiliną [109] i poli(3,4-etylenodioksytyofenem (PEDOT) [110].

Przy omawianiu dołączania DNA do zmodyfikowanych chemicznie nanorurek należy zasygnalizować możliwość niekowalencyjnej funkcjonalizacji NRW. Ich struktura elektronowa stwarza także możliwości niekowalencyjnego dołączania związków chemicznych do nanorurek. Siły van der Waalsa oraz oddziaływania typu π - π (ang. π - π *stacking*) gwarantują trwałość niekowalencyjnych kompleksów [92].

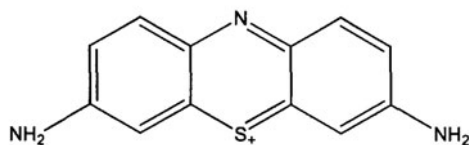
Synteza niekowalencyjnych hybryd nanorurkowych przebiega zwykle w prosty sposób. Do zawiesiny NRW dodaje się kilka mg związku, który ma ulec dołączeniu do NRW, po czym zawiesinę zwykle poddaje się kilkugodzinnej sonifikacji [111]. Z kolei Fified i in. zauważyli, że funkcjonalizacja NRW w warunkach nadkrytycznych wybitnie podwyższa wydajność procesu otrzymywania takich nanohybryd [112].

Syntezę kompleksów NRW–porfiryra przedstawiono w pracach [111, 113]. Obecność porfiryra na ścianach bocznych stwierdzono przy pomocy widm absorpcyjnych (obszar UV-Vis) oraz mikroskopii AFM. Szczególnie interesujące wyniki uzyskano poprzez obserwację sfunkcjonalizowanej NRW wzdłuż jej średnicy – oszacowano grubość nanohybrydy NRW–porfiryra na 1,5 nm. Dodatkowo otrzymane kompleksy tworzyły stabilne zawiesiny w wodzie, które nie ulegały sedymentacji nawet po wielu tygodniach.

Udane próby niekowalencyjnej funkcjonalizacji WNRW barwnikami ftalocyaninowymi przeprowadził Wang i in. [114]. Do zawiesiny nanorurek w chloroformie

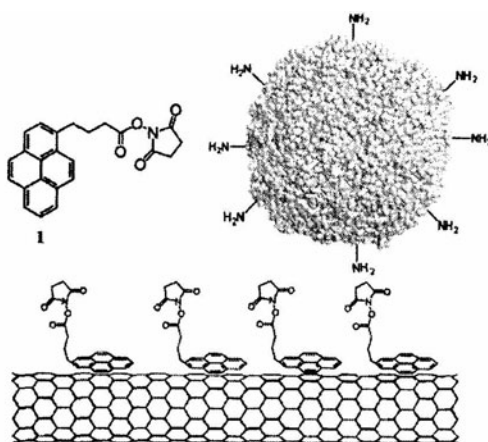
mie dodano *tert*-butyloftalocyjaniny i pozostawiono na 72 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie zawiesinę przesączono i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Obecność barwnika na ścianach NRW potwierdzono za pomocą spektroskopii UV-Vis, Ramana i XPS. Analiza TG wykazała, że otrzymane nanohybrydy są termicznie trwałe do ok. 400°C. Trwałe połączenia niekowalencyjne otrzymano także dla układu JNRW–błękit pruski [115]. Hybrydy te wykazywały ponadto interesujące właściwości elektrochemiczne. Co więcej struktura elektronowa nanorurek i błękitu w hybrydzie pozostawała niemal identyczna jak przed funkcjonalizacją.

Tionina wykazuje interesującą budowę chemiczną (Rysunek 14). Oprócz zde-lokalizowanych elektronów π posiada dwie grupy aminowe [116]. Ulega niekowalencyjnemu przyłączaniu do ścian bocznych zarówno jedno- jak i wielościennych nanorurek węglowych dzięki silnym oddziaływaniom π - π . Grupy NH_2 mogą służyć jako łączniki służące do już kowalencyjnego przyłączania innych związków chemicznych i polimerów. Otrzymuje się wówczas uporządkowane układy supramolekularne, w których nanorurka stanowi „szkielet” decydujący m.in. o kształcie takiego układu, a cząsteczki tioniny są kotwicą do wiązania innych molekuł [117].



Rysunek 14. Struktura molekularna tioniny [117]

Innym przykładem niekowalencyjnej kotwicy molekularnej jest kwas pirenobuteinowy [118]. Płaski fragment kwasu ulega zaadsorbowaniu na NRW dzięki silnym oddziaływaniom π - π (Rysunek 15).



Rysunek 15. Grupy aminowe białka przyłączające się do NRW poprzez zaadsorbowane molekuly kwasu pirenobuteinowego [118]

Na drodze kowalencyjnej można do pozostałego fragmentu molekuly dołączyć białko lub inną dużą biomolekulę.

Policykliczne węglowodory aromatyczne (przykładowo piren) silnie oddziałują niekowalencyjnie z powierzchnią nanorurek węglowych [119]. Do tej pory przedstawiano strategię funkcjonalizacji polegającą na adsorpcji molekuł łącznikowych, do których następnie przyłączano kolejne molekuly. Inna metoda polega na wprowadzeniu kotwicy do związku, który ma ulec dołączeniu do nanorurki. Jest to szczególnie dogodnie w przypadku funkcjonalizacji NRW polimerami. Otrzymano wiele niekowalencyjnych nanohybryd NRW–polimer (fenylenowinylen [120], kopolimer metakrylanu metylu i akrylanu metylu [121, 122], spolimeryzowany kwas α -pirenomasłowy [123], polinorborenyl [124]) stosując jako kotwicę piren związany z siecią polimeru. Nanohybrydy polimer–NRW mogą być dalej wykorzystane i posłużyć do syntezy bardziej skomplikowanych układów supramolekularnych. Przykładowo w pracy [125] przedstawiono wyniki badań nad osadzaniem polielektrolitów na niekowalencyjnie sfunkcjonalizowanej NRW, zhydrolizowaną pochodną polistyrenu.

1.3. TEORETYCZNE BADANIA PROCESU FUNKCJONALIZACJI

Chemia nanorurek stanowi bardzo młodą dyscyplinę naukową, zaś w literaturze dominują prace eksperymentalne. Mimo to można znaleźć publikacje, w których procesy funkcjonalizacji nanorurek badane są teoretycznie. Przeprowadzono obliczenia *ab initio* oraz metodą Monte-Carlo dla procesu fluorowania nanorurek węglowych [126]. Fluorowanie powoduje znaczne zmiany w strukturze JNRW – zmieniają się długość wiązań i kąty między nimi, występują zaburzenia planarności ścian bocznych. W przypadku fluorowania WNRW zmiany strukturalne są dużo mniejsze. Wyniki potwierdzają także, że proces ten jest egzotermiczny. Interesujące jest również, że chiralność JNRW nie wpływa na efektywność ich fluorowania. Chiralność NRW ma jednak wpływ na kąt wiązania C–F [127]. W przypadku nanorurek o konfiguracji fotelowej atomy fluoru zajmują pozycje prostopadłe do osi NRW, podczas gdy dla konfiguracji typu zygzakowej uprzywilejowanym kierunkiem jest orientacja równoległa do osi nanorurki.

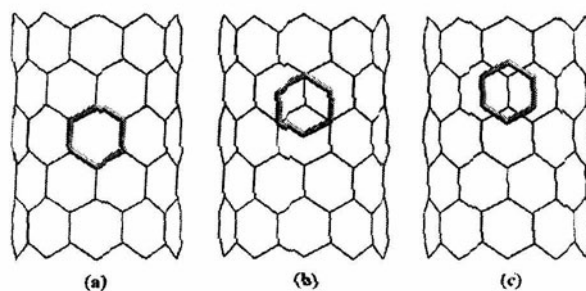
Przeprowadzono symulacje przy użyciu mechaniki molekularnej procesu ataku prostych rodników węglowodorowych (CH_n^* , $n = 1-3$) na JNRW [128, 129]. Rozpatrywano bombardowanie rodnikami o różnych energiach (5–100 eV). Wyższa energia sprzyjała podłączaniu grup CH_3 , natomiast reagenty bombardujące nanorurkę o niższych energiach prowadziły do obecności grup CH_2 i CH na ścianach bocznych JNRW. Dodatkowo zauważono, że gdy rodniki padają na wiązki JNRW dochodzi do sieciowania nanorurek w obrębie wiązki [129]. Obliczenia *ab initio* wykonane dla sfunkcjonalizowanych grupami CH_3 nanorurek jednościennych świadczą, iż obecność grup metylowych zmienia gęstość stanów elektronowych w pobliżu poziomu Fermiego, co rzutuje na ich właściwości optyczne i elektryczne [128].

Szeroko wykorzystywana w funkcjonalizacji NRW reakcja cykloaddycji Dielsa-Aldera została przebadana teoretycznie przy pomocy metody ONIOM [130]. ONIOM jest jedną z metod chemii obliczeniowej wykorzystującą rachunek funkcjonałów gęstości. Jako modelowy obiekt wybrano JNRW o chiralności (5,5). Badano reakcje addycji dwóch sprzężonych układów dienowych: 1,3-butadienu, oraz chinodimetanu. W pierwszym przypadku entalpię reakcji oszacowano na $-1,6$ kcal/mol, a energię aktywacji na $32,4$ kcal/mol. Wskazuje to, że reakcja taka jest praktycznie termoobojętna i kinetycznie nieuprzywilejowana. Dla chinodimetanu entalpię reakcji addycji określono na $-30,1$ kcal/mol, a energię aktywacji na $17,9$ kcal/mol. Wskazuje to wyraźnie na możliwość addycji tego związku do ścian bocznych JNRW. Zostało to zresztą potwierdzone eksperymentalnie [55]. Autorzy pracy przewidują także, że wraz ze wzrostem średnicy nanorurek ich reaktywność w reakcji Dielsa-Aldera będzie maleć. Prognozują też zależność reaktywności od chiralności JNRW, choć nie zostało to przedstawione w sposób ilościowy. Metodą ONIOM analizowano proces funkcjonalizacji JNRW molekułami 2-fenyl-1-H-imidazolu [131]. Obliczenia wykazały, że proces taki jest termodynamicznie i kinetycznie uprzywilejowany. Dodatkowo zauważono, że wprowadzenie podstawników do ścian bocznych nanorurki powodowało niewielkie deformacje strukturalne w obrębie miejsca jego podłączenia.

Niekowalencyjna funkcjonalizacja półprzewodzących JNRW o chiralności (10,0) niewielkimi molekułami pierścieniowymi (benzen, cykloheksan, 2,3-dichloro-5,6-dicyjano-1,4-benzochinon (DDQ)) została przebadana teoretycznie przy użyciu rachunku DFT [132, 133]. Początkowo przebadano trzy możliwe sposoby uporządkowania molekuł na powierzchni nanorurki (Rysunek 16). Wyniki obliczeń wskazały, że konfiguracja mostkowa (Rysunek 16c) jest najbardziej uprzywilejowana energetycznie. Oszacowano także energię oddziaływania molekuła–nanorurka (Tabela 1). Okazało się, że benzen i cykloheksan, pomimo ogromnych różnic w strukturze elektronowej, nie różnią się zbyt wiele energią adsorpcji. Odległość równowagowa zaadsorbowanych cząsteczek była podobna i oscylowała między $0,3$ i $0,4$ nm. Określono również stopień i kierunek przeniesienia ładunku. W przypadku benzenu i cykloheksanu ładunek przenoszony jest z cząsteczki węglowodoru na nanorurkę, natomiast dla DDQ ładunek przenoszony jest z molekuły benzochinonu na NRW. Dodatkowo stwierdzono, że obecność molekuł na powierzchni nanorurek zmienia ich strukturę elektronową. Jest to logiczne, z uwagi na silne oddziaływania prowadzące do wspomnianej silnej polaryzacji hybrydowych układów węglowódor–nanorurka. W obrębie poziomu Fermiego nanorurek znacznemu zwiększeniu ulega także gęstość stanów elektronowych. Powoduje to m.in. zmianę właściwości elektrycznych NRW: z półprzewodnika stają się ona przewodnikiem typu *p*.

Tabela 1. Odległość równowagowa zaadsorbowanych molekuł (d), energia adsorpcji (E) i przeniesiony ładunek (Q) w niekowalencyjnych kompleksach JNRW

Molekuła	d [nm]	E [kJ/mol]	Q [e]
DDQ	0,32	30,6	-0,212
Benzen	0,37	9,9	0,012
Cykloheksan	0,39	11,4	0,039

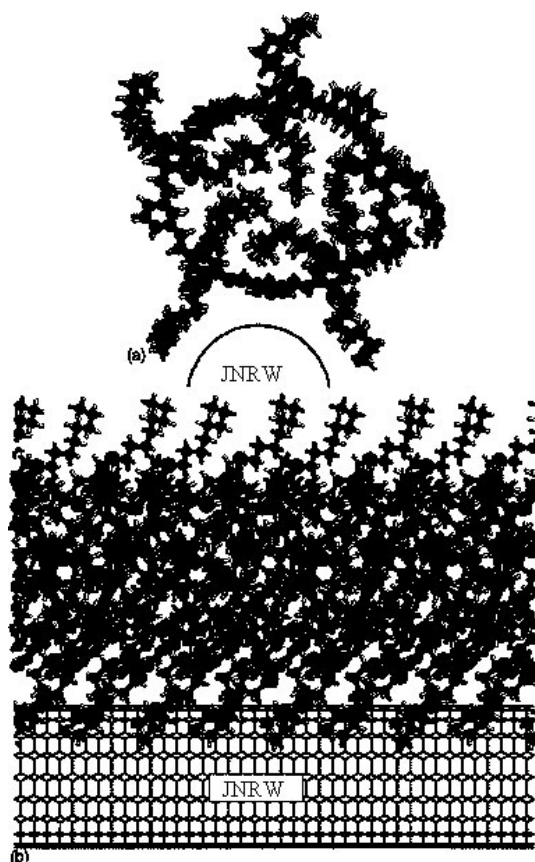


Rysunek 16. Trzy możliwe sposoby adsorpcji molekuł na powierzchni JNRW (10,0): a – ułożenie wierzchowe, b – ułożenie stosowe, c – ułożenie mostkowe [132]

Interesujące wyniki otrzymała Nunzi i in. [134]. Przy użyciu rachunku DFT badano kompleksy metali przejściowym z policyklicznymi węglowodorami aromatycznymi (piren i koronen), które posłużyły jako modelowe fragmenty JNRW. Symulację chiralności nanorurek wymuszono poprzez zmiany geometrii cząsteczek węglowodorów. Badanymi kompleksami były $M(\text{PH}_3)_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Ni}$) oraz $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Wyniki obliczeń wskazują, że oddziaływanie kompleksów z nanorurkami powinno być słabsze niż z fulerenami. Dla $M(\text{PH}_3)_2$ nie stwierdzono zależności pomiędzy chiralnością a energią oddziaływania z węglowodorem.

W przypadku układu $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -koronen ustalono, że najkorzystniejszą energetycznie budową będzie się charakteryzował kompleks o konfiguracji η^2 lub η^4 . Wyniki te są więc zgodne z rezultatami eksperymentalnymi przedstawionymi w pracy [132].

Gruijic i in. przy użyciu mechaniki molekularnej badali niekowalencyjną funkcjonalizację JNRW poli(*p*-fenylenowinyleno-*co*-2,5-diokstoksy-*m*-phenylenowinylenem) (PmPV-DOctOPV) [135]. Wyniki obliczeń wskazują, że silne oddziaływania pomiędzy polimerem a NRW powodują rozbijanie wiązek nanorurek. Rozpatrywano trzy możliwe konformacje polimeru na ścianach bocznych nanorurek: luźną (Rysunek 17), upakowaną i płaską. Ostatnia konformacja była najbardziej uprzywilejowana energetycznie. Ze względu na wysoki stopień pokrycia ścian bocznych JNRW autorzy pracy przewidują, że sfunkcjonalizowane nanorurki będą dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach niepolarnych.



Rysunek 17. Struktura JNRW niekowalencyjnie sfunkcjonalizowanej PmPV-DOctOPV: a – widok wzdłuż nanorurki, b – widok w poprzek nanorurki [135]

2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE SFUNKCJONALIZOWANYCH NANORUREK WĘGLOWYCH

Funkcjonalizacja nanorurek węglowych powoduje zmianę właściwości NRW, m.in. struktury elektronowej, przewodnictwa elektrycznego, właściwości optycznych czy mechanicznych. Funkcjonalizacja może także spowodować wzrost rozpuszczalności nanorurek w różnych cieczach. Wielkość tych zmian uzależniona jest zarówno od rodzaju, wielkości jak i ilości cząsteczek związanych z powierzchnią nanorurek. Istotny wpływ ma także rodzaj wiązania (kowalencyjne bądź niekowalencyjne) molekuł do NRW.

Czyste JNRW występują zwykle w postaci wiązek zbudowanych z kilkunastu pojedynczych NRW. Badania przy użyciu spektroskopii Ramana otwartych nanorurek jednościennych zakończonych grupami karboksylowymi wskazują, że sfunkcjonalizowane JNRW będą również występować w postaci wiązek, lecz złożonych

z większej ilości pojedynczych nanorurek [136]. Pasma „oddychające” (ang. *Radial Breathing Modes*) w widmach ramanowskich sfunkcjonalizowanych NRW były przesunięte w kierunku wyższych liczb falowych w porównaniu do pasm RBM czystych nanorurek. Wzrost grubości wiązek potwierdzono także za pomocą analizy zdjęć mikroskopowych HRTEM.

Wiele prac poświęcono badaniom struktury elektronowej sfunkcjonalizowanych nanorurek. Przy użyciu metody DFT badano zmiany struktury elektronowej oraz jej wpływ na emisję połową zarówno nanorurek czystych jak i sfunkcjonalizowanych [137]. W przypadku nanorurek z zamkniętymi zakończeniami emisja połowa pochodzi od pierścieni obecnych na zakończeniu NRW, natomiast dla nanorurek otwartych źródłem elektronów są niewysyczone wiązana (*dangling bonds*). W przypadku nanorurek otwartych najlepszymi emiternami elektronów są te, w których atomy węgla na zakończeniach połączone są w konfiguracji zygzakowej. Wynika to ze zlokalizowania stanów elektronowych wokół poziomu Fermiego. Funkcjonalizacja zakończeń otwartych JNRW zmienia zarówno lokalną gęstość stanów elektronowych, jak i aktywność chemiczną. Wyniki obliczeń wskazują, że otwarte NRW zakończone atomami wodoru powinny wykazywać znacznie lepsze właściwości emisyjne niż ich odpowiedniki niesfunkcjonalizowane.

Badano strukturę elektronową i właściwości elektryczne fluorowanych JNRW [138, 139]. Atomy fluoru wprowadzono w trakcie wyładowania jarzeniowego prowadzonego w atmosferze CF_4 bądź poprzez ogrzewanie nanorurek w atmosferze fluoru. Stopień domieszkowania fluorem, który sięgał 43% at., kontrolowano poprzez długość trwania procesu fluorowania. Sfunkcjonalizowane nanorurki były półprzewodnikami typu p. Opór elektryczny sfunkcjonalizowanych NRW był 8 rzędów wielkości wyższy niż czystych nanorurek jednościennech.

Półprzewodzące JNRW o chiralności (10,0), sfunkcjonalizowane grupami hydroksylowymi, były obiektem badań teoretycznych Pan i in. [140]. Obecność grup OH powoduje duże zmiany w strukturze elektronowej nanorurek. Przeniesienie ładunku z NRW na atomy tlenu powoduje powstawanie dziur. Stopień przeniesienia elektronu oszacowano na 0,33 elektronu na 1 atom O. Zmniejsza się gęstość stanów elektronów w obrębie poziomu Fermiego. Zmniejsza się także przerwa energetyczna, co jednocześnie poprawia przewodność elektryczną. Inną sytuację powodują arylowe pochodne nanorurek – JNRW sfunkcjonalizowane grupami fenyłowymi, nitrofenylowymi i aminofenyłowymi [141]. W tym przypadku obliczenia przewidują znaczny spadek przewodności balistycznej nawet przy niskim stopniu sfunkcjonalizowania. Duże zmiany przewodności elektrycznej powodują również grupy COOH związane kowalencyjnie z powierzchnią boczną JNRW [142]. Także w tym przypadku niewielkie ilości podstawników drastycznie zmieniają przewodnictwo. Efekt ten może być przydatny w projektowaniu nowych urządzeń nanoelektronicznych i czujników.

Interesujące podejście do teoretycznego badania (metodą DFT) struktury elektronowej sfunkcjonalizowanych JNRW przedstawiono w pracy [143]. Autorzy rozważali nanorurki półprzewodzące o chiralności (10,0), w których część atomów

węgla była zastąpiona atomami krzemu (jako pierwiastka wykazującego podobieństwa do węgla). Krzem w takiej hipotetycznej nanorurce cechowałby się wyższą reaktywnością niż węgiel. Warto wspomnieć, że do chwili obecnej brak jest prac świadczących o syntezie takich obiektów. Rozważano sfunkcjonalizowane krzemowęgłowe nanorurki, w których do atomów Si przyłączano halogeny (F, Cl) bądź H, grupy CH_3 i SiH_3 . Okazało się, że energia wiązania maleje w szeregu $\text{F} < \text{Cl} < \text{H} < \text{CH}_3 < \text{SiH}_3$. Obecność podstawników wpływała także na położenie pasma walencyjnego, które dla SiH_3 było najbardziej oddalone od poziomu Fermiego. Staje się więc możliwe (przynajmniej teoretycznie) niemalże dowolne manewrowanie strukturą elektronową nanorurek poprzez odpowiedni dobór podstawników.

Sfunkcjonalizowane NRW wykazują interesujące własności optyczne. Przykładowo dla długości fali 500 nm współczynnik absorpcji zawiesiny czystych JNRW jest dwa rzędy wielkości wyższy niż dla fulerenu C_{60} [144]. Jest to całkowicie zrozumiałe, gdyż w takich warunkach nanorurki zachowują się podobnie do cząsteczek sadzy. Funkcjonalizacja NRW prowadzi do znacznego obniżenia ich współczynnika absorpcji. Zmodyfikowane chemicznie nanorurki wykazują także nieliniowe właściwości optyczne [145]. Cechują się ponadto wyższą transmitancją niż czyste NRW.

Sfunkcjonalizowane NRW wykazują silne właściwości fluorescencyjne, nawet gdy długość fali wzbudzającej sięga bliskiej podczerwieni [146, 147]. Intensywność fluorescencji NRW zmodyfikowanych chemicznie jest kilka rzędów wielkości wyższa niż czystych NRW. Rośnie ona wraz ze wzrostem stopnia pokrycia powierzchni nanorurek.

Funkcjonalizacja NRW powoduje zmianę właściwości mechanicznych. Skakalova i in. badali zmianę modułu Younga JNRW zmodyfikowanych grupami COCl [148]. Moduł sprężystości był dwukrotnie wyższy dla nanorurek sfunkcjonalizowanych niż dla próbki odniesienia, którą stanowiły czyste JNRW. Dodatkowo zaobserwowano, że naświetlanie próbki NRW promieniowaniem gamma powodowało dalszy wzrost modułu Younga.

Od wielu lat w różnych ośrodkach badawczych otrzymywane są materiały polimerowe domieszkowane NRW. Obecność nanorurek ma na celu poprawienie właściwości mechanicznych i elektrycznych tych nowych materiałów kompozytowych. Wykonano już badania wpływu zmodyfikowanych chemicznie NRW na parametry mechaniczne różnych tworzyw polimerowych [149–151]. Nawet niewielki dodatek sfunkcjonalizowanych nanorurek (1–5% wag.) znacznie poprawia wytrzymałość na rozciąganie. Obecność grup funkcyjnych poprawia dyspersję NRW w sieci polimerowej, dzięki oddziaływaniom pomiędzy grupami a łańcuchami polimerowymi.

Wpływ funkcjonalizacji na właściwości mechaniczne był badany również za pomocą metod dynamiki molekularnej [152, 153]. Wyniki obliczeń wskazują, że obecność podstawników w niewielki sposób wpływa na sztywność nanorurek, jednak w miarę wzrostu stopnia pokrycia sztywność rośnie. W miarę wzrostu temperatury lub zewnętrznych czynników deformujących defekty topologiczne i pęknięcia NR pojawiają się przy niższych naprężeniach. Kowalencyjnie związane podstawniki dodatkowo redukują wpływ czynników ściskających o ok. 15%.

Obecność molekuł na powierzchni nanorurek istotnie poprawia ich rozpuszczalność w wielu rozpuszczalnikach. Poprzez odpowiedni dobór modyfikatorów można niemalże w sposób ciągły zmieniać charakter nanorurek umożliwiając tworzenie stabilnych roztworów w cieczach o bardzo różnej polarności.

Pomimo, że JNRW są słabo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach polarnych, możliwe jest jednak uzyskanie w miarę trwałych zawiesin [154, 155]. Przykładowo w wodzie o pH = 3 otrzymano stabilną zawiesinę (sedymentacje zauważono dopiero po roku) o stężeniu JNRW 1,77 mg ml⁻¹. Gdy pH zmieniano do 1,5 lub 5,5 uzyskano stężenia równe odpowiednio 1,97 i 1,16 mg ml⁻¹. W przypadku zawiesin w DMF (dimetyloformamid) stężenie nanorurek wynosiło tylko 0,33 mg ml⁻¹. Uzyskano także stabilne wodne zawiesiny WNRW [156] poprzez 45-minutową sonifikację. W tym wypadku zawiesiny były stabilne do trzech tygodni. Dodatek środków powierzchniowo czynnych do zawiesin wodnych NRW pozwolił z kolei na gwałtowny wzrost stężenia nanorurek aż do 20 mg ml⁻¹ [157–159].

Tabela 2. Rozpuszczalność JNRW w różnych rozpuszczalnikach organicznych [160]

Rozpuszczalnik	Rozpuszczalność [mg l ⁻¹]
1,2-dichlorobenzen	95
Chloroform	31
1-metylnaftalen	25
1-bromo-2-metylnaftalen	23
<i>N</i> -metylopirolidon	10
Dimetyloformamid	7,2
Tetrahydrofuran	4,9
1,2-dimetylobenzen	4,7
Pirydyna	4,3
Disiarczek węgla	2,6
1,3,5-trimetylobenzen	2,3
Aceton	< 1
1,3-dimetylobenzen	< 1
1,4-dimetylobenzen	< 1
Etanol	< 1
Toluen	< 1

Podjęto próby wyznaczenia rzeczywistej rozpuszczalności JNRW w różnych rozpuszczalnikach organicznych [160]. Warto nadmienić, że próby te dotyczyły roz-

tworów a nie jak powyżej zawiesin nanorurek. Rozpuszczalność JNRW jest niewielka i nie przekracza 100 mg w 1 litrze cieczy, zależy silnie od rodzaju rozpuszczalnika (Tabela 2). Okazuje się także, że JNRW rozpuszczają się w stałych węglowodorach nasyconych (po stopieniu) [161]. Osiąga się wówczas relatywnie wysokie stężenie ok. 100 mg l⁻¹.

Wiele kontrowersji wzbudziła praca o zadziwiająco wysokiej rozpuszczalności jedno- i wielościennych nanorurek w anilinie sięgającej aż 8 mg ml⁻¹ [162]. Powtórzone pomiary przez inną grupę badawczą wykazały, że autorzy wspomnianej pracy źle zinterpretowali widma fluorescencji [163]. Wysoka intensywność fluorescencji związana była z produktami rozkładu rozpuszczalnika. Rzeczywistą rozpuszczalność JNRW w gorącej anilinie oszacowano na 0,5 mg ml⁻¹.

WNRW sfunkcjonalizowane prostymi grupami (OH i COOH) ulegają rozpuszczaniu w wodzie i etanolu bez użycia środków powierzchniowo czynnych [164]. Dalszy wzrost rozpuszczalności stwierdzono po wprowadzeniu do ścian bocznych atomów halogenów. Dodatkowo ustalono, że nanorurki o niskim stopniu pokrycia są nierozpuszczalne. Autorzy cytowanej pracy nie podali ilościowych danych dotyczących rozpuszczalności. WNRW sfunkcjonalizowane molekułami dendronu (3,5-diheksadekaoksybenzoesu metylu) były rozpuszczalne m.in. w chloroformie, toluenie, THF [165]. W celu uzyskania klarownego roztworu nie było potrzeby stosowania sonifikacji. Zauważono także, że nanorurki o różnych długościach i średnicach wykazują brak selektywności w procesie rozpuszczania.

Obecność większych molekuł na powierzchni JNRW istotnie zwiększa ich rozpuszczalność w różnych rozpuszczalnikach. Przykładowo nanorurki jednościenne „udekorowane” cząsteczkami glukozoaminy (2-amino-2-deoksyglukoza) charakteryzują się znaczną rozpuszczalnością w wodzie (do 300 mg l⁻¹) [166]. Rozpuszczalność JNRW sfunkcjonalizowanych molekułami kwasu α -aminoheksanowego wynosi już 500 mg l⁻¹ [167]. Z kolei obecność na ścianach bocznych nanorurek jednościennych eterów koronowych podnosi rozpuszczalność aż do 1000 mg l⁻¹ [168]. Aż 1200 mg l⁻¹ JNRW rozpuszcza się w wodzie, gdy do powierzchni nanorurek dołączone są etery koronowe za pomocą mostków nitrylowych [169]. Ukazały się także doniesienia świadczące, że związki diazoniowe [170] i metaloorganiczne [171, 172] związane kowalencyjnie z JNRW poprawiają ich rozpuszczalność.

Nie tylko proste molekuły, ale także makrocząsteczki poprawiają rozpuszczalność NRW. Przykładem może być glikol polietylenowy, dodatkowo zmodyfikowany grupami aminowymi [173–176]. W zależności od stopnia pokrycia polimerem rozpuszczalność JNRW w wodzie osiągała wartość 500–2200 mg l⁻¹. Wynikało to z obecności znacznej ilości grup aminowych, które zmieniały charakter nanorurek na bardziej hydrofilowy. Podobny efekt występował w przypadku alkoholu poliwinylowego [177], PPEI-EI (pochodna polipropylenu z grupami iminowymi) [177, 178] czy nylonu [179]. Wspólną cechą tych polimerów była obecność hydrofilowych grup NH, NH₂, OH. Rozpuszczalne w wodzie były także JNRW sfunkcjonalizowane łańcuchami polistyrenu zmodyfikowanego grupami SO₃Na [180].

Obecność kowalencyjnie związanych biocząsteczek z powierzchnią nanorurek może również doprowadzić do zwiększenia ich rozpuszczalności. JNRW sfunkcjonalizowane fosfolipidami charakteryzowały się zwiększoną hydrofilowością w porównaniu do nanorurek czystych, co pozwoliło na otrzymanie stabilnych roztworów [181]. Z kolei WNRW „udekorowane” cząsteczkami kwasu L-polimlekowego były rozpuszczalne w DMF i chloroformie [182].

NRW silnie oddziałują z zaadsorbowanymi molekułami również na sposób niekowalencyjny. Obecność zaadsorbowanych cząsteczek potrafi drastycznie zmienić rozpuszczalność nanorurek. Przykładem mogą być niekowalencyjnie związane z nanorurkami molekuly barwnika czerwieni Kongo [183]. Rozpuszczalność osiąga wówczas niespotykaną dotąd wartość 3500 mg l⁻¹. Wodne roztwory uzyskano również dla NRW niekowalencyjnie sfunkcjonalizowanych związkami pochodzenia naturalnego: 1,3-D-glukanem [184], cyklodekstrynami [185] oraz amylozą [186]. W tych przypadkach stabilne roztwory uzyskiwano przy użyciu ultradźwięków. Inną techniką eksperymentalną posłużyli się japońscy badacze [187]. Do wodnej zawiesiny JNRW dodawali różne cukry (glukoza, maltoheptoza) i cyklodekstryny, po czym zawiesinę poddawali działaniu ultrawirówki. Rozpuszczalność tych niekowalencyjnych kompleksów sięgała 730 mg l⁻¹.

Metodą IMPAC wykonano symulacje w celu wyłonienia optymalnych polimerów niekowalencyjnie związanych z NRW, które umożliwiałyby wzrost rozpuszczalności [188]. Wyniki obliczeń wskazują, że polimery takie powinny charakteryzować się węglowym helikalnym szkieletem. Dodatkowo grupy poprawiające rozpuszczalność winny być umieszczone na zewnątrz łańcucha polimerowego. Przewidywania te zostały potwierdzone w pracy [189]. Badano tam tworzenie kompleksów JNRW i polimeru PmPV (*m*-fenylenowinyleno-*co*-2,5-dioctoksy-*p*-fenylenowinylen). Uzyskane niekowalencyjne nanohybrydy były rozpuszczalne w większości rozpuszczalników organicznych. Podobne rezultaty otrzymano dla niekowalencyjnych kompleksów nanorurek jednościennych z Nafionem (kopolimer tetrafluoroetyleny z fluorkiem perfluorowinylosulfonowym) [190] i oligomerów typu R_F-(ACA)_n-R_F, gdzie ACA oznacza kwas akrylowy, a R_F grupę fluoroalkilową [191].

3. PERSPEKTYWY APLIKACYJNE SFUNKCJONALIZOWANYCH NANORUREK WĘGLOWYCH

Pomimo, że chemia nanorurek jest gałęzią nauki w fazie wczesnego rozwoju w literaturze przedmiotu udaje się już zauważyć zainteresowanie sfunkcjonalizowanymi nanorurkami w aspekcie aplikacyjnym. Zdecydowana większość prac pochodzi z lat 2003–2006, a w najbliższych latach ilość publikacji będzie niewątpliwie gwałtownie rosła. Można wyróżnić kilka głównych dziedzin, które są najbardziej intensywnie badane w zakresie praktycznych zastosowań sfunkcjonalizowanych nanorurek węglowych: (i) nanourządzenia elektroniczne, (ii) kataliza, (iii) magazynowanie energii, (iv) detekcja, (v) zastosowania biomedyczne.

Należy podkreślić, że funkcjonalizacja może być bardzo dogodnym narzędziem w procesie oczyszczania NRW. Problematyka oczyszczania nanorurek była przedmiotem odrębnej publikacji przeglądowej [192]. Największym utrudnieniem pozostaje odseparowanie krystalitów grafitowych. Sfunkcjonalizowanie NRW pozwala zatem na rozpuszczenie ich w odpowiednim rozpuszczalniku i oddzielenie od pozostałych zanieczyszczeń węglowych [193]. Z kolei defunkcjonalizacja prowadzi do otrzymania czystego materiału nanorurkowego [194]. Kowalencyjna modyfikacja nanorurek może być także wykorzystana do dielektroforetycznej separacji JNRW o różnych chiralnościach [195].

Przyszłościowe wytwarzanie tranzystorów opartych na NRW napotyka na trudności związane z optymalizacją syntezy nanorurek. W typowych procesach otrzymuje się mieszaninę NRW metalicznych i półprzewodzących, a tylko te ostatnie mogą być wykorzystane jako elementy do budowy tranzystorów. Koreańscy badacze stwierdzili, że sfunkcjonalizowanie JNRW wodorem zmienia ich przewodnictwo elektryczne nadając im charakter półprzewodzący [196]. Z kolei Shim i in. przebadali JNRW zmodyfikowane aminopolimerami zmieniając charakter przewodzący nanorurek z n do p [197]. Dodatkowo zbudowane przez nich tranzystory oparte na sfunkcjonalizowanych nanorurkach charakteryzowały się wysoką stabilnością w powietrzu.

Wiadomym jest, że cyklodekstryny tworzą trwałe związki kompleksowe ze związkami azowymi [198]. W pracy [199] opisano sposób działania nowego przełącznika molekularnego opartego na JNRW zmodyfikowanych pochodną azobenzenu. Na podłożu krzemowym osadzone były nanokrystality złota, na których następnie zaadsorbowane były cząsteczki cyklodekstryn. W obecności promieniowania UV sfunkcjonalizowane nanorurki tworzyły kompleksy typu „gospodarz-gość” (ang. *host-guest*) z cyklodekstrynami. Gdy lampa UV przestawała emitować układ powracał do stanu początkowego, tzn. brak było oddziaływania NRW z dekstrynamami. Proces ten był w pełni odwracalny i można go było powtarzać setki razy.

NRW węglowe mogą stanowić doskonałe podłoże do osadzania katalizatorów, ze względu na wysoką powierzchnię właściwą. Na nanorurki jednościenne osadzono katalizator palladowy, a następnie badano przy jego użyciu proces uwodarniania cyklooktenu [200]. Wydajność tego procesu okazała się dużo wyższa niż w przypadku stosowania katalizatorów osadzanych na konwencjonalnych podłożach. Z kolei JNRW zmodyfikowane katalizatorem rutenowym doskonale katalizowały reakcję metatezy otwierania pierścienia w trakcie polimeryzacji norbornenu [201]. Przypomnijmy, że Nagroda Nobla z chemii w 2005 roku przypadła właśnie za badania nad metatezą i jej zastosowaniem w syntezie nowych związków organicznych [202].

Sfunkcjonalizowane NRW mogą poprawiać parametry m.in. ogniwi akumulatorowych. Przykładowo WNRW otoczone nanokrystalicznym SnO_2 znakomicie poprawiają pojemność ogniwi litowo-jonowych [203]. Stanowią one wówczas doskonały materiał anodowy.

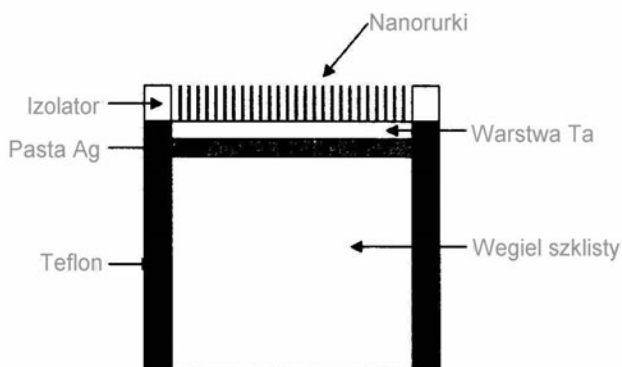
Funkcjonalizacja nanorurek prowadzi także to istotnego podwyższenia pojemności tzw. superkondensatorów (ang. *supercapacitors*), w których jako materiał elektrodowy wykorzystuje się nanorurki węglowe. Przykładowo kondensatory zbudowane z JNRW związanych kowalencyjnie z molekułami pirolu charakteryzowały się pojemnością 350 F/g [204]. Funkcjonalizacja WNRW tlenkiem rutenu (RuO_2) pozwoliła uzyskać pojemność rzędu 80 F/g [205, 206]. Opublikowana niedawno praca w elitarnym „Journal of Materials Chemistry” donosi o niezwykle wysokiej pojemności superkondensatora (ponad 1000 F/g) zbudowanego ze zmodyfikowanych chemicznie NRW [207]. Autorzy, niestety, nie zdradzają wielu szczegółów, lecz tylko zdawkowo piszą o stężonych koloidalnych zawiesinach powstałych w trakcie utleniania i sonifikacji WNRW.

Nanorurki wykorzystywane są do budowy prototypowych ogniw fotowoltaicznych. Okazuje się, że modyfikacja JNRW cząsteczkami barwników podnosi wydajność pracy takich ogniw aż o 25% [208, 209].

Sfunkcjonalizowane nanorurki mogą się stać potencjalnymi materiałami do konstrukcji nowoczesnych detektorów i czujników. Obecność związków i grup na powierzchni nanorurek zmienia ich właściwości fizykochemiczne, co może zostać wykorzystane w projektowaniu takich urządzeń.

WNRW zmodyfikowane CdS wykazywały interesujące właściwości optyczne [210]. Pod wpływem światła widzialnego zmieniała się ich charakterystyka prądowo-napięciowa, gdyż natężenie emitowanego fotoprądu wzrastało o 400%. Stwarza to możliwości do budowy miniaturowych czujników światła.

Równie obiecująco przedstawiają się eksperymenty z wykorzystaniem sfunkcjonalizowanych NRW jako detektorów gazów. W porównaniu do czystych nanorurek ich czułość jest kilkakrotnie wyższa. JNRW zmodyfikowane kwasem poli(*m*-aminobenzenowym) znakomicie się sprawdziły w wykrywaniu gazowego amoniaku [211]. Z kolei próg wykrywalności NO_2 JNRW z dołączonymi łańcuchami polietylenoiminy wynosił mniej niż 1 ppb [212]. WNRW niekowalencyjnie zmodyfikowane cząsteczkami biologicznie czynnego związku heminy posłużyły do konstrukcji elektrochemicznego czujnika tlenu, którego schemat przedstawiono na Rysunku 18 [213]. Nanorurki zostały naniesione na podłoże wykonane z tantalu, które za pośrednictwem pasty srebrnej było połączone z węglem szklistym. Izolację zapewniała natomiast warstwa teflonu. Detekcja tlenu była możliwa przy niskim zakresie potencjałów.



Rysunek 18. Schemat czujnika elektrochemicznego do detekcji tlenu [213]

Skonstruowano także wiele czujników elektrochemicznych pozwalających na detekcję różnych związków chemicznych. Szczegółowe omówienie każdego z nich byłoby zadaniem na miarę odrębnej publikacji przeglądowej. Ograniczmy się więc do ich wyliczenia. Skonstruowano elektrody w oparciu o sfunkcjonalizowane NRW czułe na: aniony H_2PO_4^- [214], merkaptourynę [215, 216], cholinę [217], dopaminę i inne neurotransmitery [218, 219], glukozę [220], kwas moczowy [221], glutation [222], salsoninol i jego pochodne [223], a także enzymy [224] i białka [225].

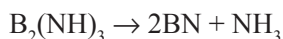
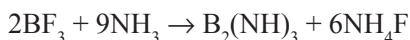
Wśród potencjalnych zastosowań biomedycznych sfunkcjonalizowanych NRW na czoło wysuwają się terapia genowa i systemy dostarczania środków biologicznie czynnych [226–228]. Nanorurki wydają się być optymalnymi kandydatami ze względu na ich odpowiedni rozmiar. Obecność odpowiednich grup funkcyjnych z jednej strony pozwala uzyskać rozpuszczalność w płynach ustrojowych, a z drugiej zapewnić odpowiedni stosunek części hydrofilowych i hydrofobowych (jest to niezbędne, aby możliwe było przeniknięcie przez błonę komórkową). „Zielone światło” rozwoju prac w tym kierunku przynoszą doniesienia o braku toksyczności cytologicznej NRW [229, 230]. Nie zaobserwowano bowiem żadnych zmian w komórkach, gdy stężenie nanorurek w cytoplazmie sięgało $10 \mu\text{M}$.

Na koniec przeglądu perspektywicznych zastosowań sfunkcjonalizowanych NRW warto przytoczyć jeszcze dwa przykłady. NRW zmodyfikowane kwasem poli(*m*-aminobenzenowym) znakomicie się sprawdziły jako molekularny szkielet do budowy substytutu materiału kostnego [231]. Krystalizujący nań hydroksyapatyt wykazywał duże podobieństwo i wytrzymałość mechaniczną do naturalnego materiału kostnego. Natomiast JNRW zmodyfikowane polietylenoiminą rokują duże nadzieje jako nanostrukturalne matryce dla wzrostu neuronów [232, 233].

4. FUNKCJONALIZACJA NANORUREK NIEWĘGLOWYCH

Badania nad fizykochemią fulerenów i nanorurek węglowych spowodowały gwałtowny wzrost zainteresowania materiałami, które wykazują pewne podobieństwa strukturalne do grafitu. Zastanawiano się, czy materiały te mogą tworzyć równie ciekawe i intrygujące nanostruktury. Wśród związków wykazujących charakterystyczną „plasterkową” budowę są m.in. azotek boru (BN), disiarczek molibdenu (MoS_2) oraz disiarczek wolframu (WS_2). Okazało się, że materiały te ulegają w pewnych warunkach przekształcaniu do struktur nanometrowych; uzyskano m.in. fulerenopodobne klastery BN [234–237], nanorurki [238–249] oraz nanokapsułki [250–258] zbudowane z azotku boru, a także nanorurki zbudowane z MoS_2 [259, 260] i WS_2 [261, 262].

W literaturze przedmiotu można już odnaleźć prace o funkcjonalizacji nanorurek niewęglowych, choć wciąż dominują te związane z otrzymywaniem i badaniem struktury „czystych” nanomateriałów. W pracy [263] zaprezentowano sposób bezpośredniej syntezy fluorowanych nanorurek z azotku boru. Nanorurki otrzymywano poprzez termiczny rozkład gazowych substratów BF_3 i NH_3 :

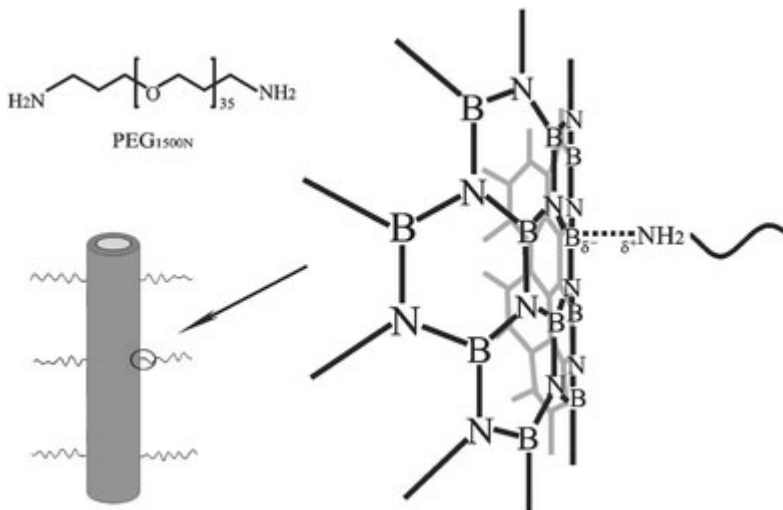


Powstające w wyniku termolizy NH_4F aniony fluorkowe trawiły ściany boczne nanorurek BN ulegając jednoczesnej substytucji. Obecność fluoru w nanorurkach potwierdziły badania rentgenograficzne. Odległość międzypłaszczyznowa (002) uległa zwiększeniu z 0,330 do 0,333 nm. Obecność wiązań B–F stwierdzono za pomocą spektroskopii IR. Z kolei analiza EDS i EELS pozwoliła ocenić stopień domieszkowania fluorem, który wynosił ok. 5% at. Znaczne różnice występowały we właściwościach elektrycznych. Domieszkowane nanorurki wykazywały również właściwości półprzewodzące, jednak ich przewodność elektryczna była 3 rzędy wielkości wyższa niż czystych nanorurek z azotku boru.

Han i Zettl przedstawili prosty sposób otaczania nanorurek BN tlenkiem cynowym (SnO_2) [264]. Do wodnej zawiesiny NR wprowadzono SnCl_2 i HCl , po czym mieszaninę sonifikowano przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. SnO_2 tworzył się w wyniku utleniania chlorku cynawego. Obecność otoczki tlenowej stwierdzono za pomocą rentgenografii oraz spektroskopii EDS. Grubość otoczki oceniono analizując zdjęcia HRTEM na 1–5 nm. Zdjęcia mikroskopowe wykazały dodatkowo wysoką jednorodność pokrycia SnO_2 .

Niedawno doniesiono o syntezie rozpuszczalnych nanorurek BN w wodzie. Do ścian bocznych dołączano łańcuchy glikolu polietylenowego zakończonego grupami aminowymi (PEG1500N, Rysunek 19) [265]. Próbkę nanorurek zmieszano z poli-merem i ogrzewano w temperaturze 100°C przez 3 dni w atmosferze ochronnej. Analiza termogravimetryczna wykazała, że ponad 55% nanorurek uległo funkcjo-

nalizacji. Należy podkreślić, że łańcuchy polimerowe były związane z powierzchnią boczną nanorurek niekwalencyjnie.



Rysunek 19. Struktura rozpuszczalnych NR z azotku boru sfunkcjonalizowanych łańcuchami PEG1500N [265]

Nanorurki zbudowane z WS_2 poddano sonifikacji w toluenie zawierającym kwas oktadecylofosfinowy ($C_{18}H_{37}PO_3H_2$) [266]. Grupy fosfinowe ulegały niekwalencyjnemu przyłączeniu do powierzchni bocznej nanorurek. Obecność cząsteczek kwasu na powierzchni nanorurek stwierdzono za pomocą spektroskopii IR. W dalszych etapach sfunkcjonalizowane NR były mieszane z polistyrenem bądź PMMA. Uzyskiwano nowe materiały kompozytowe, w których stopień domieszkowania nanorurkami sięgał 20% wag. Obecność nanorurek zmniejszała chropowatość powierzchni polimeru.

PODSUMOWANIE

Przegląd ten wyraźnie wskazuje, że funkcjonalizacja chemiczna NRW stała się bardzo ważnym kierunkiem badawczym w obrębie fizykochemii nanostruktur węglowych co najmniej z dwóch powodów. Przede wszystkim nanorurki otrzymywane są zwykle w stanie mniejszego lub większego zanieczyszczenia innymi produktami, głównie węglowymi (grafit, sadza, nanokapsułki, nanocebulki, węgliki), procesu syntezy. Zaś sfunkcjonalizowane NRW łatwiej jest od nich odseparować a właśnie proces oczyszczania nanorurek najbardziej rzutuje na ich rynkową cenę, a stąd – ograniczone tempo szerszych zastosowań. Drugą przyczyną jest próba uzyskania lepiej zdefiniowanego materiału doświadczalnego. Nanorurki węglowe – w odróż-

nieniu przykładowo od fulerenów (które stanowią – przy całej swej różnorodności – jednoznacznie zdefiniowane indywidua chemiczne) są supramolekularnymi obiektami o nie tylko zróżnicowanej morfologii, ale i bardzo wysokiej – trudnej do określenia – masie cząsteczkowej. Udane próby ich skracania oraz dołączania grup funkcyjnych przekształcić zaś je mogą w lepiej zdefiniowane makrocząsteczki, mogące być traktowane jako „regularne” reagenty chemiczne.

Autor (M.B.) składa serdeczne podziękowania doktorowi hab. inż. A. Huczce za cenne uwagi i pomoc podczas przygotowywania publikacji.

Praca została dofinansowana przez Ministerstwo Nauki i Edukacji w ramach projektu badawczego N204 096 31/2160 na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Autor (M.B.) składa także podziękowania Niemieckiej Fundacji ds. Badań Naukowych (DFG), projekt DFG 436POL.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] chemontubes.crpp-bordeaux.cnrs.fr
- [2] H. Kuzmany, A. Kukovecz, M. Holzweber, Ch. Kramberger, T. Pichler, *Synth. Met.*, 2004, **141**, 113.
- [3] S. Niyogi, M.A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 1105.
- [4] X. Lu, Z. Chen, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3643.
- [5] D. Srivastava, D.W. Brenner, J.D. Shall, K.D. Ausman, M.F. Yu, R.S. Ruoff, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 4330.
- [6] J. Sloan, J. Hammer, M. Zwiefka-Sibley, M.L.H. Green, *Chem. Commun.*, 1998, 347.
- [7] M. Bystrzejewski, A. Huczko, H. Lange, P. Baranowski, J. Kozubowski, M. Woźniak, M. Leonowicz, W. Kaszuwara, *Wiad. Chem.*, 2004, **58**, 163.
- [8] C. Sealy, *Nanotoday*, 2004, **12**, 12.
- [9] M.D. Halls, H.D. Shlegel, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 1921.
- [10] M.D. Halls, K. Raghavachiri, *NanoLett.*, 2005, **10**, 1861.
- [11] Y. Yang, J. Zhang, X. Nan, Z. Liu, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 4139.
- [12] M.G. Ruther, F. Frehill, J.E. O'Brien, A.I. Minett, W.J. Blau, J.G. Vos, M. in het Panhuis, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 9665.
- [13] L.S. Cahill, Z. Yao, A. Adronov, J. Penner, K.R. Moonosawmy, P. Kruse, G.S. Goward, *J. Phys. Chem B*, 2004, **108**, 11412.
- [14] S.S. Wong, A.T. Woolley, E. Josevelich, C.L. Cheung, C.M. Liebier, *J. Am Chem. Soc.*, 1998, **120**, 8557.
- [15] W. Zhu, N. Minami, S. Kazaoui, Y. Kim, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 2196.
- [16] S. Gustavsson, A. Rosen, K. Bolton, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 265.
- [17] S. Gustavsson, A. Rosen, H. Grennberg, K. Bolton, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 2223.
- [18] A. Gromov, S. Dittmer, J. Svensson, O.A. Nerushev, S.A. Perez-Garcia, L. Licea-Jimenez, R. Rychwalski, E.E.B. Campbell, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3334.
- [19] S.S. Wong, A.T. Woolley, E. Josevelich, C.L. Cheung, C.M. Liebier, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **306**, 219.
- [20] M. Majumder, N. Chopra, B.J. Hinds, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 9062.

- [21] A. Huczko, M. Bystrzejewski, *Fulereny 20 lat później...*, Wyd. UW, Warszawa, 2006.
- [22] M. Tominaga, S. Tashiro, M. Aoyagi, M. Fujita, *Chem. Commun.*, 2002, 2038.
- [23] A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1853.
- [24] K.M. Lee, L. Li, L. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4122.
- [25] I.A. Banerjee, L. Yu, H. Matsui, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 283.
- [26] E.V. Basiuk, M. Monroy-Pelaez, I. Puente-Lee, V.A. Basiuk, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 863.
- [27] L. Valenti, D. Puglia, I. Armentano, J.M. Kenny, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **403**, 385.
- [28] M. Marumatsu, Y.A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, A. Yonemoto, H. Arikai, F. Okino, H. Touhara, *Chem. Commun.* 2005, 2002.
- [29] B. Khare, P. Wilhite, B. Tran, E. Teixeira, K. Fresquez, D.N. Mvondo, C. Bauschlicher, M. Meyyappan, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 23466.
- [30] B. Khare, P. Wilhite, B. Tran, E. Teixeira, K. Fresquez, D.N. Mvondo, C. Bauschlicher, M. Meyyappan, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 8166.
- [31] B.N. Khare, M. Meyyappan, A.M. Cassel, C.V. Nguyen, J. Han, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 73.
- [32] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonsantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown, *Carbon*, 2005, **43**, 2951.
- [33] P.A. Balakrishnan, A. Arunagiri, P.G. Rao, *J. Electrostatics*, 2002, **56**, 77.
- [34] S. Banerjee, S.S. Wong, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 12144.
- [35] S. Banerjee, T.Hemraj-Benny, M. Balasubramanian, D.A. Fischer, J.A. Misewich, S.S. Wong, *Chem. Commun.*, 2004, 772.
- [36] K.C. Park, T. Hayashi, H. Tomiyasu, M. Endo, M.S. Dresselhaus, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 407.
- [37] Z. Konya, I. Vessenlyi, K. Niesz, A. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J.B. Nagy, A.A. Koos, Z. Osvath, A. Kocsonya, L.P. Biro, I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **360**, 429.
- [38] A. Królikowska, A. Kudelski, A. Michota, J. Bukowska, *Surf. Sci.*, 2003, **532–535**, 227.
- [39] B. Kim, W.M. Sigmund, *Langmuir*, 2004, **20**, 8239.
- [40] R. Zanella, E.V. Basiuk, P. Santiago, V.A. Basiuk, E. Mireles, I. Puente-Lee, J.M. Saniger, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, **109**, 16290.
- [41] K.S. Coleman, S.M. Bailey, S. Fogden, M.L.H. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8722.
- [42] R. Colorado, A.R. Barron, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2691.
- [43] M. Bottini, L. Tautz, H. Huynh, E. Monosov, N. Bottini, M.I. Dawson, S. Bellucci, T. Mustelin, *Chem. Commun.*, 2005, 758.
- [44] E.A. Whitsitt, V.C. Moore, R.E. Smalley, A.R. Barron, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 4678.
- [45] R. Loscutova, A.R. Barron, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 4346.
- [46] J. Sun, L. Gao, M. Iwasa, *Chem. Commun.*, 2004, 832.
- [47] L. Zhao, L. Gao, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1001.
- [48] D. Chattopadhyay, S. Lastella, S. Kim, F. Papdimtrakopoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 728.
- [49] M. Telford, *MaterialsToday*, 2005, **8**(12), 13.
- [50] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D.M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 760.
- [51] N. Tagmatarchis, M. Prato, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 437.
- [52] D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, C. Gamboz, M.R. Soranzo, M. Prato, *C.R. Chimie*, 2003, **6**, 597.
- [53] Y. Wang, Z. Iqbal, S. Mitra, *Carbon*, 2005, **43**, 1015.
- [54] L. Zhang, J. Yang, C.L. Edwards, L.B. Alemany, V.N. Khabashesku, A.R. Barron, *Chem. Commun.*, 2005, 3265.
- [55] J.L. Delgado, P. de la Cruz, F. Langa, A. Urbina, J. Casado, J.T.L. Naverrete, *Chem. Commun.*, 2004, 1734.

- [56] J.L. Bahr, J.M. Tour, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3823.
- [57] F. Buffa, H. Hu, D.E. Resasco, *Macromolecules*, 2005, **38**, 8258.
- [58] H. Hu, M.A. Hamon, K. Kamaras, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14893.
- [59] H. Peng, P. Reverdy, V.N. Khabashesku, J.L. Margrave, *Chem. Commun.*, 2003, 362.
- [60] Y. Ying, R.S. Saini, F. Liang, A.K. Sadana, W.E. Billups, *Organic Lett.*, 2003, **5**, 1471.
- [61] F. Liang, A.K. Sadana, A. Peera, J. Chattopadhyay, Z. Gu, R.H. Hauge, W.E. Billups, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1257.
- [62] R. Barthos, D. Mehn, A. Demortier, N. Pierard, Y. Morciaux, G. Demortier, A. Fonseca, J.B. Nagy, *Carbon*, 2005, **43**, 321.
- [63] T. Nakamura, M. Ishihara, T. Ohana, A. Tanaka, Y. Koga, *Chem. Commun.*, 2004, 1336.
- [64] J.L. Bahr, J. Yang, D.V. Kosynkin, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6536.
- [65] R.K. Saini, I.W. Chiang, H. Peng, R.E. Smalley, W.E. Billups, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3617.
- [66] J.L. Stevens, A.Y. Huang, H. Peng, I.W. Chiang, V.N. Khabashesku, J.L. Margrave, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 331.
- [67] L. Zhang, V.U. Kiny, H. Peng, J. Zhu, R.F.M. Lobo, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2055.
- [68] S. Chen, W. Shen, G. Wu, D. Chen, M. Jiang, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **402**, 312.
- [69] J. Qin, J. Shi, W. Wu, X. Li, Z.X. Guo, D. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 12899.
- [70] N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, M. Prato, H. Shinohara, *Chem. Commun.*, 2010.
- [71] X.H. Chen, C.S. Chen, H.N. Xiao, X.H. Chen, W.H. Li, L.S. Xu, *Carbon*, 2005, **43**, 1778.
- [72] H. Peng, L.B. Alemany, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 15174.
- [73] L. Feng, H. Li, F. Li, Z. Shi, Z. Gu, *Carbon*, 2003, **41**, 2385.
- [74] U. Dettlaff-Węglikowska, J.M. Benoit, P.W. Chiu, R. Graupner, S. Lebedkin, S. Roth, *Current Applied Physics*, 2002, **2**, 497.
- [75] C.A. Dyke, J.M. Tour, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 11151.
- [76] Y. Lin, S. Taylor, H. Li, K.A. Shirol, F.L. Qu, W. Wag, L. Gu, B. Zhou, Y.P. Sun, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 527.
- [77] Y. Wang, Z. Iqbal, S.V. Malhotra, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **402**, 96.
- [78] K. Jiang, L.S. Shadler, R.W. Siegel, X. Zhang, H. Zhang, M. Terrones, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 37.
- [79] Y. Zhang, J. Li, Y. Shen, M. Wang, J. Li, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 15343.
- [80] D. Pantarotto, C.D. Partidos, R. Graff, J. Hoebeke, J.P. Briand, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 6160.
- [81] H. Xie, A. Ortiz-Acevedo, V. Zorbas, R.H. Baughman, R.K. Draper, I.H. Musselman, A.B. Dalton, G.R. Dieckmann, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 1734.
- [82] M. Li, E. Dujardin, S. Mann, *Chem. Commun.*, 2005, 4952.
- [83] R. Singh, D. Pantarotto, D. McCarthy, O. Chaloin, J. Hoebeke, C.D. Partidos, J.P. Briand, M. Prato, A. Bianco, K. Kostarelos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4388.
- [84] C.S. Lee, S.E. Baker, M.S. Marcus, W. Yang, M.A. Eriksson, R.J. Hamers, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1713.
- [85] M. Hazani, R. Naaman, F. Hennrich, M.M. Kappes, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 153.
- [86] P. He, L. Dai, *Chem. Commun.*, 2004, 348.
- [87] C.V. Nguyen, L. Delzeit, A.M. Cassell, J. Li, J. Han, M. Meyyapan, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 1079.
- [88] T. Ramanathan, F.T. Fisher, R.S. Ruoff, L.C. Brinson, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1290.
- [89] D.E. Hill, Y. Lin, A.M. Rao, L.F. Allard, Y.P. Sun, *Macromolecules*, 2002, **35**, 9466.
- [90] Y.P. Sun, K.F. Fu, Y. Lin, W.J. Huang, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 1096.

- [91] H. Li, F. Cheng, A.M. Duft, A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 14518.
- [92] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 1105.
- [93] J. Cui, W.P. Wang, Y.Z. You, C. Liu, P. Wang, *Polymer*, 2004, **45**, 8717.
- [94] M. Dehonor, K. Masenelli-Varlot, A. Gonzalez-Montiel, C. Gauthier, J.Y. Cavaille, H. Terrones, M. Terrones, *Chem. Commun.*, 2005, 5349.
- [95] H. Kong, C. Gao, D. Yan, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1401.
- [96] H. Kong, C. Gao, D. Yan, *Macromolecules*, 2004, **37**, 4022.
- [97] C. Gao, Y.Z. Jin, H. Kong, R.L.D. Whithby, S.F.A. Acquah, G.Y. Chen, H. Qian, A. Hartschuh, S.R.P. Silva, S. Henley, P. Fearon, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 11925.
- [98] H. Kong, C. Gao, D. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 412.
- [99] C. Gao, C.D. Vo, Y.Z. Jin, W. Li, S.P. Armes, *Macromolecules*, 2005, **38**, 8634.
- [100] S. Qin, D. Qin, W.T. Ford, D.E. Resasco, J.E. Herrera, *Macromolecules*, 2004, **37**, 752.
- [101] D.E. Hill, A.M. Rao, L.F. Allard, Y.P. Sun, *Macromolecules*, 2002, **35**, 9466.
- [102] Y. Lin, Z. Yao, A. Adronov, *Macromolecules*, 2005, **38**, 1172.
- [103] W. Wang, Y. Lin, Y.P. Sun, *Polymer*, 2005, **46**, 8634.
- [104] Z. Yang, H. Pu, J. Yin, *Materials Lett.*, 2005, **59**, 2838.
- [105] Y. Lin, B. Zhou, K.A. Shiral Fenando, P. Liu, L.F. Allard, Y.P. Sun, *Macromolecules*, 2003, **36**, 7199.
- [106] D. Hill, Y. Lin, L. Qu, A. Kitaygorodsky, J.W. Connell, L.F. Allard, Y.P. Sun, *Macromolecules*, 2005, **38**, 7670.
- [107] Y. Lin, D.E. Hill, J. Bentley, L.F. Allard, Y.P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 10453.
- [108] Y. Lin, A.M. Rao, B. Sadanadan, E.A. Kenik, Y.P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 1294.
- [109] S. Lefrant, M. Baibarac, I. Baltog, J.Y. Mevellec, C. Godon, O. Chauvet, *Diamond and Related Materials*, 2005, **14**, 867.
- [110] M. Baibarac, I. Baltog, C. Godon, S. Lefrant, O. Chauvet, *Carbon*, 2004, **42**, 3143.
- [111] G.M. Aminur Rahman, D.M. Guldi, S. Campidell, M. Prato, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 62.
- [112] L.S. Fifield, L.R. Dalton, R.S. Addleman, R.A. Galhotra, M.H. Engelhard, G.E. Fryxell, C.L. Aardahl, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 8737.
- [113] J. Chen, P. Collier, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 7605.
- [114] X. Wang, Y. Liu, W. Qiu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1636.
- [115] Y. Zhang, Y. Wen, Y. Liu, D. Li, J. Li, *Electrochem. Commun.*, 2004, **6**, 1180.
- [116] Q. Li, J. Zhang, H. Yan, M. He, Z. Liu, *Carbon*, 2004, **42**, 287.
- [117] M. Huang, H. Jiang, X. Qu, Z. Xu, Y. Wang, S. Dong, *Chem. Commun.*, 2005, 5560.
- [118] R.J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 3838.
- [119] N. Nakashima, Y. Tomonari, H. Murakami, *Chem. Lett.*, 2002, **31**, 638.
- [120] A. Star, Y. Liu, K. Grant, L. Ridvan, J.F. Stoddart, D.W. Steurman, M.R. Diehl, A. Boukai, J.R. Heath, *Macromolecules*, 2003, **36**, 553.
- [121] P. Petrov, F. Stassin, C. Pagnouille, R. Jerome, *Chem. Commun.*, 2003, 2904.
- [122] X. Lu, R. Daussin, S. Cuenot, A.S. Duwez, C. Pagnouille, C. Detrembleur, C. Bailly, R. Jerome, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4005.
- [123] X. Wu, G. Shi, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 1833.
- [124] F.J. Gomez, R.J. Chen, D. Wang, R.M. Waymouth, H. Dai, *Chem. Commun.*, 2003, 190.
- [125] A. Carrillo, J.A. Swartz, J.M. Gamba, R.S. Kane, N. Chakrapani, B. Wei, P.M. Ajayan, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1437.
- [126] G. Van Lier, C.P. Ewels, F. Zuliani, A. De Vita, J.C. Charlier, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 6153.
- [127] R.L. Jaffe, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 10378.
- [128] F. Li, Y. Xia, M. Zhao, X. Liu, B. Huang, Z. Tan, Y. Ji, *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 165415.

- [129] B. Ni, S.B. Sinnott, *Phys. Rev. B*, 2000, **61**, 16343.
- [130] X. Lu, F. Tian, N. Wang, Q. Zhang, *Organic Lett.*, 2002, **4**, 4313.
- [131] T. Kar, B. Akdim, X. Duan, R. Pachter, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **392**, 176.
- [132] J. Zhao, J.P. Lu, J. Han, C.K. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**, 3746.
- [133] P. Giannozzi, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 3936.
- [134] F. Nunzi, F. Mercuri, A. Sgamellotti, N. Re, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 10622.
- [135] M. Grujicic, C. Gao, W.N. Roy, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **227**, 349.
- [136] A. Kukovecz, Ch. Kramberger, M. Holzinger, H. Kuzmany, J. Schalko, M. Mannsberger, A. Hirsh, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 6374.
- [137] C. Kim, K. Seo, B. Kim, N. Park, Y.S. Choi, K.A. Park, Y.H. Lee, *Phys. Rev. B*, 2003, **68**, 115403.
- [138] N.O.V. Plank, G.A. Forrest, R. Cheung, A.J. Alexander, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 22096.
- [139] P.E. Pehrsson, W. Zhao, J.W. Baldwin, C. Song, J. Liu, S. Kooi, B. Zheng, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 5690.
- [140] H. Pan, Y.P. Feng, J.Y. Lin, *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 245425.
- [141] Y.S. Lee, M. Buongiorno Nardelli, N. Marzari, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 76804.
- [142] J. Zhao, H. Park, J. Han, J.P. Lu, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 4227.
- [143] S.B. Fagan, A.J.R. da Silva, R. Mota, R.J. Baierle, A. Fazio, *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 33405.
- [144] Y.P. Sun, K. Fu, Y. Lin, W. Huang, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 1096.
- [145] J.E. Riggs, D.B. Walker, D.L. Carroll, Y.P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 7071.
- [146] Y. Lin, B. Zhou, R.B. Martin, K.V. Henbest, B.A. Harruff, J.E. Riggs, Z.X. Guo, L.F. Allard, Y.P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 14779.
- [147] R.B. Martin, L. Qu, Y. Lin, B.A. Harruff, C.E. Bunker, J.R. Gord, L.F. Allard, Y.P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 11447.
- [148] V. Skakalova, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, *Diamond and Related Materials*, 2004, **13**, 296.
- [149] C. Velasco-Santos, A.L. Martinez-Hernandez, F.T. Fisher, R. Ruoff, V.M. Castano, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 4470.
- [150] H.W. Goh, S.H. Goh, G.Q. Xu, K.P. Pramoda, W.D. Zhang, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **373**, 277.
- [151] V.G. Hadjiev, D.C. Lagoduas, E.S. Oh, P. Thakre, D. Davis, B.S. Files, L. Yowell, S. Arepalli, J.L. Bahr, J.M. Tour, *Comp. Sci. Technol.*, 2006, **66**, 128.
- [152] S. Namila, N. Chandra, C. Shet, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **387**, 247.
- [153] A. Garg, S.B. Sinnott, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **295**, 273.
- [154] Z. Shi, Y. Lian, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, Q. Gong, H. Li, S.L. Zhang, *Chem. Commun.*, 2000, 461.
- [155] D.M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, V. Georgakilas, M. Prato, *Chem. Commun.*, 2003, 1130.
- [156] D.Q. Yang, J.F. Rochette, E. Sacher, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 7788.
- [157] M.F. Islam, E. Rojas, D.M. Bergey, A.T. Johnson, A.G. Yodh, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 269.
- [158] H.T. Ham, Y.S. Choi, I.J. Chung, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2005, **286**, 216.
- [159] J.E. Riggs, D.B. Walker, D.L. Carroll, Y.P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 7071.
- [160] J.E. Bahr, E.T. Mickelson, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley, J.M. Tour, *Chem. Commun.*, 2001, 193.
- [161] S.Z. Kang, Q. Zeng, C. Wang, S. Xu, H. Zhang, Z. Wang, L. Wan, C. Bai, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 1244.
- [162] Y. Sun, S.R. Wilson, D.I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5348.
- [163] D.F. Perepichka, F. Wudl, S.R. Wilson, Y. Sun, D.I. Schuster, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 2749.
- [164] E. Unger, A. Graham, F. Kreupl, M. Liebau, W. Hoenlein, *Curr. Appl. Phys.*, 2002, **2**, 107.
- [165] Y. Lin, S. Taylor, W. Huang, Y.P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 914.
- [166] F. Pompeo, D.E. Resasco, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 369.
- [167] L. Zeng, L. Zhang, A.R. Barron, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 2001.

- [168] M.G.C. Kahn, S. Banerjee, S.S. Wong, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 1215.
- [169] M Holzinger, J. Abraham, K. Whelan, R. Graupner, L. Ley, F. Hennrich, M. Kappes, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8566.
- [170] A. Curulli, S. Nunziante Cesaro, A. Coppe, C. Silvestri, G. Palleschi, *Microchimica Acta*, 2006, **152**, 225.
- [171] S. Banerjee, S.S. Wong, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 49.
- [172] S. Banerjee, S.S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8940.
- [173] W. Huang, S. Fernando, L.F. Allard, Y.P. Sun, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 565.
- [174] B. Zhou, Y. Lin, H. Li, W. Huang, J.W. Connell, L.F. Allard, Y.P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 13588.
- [175] Y.P. Sun, W. Huang, Y. Lin, K. Fu, A. Kitaygorodsky, L.A. Riddle, Y.J. Yu, D.L. Carroll, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2864.
- [176] Y.P. Sun, B. Zhou, K. Henbest, K. Fu, W. Huang, Y. Lin, S. Taylor, D.L. Carroll, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **351**, 349.
- [177] K.A. Shiral Fernando, Y. Lin, Y.P. Sun, *Langmuir*, 2004, **20**, 4777.
- [178] W. Huang, Y. Lin, S. Taylor, J. Gailard, A.M. Raom, Y.P. Sun, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 231.
- [179] L. Qu, L.M. Veca, Y. Lin, A. Kitaygorodsky, B. Chen, A.M. McCall, J.W. Connell, Y.P. Sun, *Macromolecules*, 2005, **38**, 10328.
- [180] S. Qin, D. Qin, W.T. Ford, J.E. Herrera, D.E. Resasco, S.M. Bachilo, R.B. Weisman, *Macromolecules*, 2004, **37**, 3965.
- [181] P. He, M.W. Urban, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 2455.
- [182] G.X. Chen, H.S. Kim, B.H. Park, J.S. Yoon, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 22237.
- [183] C. Hu, Z. Chen, A. Shen, X. Shen, J. Li, S. Hu, *Carbon*, 2006, **44**, 428.
- [184] T. Hasegawa, T. Fujisawa, M. Nurmata, M. Umeda, T. Matsumoto, T. Kimura, S. Okumura, K. Sakuraim, S. Shinkai, *Chem. Commun.*, 2004, 2150.
- [185] H. Dodziuk, A. Ejchart, W. Anczewski, H. Ueda, E. Krinichnaya, G. Dolgonos, W. Kutner, *Chem. Commun.*, 2003, 986.
- [186] O.K. Kim, J. Je, J.W. Baldwin, S. Kooi, P.E. Pehrsson, L.J. Buckley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4426.
- [187] A. Ikeda, K. Hayashi, T. Konishi, J.I. Kikuchi, *Chem. Commun.*, 2004, 1334.
- [188] M. in het Panhuis, R.W. Munn, W. J. Blau, *Synth. Met.*, 2001, **121**, 1187.
- [189] A. Star, J.F. Stoddart, *Macromolecules*, 2002, **35**, 7516.
- [190] J. Wang, M. Musameh, Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2408.
- [191] H. Sawada, K. Shindo, J.I. Iidzuka, K. Ueno, K. Hamazaki, *Eur. Polym. J.*, 2005, **41**, 2232.
- [192] M. Bystrzejewski, A. Huczko, *Wiad. Chem.*, 2005, **59**, 537.
- [193] V. Georgakilas, D. Voulgaris, E. Vazquez, M. Prato, D.M. Guldi, A. Kukovec, H. Kuzmany, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14318.
- [194] K. Fu, W. Huang, Y. Lin, L.A. Riddle, D.L. Carroll, Y.P. Sun, *Nano Lett.*, 2001, **1**, 439.
- [195] S. Baik, M. Usrey, L. Rotkina, M. Strano, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 15560.
- [196] K.S. Kim, D.J. Bae, J.R. Kim, K.A. Park, K.G. Jeon, S.C. Lim, J.J. Kim, W.B. Choi, C.Y. Park, Y.H. Lee, *Curr. Appl. Phys.*, 2004, **4**, 559.
- [197] M. Shim, A. Javey, N.W.S. Kam, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11512.
- [198] S.A. Neopodiev, J.F. Stoddart, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1959.
- [199] I.A. Banerjee, L. Yu, H. Matsui, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9542.
- [200] W. Xia, O.F.K. Schluter, C. Liang, M.W.E. van der Berg, M. Guraya, M. Muhler, *Cat. Today*, 2005, **102–103**, 34.
- [201] Y. Liu, A. Adronov, *Macromolecules*, 2004, **37**, 4755.
- [202] <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2005/>

- [203] J. Xie, V.K. Varadan, *Mat. Chem. Phys.*, 2005, **91**, 274.
- [204] C. Zhou, S. Kumar, C.D. Doyle, J.M. Tour, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1997.
- [205] G. Arabale, D. Wagh, M. Kulkarni, I.S. Mulla, S.P. Vernekar, K. Vijayamohana, A.M. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **376**, 207.
- [206] Y.T. Kim, K. Tadai, T. Mitani, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 4914.
- [207] C. Du, J. Yeh, N. Pan, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 548.
- [208] S.R. Jang, R. Vittal, K.J. Kim, *Langmuir*, 2004, **20**, 9807.
- [209] S. Bhattacharyya, E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4819.
- [210] Y. Kang, D. Kim, *Sensors & Actuators A*, 2006, **125**, 114.
- [211] E. Bekayrova, M. Davis, T. Burch, M.E. Itkis, B. Zhao, S. Sunshine, R.C. Haddon, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 19717.
- [212] P. Qi, O. Vermesh, M. Greco, J. Javey, Q. Wang, H. Dai, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 347.
- [213] J.S. Ye, Y. Wen, W.D. Zhang, H.F. Cui, L.M. Gan, G.Q. Xu, F.S. Sheu, *J. Electr. Chem.*, 2004, **562**, 241.
- [214] A. Callegari, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, N. Tagmatarchis, D. Tasis, E. Vazquez, M. Prato, *Chem. Commun.*, 2003, 2576.
- [215] X.N. Cao, L. Lin, Y.Y. Zhou, W. Zhang, G.Y. Shi, K. Yamamoto, L.T. Jin, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2003, **32**, 505.
- [216] X.N. Cao, L. Lin, Y.Y. Zhou, W. Zhang, G.Y. Shi, K. Yamamoto, L.T. Jin, *Talanta*, 2003, **60**, 1063.
- [217] F. Qu, M. Yang, J. Jiang, G. Shen, R. Yu, *Anal. Biochem.*, 2005, **344**, 108.
- [218] C. Hu, Y. Zhang, G. Bao, Y. Zhang, M. Liu, Z.L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 20072.
- [219] W. Zhang, Y. Xie, S. Ai, F. Wan, J. Wang, L. Jin, J. Jin, *J. Chromat. B*, 2003, **791**, 217.
- [220] A. Callegari, S. Cosnier, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, V. Georgakilas, N. Tagmatarchis, E. Vazquez, M. Prato, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 807.
- [221] F.F. Zhang, X.L. Wang, C.X. Li, X.H. Li, Q. Wan, Y.Z. Xian, L.T. Jin, K. Yamamoto, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **382**, 1368.
- [222] W. Zhang, F. Wan, W. Zhu, H. Xu, X. Ye, R. Cheng, L.T. Jin, *J. Chromat. B*, 2005, **818**, 227.
- [223] W. Zhang, F. Wan, Y. Xie, J. Gu, J. Wang, K. Yamamoto, L. Jin, *Anal. Chim. Acta*, 2004, **512**, 207.
- [224] X. Yu, S.N. Kim, F. Papadimitrakopoulos, J.F. Rusling, *Mol. Biosyst.*, 2005, **1**, 70.
- [225] M. Shim, N.W.S. Kam, R.J. Chen, Y. Li, H. Dai, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 285.
- [226] N.W.S. Kam, Z. Liu, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 12492.
- [227] M. Davidson, M. Karlsson, J. Sinclair, K. Sott, O. Orwar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 374.
- [228] A. Bianco, K. Kostarelos, C.D. Partidos, M. Prato, *Chem. Commun.*, 2005, 571.
- [229] D. Pantarotto, J.P. Briand, M. Prato, A. Bianco, *Chem. Commun.*, 2004, 16.
- [230] C.M. Sayes, F. Liang, J. Hudson, J. Mendez, W. Guo, J.M. Beach, V.C. Moore, C.D. Doyle, J.L. West, W.E. Billups, K.D. Ausman, V.L. Colvin, *Toxic. Lett.*, 2006, **161**, 135.
- [231] B. Zhao, H. Hu, S.K. Mandal, R.C. Haddon, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 3235.
- [232] H. Hu, Y. Ni, V. Montana, R.C. Haddon, V. Parpura, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 507.
- [233] H. Hu, Y. Ni, S.K. Mandal, V. Montana, B. Zhao, R.C. Haddon, V. Parpura, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 4285.
- [234] T. Oku, A. Nishiwaki, I. Narita, M. Gonda, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **380**, 620.
- [235] T. Oku, I. Narita, A. Nishiwaki, *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65**, 369.
- [236] I. Narita, T. Oku, *Diamond and Related Materials*, 2002, **11**, 945.
- [237] T. Oku, K. Sugauma, *Diamond and Related Materials*, 2001, **10**, 1205.
- [238] T. Oku, M. Kuno, I. Narita, *Diamond and Related Materials*, 2002, **11**, 940.
- [239] T. Oku, I. Narita, *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65**, 359.
- [240] T. Oku, I. Narita, *Physica B*, 2002, **323**, 216.
- [241] I. Narita, T. Oku, *Solid State Commun.*, 2002, **122**, 465.

- [242] T. Oku, *Physica B*, 2002, **323**, 357.
- [243] I. Narita, T. Oku, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **377**, 354.
- [244] T. Oku, M. Kuno, I. Narita, *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65**, 549.
- [245] I. Narita, T. Oku, *Diamond and Related Materials*, 2003, **12**, 1146.
- [246] T. Hirano, T. Oku, K. Suganuma, *Diamond and Related Materials*, 2000, **9**, 625.
- [247] I. Narita, T. Oku, *Solid State Commun.*, 2004, **129**, 415.
- [248] T. Oku, M. Kuno, *Diamond and Related Materials*, 2003, **12**, 840.
- [249] I. Narita, T. Oku, *Diamond and Related Materials*, 2003, **12**, 1912.
- [250] T. Oku, T. Hirano, M. Kuno, T. Kusunose, K. Niihara, K. Suganuma, *Mat. Sci. Eng. B*, 2000, **74**, 206.
- [251] T. Oku, K. Hiraga, T. Matsuda, T. Hirai, M. Hirabayashi, *Diamond and Related Materials*, 2003, **12**, 1918.
- [252] T. Oku, T. Kusunose, T. Hirata, R. Hatakeyama, N. Sato, K. Niihara, K. Suganuma, *Diamond and Related Materials*, 2000, **9**, 911.
- [253] M. Kuno, T. Oku, K. Suganuma, *Scripta Materialia*, 2001, **44**, 1583.
- [254] T. Hirano, T. Oku, K. Suganuma, *Diamond and Related Materials*, 2000, **9**, 476.
- [255] I. Narita, T. Oku, *Diamond and Related Materials*, 2002, **11**, 949.
- [256] H. Kitahara, T. Oku, T. Hirano, K. Suganuma, *Diamond and Related Materials*, 2001, **10**, 1210.
- [257] T. Oku, H. Kitahara, M. Kuno, I. Narita, K. Suganuma, *Scripta Materialia*, 2001, **44**, 1557.
- [258] T. Oku, M. Kuno, H. Kitahara, I. Narita, *Int. J. Inorg. Mater.*, 2001, **3**, 597.
- [259] R. Tenne, *Chemistry*, 2002, **8**, 5296.
- [260] J. Chen, N. Kuriyama, H. Yuan, H.T. Takeshita, T. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11813.
- [261] J. Chen, S.L. Fi, F. Gao, Z.L. Tao, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 1012.
- [262] L. Rapoport, Y. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S.R. Cohen, R. Tenne, *Nature*, 1997, **387**, 791.
- [263] C. Tang, Y. Bando, Y. Huang, S. Yue, C. Gu, F.F. Xu, D. Golberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6552.
- [264] W.Q. Han, A. Zettl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2062.
- [265] S.Y. Xie, W. Wang, K.A. Shiral Fernando, X. Wang, Y. Lin, Y.P. Sun, *Chem. Commun.*, 2005, 3670.
- [266] W. Zhang, S. Ge, Y. Wang, M.H. Rafailovich, O. Dhez, D.A. Winesett, H. Ade, V.P.M. Shafi, A. Ulman, R. Popovitz-Biro, R. Tenne, J. Sokolov, *Polymer*, 2003, **44**, 2109.

Praca wpłynęła do Redakcji 25 kwietnia 2006

CHROMATOGRAFIA W INTERNECIE CHROMATOGRAPHY ON THE INTERNET

Barbara Guzowska-Cwider

*Zak³ad Informatyki Chemicznej, Wydzia³ Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: guzowska@prz.rzeszow.pl*

Abstract

Wprowadzenie

Strony internetowe z zakresu chromatografii

1. Witryny dla specjalistów

2. Witryny edukacyjne

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr Barbara Guzowska-Owider w 1971 roku ukończyła studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Jest adiunktem w Zakładzie Informatyki Chemicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej.

Specjalność – informatyka chemiczna, w szczególności implementacja metod sztucznej inteligencji w systemach informatycznych do komputerowego wspomagania badań w chemii, m.in. w spektroskopii molekularnej oraz chemia w Internecie.

ABSTRACT

The paper presents a part of an Internet guide on analytical chemistry, relating to chromatography. The most valuable Web pages for chromatographers and for chromatography education are briefly described. The guide is a Web page implemented in HTML.

Key words: analytical chemistry, chromatography, Internet, virtual education

Słowa kluczowe: chemia analityczna, chromatografia, Internet, wirtualna edukacja

WPROWADZENIE

Od kilkunastu lat obserwuje się wzrost zainteresowania kształceniem na odległość, wynikają z postępów w technologiach elektronicznych, które pozwoliły na uzupełnienie lub zastąpienie kursów prowadzonych dotychczas metodą korespondencyjną, radiową lub telewizyjną przez kursy e-learning (wirtualna edukacja) [1, 2]. Ta forma kształcenia z wykorzystaniem nowoczesnych technologii elektronicznych, zyskuje coraz większe znaczenie w ustawicznym kształceniu dorosłych, zmuszonych do systematycznego podnoszenia kwalifikacji zawodowych oraz w edukacji na poziomie akademickim. Coraz więcej uczelni i instytucji organizujących kursy korzysta z tej formy nauczania, prowadzi studia przez Internet [3], uzupełniają wykłady stacjonarne zajęciami wirtualnymi poprzez sieć WWW [4] lub wykorzystują ją do komunikowania się ze studentami (uczestnikami kursów) oraz umieszczania w niej materiałów dydaktycznych. Wiele uczelni rezygnuje z ochrony tych stron hasłem dostępu, umożliwia korzystanie z nich wszystkim użytkownikom Internetu, dla których witryny te są cennym źródłem wiarygodnych informacji z danej dziedziny wiedzy.

Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej realizuje projekt dotyczący wprowadzenia elementów wirtualnej edukacji do tradycyjnych kursów kształcenia na kierunku technologia chemiczna. Realizowane są prace nad przygotowaniem nowych materiałów dydaktycznych, w których do nauczania wybranych zagadnień wykorzystuje się również zasoby Internetu. W ramach tych prac przygotowano przewodnik po Internecie zawierający skatalogowane adresy WWW stron z wybranych obszarów chemii analitycznej: chromatografii, spektroskopii oraz elektrochemii. Podczas gromadzenia informacji o witrynach dotyczących chemii analitycznej korzystano z wyszukiwarek ogólnych oraz serwisów i katalogów chemicznych. Wyszukane adresy stron internetowych, zależnie od zawartej w nich informacji, umieszczono w przewodniku w odpowiedniej zakładce dotyczącej: serwisów i katalogów chemicznych; encyklopedii i słowników; czasopism; e-książek, tutoriali i wykładów; eksperymentów; zadań i testów; baz danych; programów komputerowych; instytucji i organizacji; aparatury i sprzętu. Przewodnik jest stroną internetową o strukturze katalogu, zawierającą linki do witryn dotyczących chemii analitycznej. Niniejszy artykuł przedstawia wybrane witryny przeznaczone dla specjalistów z dziedziny chromatografii oraz strony internetowe, dostępne w sieci nieodpłatnie, których treść można wykorzystać do wspomaganie nauczania różnych technik chromatograficznych.

STRONY INTERNETOWE Z ZAKRESU CHROMATOGRAFII

1. WITRYNY DLA SPECJALISTÓW

Przeszukując zasoby Internetu można stwierdzić, że wiele umieszczonych w nim witryn jest opracowanych z myślą o specjalistach w zakresie chromatografii, ale również są liczne strony o niższym stopniu zaawansowania wiedzy, które można wykorzystać w chemii analitycznej. Dla specjalistów z chromatografii przeznaczone są strony serwisów i czasopism dotyczących technik separacyjnych oraz strony dostawców aparatury i sprzętu, dostawców programów komputerowych i baz danych, witryny instytucji i organizacji chemicznych. Natomiast nauczyciele i studenci mogą ponadto korzystać ze stron edukacyjnych, na których są zamieszczone podręczniki (tzw. e-książki, są nimi zazwyczaj starsze wydania książek drukowanych), tutoriale, wykłady, materiały uzupełniające do wykładów, programy komputerowe do wspomaganie nauczania chemii, encyklopedie chemiczne. Autorami witryn edukacyjnych są zazwyczaj wyższe uczelnie, firmy zajmujące się opracowywaniem internetowych serwisów i katalogów chemicznych, a także instytucje lub organizacje chemiczne, firmy sprzedające odczynniki chemiczne, aparaturę i sprzęt, osoby indywidualne, jak pracownicy uczelni, nauczyciele, studenci, uczniowie.

Wyszukane dokumenty z zakresu chromatografii dotyczą zarówno analizy ilościowej jak i analizy jakościowej. Większość stron jest poświęconych chromatografii ogólnej, chromatografii gazowej GC, chromatografii cieczowej LC, wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC, chromatografii cienkowarstwowej TLC oraz chromatografii bibułowej PC. Znacznie mniej dokumentów dotyczy takich metod jak chromatografia fluidalna SFC, chromatografia jonowa IC, elektroforeza kapilarna CE, ekstrakcja w fazie stałej SPE, chromatografia powinowactwa, sprzężenie GC-MS.

Specjalistyczne serwisy i czasopisma

Głównym źródłem informacji z zakresu technik separacyjnych są strony specjalistycznych serwisów i czasopism, gdzie oprócz artykułów (wykładów) dotyczących teorii chromatografii zamieszczane są informacje o najnowszych technikach, aparaturze i sprzęcie. Taką witryną jest serwis separationsNow.com [5] prowadzony przez wydawnictwo Wiley, zawierający działy dotyczące GC, HPLC, IC, elektroforezy, proteomiki i genomiki, a także działy przygotowania próbek, detektorów, informacji o najnowszych osiągnięciach nauki i techniki w dziedzinie metod separacyjnych. Inną witryną, również przeznaczoną dla specjalistów z chromatografii, jest strona czasopisma elektronicznego „LCGCEurope” [6] oraz „LCGCnorth america” [7], miesięczników dostępnych online nieodpłatnie. Czasopisma są adresowane głównie do chromatografistów praktyków, którzy znajdą tu obszernie artykuły dotyczące

sposobu wykonania analiz, opisu procesów przebiegających w poszczególnych elementach aparatury, a także linki do firm sprzedających aparaty i sprzęt. Czasopismo „Laboratorytalk” [8], dostępne nieodpłatnie online i aktualizowane na bieżąco, jest również prowadzone z myślą o osobach pracujących w laboratoriach chemicznych. Zamieszczane są tu informacje dotyczące praktycznych aspektów różnych technik analitycznych, podawane są linki do stron dostawców aparatury i sprzętu, programów komputerowych, usług, a także do bezpłatnych tekstów księzek umieszczonych w sieci. Aktualnie ze strony tego czasopisma jest dostęp do serii księzek z chromatografii R.P. Scotta [9], o następujących tytułach: *Principles and Practice of Chromatography*, *Gas Chromatography*, *Liquid Chromatography*, *Gas Chromatography Detectors*, *Liquid Chromatography Detectors*, *Plate Theory and Extension*, *The Mechanism of Chromatographic Retention*, *The Thermodynamics of Chromatography*, *Dispersion in Chromatography Columns*, *Extra Column Dispersion*, *Preparative Chromatography*. Doniesienia na temat metod analitycznych polegających na sprzężeniu urządzeń chromatograficznych z spektrometrami są również zamieszczane na stronach z zakresu spektroskopii, np. w witrynie spectroscopyNow [10], serwisu „siostrzanego” do separationNow. Obecnie w części edukacyjnej działu dotyczącego spektrometrii MS i NMR serwisu spectroscopyNow jest umieszczony obszerny wykład dotyczący techniki LC/NMR/MS.

Czasopisma chromatograficzne

Inne Internetowe czasopisma, jak „Chromatographia online” [11], wydawnictwa Elsevier czy „Chromatographia” [12], wydawnictwa Vieweg i SpringerLink, są dostępne dopiero po wykupieniu subskrypcji. Czasopisma chromatograficzne wydawane drukiem podają na swoich witrynach spisy treści poszczególnych numerów, a niektóre z nich udostępniają pełny tekst wybranego numeru. Strony czasopism chromatograficznych „Chromatographia”, „Journal of Chromatography A”, „Journal of Chromatography B”, wydawanych przez Elsevier, są dostępne z głównej strony tego wydawnictwa [13]. Wydawnictwo Wiley publikuje dwa czasopisma dotyczące chromatografii, „Journal of Separation Science” [14] i „Electrophoresis” [15]. Czasopismo „The Journal of Chromatographic Science” [16] wydawane przez Preston Publication (USA) zamieszcza pełny tekst jednego numeru. Elektroniczna wersja drukowanych czasopism „Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies”, „Separation Science and Technology” oraz „Separation and Purification Reviews” [17] publikowanych przez Taylor&Francis Group jest udostępniana online po zapłaceniu subskrypcji, lecz przykładowe numery są bezpłatne.

Towarzystwa chromatograficzne

Oprócz wyżej przedstawionych witryn zajmujących się zagadnieniami chromatografii warto także przeglądać strony licznych towarzystw chromatograficznych i grup dyskusyjnych. Na szczególną uwagę zasługuje witryna The Chromatographic Society [18], międzynarodowej organizacji działającej od 1956 roku, wydającej czasopismo „Chromatography Abstracts” [19] oraz strona grupy dyskusyjnej Chromatography Forum [20].

Producenci

Bardzo ważnym źródłem informacji o najnowszych osiągnięciach w dziedzinie technik separacyjnych są również strony producentów i dostawców aparatury i sprzętu [21–46]. Na wielu z tych stron, oprócz informacji technicznych i handlowych można znaleźć także ciekawe artykuły z danej dziedziny, bazy chromatogramów i linki do innych stron związanych z chromatografią. Szczególnie warto polecić strony znanych firm, takich jak: Thermo Electron Corporation [21], SGE Analytical Science [22], Varian [23], Sigma-Aldrich [24, 25] i Merck [26]. Firma MAC-MOD Analytical [30] specjalizująca się w sprzedaży kolumn chromatograficznych nieodpłatnie przesyła subskrybentom, pocztą e-mail, miesięcznik „HPLC Lab Notes”, z praktycznymi radami dotyczącymi analizy HPLC. Firma Macherey-Nagel [45] bezpłatnie wysyła obszernie, drukowane przewodniki opisujące zastosowanie technik HPLC i SPE.

Oprogramowanie i bazy chromatogramów

Informacje na temat programów komputerowych wykorzystywanych w chromatografii można znaleźć na stronach dostawców aparatury, na stronach firm specjalizujących się w opracowywaniu i sprzedaży oprogramowania chemicznego [47–48] oraz na stronach katalogów, podających wykazy programów dla chemii [49]. W Internecie jest zaledwie kilka bezpłatnych baz chromatogramów, dostępnych z witryn dostawców aparatury. SGE Analytical Science [50] zamieszcza bazę chromatogramów GC i HPLC mieszanin związków chemicznych, a Cobert Associates [51] – zbiór chromatogramów mieszanin związków organicznych wykonanych techniką GC oraz LC. SUPELCO-Sigma-Aldrich [25], zamieszcza niewielki zbiór chromatogramów, wykonanych głównie techniką HPLC, dostępnych w opcji „Chromatogram/Application Search”. Ponad 2,5 tys. chromatogramów HPLC, GC, TLC oraz SPE zawiera Macherey-Nagel Application database [45].

2. WITRYNY EDUKACYJNE

W zasobach Internetu, oprócz witryn przeznaczonych dla specjalistów z dziedziny technik separacyjnych, można wyszukać wiele dokumentów, które mogą być wykorzystane przez nauczycieli i studentów do nauczania chromatografii.

Witryny polskojęzyczne

Wśród nielicznych polskojęzycznych stron z tego zakresu na uwagę zasługuje skrypt Politechniki Gdańskiej *Chemia Analityczna* [52], zawierający m.in. wprowadzenie do teorii chromatografii gazowej i jonowej oraz instrukcje do ćwiczeń laboratoryjnych z zakresu GC, IC i LC. Instrukcje do studenckich ćwiczeń laboratoryjnych z analizy instrumentalnej, m.in. z chromatografii gazowej, są również dostępne na stronie Uniwersytetu Jagiellońskiego [53]. Dotyczy one laboratorium studenckiego z analizy instrumentalnej, m.in. z chromatografii cieczowej. Pozostałe polskojęzyczne strony to krótkie artykuły z zakresu metod chromatograficznych, np. interesujący wykład [54] na stronie ChemFana o wykrywaniu fałszerstw dokumentów metodą HPLC.

Witryny angielskojęzyczne

Anglojęzyczny Internet zawiera wiele stron edukacyjnych z chromatografii. Bardzo dobrym podręcznikiem, szczególnie dla początkujących studentów, jest książka *Basic Liquid Chromatography* Y. Kozakievicha i H. McNaira. Książka wydana drukiem w 1996, a jej wersja internetowa (e-książka) [55] zaktualizowana w 2002 roku. Książka podaje teorię metody oraz omawia stosowanie aparatury. Dodatkowe zalety tej e-książki jest słownik, umożliwiający wyświetlenie obszernych definicji terminów chemicznych wyróżnionych w tekście. Studenci mogą również korzystać z wspomnianej już serii książek R.P. Scotta [9]. Tutorial z zakresu HPLC oraz LC-MS [56] omawia podstawy teoretyczne, budowę aparatury, stosowane wypełnienia kolumn i rozpuszczalniki, praktyczne zastosowanie chromatografii cieczowej (część dokumentów w formacie pdf), a ponadto podaje linki do ciekawych dokumentów z chemii ogólnej, chemii analitycznej, baz danych oraz stron edukacyjnych. Natomiast na stronie Uniwersytetu Sheffield [57] jest wykład oraz test z chromatografii gazowej. Wykład i quiz dotyczą HPLC, opracowany przez studentów Uniwersytetu Kentucky, lecz nie autoryzowany przez uczelnię, jest dostępny na stronie [58]. Materiały dydaktyczne do laboratorium z analizy instrumentalnej, dotyczące GC i HPLC są zamieszczone na stronie Instrumental Chemistry, Separation Science [59], przeznaczonej dla studentów. Studenci zaawansowani w technikach separacyjnych mogą skorzystać z tutorialu Online Guide to Chiral HPLC [60].

Ponadto w Internecie można znaleźć wiele stron zawierających krótkie wykłady na temat różnych technik chromatograficznych np. [61–64].

Definicje wyrażenia z zakresu chromatografii można wyszukać w encyklopediach ogólnych np. w Wikipedii [65] oraz w słownikach chemicznych. Autoryzowany przez IUPAC słownik terminów stosowanych w chemii, również w chromatografii, jest dostępny z witryny tej organizacji [66]. Ogólny słownik terminów chemicznych z linkami do dokumentów, wyjaśniających znaczenie trudniejszych wyrażeni użytych w definicji danego terminu chemicznego, jest na stronie The Chemistry Hypermedia Project [67]. Specjalistyczny słownik *Glossary of liquid-phase separation terms*, zawierający definicje z chromatografii jest umieszczony na stronie internetowego czasopisma „LC/GC Europe” [6].

Internet jest również cennym źródłem informacji o eksperymentach chemicznych, które można przeprowadzić w laboratorium, a nawet w domu. Opisy profesjonalnych analiz chromatograficznych są przedstawione w dokumentach na stronach firm sprzedających aparaturę, sprzęt i odczynniki chemiczne, natomiast opisy analiz, które może przeprowadzić student w laboratorium są zamieszczane na stronach uczelni. Zazwyczaj materiały dydaktyczne dla studentów stanowią pełną instrukcję ćwiczenia laboratoryjnego, zawierając wstęp teoretyczny lub listę zagadnień z teorii metody, wykaz stosowanej aparatury i odczynników, a także opis wykonywanych czynności. W polskim Internecie takie opisy doświadczeń z chromatografii są podane w wspomnianym już skrypcie Politechniki Gdańskiej *Chemia Analityczna* [52] oraz materiałach dydaktycznych Uniwersytetu Jagiellońskiego [53]. Ciekawym dokumentem dydaktycznym [68, 69] jest strona z opisem prostego ćwiczenia dotyczącego zastosowania chromatografii cienkowarstwowej do rozdzielania tuszu flamastrów i barwników linii. Obszerne opisy doświadczeń z chromatografii w języku angielskim można znaleźć na stronach uniwersytetów, np. Duke University, Durham, NC [70], Virginia Tech Chemistry Department VA [71], The Woodrow Wilson National Fellowship Foundation i Princeton NJ [72]. Krótkie opisy doświadczeń dla uczniów oraz studentów są przedstawione na stronie projektu edukacyjnego The SMILE program [73]. Opisy ćwiczeń zamieszczone na stronie Uniwersytetu Wisconsin-Madison [74] zawierają jedynie krótką informację wyjaśniającą cel kilku ćwiczeń z chromatografii, oraz dane bibliograficzne pozycji literaturowych (m.in. „Journal of Chemical Education”) z dodatkowym opisem wykonania analizy.

W Internecie można również znaleźć wiele stron pomocnych przy wyszukiwaniu dokumentów z dziedziny technik separacyjnych, gdyż zawierają one obszerne wykazy adresów internetowych do innych witryn dotyczących chromatografii [75–89].

PODSUMOWANIE

Przedstawiony w artykule przegląd witryn internetowych dotyczących chromatografii pokazuje, iż Internet jest ważnym źródłem informacji zarówno dla specja-

listów z zakresu technik separacyjnych, jak również dla nauczycieli i studentów. Większość z omówionych stron jest prowadzona i autoryzowana przez uczelnie, instytucje lub renomowane firmy dostarczające aparaturę, a więc podawane informacje są wiarygodne. Natomiast z ostrożnością należy traktować informacje podawane na stronach osób prywatnych. Wszystkie witryny zaprezentowane w niniejszej publikacji były aktywne w styczniu 2006. Zamieszczone adresy WWW mogą być wygodnym punktem startowym do dalszych poszukiwań dokumentów internetowych dotyczących technik separacyjnych, gdyż większość z nich zawiera wykazy linków do innych witryn z zakresu chromatografii.

PICMIENICTWO CYTOWANE

- [1] Wirtualna Edukacja, czasopismo elektroniczne, Archiwum Wirtualnej Edukacji, nr 21/10, 2004, <http://ltf.ieee.org/we/onl01.html>
- [2] Teaching and Learning online, Overview of online courses, <http://www.csus.edu/uccs/training/online/overview/index.htm>
- [3] PW, Informacje dla Kandydatów, <http://www.pw.edu.pl/portal/page/portal/pw/Kandydaci>
- [4] e-sgh, ABC e-learningu, <http://www.e-sgh.pl/abc.php>
- [5] separationsNow.com, <http://www.separationsnow.com/coi/cda/home.cda?chId=0>
- [6] LCGEurope, solutions for separation scientists, <http://www.lgcceurope.com/lgcceurope/>
- [7] LCGNorth america, solutions for separation scientists, <http://www.lgcsmag.com/lgc/>
- [8] Laboratorytalk, <http://www.laboratorytalk.com/>
- [9] R.P.W. Scott, *The Chrom-Ed Chromatography Series*, <http://www.library4science.com/>
- [10] spectroscopyNow.com, <http://www.spectroscopynow.com/coi/cda/home.cda?chId=0>
- [11] Chromatographia online, http://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/704054/description#description
- [12] Chromatographia, <http://www.chromatographia.de/>
- [13] Elsevier, http://www.elsevier.com/wps/find/homepage.cws_home
- [14] Journal of Separation Science, <http://www.wiley-vch.de/publish/en/journals/alphabeticIndex/2259>
- [15] Electrophoresis, <http://www.wiley-vch.de/publish/en/journals/alphabeticIndex/2027/>
- [16] The Journal of Chromatographic Science, <http://www.j-chrom-sci.com/home.htm>
- [17] Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies; Separation Science and Technology; Separation and Purification Reviews, <http://www.tandf.co.uk/journals/journals.asp?subcategory=CH050000>
- [18] The Chromatographic Society, <http://www.chromsoc.com>
- [19] Chromatography Abstracts, <http://www.rsc.org/Publishing/CurrentAwareness/CHRA/index.asp>
- [20] Chromatography Forum, <http://www.chromatographyforum.com>
- [21] Thermo Electron Corporation, <http://www.thermo.com>
- [22] SGE Analytical Science, <http://www.sge.com/>
- [23] Varian, <http://www.varianinc.com/cgi-bin/nav/>
- [24] Sigma-Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/>
- [25] SUPELCO-Sigma-Aldrich, http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Supelco_Home.html
- [26] Merck, <http://www.merck.de/servlet/PB/menu/1016560/index.html>
- [27] A Teledyne Technologies Company, <http://www.isco.com/>
- [28] BAS Bioanalytical Systems, <http://www.bioanalytical.com/>
- [29] Analytica-world.com, <http://aw.chemie.de/products/e/50288/>

- [30] MAC-MOD Analytical, <http://www.mac-mod.com/cc/cc-toc.htm>
- [31] Advantec MFS, Inc, <http://www.advantecmfs.com/filtration/Chromatography.shtml>
- [32] Jena Bioscience GmbH, <http://www.jenabioscience.com/>
- [33] Siemens, <http://www.siemens.pl/produkty.asp?path=0:298:181:193:293>
- [34] Panalytica, <http://www.panalytica.pl/index.html>
- [35] LumexPol, Techniki Analityczne, <http://www.lumexpol.pl/method/index.html>
- [36] LABOSERVIS, <http://www.laboservice.com.pl/index.php>
- [37] Laboplus, <http://www.laboplus.pl/p.l/18/+chromatografia.html>
- [38] FL Poland Selenia, http://flpoland.pl/chwiedziecej/chwiedz_wiecej.htm
- [39] Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Aparatury Badawczej i Dydaktycznej, <http://www.cobrabid.com.pl/index.php>
- [40] Agilent Technologies, <http://www.chem.agilent.com/scripts/PHome.asp>
- [41] dmoz open directory project, http://dmoz.org/Science/Chemistry/Analytical/Separations_Science/Liquid_Chromatography/Products_and_Services
- [42] Direct Industry, Virtual Industrial Exhibition, <http://www.directindustry.com/>
- [43] Advanced Chemistry Development, http://www.acdlabs.com/products/chrom_lab/
- [44] Cobert Associates, <http://www.cobertassoc.com/>
- [45] Macherey-Nagel, <https://www.macherey-nagel.com/web/MN-WEB-mnweb.nsf/web/framesE>
- [46] JASCO, <http://www.jascoinc.com/pages/links.html>
- [47] Elektronika J¹ drowa, <http://www.w-musial.home.pl/index.htm>
- [48] Makolab, programy naukowe, <http://sales.makolab.pl/nauka.html>
- [49] Software for chemistry, biochemistry and laboratory management, <http://www.chemistry-software.com/index.htm>
- [50] SGE Analytical Science, <http://www.sge.com/htm/support/chromatograms.asp>
- [51] GC, LC Chromatograms, <http://www.cobertassoc.com/chromatograms.htm>
- [52] Materiały edukacyjne, <http://www.pg.gda.pl/chem/Dydaktyka/Analizyczna>
- [53] Materiały edukacyjne, <http://www.chemia.uj.edu.pl/chemanal/dydaktyka/analizycznaII.html>
- [54] ChemFan, <http://pc69.wbc.lublin.pl/ChemFan/Badania/Wysok.html>
- [55] Y. Kozakievich, H. McNair, *Basic Liquid Chromatography*, http://hplc.chem.shu.edu/NEW/HPLC_Book
- [56] On-line HPLC Course, <http://www.forumsci.co.il/HPLC/program.html>
- [57] On-line learning, <http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/>
- [58] A Guide to HPLC, <http://kerouac.pharm.uky.edu/asrg/hplc/HPLCMYTRY.HTML>
- [59] Instrumental Chemistry, Separation Science, <http://www.instrumentalchemistry.com/>
- [60] Online Guide to Chiral HPLC, <http://www.raell.demon.co.uk/chem/CHIbook/Chiral.htm>
- [61] Chemical Separations, <http://ull.chemistry.uakron.edu/analytical/index.htm>
- [62] Chromatography, <http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/matter/chromatography.shtml>
- [63] P. McKay, An Introduction to Chromatography, http://www.accessexcellence.org/LC/SS/chromatography_background.html
- [64] The Chemistry Hypermedia Project, Chromatography, <http://www.chem.vt.edu/chem-ed/sep/chromato.html>
- [65] Wikipedia, <http://www.wikipedia.org/>
- [66] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, <http://www.iupac.org/publications/compendium/index.html>
- [67] The Chemistry Hypermedia Project, Alphabetical Index, <http://www.chem.vt.edu/chem-ed/scidex.html>
- [68] Chromatografia tuszu flamastrów, <http://www.chem.univ.gda.pl/~tomek/chromatografia.htm>

- [69] Science made simple, <http://photoscience.la.asu.edu/photosyn/education/colorchange.html>
- [70] Ch.H. Lochmuller, Duke University, Durham, NC, <http://www.chem.duke.edu/~reese/>
- [71] Index of Experiments, <http://www.chem.vt.edu/RVGS/ACT/lab/Experiments/>
- [72] Candy chromatography, <http://www.woodrow.org/teachers/chemistry/institutes/1986/exp3.html>
- [73] SMILE Science and Mathematics Initiative for Learning Enhancement, <http://www.iit.edu/~smile>
- [74] University of Wisconsin-Madison, Demonstration Lab,
<http://genchem.chem.wisc.edu/demonstrations/>
- [75] Chromatographics Links, <http://matematicas.udea.edu.co/~carlopez/indes4.html>
- [76] Chromatography Links, <http://chemi.muni.cz/~pazourek/chromatografie.html#discus>
- [77] Advanced Chemistry Development, Chromatography Links,
<http://www.acdlabs.com/educators/links/lnkchrom.html#top>
- [78] Chromatography,
<http://www-rohan.sdsu.edu/staff/drjackm/chemistry/chemlink/analytic/analyt5.html>
- [79] Chromatography Related Websites, <http://members.aol.com/chromgroup/links.htm>
- [80] Links, Chromatography, <http://msig.ncifcrf.gov/chromatography.html>
- [81] Chromatography Links, <http://www.keyworlds.com/c/chromatography.htm>
- [82] Some Useful Links for Chromatographers, <http://www.research.umbc.edu/~dfrey1/Freylink>
- [83] GC Links Page, <http://www.ims.uconn.edu/~lavigne/gclinks.html>
- [84] Chemical Analysis&Technology Lab., Chromatography&Separation,
http://family.swu.ac.kr/~cat/links_chromatography.htm
- [85] Chromatography Related Links, amazon.com, <http://www.chromsa.up.ac.za/links.html>
- [86] Chemistry, <http://chemistry.about.com/od/chromatography/>
- [87] Chemistry, Biology, Pharmacy, Information Center,
http://www.infochembio.ethz.ch/links/en/analytchem_chromat.html
- [88] Kutztown Univ., GC Instrumentation, <http://faculty.kutztown.edu/betts/html/GC.htm#Links>
- [89] On-line resources for analytical separations, <http://www.chem.sc.edu/analytical/chem723/links.html>

Praca wp³ynê³a do Redakcji 26 maja 2006

I-RZĘDOWA STRUKTURA ANTYGENÓW O BAKTERII RODZAJU *Salmonella*

PRIMARY STRUCTURE OF *Salmonella* spp.*E* O-ANTIGENS

Jerzy Gajdus*¹, Renata G³omnicka², Janusz Szafranek¹

¹ Wydział³ Chemii, Uniwersytet Gdański
ul. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk

² Katedra Mikrobiologii, Akademia Medyczna
ul. Do Studzienki 38, 80-227 Gdańsk

Abstract

Wstęp

1. Wyodrębnianie i oczyszczanie lipopolisacharydu bakterii *Salmonella*
2. Określanie I-rzędowej struktury antygenów O bakterii *Salmonella*
 - 2.1. Oznaczanie składu cukrowego polisacharydów
 - 2.2. Przypisanie cukrom konfiguracji D i L
 - 2.3. Określanie sposobu powiązania reszt cukrowych w polisacharydach
 - 2.4. Oznaczanie wielkości pierścieni cukrowych
 - 2.5. Sekwencja cukrów w O-swoistych polisacharydach
 - 2.6. Konfiguracja anomerycznych atomów węgla reszt cukrowych
 - 2.7. Niecukrowe składowiki w polisacharydowych antygenach O bakterii *Salmonella*
3. Kwasowe składowiki cukrowe w O-swoistych polisacharydach *Salmonella*
4. Heterogenność antygenów O
5. Wykorzystanie NMR w badaniach struktury antygenów somatycznych
6. Zestawienie struktur powtarzających się jednostek O-antygenowych bakterii *Salmonella*

Poinformowanie cytowane

* Korespondencja: tel. (058) 523 54 83, e-mail: jerzyg@chemik.chem.univ.gda.pl



Dr Jerzy Gajdus jest absolwentem Wydzia³u Chemii Uniwersytetu Gdañskiego. Pracowa³ w szkole œredniej jako nauczyciel chemii i Instytucie Biotechnologii Przemys³u Rolno-Spo¿ywczego. Od 1989 r. jest zatrudniony w Katedrze Analizy Œrodowiska Wydzia³u Chemii UG. W 2000 r. uzyska³ stopieñ doktora i pracuje na stanowisku adiunkta w tej Katedrze.

Wspó³autor 10 publikacji. Prace badawcze dotycz¹ alditoli, analizy struktury polisacharydów bakteryjnych oraz innych – pochodzenia naturalnego.



Prof. dr hab. Renata GeŒonicka, zatrudniona w Katedrze Mikrobiologii Akademii Medycznej w Gdañsku. W latach 1963–2002 pracownik Instytutu Medycyny Morskiej i Tropikalnej w Gdyni na stanowiskach Kierownika Zak³adu i Sekretarza Naukowego. W 1974 r. odby³a sta¿ w Instytucie Pasteura w Pary¿u. W 1980 r. uzyska³a stopieñ doktora habilitowanego, w 1999 r. – tytu³ profesora.

G³ówne zainteresowania naukowe: powierzchniowe struktury *Salmonella* oraz immunologia.



Prof. dr hab. in¿. Janusz Szafranek ukoñczy³ studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdañskiej. Tam obroni³ w 1965 r. doktorat a pracê habilitacyjn¹ w 1978 r. na Uniwersytecie Gdañskim. Tytu³ profesora otrzyma³ w 1989 r. Odby³ sta¿e naukowe: 1972–1974 r. w Baylor College of Medicine, Houston, 1979 r. w Ecole Polytechnique, Pary¿, 1981 r. w Uniwersytecie w Hamburgu, 1988–1989 r. York University w Toronto. Kierownik Katedry Analizy Œrodowiska Wydz. Chemii UG.

Autor 240 prac naukowych. Wypromowa³ 9 doktorów. G³ówny obszar dzia³alnoœci naukowej: okreœlanie struk-

tury antygenów O bakterii oraz innych zwi¹zków naturalnych.

ABSTRACT

Salmonella spp. are pathogenic Gram-negative bacteria that belong to *Enterobacteriaceae* family with lipopolysaccharide (LPS) as a constituent of cell wall. This is an integral component of the outer membrane of the wall. *Salmonella* smooth (S) forms LPS, which is composed of three parts, chemically bonded together viz. polysaccharide O-antigen, oligosaccharide core region and lipid A [103]. Antigens O (O-PS) together with H flagella antigens are the foundation of serological classification of these bacteria. O-chain, which is built with up to 50 oligosaccharide repeating units, is one of the products of mild acidic hydrolysis of LPS. Due to the fact that polysaccharide antigens are the sites of specific antibody complexing, any difference in primary and secondary structures of O-antigens reflect serological specificity of bacteria. Taking this fact into consideration, we can distinguish about 2541 *Salmonella* serotypes with O and H antigenic formulas were defined [4]. In this review we present 55 chemical structures of O-antigenic repeating units of *Salmonella* strains (Tab. 3) including their heterogeneity structures [54, 74, 75, 99]. The structures possess 22 different monosaccharide residues usually in 3 to 6 sugar repeating units. We describe here selected chemical and spectroscopic (MS, NMR) methods for primary structure examination of these bacterial O-PS. Enzymatic and immunochemical methods are also described. Cross-reactions of *Salmonella spp.* with any other bacteria [16, 17] or blood group A, B, O antigens [27, 51, 123] are explained on the molecular level.

Thus, structural assignments of somatic antigens of *Salmonella spp.* allow us to understand the molecular level of the classification system of these bacteria.

Keywords: O-antigens, *Salmonella*, primary structure, spectroscopic methods (MS, NMR)

S³owa kluczowe: antygeny O, *Salmonella*, I-rzędowa struktura, metody spektroskopowe (MS, NMR)

WSTÊP

Istnieje wiele opracowañ dotycz¹cych struktury antygenów O bakterii *Salmonella*. Nie obejmuj¹ one prac opublikowanych w ostatnich latach. W niniejszym artykule staralimy siê przedstawiæ najnowsze wyniki, w tym równie¿ te, w których te struktury zosta³y uci¹one w stosunku do przedstawionych wczeniej. Taki uaktualniony przebieg¹ wyników badañ jest celowy z powodu znaczenia skorelowania struktur chemicznych z klasyfikacj¹ serologiczn¹ bakterii, jak równie¿ pomocny w zrozumieniu krzy¿owej reaktywnoœci. Prace naukowe koryguj¹ce i uci¹aj¹ce struktury antygenów O s¹ mo¿liwe ze wzglêdu na ci¹gle udoskonalan¹ metodykê ich oznaczania z w³¹czeniem badañ immunochemicznych, zw³aszcza tam, gdzie metody chemiczne s¹ niewystarczaj¹ce.

Pa³eczki rodzaju *Salmonella* z rodziny *Enterobacteriaceae* s¹ bakteriami Gram-ujemnymi. Jednym ze sk³adników b³ony zewnêtrznej ich œiany komórkowej jest lipopolisacharyd (LPS), bêd¹cy endotoksyn¹. LPS zapewnia integralnoœæ os³on komórkowych. Stanowi barierê przeciwko wnikaniu do mikroorganizmów molekularnej masy cz¹steczkowej. Spe³nia wiele wa¿nych funkcji w procesach ¿yciowych bakterii i jest bardzo istotnym czynnikiem chorobotwórczoœci. W strukturze LPS bakterii form g³adkich (S) mo¿na wyró¿niæ kolejno ze sob¹ zwi¹zane fragmenty: O-swoist¹ czêœæ cukrow¹ – O-PS (antygen somatyczny, antygen O), oligosacharyd rdzeniowy (korowy) i lipid A. Bakterie form szorstkich (R) nie zawieraj¹ O-PS. Endotoksyny s¹ zakotwiczone czêœci¹ lipidow¹ w b³onie zewnêtrznej œiany komórkowej, zaepolisacharyd znajduje siê na zewn¹trz komórki. Mo¿e byæ zbudowany nawet z kilkudziesiêciu powtarzaj¹cych siê jednostek, z których ka¿da zawiera najczêœciej od 3 do 6 reszt cukrowych. Odpowiada on za oddzia³ywanie bakterii z organizmami wy¿szymi.

Bakterie rodzaju *Salmonella* zosta³y sklasyfikowane pod wzglêdem serologicznym przez Kauffmanna i White'a [1], uwzglêdniaj¹c antygen O (somatyczny) i H (rzêskowy), na podstawie krzy¿owych reakcji immunologicznych z surowicami króliczymi. Klasyfikacja ta obejmuje podzia³ na serogrupy i serotypy w zale¿noœci od reakcji serologicznych zwi¹zanych z wystêpowaniem specyficznych struktur w polisacharydowych antygenach O. Ze wzglêdu na du¿e zrô¿nicowanie strukturalne wy¿ej wymienionych antygenów, bakterie *Salmonella* podzielono na 52 serogrupy (oznaczone od A do Z i od 51 do 67). W ostatnich latach modyfikacje w klasyfikacji *Salmonella* i regu³ach tworzenia nazw zaproponowali Popoff i Le Minor [2, 3, 4].

1. WYODRËBNIANIE I OCZYSZCZANIE LIPOPOLISACHARYDU BAKTERII *Salmonella*

Badania endotoksyn zosta³y zapocz¹tkowane ponad sto lat temu. Stosowano ró¿ne procedury ekstrakcji LPS z bakterii Gram-ujemnych, m.in. z wykorzystaniem: NaOH, CH₃COOH, CH₃COOH i C₂H₅OH czy Cl₃CCOOH. Westphal i Jann [5] wpro-

wadzili metodę ekstrakcji suchej masy bakteryjnej mieszanin¹ fenol/woda w 65°C. LPS, oddzielony od białek i zanieczyszczony kwasami nukleinowymi, zawarty był zwykle w warstwie wodnej. Jednak, gdy LPS zawiera w O-PS reszty acetamidododekso- czy acetamidodideksoheksos, to wyodrębnia się go z warstwy fenolowej [6] lub odpowiednio dodatkowo z warstwy pośredniej [7]. Metoda Westphala jest obecnie stosowana zarówno dla bakterii form S jak i R. Jednak lepszą wydajność ekstrakcji lipooligosacharydów mutantów szorstkich oraz wysoki stopień czystości uzyskuje się, wykorzystując mieszaninę fenol/chloroform/eter naftowy [8]. Metodą fenolowo-wodną osiąga się jeszcze wyższy odzysk LPS z wcześniej rozdrobionych i trawionych lizozymem komórek bakterii form S [9]. Zanieczyszczenia w postaci kwasów nukleinowych usuwa się z surowego materiału poprzez trawienie enzymatyczne (deoksyrybo- i rybonukleaza) [9] lub wytrącenie ich 40% etanolem, podczas gdy LPS strącany jest 80% etanolem. W celu otrzymania antygeny O, LPS ogrzewa się z CH₃COOH (1–2,5%, 100°C). Powoduje to rozszczepienie w LPS labilnego wiązania glikozydowego (2→6') między resztą kwasu 3-dekso- α -D-manno-okt-2-ulozonowego z cząstki korowej i nieredukującej resztą pochodnej 2-amino-2-dekso- β -D-glukopiranozylowej lipidu A. Lipid A usuwa się przez odwirowanie, za pomocą składowiki mieszaniny substancji hydrofilowych rozdzielane są metodą sączenia molekularnego na kolumnie np. z Bio-Gelem. Takie postępowanie pozwala na wyodrębnienie frakcji polisacharydowego, wysokocząsteczkowego antygeny O.

2. OKREŚLANIE I-RZĘDOWEJ STRUKTURY ANTYGENÓW O BAKTERII *Salmonella*

Obecnie znanych jest 2541 serotypów bakterii rodzaju *Salmonella* przypisanych do poszczególnych serogrup [10], każda ze zdefiniowanymi serologicznie formami antygenowymi (antygeny O i H). Badania opierane na komórkowej pałeczki *Salmonella* potwierdzają dużą różnorodność serologiczną O-swoistych PS. Poznanie tych struktur z uwzględnieniem ich heterogenności jest nieodzowne do przeprowadzenia chemicznej syntezy oligomerów powtarzających się jednostek w obrębie antygenów. Przyłączenie O-PS np. do polimerów białkowych, stwarza szansę utworzenia szczepionki lub substratów do testów immunochemicznych. Do chwili obecnej zidentyfikowano w antygenach O bakterii *Salmonella* 22 reszty różnych cukrów:

- pentozylowe: D-Ribf (jedyne przypadki pentozy i to z resztą furanozylową) [11],
- heksozylowe: D-Glcp, D-Galp, D-Manp,
- 6-deksoheksozylowe: L-Fucp, L-Rhap,
- 3,6-dideksoheksozylowe: paratozy Parp, abekozy Abep, tywelozy Tyvp, kolitozy Colp,
- 2-acetamido-2-deksoheksozylowe: D-GlcpNAc, D-GalpNAc, D-ManpNAc,

- acetamidodideoksyheksozylowe: L-FucpNAc, D-Fucp3NAc, D-Rhap4NAc, 3-acetamido-3,6-dideoksy-L-glukopiranozy – L-Quip3NAc (pochodna chinowozy) [7, 12, 13],
- 2-acetamidyno-2,6-dideoksyheksozylow¹: 2-acetamidyno-2,6-dideoksy-L-galaktozy – L-FucpAm,
- o charakterze kwasowym: D-GlcpA, D-GalpANAc, kwasu 5-acetamido-3,5-dideoksy-D-glicero-L-galakto-non-2-ulopiranozowego – Neu5Ac, kwasu 7-acetamido-3,5,7,9-tetradeoksy-5-[(R)-3-hydroksybutyramido]-D-glicero-L-galakto-non-2-ulopiranozowego (Knirel i wsp. [14] sugeruj¹ dla tego kwasu konfigurację odpowiednio -L-glicero-D-galakto-. Zmiana ta zosta³a już uwzględniona w pracy przegł¹ dowej Wilkinsona [15]).

Powyższy wykaz wskazuje na duże potencjalne możliwości znacznej różnorodności struktur antygeny O zarówno co do sk³adu, miejsca jak i pozycji podstawienia cukrów w ³ańcuchu PS. Określenie jego pierwszorzędowej struktury obejmuje:

- oznaczenie sk³adu cukrowego,
- przypisanie cukrom konfiguracji D lub L,
- określenie sposobu powi¹ zania reszt cukrowych,
- oznaczenie wielkości piero¹cia sk³adników cukrowych,
- ustalenie sekwencji reszt cukrowych,
- oznaczenie konfiguracji anomerycznych atomów węgla monosacharydów,
- identyfikację i miejsce przy³1 czenia sk³adników niecukrowych oraz ich charakterystykę stereochemiczn¹.

W zdefiniowaniu I-rz. struktury O-swoistego PS wykorzystuje się zarówno metody chemiczne, spektroskopowe, enzymatyczne jak i immunologiczne [16, 17, 18].

2.1. OZNACZANIE SKŁADU CUKROWEGO POLISACHARYDÓW

Monosacharydy uwalniane s¹ z O-PS podczas hydrolizy. W tej reakcji odszczepieniu nie ulegaj¹ jedynie podstawniki niecukrowe zwi¹ zane eterowo. Do hydrolizy antygenów O uż¹ywa się kwasów – dooczęsto trifluorooctowego (2M TFA, 120°C). Produkty hydrolizy, po redukcji borowodorkiem lub borodeuterkiem sodu (NaDH₄) do alditoli, analizuje się metod¹ wysokosprawnej kapilarnej chromatografii gazowej (GC). W GC stosuje się lotne i termostabilne pochodne (zwykle acetylowe) alditoli.

Jednak w tych warunkach hydrolizy takie labilne sk³adniki antygenów O *Salmonella* jak: rybofuranoza, 3,6-dideoksyheksozy i pochodne kwasu nonulozonowego ulegaj¹ degradacji. Solwoliza PS za pomoc¹ HF_{bzw.} (-30°C) lub traktowanie go 0,1 M HCl (100°C) pozwala na odszczepienie Ribf [11]. 3,6-Dideoksyheksozy oznacza się ilo¹ciowo podczas ³agodnej hydrolizy (0,2 M TFA, 70°C, 1–2 h), a po ich redukcji, w drugim etapie, w warunkach przedstawionych wyżej, odszczepia się

pozostałe cukry [19, 20]. W celu identyfikacji pochodnych kwasu nonulozonowego, PS poddaje się 3-godniej metanolizie (0,5 M HCl w CH₃OH, 60°C, 1 h) [21, 22] albo produkt metylowania LPS lub antygeny O rozszczepia się w warunkach bardziej drastycznych (1 M HCl w CH₃OH, 80°C, 4 h) [23].

Człeczki PS zawierają ce reszty kwasów uronowych s¹ odporne na kompletną hydrolizę. Wówczas zwykle poprzedza się ją redukcją grupy –CO₂H do –CH₂OH lub, gdy do identyfikacji wykorzystuje się spektrometr mas – do heksitolu zawierającego w człeczce dwa atomy deuteru (–CO₂H → –CD₂OH). W tym celu O-PS traktuje się chlorkiem amoniowym 1-etylo-3-(3-dimetyloaminopropyl)etylokarbodiimidem i redukuje się borowodorkiem lub borodeuterkiem sodu [24].

2.2. PRZYPISANIE CUKROM KONFIGURACJI D I L

Przypisanie składowym cukrowym konfiguracji D lub L jest niezbędnym etapem badań strukturalnych PS. W antygenach O bakterii Gram-ujemnych zidentyfikowano pary enancjomerów: D- i L-Xylp, D- i L-Rhap, D- i L-Fucp, D- i L-FucpNAc, D- i L-QuipNAc, D- i L-GalpANAc. Niektóre spośród nich występują jednocześnie w antygenie O tej samej komórki bakteryjnej. S¹ to np. D- i L-Rhap (*Pseudomonas syringae*, *Xanthomonas*) oraz D- i L-QuipNAc (*Pseudomonas fluorescens*) [25].

Konfigurację cukrów można oznaczyć przez pomiar skręcalności optycznej. Tak m.in. określono ją dla D-Galp, D-GlcpN, L-FucpN po rozdzieleniu na kationicie składowych hydrolizatu O-swoistego polisacharydu *Salmonella* IIIb O:59 [26].

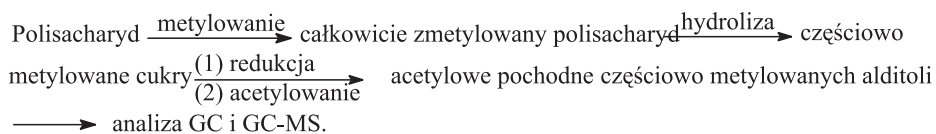
Zastosowanie znalazły tu też metody enzymatyczne. W ten sposób ustalono konfigurację D-Glcp, D-Galp, L-Fucp i D-GlcpN obecnych w antygenie O S. Poona i S. Friedenau z serogrupy O:13 (G) [27].

Podstawą oznaczania konfiguracji D- i L-cukrów jest chromatograficzny rozdzielanie pochodnych diastereoizomerycznych glikozydów (R)- i (S)-2-butylu [28] lub (R)- i (S)-2-oktylu [29] z wykorzystaniem kolumn kapilarnych z niechiralnymi fazami ciekłymi. Natomiast pochodne trifluoroacetylowe D- i L-cukrów lub ich glikozydów można bezpośrednio zidentyfikować metodą GC z kolumną kapilarną z chiralną fazą ciekłą (polisiloksanową modyfikowaną związkami chiralnymi [30] lub α-cyklodekstryną [31]).

Znana jest też procedura rozróżniania cukrów należących do szeregu konfiguracyjnego D lub L z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Polega ona na redukcyjnym (NaBH₃CN) aminowaniu cukrów chiralnych α-metylobenzyloamin [32, 33]. Diastereoizomeryczne produkty w postaci zacylowanych 1-(N-acetylo-α-metylobenzyloamino)-1-deoksyalditoli są rozdzielane metodą adsorpcyjnej HPLC.

2.3. OKREŚLANIE SPOSOBU POWIĘZANIA RESZT CUKROWYCH W POLISACHARYDACH

Sposób powięzania reszt cukrowych moŒna okreœliæ na drodze nastêpuj¹cych po sobie przemian chemicznych wg Schematu 1:



Schemat 1

Wygodn¹ i skuteczn¹ metodê metylowania PS wprowadzi³ Hakomori [34]. Rozpuszczony w dimetylosulfotlenku (DMSO) antygen O traktuje siê mocn¹ zasad¹ – dimetylosulfinylo sodem, potasem czy teŒ litem [35, 36], co zapewnia, we wzglêdnie wolno zachodz¹cej reakcji, ca³kowit¹ jonizacjê grup –OH. Aniony poli-alkoksylanowe PS reaguj¹ z CH₃I, daj¹c kompletnie zmetylowany produkt. Po zmetylowaniu, z grupy acetamidowej reszt cukrów powstaje jej pochodna 2-deoksy-2-(*N*-metyloacetamidowa).

Prost¹ i szyb¹ metodê iloœciowego metylowania PS niezawieraj¹cych reszt kwasów uronowych, doœæ czêœto stosowan¹, opracowali Ciucanu i Kerek [37]. Rozpuszczony w DMSO substrat jonizuje siê sta³ym NaOH albo KOH oraz alkiluje CH₃I. Praktycznie w ci¹gu kilkunastu minut uzyskuje siê produkt ca³kowicie zmetylowany.

Alternatywna procedura Prehma [38] wykorzystywana jest do metylowania zarówno O-PS jak i LPS. UŒywa siê tu wysokoreaktywnego substratu alkiluj¹cego – trifluorometanosulfonianu metylu w obecnoœci zasady – 2,6-di-(*tert*-butylo)-pirydyny i fosforanu trimetylu jako rozpuszczalnika.

Po zmetylowaniu PS, przed jego hydroliz¹, bardzo istotne jest wyodrêbnienie z mieszaniny poreakcyjnej oczyszczonego produktu. MoŒna to osi¹gn¹æ przez dializê, ekstrakcjê chloroformem czy chromatografiê z wykorzystaniem Sephadexu LH-20 [39], albo kolumnienki z odwrócon¹ faz¹ C₁₈ [40, 41].

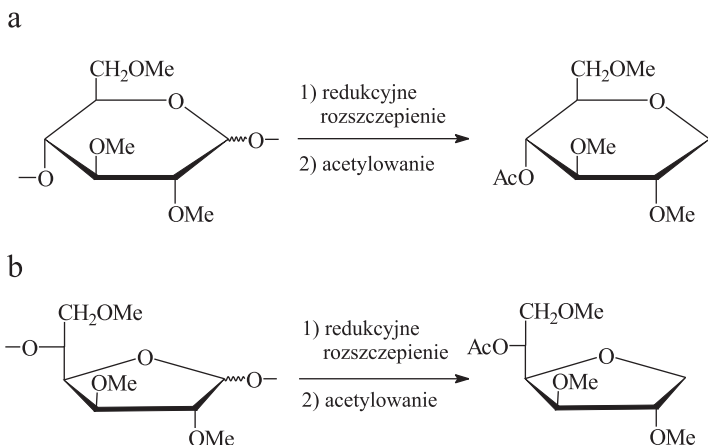
Analiza GC i GC-MS acetylowych pochodnych czêœciowo metyloowanych alditoli

Mieszaninê uzyskanych acetylowych pochodnych selektywnie zmetyloowanych alditoli wg Schematu 1 moŒna rozdzieliæ metod¹ GC na kolumnach kapilarnych z faz¹ ciek³¹ i analizowaæ technik¹ chromatografii gazowej po³¹czonej ze spektrometri¹ mas GC-MS. Oznaczenie ich, podobnie jak i analiza sk³adu cukrowego PS, jest moŒliwe na podstawie literaturowych indeksów retencji na okreœlonej fazie ciek³ej w GC i przez koiniekcjê z substancjami wzorcowymi. Widma mas identyczne

zmetylowanych acetylowych pochodnych diastereoizomerów alditoli s¹ identyczne, natomiast różnie podstawionych – s¹ różne. W MS nie odróżnia się izomerów konfiguracyjnych. W widmach mas acetylowych pochodnych alditoli i acetylowych pochodnych częściowo metylowanych alditoli uzyskanych w wyniku jonizacji elektronami (EI, 70 eV) nie obserwuje się jonu molekularnego M⁺, s¹ zaćjony fragmentacyjne M–X⁺ a po jonizacji chemicznej (CI) amoniakiem, w widmie widoczne s¹ pozorne jony molekularne (M+H)⁺ czy (M+NH₄)⁺ [42]. W pierwotnej fragmentacji (MS-EI) acetylowych pochodnych częściowo metylowanych alditoli obserwuje się pierwszeństwo rozszczepienia między metoksyłowymi C w stosunku do rozszczepienia pomiędzy C acetoksylovym i metoksylovym z retencją 3adunku na tym ostatnim. Jony wtórne powstają z pierwotnych w wyniku utraty częścieczek: CH₃COOH, CH₃OH, H₂CCO, HCHO. Na podstawie widm mas tych pochodnych można oznaczyć sposób glikozyłowania reszt cukrowych w O-PS [43–48].

2.4. OZNACZANIE WIELKOŚCI PIĘCIOCZONOWEGO

Identyfikacja zmetylowanej 1,5-di-*O*-acetylowej pochodnej heksitolu świadczy o występowaniu w PS struktury pierścienia sześcioczłonowego a odpowiedniej pochodnej 1,4-di-*O*-acetylowej – pierścienia pięcioczłonowego. Sytuacja się komplikuje, gdy grupy acetylowe są jednocześnie w pozycji 1, 4, 5. Może to odpowiadać zarówno formie piranozowej z wiązaniem (1→4) lub furanozowej z wiązaniem (1→5). Ten problem jednoznacznie rozwiązuje metoda redukcyjnego rozszczepienia wiązania glikozydowego reszty piranozydu lub furanozydu zmetylowanego PS z zastosowaniem trietylosilanu w obecności katalizatora. W wyniku tego powstają acetylowe pochodne częściowo zmetylowanych odpowiednio 1,5- lub 1,4-anhydroalditoli [49, 50] (Schemat odpowiednio 2a i 2b). Analiza GC-MS pozwala określić produkty a tym samym wielkość pierścienia oraz pozycje zglikozyłowania reszt cukrowych.

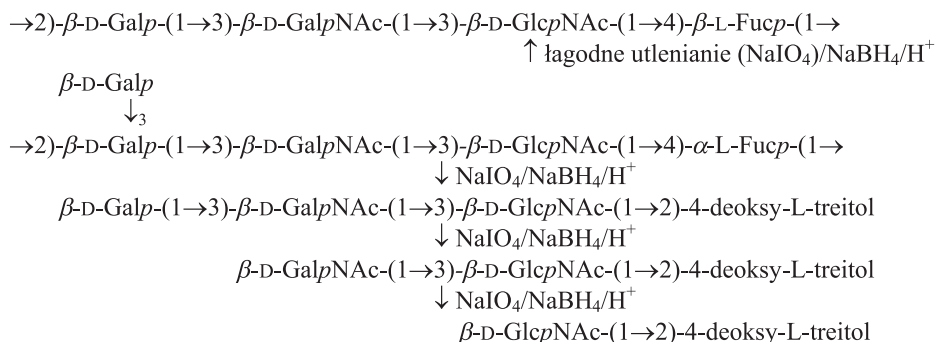


Schemat 2

2.5. SEKWENCJA CUKRÓW W O-SWOISTYCH POLISACHARYDACH

Informacje o sekwencji cukrów w polisacharydach uzyskuje się z analizy produktów selektywnej degradacji PS (m.in. hydrolizy, metanolizy, acetolizy, trifluoroacetolizy, solwolizy, oksydacyjnej hydrolizy czy hydrolizy katalizowanej enzymatycznie) [43].

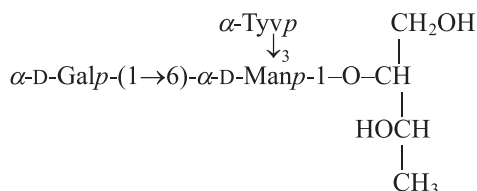
Do określenia sekwencji stosuje się reakcję PS z jodianem(VII) sodu [43]. Postępuje w ten sposób, można utlenić wszystkie końcowe reszty nieredukujące PS poza 3,6-dideoksyheksopiranozyłowymi. Wśród ugrupowań heksopiranozylowych 3-ancucha głównego, utlenianiu nie ulega wyłącznie reszta monopodstawiona w pozycji 3, a spośród dipodstawionych – tylko 2,3-, 2,4-, 3,4- i 3,6-diglikozylowane. Następuje ca sekwencja reakcji sacharydów: utlenianie jodianem(VII) sodu, redukcja (NaBH_4), łagodna hydroliza kwasowa bez rozszczepienia wiązań glikozydowych lub całkowita hydroliza z wytworzeniem aldoz, 1,2-diolu, gliceryny czy tetritoli nosi nazwę degradacji Smitha. Wielokrotnie powtarzana seria następujących po sobie przemian chemicznych jest bardzo przydatna w określaniu sekwencji cukrów w O-swoistym PS bakterii *Salmonella*. Ilustrację takiego postępowania sekwencje reakcji oznaczenia kolejności cukrów w antygenie O S. Milwaukee O:43 [51] (Schemat 3):



Schemat 3

Produkty poszczególnych reakcji, po wyodrębnieniu metodą selenowania molekularnego, zostały oznaczone za pomocą analizy metylacyjnej i pomiaru widm magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).

Dodatковым potwierdzeniem struktury produktów degradacji PS jest oznaczenie masy cząsteczkowej z wykorzystaniem spektrometru mas z desorcją laserową z matrycy (MALDI TOF MS). Przykładem może być łagodne utlenianie jodianem(VII) sodu antygeny O S. Haarlem (O:9,46) z powtarzalną jednostką tetrasacharydową (Tab. 3) [52]. Po redukcji, delikatnej hydrolizie i oczyszczeniu metodą filtracji żelowej uzyskuje się glikozyd 4-deoksy-L-erythro-2-olu odpowiedniego trisacharydu o masie cząsteczkowej 560 a.j.m. i następującej strukturze:



W widmie mas tego związku, jonizowanego laserem azotowym (337 nm) w matrycy kwasu 2,5-dihydroksybenzoesowego, są widoczne sygnały odpowiadające kationizowanym jonom m/z 583 ($M+23$)⁺ i m/z 599 ($M+39$)⁺, potwierdzają skład produktu selektywnej degradacji bakteryjnego śluzu O.

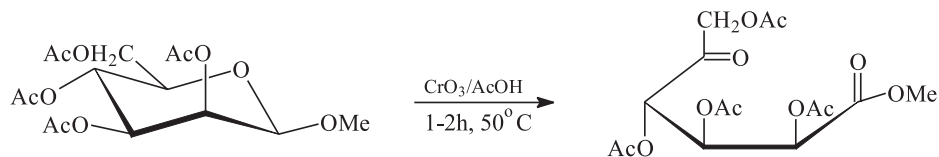
Do ustalenia sekwencji reszt cukrowych w O-swoistym PS wykorzystuje się spektrometrię mas z jonizacją poprzez bombardowanie szybkimi atomami Xe lub Ar (FAB-MS) [53]. W tym celu LPS bakterii *Salmonella* poddawano kolejno: utlenianiu (NaIO_4), redukcji (NaBD_4), acetylowaniu, stopniowej hydrolizie i ponownie acetylowaniu. Dla wyodrębnionych tu metod HPLC acetylowanych produktów degradacji PS wykonano widma FAB-MS. Z komputerowej bazy danych widm analogicznych związków, na podstawie możliwych dróg fragmentacji, ustalono wg powyższej procedury sekwencję cukrów w O-PS *S. Strasbourg* i *S. Typhimurium* [53].

Selektywne enzymatyczne rozszczepienie O-PS jest także bardzo przydatne w określaniu sekwencji monosacharydów. Stosując endoglikozydazę uzyskano z faga O14, udało się otrzymać i wyodrębnić z antygeny O *Salmonella* Thompson serie oligosacharydów, które po zacetylowaniu bombardowano szybkimi atomami (FAB-MS) [54]. Na podstawie wartości m/z jonów molekularnych oraz jonów fragmentacyjnych oligomerów w MS, można ustalić kolejność cukrów w O-swoistym śluzu.

2.6. KONFIGURACJA ANOMERYCZNYCH ATOMÓW WĘGLA RESZT CUKROWYCH

Do określenia struktury O-swoistych antygenów wykorzystuje się metodę Angyala utleniania tlenkiem chromu(VI) zacetylowanych α - i β -glikozydów w obecności kwasu octowego (AcOH) [55]. W tej reakcji tylko trwałe konformery krzesłowe aldopiranozydów z ekwatorialnie związanym aglikonem są utleniane do ald-5-ulozonianów [56, 57]. Anomery α tych glikozydów reagują o wiele wolniej. Schemat 4 ilustruje przebieg utleniania 2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo- β -D-mannopiranozydu metylu (Me) do 2,3,4,6-tetra-*O*-acetylo-D-likso-5-ulozonianu metylu. W tych warunkach te pochodne α - i β -heksosfuranozydów czy obydwu anomerów 3,6-dideoksyheksopiranozydów też łatwo reagują. Wytworzone w ten sposób, po utlenieniu bakteryjnych PS, wiązanie estrowe można selektywnie rozszczepić w wyniku kwasowej hydrolizy lub podczas metylowania metodą Hakomori. Tak badano konfigu-

racjê anomeryczn¹ reszt cukrowych O-PS *Salmonella* np. Typhimurium [56, 58], Newport, Kentucky [59], Typhi, Strasbourg [57, 60], Greenside, Adelaide [61], Harlem [20, 62], Aberdeen [63].



Schemat 4

W powtarzaj¹ cych siê jednostkach antygenu O *S. Typhimurium* 1135 reszta D-Galp ma konfiguracjê anomeryczn¹ α (Tab. 3). Jednak w wyniku bardzo wnikliwych badañ strukturalnych LPS tej bakterii, w³¹ czaj¹ c nowoczesne eksperymenty NMR i metody MS, stwierdzono, że terminalna reszta D-Galp O-swoistego PS, tworzc¹ a wi¹ zanie glikozydowe z koñcow¹ reszt¹ \rightarrow 4)- α -D-Glcp- regionu korowego, ma konfiguracjê β [64]. Jest prawdopodobne, że ta terminalna reszta \rightarrow 3)- α -D-Glcp-³añcucha O-swoistego w procesie biosyntezy LPS *S. Typhimurium*, podczas ³¹ czenia z oligosacharydem korowym, ulega konwersji enzymatycznej do \rightarrow 3)- β -D-Glcp.

Do okreœlenia konfiguracji anomerycznej stosuje siê przede wszystkim widma NMR. Przesuniêcia chemiczne w ¹H NMR dla ekwatorialnych H-1 monosacharydów (α -gluko, β -galakto) zawarte s¹ w zakresie $\delta = 5\text{--}5,5$ zaœdla aksjalnych H-1 (anomer β) – przy wy¿szym polu zwykle ok. $\delta = 4,5\text{--}4,9$. Na podstawie wartoœci sta³ych sprzê¿enia ³atwo mo¿na odró¿niæ anomer α od β -D-heksopiranoz o konfiguracji *gluko* i *galakto*. Dla konfiguracji *manno* jest to praktycznie niemo¿liwe, gdy¿ obie sta³e sprzê¿enia (³J_{1Ha-2Ha} i ³J_{1He-2Ha}) maj¹ porównywalne niskie wartoœci. Oznaczenie, zatem, konfiguracji anomerycznej nie jest wcale spraw¹ trywialn¹. Do jej okreœlenia wykorzystuje siê tak¿e wartoœci sta³ych sprzê¿enia ¹J_{1C-1H}. Wynosz¹ one dla orientacji ekwatorialnej H-1 ~160 Hz zaœdla aksjalnej – o ~10 Hz wy¿sz¹.

Konfiguracjê anomeryczn¹ atomów C reszt cukrowych w PS mo¿na te¿ okreœliæ enzymatycznie. W ten sposób b³ednie przypisano [65] a nastêpnie skorygowano [66] konfiguracjê anomeryczn¹ reszty β -mannozydowej antygenu O *S. Strasbourg*, pos³uguj¹ c siê α -mannozydazami (z naj¹ drzy szczura, z jamoch³ona morskiego czy z fasoli) i β -mannozydaz¹ (z jamoch³ona morskiego).

Robbins i Uchida [67] równie¿ wykorzystali enzymy do wyjaœnienia chemicznych podstaw konwersji fagowej antygenów O bakterii *Salmonella* grupy E. W otrzymanych oligosacharydach, po ³agodnej hydrolizie kwasowej O-PS serogrup E, oznaczyli konfiguracje anomeryczne z zastosowaniem α -galaktozydazy (zielone ziarna kawy), β -galaktozydazy (*E. coli*) i α -glukozydazy (dro¿d¿e piwne).

2.7. NIECUKROWE SKŁADNIKI W POLISACHARYDOWYCH ANTYGENACH O BAKTERII *Salmonella*

W somatycznych antygenach pałeczek *Salmonella* form gładkich S zidentyfikowano jedynie nieliczne grupy niecukrowe takie jak: *N*- i *O*-acetylowe, *N*-acetimidolow¹ oraz w jednym przypadku (*R*)-3-hydroksybutyrylow¹ (Tab. 3).

Grupa *N*-acetylowa

W strukturze polisacharydowych antygenów *O* bakterii *Salmonella* występuj¹ pochodne acetamidowe następuj¹ cych cukrów:

- aminodeoksyheksoz: *D*-Glc¹pN, *D*-Man¹pN, *D*-Gal¹pN,
- aminodideoksyheksoz: *L*-Fuc¹pN, *D*-Fuc¹p3N, *L*-Qui¹p3N [7, 12, 13], *D*-Rhap¹4N,
- kwasu aminononulozonowego – kwasu 5-amino-3,5-dideoksy-*D*-glicero- α -*D*-galakto-non-2-ulopiranozowego (Neu),
- pochodnej kwasu diaminononulozonowego – kwasu 7-amino-3,5,7,9-tetra-deoksy-5-[(*R*)-3-hydroksybutyramido]-*D*-glicero- β -*L*-galakto-non-2-ulopiranozowego (sugerowana zmiana konfiguracji na *-L*-glicero-*D*-galakto-[14, 15]).

N-Acetylowe (*N*-Ac) pochodne reszt cukrów znajduj¹ się g³ównie w somatycznych PS dalszych serogrup klasyfikacji Kauffmanna-White'a (wyj¹ tek: grupy C₁, C₄). Zwykle ugrupowania acetamidowe *D*-glukoz- i *D*-galaktozaminy występuj¹ w ³ańcuchu g³ównym PS, zglikozylowanych w pozycji 3. Rzadko s¹ nieredukuj¹-cym końcem antygenu *O* (serogrupy: *O*:40, *O*:62, *O*:63, *O*:64). Reszta β -*D*-Manp--N¹Ac jest obecna wy³cznie w *O*-swoistym PS serogrupy *O*:54 (*S. Borreze*) [6] i to jako jedyny sk³adnik disacharydowej jednostki powtarzalnej (Tab. 3). W *O*-PS stwierdzono obecno³grup acetamidowych w sporadycznie występuj¹ cych w naturze aminodideoksyheksozach o konfiguracji *D* α -*D*-Fuc¹p3N- (*Salmonella* *O*:63) [68, 69] i \rightarrow 2)- α -*D*-Rhap¹4N- (*Salmonella* *O*:30) [70, 71].

Reszty *N*-Ac mo³na oznaczy³ w analizie metylacyjnej w postaci acetylowych pochodnych cz³ciowo metylowanych *N*-metyloacetamidodeoksyalditoli metod¹ GC i GC-MS, alkiluj¹ c *O*-PS wg procedury Hakomori. Acetyl amidowy daje si³ uwolnia³ stosuj¹ c: hydrazynoliz³ [72, 73], traktowanie 10 M NaOH w podwy³szonej temperaturze PS rozpuszczonego w DMSO [54] lub w podobnej reakcji z dodatkiem tiofenolu [74, 75]. Po odacetylowaniu rozszczepia si³ wi¹ zania glikozydowe reszt aminoglikozylowych przez deaminacj³ ($\text{NaNO}_2/\text{AcOH}$). Tak np. deaminacja 3-*O*-podstawionej reszty *D*-Glc¹pN zachodzi z rozszczepieniem wi¹ zania glikozydowego (uwolnienie aglikonu) i prowadzi do utworzenia g³ównie 3-*O*-pochodnej 2,5-anhydro-*D*-mannozy [43].

Do identyfikacji grup *N*-Ac s³u¹ widma NMR zmierzone przed i po odacetylowaniu antygenu *O*. Z widm ¹H NMR mo³na oznaczy³ protony metylu amidowego

(ich sygnały s^1 przy nieco wyższym polu niż metylu *O*-acetylowego – od $\sim \delta = 2$ do $\sim \delta = 2,1$). Rezonans ^{13}C tego samego Me w widmie ^{13}C NMR wykazuje przesunięcie $\delta = 22\text{--}24$. Sygnał ^{13}C po zastąpieniu hydroksylu grupą N -Ac jest wyraźnie przesunięty w kierunku wyższego pola $\delta = 50\text{--}57$. Wartość δ C karbonylu amidowego jest zbliżona do odpowiedniej C karbonylu *O*-acetylowego ($\delta \sim 175$).

Grupa *O*-acetylowa

Ugrupowanie *O*-acetylowe (*O*-Ac) znaleziono tylko w nielicznych antygenach *O* *Salmonella* niższych (B, C_2, C_3, E_1) i wyższych serogrup ($O:21$ [21, 22], $O:45$ [11], $O:48$ [23]). W tym ostatnim serotypie reszta kwasu neuraminowego jest podstawiona niestechiometrycznie grupą *O*-Ac zarówno w pozycji 7 jak i 9. Jedynie w *O*-swoistym PS *S. Newport* to ugrupowanie estrowe występuje i w łańcuchu głównym, i bocznym [59]. W *O*-PS *S. Virginia* [76] tej samej grupy stechiometrycznie zacetylowana jest tylko reszta Rhap, jednak występuje tu nadmiar *O*-acetylu ($\sim 0,3$ M) o nieokreślonym rozmieszczeniu w powtarzalnej jednostce pentasacharydowej (Tab. 1).

Tabela 1. Zestawienie reszt cukrowych *O*-PS z grupą acetylową związaną estrowo

Serogrupa	Łańcuch główny	Łańcuch boczny
O:4 (B) <i>S. Typhimurium</i>	–	2- <i>O</i> -Ac- α -Abep-(1→
O:8 (C_2) <i>S. Newport</i>	O -Ac ↓ ₂ →4)- β -L-Rhap-(1→	2- <i>O</i> -Ac- α -D-Glcp-(1→
O:8 (C_2) <i>S. Virginia</i>	O -Ac ↓ ₂ →4)- β -L-Rhap-(1→	–
O:8 (C_3) <i>S. Kentucky</i> I.S. 98	–	2- <i>O</i> -Ac- α -D-Glcp-(1→
O:21 (L) <i>S. IIIa</i>	O -Ac ↓ ₆ →3)- β -D-GlcpNAc-(1→	–
O:45 (W) <i>S. IIIa</i>	O -Ac ↓ ₃ →4)- α -L-Fucp-(1→	–
O:48 (Y) <i>S. Toucra</i>	O -Ac ↓ ₉ →4)- α -Neup5Ac(2→ ↑ ₇ O -Ac	–
O:3,10 (E_1) <i>S. Anatum</i>	O -Ac ↓ ₆ →3)- α -D-Galp-(1→	–

Zwykle zacetylowanie powtarzającej się jednostki antygenowej nie jest stechiometryczne. I tak reszty:

- α -Abep z bakterii grupy B s¹ zestryfikowane w 50% do 98% [39, 58],
- α -D-Galp z bakterii grupy E₁ (*S. Anatum*) – w 30% do 75% [62, 77, 78],
- β -D-Glcp NAc z bakterii grupy O:21 – w ok. 70% [22],
- α -L-Fucp z bakterii grupy O:45 – w 80% [11],
- α -Neu5Ac z bakterii grupy O:48 (*S. Toucra*) s¹ zacetylowane w 30% w pozycji 7 i w 70% w pozycji 9 [23].

Jest doo wymowne, że bakterie różnych szczepów tego samego serotypu różni się obecności estrowo zwił zanej grupy acetylowej. I tak w serogrupie C₃ opisane s¹ dwa szczepy *S. Kentucky*: szczep I.S.98 – z wił zaniem estrowym w pozycji C-2 α -D-glukopiranozyłu [59] i szczep 98/39 – bez tego wił zania [79].

Stwierdzono, że *O*-acetyl jest zasadniczym elementem determinanty antygenowej [77, 80]. Uznaný jest on w grupie serologicznej O:3,10 za istotny element determinanty 10 (faktor 10) – 6-*O*-Ac- α -D-galaktopiranozyłu. Zacetylowana zaew C-2 reszta α -Abep O-PS *S. Typhimurium*, [58, 78] odpowiada epitopowi 5 (faktor 5). Zsyntezowano j¹ i jako hapten zwił zany z immunogennym noońnikiem wywoýywaóa odpowiedŸ w postaci specyficznych przeciwciaó O:5 przeciw faktorowi 5 [81]. Grupy *O*-Ac w O-PS *S. Toucra* (O:48) równieó odgrywaj¹ znacz¹c¹ rolę we wzajemnym oddziaóywaniu ze swoistymi przeciwciaóami [23]. W odróóznieniu od tego acetyl zwił zany estrowo w pozycji C-2 z α -D-glukopiranoz¹ antygenu O bakterii *S. Newport* i *S. Kentucky* nie jest immunologicznie specyficzny [81]. Podobnie na podstawie badań serologicznych grupa *O*-Ac z reszty \rightarrow 4)-[*O*-Ac-(1 \rightarrow 2)]- β -L-Rhap-*S. Virginia* nie wydaje się byæ istotna w specyficzności antygenowej O:8 [76].

Grupa *O*-Ac antygenu O moóe byæ odszczepiona chemicznie b¹dŸ enzymatycznie (deacetylaza faga c341). Po odacetylowaniu ponownie wprowadza się j¹ enzymatycznie do óañucha O-swoistego *S. Anatum* (transacetylaza O-10 z frakcji b³onowej *S. Anatum* i acetylokoenzym A), uzyskuj¹c ugrupowanie o strukturze 6-*O*-Ac- α -D-Galp [82].

Miejsce podstawienia grup¹ *O*-acetylow¹ okreóla się metod¹ de Beldera i Norrmanna [83]. Polega ona na reakcji antygenu O lub LPS z eterem metylowinylowym w obecności katalizatora z wytworzeniem acetalu. Pozycje *O*-Ac s¹ następnie metylowane z zachowaniem grup acetalowych. Nie stwierdzono tu migracji grup *O*-Ac. Jednak ze względu na duó pracochóonnoó, moóliwoó degradacji reszt kwasów glikuronowych [84] i niekompletne przereagowanie polimeru procedura ta nie jest powszechnie stosowana.

Do ustalenia póóóenia grupy acetylowej wykorzystuje się zachodó ce w óagodnych warunkach, wczoeniej opisane, metylowanie metod¹ Prehma [38]. W produktach metylowania zostaj¹ zachowane grupy acetylowe, choæ i tu alkilowanie nie zachodzi w 100%. Postępuj¹c w ten sposób, pozycjê *O*-Ac okreóono m.in. w O-PS *S. Anatum* [84].

Najczóeniej obecności pozycjê *O*-acetylu w powtarzaj¹cej się jednostce antygenu O oznacza się z widm ¹³C NMR próbki przed i po odacetylowaniu. W ostatnim przypadku rezonans j¹ dra ¹³C przesunięty jest w kierunku wyószego pola o 2–4 ppm.

Znika wtedy też sygnał ^{13}C karbonylowego ($\delta \sim 175$) i grupy $-\text{CH}_3$ z acetylu przy niewiele wyższym polu niż metylu amidowego ($\delta \sim 21\text{--}22$). Płocciowo Ac można dokładnie oznaczyć widma ^1H NMR z intensywności sygnałów protonów z $-\text{CH}_3$ ($\delta \sim 2\text{--}2,2$).

Grupa *N*-acetimidoilowa

Obecność wspomnianej już grupy *N*-acetimidoilowej $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}$ (Am) stwierdzono w antygenach O bakterii dwóch serogrup *S.* IIIa O:21 [21, 22] i O:61 [85]. W obydwu znajduje się ona w reszcie 2-acetamidyno-2,6-dideoksy- α -*L*-galaktopiranozylowej. Identyczna struktura została wcześniej wykryta w antygenach O bakterii *Pseudomonas aeruginosa*. To tłumaczy serologiczną krzyżową reaktywność *Salmonella* O:61 i *P. aeruginosa* O:12. Ostatnio w pracy Fenga i wsp. [86] przedstawiono argumenty pokrewieństwa genetycznego *E. coli* O:145, *S.* IIIa O:21 i *S.* Toucra O:48. Antygeny O dwóch pierwszych bakterii są prawie identyczne strukturalnie, a trzeci różni się od nich tylko resztą $\rightarrow 3$ - α -*L*-FucpNAc-, stałoby prawdopodobnie zamiast niej w O-swoistym PS *S.* Toucra [23] znajduje się reszta $\rightarrow 3$ - α -*L*-Fucp-NAm-. Powinno to jednak zostać zweryfikowane bezpośrednim eksperymentem chemicznym. Grupa *L*-FucpNAm można uwolnić w postaci glikozydu metylu podczas łagodnej hydrolizy (0,1 M HCl, 100°C, 5 h) glikozydu metylu trisacharydu uzyskanego z solwolizy (HF, MeOH) antygeny *Salmonella* O:61 [85]. Jest interesujące, że ta grupa o charakterze zasadowym występuje jednocześnie z karboksylową w powtarzających się jednostkach O antygenowych *Salmonella* zawierających reszty kwasu nonulozonowego [22, 85]. Protonom metylowym grupy *N*-acetimidoilowej w tej reszcie przypisano sygnał w widmie ^1H NMR przy $\delta = 2,27$. W widmie ^{13}C NMR określono przesunięcia C metylowego (ok. $\delta = 22\text{--}20,7$), C imidoilowego ($\delta = 168,0$ i $\delta = 169,7$ izomerów *Z* i *E*).

Grupa (*R*)-3-hydroksybutyramidowa

Grupa (*R*)-3-hydroksybutyrylowa jest związana amidowo z resztą kwasu $\rightarrow 8$ -(7-acetamido-3,5,7,9-tetradeko-5-[(*R*)-3-hydroksybutyramido]-*D*-glicero- β -*L*-galakto-nonulozonowego antygeny somatycznego *Salmonella* O:61 [85]. Ugrupowanie to uwalnia się z O-PS w reakcji hydrolizy (2 M TFA). Konfigurację asymetrycznego atomu C kwasu (*R*)-3-hydroksymasowego oznacza się metodą GC po reakcji z (*R*)-2-oktanołem jako *O*-acetylową pochodną utworzonego estru. Po selektywnym odszczepieniu grupy (*R*)-3-hydroksybutyrylowej określono za pomocą ^{13}C NMR przesunięcia chemiczne C-2, C-3, C-4, przypisując im odpowiednio wartości $\delta = 46,5$, $\delta = 66,2$ i $\delta = 23$. Pozycję C-5 (w reszcie pochodnej kwasu nonulozonowego), tej grupy związanej amidowo, ustalono przy pomocy korelacyjnej spek-

troskopii HSQC. Przesunięcie C grupy karbonylowej tego hydroksykwasu wynosi 176,5 ppm.

3. KWASOWE SKŁADNIKI CUKROWE W O-SWOISTYCH POLISACHARYDACH *Salmonella*

Do niedawna s¹ dzono, że wszystkie somatyczne antygeny bakterii *Salmonella* zbudowane s¹ jedynie z reszt cukrowych o charakterze obojętnym. Nawet w pracy przeglądowej z 1991 r. Griffiths i Davies [87] podkreślali kwasowy charakter antygenów O bakterii *E. coli* w stosunku do wy³cznie obojętnego występującego u *Salmonella*, mimo iż jedno z pierwszych doniesień o występowaniu reszty kwasu *N*-acetyleneuraminowego, wyodrębnionego z LPS *S. Toucra* z serogrupy Y (O:48), pochodzi już z 1978 r. [88].

Według obecnej wiedzy w O-swoistych polisacharydach pa³eczek *Salmonella* znajdują się następujące cukrowe składniki o charakterze kwaśnym:

- kwas α -*N*-acetyleneuraminowy (O:21, O:48) [21–23, 89, 90],
- pochodna kwasu *D*-glicero- β -*L*-galakto-nonulozonowego (O:61) [14, 15, 85],
- kwas β -*D*-glukuronowy (O:45) [11],
- kwas 2-acetamido-2-deoksy- α -*D*-galakturonowy (O:62) [91].

4. HETEROGENNOŚĆ ANTYGENÓW O

Heterogenność jest istotną cechą bakteryjnych LPS. Wynika ona z jednoczesnej obecności łańcuchów PS o różnej długości (polidispersyjność). Przyczyną heterogenności są również takie modyfikacje jak glikozylacja czy acetylowanie łańcucha głównego, zachodzące zwykle niestechiometrycznie już po zakończonej biosyntezie łańcucha O-swoistego LPS.

Prowadzono badania dotyczące miejsca podstawienia powtarzających się jednostek końcowej reszty α -*D*-GlcP w PS heterogennego antygeny O *Salmonella* Typhimurium LT2 [92]. Stwierdzono w kilku takich jednostkach najbliższych regionowi korowemu brak glikozylowania. Identyczne rezultaty uzyskano dla łańcucha O *S. Typhimurium* 1135, posługując się nowoczesnymi technikami MS i NMR [64]. Takie same wnioski wynikają też z naszych analiz struktury antygeny O *S. Agona* [93] i *S. Abortusequi* [94].

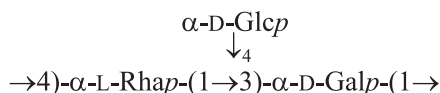
Znane są przykłady wyodrębnienia składników heterogennego LPS, czy O-PS bakterii *Salmonella*. S¹ to m.in. prace Nghiema i wsp. [95–98] dotyczące heterogenności antygeny O *S. Zuerich* (D₃). Z wyodrębnionego O-PS, przez wytrącanie mieszaniny woda/alkohol w różnym stosunku uzyskano praktycznie dwa jego składniki. Jeden z nich dalej rozfrakcjonowano metodą chromatografii afinitywnej z zastosowaniem kopolimeru konkanawaliny A i aldehydu glutarowego [97]. Dodatkowo, w wyniku badań immunochemicznych i strukturalnych tego antygeny, wyka-

zono dwa poziomy heterogennoœci [98]. Jeden zwi¹zany jest z obecnoœci¹ dwóch „populacji” polisacharydowych cz¹steczek ró¿ni¹cych siê obecnoœci¹ lub brakiem terminalnej reszty α -D-Glcp w pozycji C-6 reszty α -D-Galp (faktor 1). Drugi wynika z jednoczesnej obecnoœci epitopów 27 i 46 w tych samych ³añcuchach O-PS z 6-O-podstawionymi resztami odpowiednio α - i β -D-Manp z przewag¹ tych pierwszych [98] (Tab. 3).

Pos³uguj¹c siê metodami chemicznymi, spektroskopii NMR i spektrometrii FAB-MS, stwierdzono heterogennoœc strukturaln¹ O-antygenowych ³añcuchów PS, np. w: *S. Carrau* (O:6,14) [75], *S. Thompson* (O:7) [54] i *S. Boecker* (O:6,14) [74] z dwoma ró¿nymi polimerami oraz *S. Madelia* (O:6,14,) – z trzema polimerami [99]. Analizy strukturalne dwóch ostatnich wykonano na wyizolowanych „populacjach” PS. Do ich wyodrêbienia u¿yto odczynnika Fehlinga powoduj¹cego selektywne wytr¹cenie ró¿ni¹cych siê strukturalnie polisacharydów – sk³adników heterogennego O-PS.

LPS wyekstrahowany z hodowli *S. Typhimurium* SH2183 metod¹ Westphala, z niestechiometrycznie zglikozylowan¹ w pozycji 4 reszt¹ α -D-Galp (faktor 12₂), okaza³ siê heterogenny. Helander i wsp. [92] wyodrêbni³i z tych bakterii dwie „populacje” LPS, wykorzystuj¹c ich odmienn¹ wzglêdn¹ hydrofilowoœæ. W tym celu z bakterii form S ekstrahowano LPS mieszanin¹ fenol/chloroform/eter naftowy. Po usuniêciu eteru i chloroformu jeden ze sk³adników str¹cano wod¹ (~0,3% suchej masy bakterii). Z pozosta³ego roztworu wytr¹cono acetonem – drugi (8% suchej masy bakterii), mniej hydrofilowy ni¿ poprzedni, z du¿o mniejszym udzia³em koñcowej reszty α -D-Glcp.

W badaniu struktury O-swoistych PS *Salmonella* w tym tak¿e heterogennoœci bardzo przydatne s¹ bakteriofagi. Niektóre z nich wytwarzaj¹ endoramnozydazy posiadaj¹ce receptory na powierzchni LPS bakterii szczepów form g³adkich. Adsorpcji fagów na LPS towarzyszy selektywne, enzymatyczne rozszczepienie wi¹zañ glikozydowych. W³aœnie endoramnozydazy z fagów 28B i 36 uczestnicz¹ w hydrolizie wy³¹cznie wi¹zañ α -L-ramnopiranozydowych O-swoistej czêœci LPS *S. Typhimurium* [100]. Enzym z faga 28B hydrolizuje wi¹zanie glikozydowe L-Rhap w LPS tej bakterii do okta- i dodekaozy, zaœcz faga 36 – jeszcze dodatkowo do tetraozy. Takie oligosacharydy s¹ bardzo przydatne w badaniu wielkoœci determinant antygenowych. Mog¹ te¿ byæ wykorzystane do produkcji szczepionek glikokoniugatowych. Bez wzglêdu na strukturê reszty 3,6-dideoksyheksozylowej, obydwa enzymy uczestnicz¹ w hydrolizie wi¹zañ ramnozydowych LPS serogrup A, B i D₁ (Tab. 3). Niestechiometryczna liczba koñcowych α -D-Glcp w antygenie O, bêd¹ca przyczyn¹ heterogennoœci, obecna w reszcie trisacharydowej



zwiększa uprzywilejowanie enzymatycznego rozszczepienia wi¹ zania ramnozydowego. Glukozylacja zaocreszty $\rightarrow 3$)- α -D-Galp-³ańcucha O w pozycji C-6 jest powodem, że enzymatyczna hydroliza ww. wi¹ zania, s¹ siaduj¹ cego z rozga³żeniem, nie zachodzi.

Stopień O-glukozylowania antygeny O, determinującego heterogenność, ma istotny wpływ na wirulentność bakterii *Salmonella*. Potwierdziły to m.in. badania Carlsona i wsp. [101] przeprowadzone na wyodrębnionych lipopolisacharydach ze szczepu wirulentnego i awirulentnego *S. Enteritidis*. Posługuj¹ c się metodami degradacji chemicznej i enzymatycznej (endoramnozydaza faga P22) oraz nowoczesnymi technikami spektroskopowymi (MS-EI, GC-MS, MS-MS, FAB-MS, MALDI TOF MS, NMR), stwierdzono korelację między struktur¹ antygeny i wirulentności¹ tych bakterii. W cz¹ steczkach mieszanin LPS zarówno szczepu wirulentnego jak i awirulentnego *S. Enteritidis* znaleziono struktury posiadaj¹ ce cz¹ O-swoist¹ o wysokiej jak i niskiej masie cz¹ steczkowej. Jednak ich stosunek molowy w szczepie wirulentnym wynosi³ odpowiednio 1:1, zaś w niewirulentnym – 1:7. LPS *S. Enteritidis*, podobnie jak *S. Typhi* o wysokiej masie cz¹ steczkowej, wykazywa³ duży stopień zglikozylowania ³ańcucha O-swoistego w powtarzaj¹ cej się jednostce o strukturze: $\rightarrow 2$)-[α -Tyvp-(1 \rightarrow 3)] α -D-Manp-(1 \rightarrow 4)- α -L-Rhap-(1 \rightarrow 3)-[α -D-Glcp-(1 \rightarrow 4)] α -D-Galp-. Stwierdzono również, że szczep wirulentny względem awirulentnego *S. Enteritidis* zawiera w LPS dwukrotnie większ¹ ilość O-antygenowego PS.

5. WYKORZYSTANIE NMR W BADANIACH STRUKTURY ANTYGENÓW SOMATYCZNYCH

W badaniach struktury antygenów O wyj¹ tkowo ważn¹ e s¹ metody spektroskopii NMR: protonowego ¹H, węgłowego ¹³C, homo – ¹H–¹H i heterokorelacyjnego ¹H–¹³C. Mianowicie, z zakresu anomerycznego widma ¹H ($\delta \sim 4,4$ – $5,5$) i ¹³C NMR ($\delta \sim 97$ – 105) możn¹ a s¹ dzieo liczbie reszt cukrowych w oligosacharydowej jednostce antygeny O, a takż¹ e, jak już¹ wspomniano, o konfiguracji anomerycznej. Analiza rezonansów ¹H i ¹³C czy nierozsprzę¹ onych widm heterokorelacyjnych HSQC daje m.in. wiedzę o konfiguracji anomerycznej oraz heterogenności antygeny O. W widmie ¹H–¹H COSY identyfikuje się sprzęż¹ one protony s¹ siednich C. Cenne informacje uzyskuje się również w metodzie TOCSY pozwalaj¹ cej obserwowa¹ e sprzęż¹ enia między wszystkimi protonami zwi¹ zanymi z C jednej reszty cukrowej. Jeżeli w widmie ¹³C NMR jest obecny sygna³ w zakresie $\delta \sim 78$ – 82 , to przypisuje się go C (wyj¹ tek C-6) reszty cukrowej b¹ d¹ cego miejscem zglikozylowania (ods³ anianie o ~ 10 ppm). Jeśli za¹ e jest sygna³ $\delta \sim 61$ – 62 , oznacza to, że C-6 nie jest miejscem podstawienia przez inny cukier. W okre¹ taniu sekwencji cukrów i miejsca glikozylowania w O-PS bardzo przydatna jest metoda HMBC sprzęż¹ enia przez trzy i wi¹ eksz¹ liczb¹ e wi¹ ań czy technika sprzęż¹ enia protonów przez przestrzeń (efekt Overhausera, NOE). Zarówno przyk³ ady wcz¹ eniej przedstawione, jak i wyż¹ ej opisane, nie

wyczerpuj¹ wszystkich zastosowa^ń do bada^ń struktury antygenów O nowoczesnego narzędzia, jakim jest NMR [102].

6. ZESTAWIENIE STRUKTUR POWTARZAJĄCYCH SIĘ JEDNOSTEK O-ANTYGENOWYCH BAKTERII *Salmonella*

Ostatnie przegl¹dy struktur O-PS *Salmonella* zosta^{ły} opublikowane przez Perry'ego [103], Knirela i Kochetkova [25]. Ten drugi z 1994 r. niepozbywany jest pomy³ek konfiguracji anomerycznej $\rightarrow 3$)- β -D-Galp- i $\rightarrow 4$)- β -L-Rhap- (*S. Newport* i *S. Kentucky*). Najczê^œiej spotykane w literaturze s¹ nieprawdziwe konfiguracje anomeryczne. W starszych artyku³ach s¹ przedstawione albo niepe³ne struktury antygenów [27], albo z obecnie nieaktualn¹ konfiguracj¹ anomeryczn¹, powielane potem w pracach przegl¹dowych [81, 104]. Wczê^œniej opisano b³êdn¹ [65] i skorygowan¹ [66] konfiguracjê $\rightarrow 6$)- β -D-Manp- antygenu O *S. Strasbourg*. Takich przyk³adów w starszej literaturze jest wiêcej. •le przypisane konfiguracje anomeryczne reszt $\rightarrow 2$)- α -Manp- lub/i $\rightarrow 4$)- α -L-Rhap-, lub/i $\rightarrow 3$)- α -D-Galp- O-swoistego PS *S. Typhimurium* zosta^{ły} opisane w artyku³ach z lat 60. i 70. [39, 58, 105, 106]. Ju^ż m.in. w pracach Svensona [100], Bocka [107, 108] s¹ one poprawne. Podobne b³êdy dotyczy^{ły} te^ż powtarzaj¹cej siê jednostki *S. Bredeney* [109]. Oddzielnym problemem by³a nieprawdziwa konfiguracja anomeryczna reszty $\rightarrow 4$)- β -L-Rhap- O-PS *Salmonella Newport* i *Kentucky* [59, 110]. Kolejne prace [76, 79] dotycz¹ce struktury O-PS tych serogrup zawieraj¹ bezb³êdne konfiguracje. Ten problem rozstrzygniêto ostatecznie na podstawie dowiadcze^ń immunochemicznych [111], ustalaj¹c konfiguracjê β reszty $\rightarrow 3$)- β -L-Rhap-. Zastosowano glikokoniugaty poliakryloamidu i par syntetycznych di- i trisacharydów, z reszt¹ α - lub β -L-Rhap, o nastêpuj¹cej sekwencji: α -Abep-(1 \rightarrow 3)- α - lub β -L-Rhap-(1 \rightarrow 2)- β -D-Manp- wystêpuj¹cej w grupach C₂ i C₃. W te^œcie immunoenzymatycznym dla ka^żdej pary reakcja z surowic¹ przeciw faktorom O:6,8 by³a silniejsza dla glikokoniugatów z wi¹zaniem β - ni^ż α -L-ramnozydowym. By³y one 2000 razy bardziej skutecznymi inhibitorami wi¹zania z nimi faktorów O:6,8 w stosunku do analogów α [111]. Ci¹g³y rozwój nowoczesnych metod badawczych pozwala na unikniêcie b³êdów w okreœlaniu I-rz. struktury PS. W Tab. 2 zestawiono rzeczywiste konfiguracje anomeryczne reszt cukrowych O-PS *Salmonella*, b³êdnie przedstawione w wybranych czasopismach niechemicznych.

W Tab. 3 przedstawiono wzory antygenowe i struktury chemiczne powtarzaj¹cych siê jednostek O-PS *Salmonella* dotychczas opisane. Zestawiono je wraz z przypisaniem szczepów tych bakterii do serogrup i serotypów, bior¹c pod uwagê zarówno schemat klasyfikacyjny Kauffmanna-White'a jak i klasyfikacjê z proponowanymi zmianami przez Popoffa i Le Minora. Jest to uzasadnione, gdy^ż u³atwi pos³ugowanie siê pracami strukturalnymi, zw³aszcza opublikowanymi przed tymi modyfikacjami.

Tabela 2. Wykaz przyk³adów konfiguracji anomerycznych reszt cukrowych antygenów O bakterii *Salmonella* b³ędnie cytowanych w publikacjach

Serogrupa lub serotyp	Reszta cukrowa antygenu O	Literatura
1	2	3
<i>S. Paratyphi</i> A O:2 (A)	→3)-α-D-Galp-(1→	[112]
serogrupa O:2 (A)	→3)-α-D-Galp-(1→	[113, 114]
	→2)-α-D-Manp-(1→	[114]
<i>S. Typhimurium</i> LT2 B O:4 (B)	→2)-α-D-Manp-(1→	[115, 116]
<i>S. Typhimurium</i> B O:4 (B)	→2)-α-D-Manp-(1→	[92, 117]
	→3)-α-D-Galp-(1→	[112]
	→4)-α-L-Rhap-(1→	[92]
serogrupa O:4 (B)	→3)-α-D-Galp-(1→	[113, 114, 118]
	→2)-α-D-Manp-(1→	[114, 119]
<i>S. Newport</i> O:8 (C ₂)	→3)-β-D-Galp-(1→ i zglikozylowana przez resztę β-L-Rhap, →2)-α-D-Manp-(1→	[120]
serogrupa O:8 (C ₂)	→4)-β-L-Rhap-(1→, →3)-β-D-Galp-(1→	[119, 121]
	→2)-α-D-Manp-(1→	[121]
<i>S. Typhi</i> i <i>S. Enteritidis</i> O:9 (D ₁)	→2)-α-D-Manp-(1→	[101]
	→3)-α-D-Galp-(1→	[112]
serogrupa O:9 (D ₁)	→3)-α-D-Galp-(1→	[113, 114]
	→2)-α-D-Manp-(1→	[114]
serogrupy A, B, D, E	→4)-β-L-Rhap-(1→	[122]

W serogrupach O:2, O:4, O:9 struktury O-PS s¹ bardzo zbliżone, różni¹c si³e tylko koñcowymi resztami dominant odpowiednio Par, Abe i Tyv glikozyluj¹cymi →2)-α-D-Manp- w pozycji 3. Duż¹ce podobieñstwo w budowie ³ańcucha g³ównego jest też w grupach O:3,10, O:9,46 i O:9,27,46. Wóród powtarzaj¹cych si³e jednostek szczególn¹ uwag³e zwracaj¹ antygeny: *S. Riogrande* O:40 [123], *S. Milwaukee* O:43 [51] oraz *S. Friedenau* i *S. Poona* O:13 [27] wykazuj¹ce podobieñstwo strukturalne do substancji grupowych krwi odpowiednio grup A, B i 0. Analogicznie zbliżone s¹: fragment determinanty uk³adu grupowego krwi Lewisa grupy Le^d ze strukturami antygenów O *Salmonella* O:45 [11] i O:50 [36]. Struktura niektórych antygenów O *Salmonella* jest podobna do O-PS innych bakterii (np. *E. coli*, *Citrobacter*, *Pseudomonas* czy *Y. pseudotuberculosis* II C). Znana jest krzyżowa reaktywność pomocna w oznaczaniu lub potwierdzaniu struktury, np., *S. IIIa* O:62 i *E. coli* O:35 [17], *S. IIIb* O:59 i *C. freundii* O:35, *S. Kentucky* i *C. freundii* O:38 [16].

Tabela 3. Zestawienie struktur powtarzających się O-antygenowych jednostek bakterii *Salmonella*

1	2	3	4	5	6	7
C ₁ (O:6,7)	O:7 (C ₁)	<i>thompson</i>	Thompson	6,7,14	$\begin{array}{c} \rightarrow 2)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-} \\ (1\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-GlcpNAc}\text{-}(1\rightarrow \\ \alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 2)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-} \\ (1\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-GlcpNAc}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[54]
C ₂ (O:6,8)	O:8 (C ₂ -C ₃)	<i>newport</i>	Newport	6,8,20	$\begin{array}{c} \alpha\text{-Abep} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \\ \uparrow_2 \\ \text{O-Ac} \\ 2\text{-O-Ac-}\alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_3 \end{array}$	[59, 110, 131]
C ₂ (O:8)	O:8 (C ₂ -C ₃)	<i>virginia</i>	Virginia	8	$\begin{array}{c} \alpha\text{-Abep} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \\ \uparrow_2 \\ \text{O-Ac} \end{array}$	[76]
C ₃ (O:8,20)	O:8 (C ₂ -C ₃)	<i>kentucky</i> I.S. 98	Kentucky I.S. 98	8,20	$\begin{array}{c} \alpha\text{-Abep} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \\ 2\text{-O-Ac-}\alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_4 \end{array}$	[59, 131]
C ₃ (O:8)	O:8 (C ₂ -C ₃)	<i>kentucky</i> 98/39	Kentucky 98/39	8,20	$\begin{array}{c} \alpha\text{-Abep} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \\ \alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_3 \end{array}$	[79]
C ₄ (O:6,7,14)	O:7 (C ₁)	<i>eimsbuettel</i>	Livingstone var. 14 ⁺	6,7,14	$\begin{array}{c} \alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 2)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-} \\ (1\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-GlcpNAc}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[132]
D ₁ (O:9,12)	O:9 (D ₁)	<i>typhi</i>	Typhi	9,12,[V _i]	$\begin{array}{c} \alpha\text{-Tyvp} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \\ \alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_4 \end{array}$	[60, 133]
D ₁ (O:9,12)	O:9 (D ₁)	<i>enteritidis</i>	Enteritidis I.S. 64	1,9,12	$\begin{array}{c} \alpha\text{-Tyvp} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[133]

Tabela 3. c.d.

1	2	3	4	5	6	7
D ₂ (O:9,46)	O:9,46 (D ₂)	<i>strasbourg</i>	Strasbourg	9,46	$\begin{array}{c} \alpha\text{-Tyvp} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 6)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[60, 134]
D ₂ (O:9,46)	O:9,46 (D ₂)	<i>haarlem</i>	II	3,9,46 ²⁾	$\begin{array}{c} \alpha\text{-Tyvp} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 6)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[20, 62]
D ₃ (O:1,9,27,46)	O:1,9,27,46 (D ₃)	<i>zuerich</i>	II	1,9,12,46,27	$\begin{array}{c} \alpha\text{-Tyvp} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow 6)\text{-}\alpha\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow \\ \alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_6 \\ \rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow 6)\text{-}\alpha\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[69, 71, 72, 73]
E ₁ (O:3,10)	O:3,10 (E ₁)	<i>anatum</i>	Anatum	3,10,[15][15,34]	$\begin{array}{c} \text{O-Ac } 30\text{--}75\% \\ \downarrow_6 \\ \rightarrow 6)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[62, 78]
E ₁ (O:3,10)	O:3,10 (E ₁)	<i>muenster</i>	Muenster	3,10[15][15,34]	$\rightarrow 6)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow$	[135]
E ₂ (O:3,15)	O:3,10 (E ₁)	<i>newington</i>	Anatum var. 15 ⁺	3,10[15][15,34]	$\rightarrow 6)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow$	[136]
E ₃ (O:3,15,34)	O:3,10 (E ₁)	<i>illinois</i>	Lexington var. 15 ⁺ , 34 ⁺	3,10[15][15,34]	$\begin{array}{c} \alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_4 \\ \rightarrow 6)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[127]
E ₄ (O:1,3,19)	O:1,3,19 (E ₄)	<i>senftenberg</i>	Senftenberg	1,3,19	$\begin{array}{c} \alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_6 \\ \rightarrow 6)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[127]
F (O:11)	O:11 (F)	<i>aberdeen</i>	Aberdeen	11	$\begin{array}{c} \beta\text{-D-Manp} \\ \downarrow_4 \\ \rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-GlcpNAc}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[63]

Tabela 3. c.d.

1	2	3	4	5	6	7
D ₂ (O:9,46)	O:9,46 (D ₂)	<i>strasbourg</i>	Strasbourg	9,46	$\begin{array}{c} \alpha\text{-Tyvp} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 6)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[60, 134]
D ₂ (O:9,46)	O:9,46 (D ₂)	<i>haarlem</i>	II	3,9,46 ²⁾	$\begin{array}{c} \alpha\text{-Tyvp} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 6)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[20, 62]
D ₃ (O:1,9,27,46)	O:1,9,27,46 (D ₃)	<i>zuerich</i>	II	1,9,12,46,27	$\begin{array}{c} \alpha\text{-Tyvp} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow 6)\text{-}\alpha\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$ $\begin{array}{c} \alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_6 \\ \rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow 6)\text{-}\alpha\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[69, 71, 72, 73]
E ₁ (O:3,10)	O:3,10 (E ₁)	<i>anatum</i>	Anatum	3,10,[15][15,34]	$\begin{array}{c} \text{O-Ac } 30\text{--}75\% \\ \downarrow_6 \\ \rightarrow 6)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[62, 78]
E ₁ (O:3,10)	O:3,10 (E ₁)	<i>muenster</i>	Muenster	3,10[15][15,34]	$\rightarrow 6)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow$	[135]
E ₂ (O:3,15)	O:3,10 (E ₁)	<i>newington</i>	Anatum var. 15 ⁺	3,10[15][15,34]	$\rightarrow 6)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow$	[136]
E ₃ (O:3,15,34)	O:3,10 (E ₁)	<i>illinois</i>	Lexington var. 15 ⁺ , 34 ⁺	3,10[15][15,34]	$\begin{array}{c} \alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_4 \\ \rightarrow 6)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[127]
E ₄ (O:1,3,19)	O:1,3,19 (E ₄)	<i>senftenberg</i>	Senftenberg	1,3,19	$\begin{array}{c} \alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_6 \\ \rightarrow 6)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[127]
F (O:11)	O:11 (F)	<i>aberdeen</i>	Aberdeen	11	$\begin{array}{c} \beta\text{-D-Manp} \\ \downarrow_4 \\ \rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-GlcpNAc}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[63]

Tabela 3. c.d.

1	2	3	4	5	6	7
G (O:13,22)	O:13 (G)	<i>friedenau</i>	Friedenau ³⁾	13,22	$\begin{array}{c} \alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_4 \\ \rightarrow\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-GalpNAc}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-GalpNAc}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-L-} \\ \text{Fucp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[27]
G (O:13)	O:13 (G)	<i>poona</i>	Poona ³⁾	<u>1</u> ,13,22	$\begin{array}{c} \alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_4 \\ \rightarrow\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-GalpNAc}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-GalpNAc}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-L-} \\ \text{Fucp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[27]
H (O:6,14)	O:6,14 (H)	<i>carrau</i>	Carrau ⁴⁾	6,14,[24]	$\begin{array}{c} \alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-GlcpNAc}\text{-}(1\rightarrow 6)\text{-}\alpha\text{-D-} \\ \text{Manp}\text{-}(1\rightarrow 90\% \\ \rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-GlcpNAc}\text{-}(1\rightarrow 6)\text{-}\alpha\text{-D-} \\ \text{Manp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[75]
H (O:6,14)	O:6,14 (H)	<i>boecker</i>	Boecker	[1],6,14,[25]	$\begin{array}{c} \alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-GlcpNAc}\text{-}(1\rightarrow 6)\text{-}\alpha\text{-D-} \\ \text{Manp}\text{-}(1\rightarrow 10\% \\ \rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-GlcpNAc}\text{-}(1\rightarrow 6)\text{-}\alpha\text{-D-} \\ \text{Manp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[74]
H (O:6,14)	O:6,14 (H)	<i>madelia</i>	Madelia	1,6,14,25	$\begin{array}{c} \alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-GlcpNAc}\text{-}(1\rightarrow 6)\text{-}\alpha\text{-D-} \\ \text{Manp}\text{-}(1\rightarrow \\ \\ \alpha\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_4 \\ \rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-GlcpNAc}\text{-}(1\rightarrow 6)\text{-}\alpha\text{-D-} \\ \text{Manp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[99]

Tabela 3. c.d.

1	2	3	4	5	6	7
K (O:18)	O:18 (K)	<i>cerro</i>	Cerro	<u>6,14,18</u>	$\rightarrow 4\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-GalpNAc}\text{-}(1\rightarrow$	[137]
	O:21 (L)	<i>arizonae</i> ⁵⁾	IIIa	21	$\begin{array}{ccc} \text{O-Ac} & 70\% & \text{H}_3\text{C-C=NH} \\ \downarrow_6 & & \downarrow_2 \\ \rightarrow 3\text{-}\beta\text{-D-GlcpNAc}\text{-}(1\rightarrow 7)\text{-}\alpha\text{-D-Neup5Ac}\text{-}(2\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-L-FucpN}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[21, 22]
M (O:28)	O:28 (M)	<i>dakar</i>	Dakar ⁶⁾	28	$\begin{array}{c} \beta\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_4 \\ \rightarrow 4\text{-}\beta\text{-D-Glcp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-GlcpNAc}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-Qui}p3\text{NAc}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[12]
N (O:30)	O:30 (N)	<i>urbana</i>	Urbana	30	$\begin{array}{c} \beta\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_4 \\ \rightarrow 4\text{-}\beta\text{-D-Glcp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-GalpNAc}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Rhap4NAc}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-L-Fucp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[70]
N (O:30)	O:30 (N)	<i>godesberg</i>	Godesberg	30	$\begin{array}{c} \beta\text{-D-Glcp} \\ \downarrow_4 \\ \rightarrow 4\text{-}\beta\text{-D-Glcp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-GalpNAc}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Rhap4NAc}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-L-Fucp}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[70]
N (O:30)	O:30 (N)	<i>landau</i>	Landau	30	$\rightarrow 4\text{-}\beta\text{-D-Glcp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-GalpNAc}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-D-Rhap4NAc}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-L-Fucp}\text{-}(1\rightarrow$	[71]
O (O:35)	O:35 (O)	<i>adelaide</i>	Adelaide	35	$\begin{array}{c} \alpha\text{-Colp} \\ \downarrow_3 \\ \rightarrow 3\text{-}\beta\text{-D-GlcpNAc}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-D-Glcp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-D-Galp}\text{-}(1\rightarrow \\ \uparrow_6 \end{array}$	[61]
R (O:40)	O:40 (R)	<i>riogrande</i>	Riogrande	40	$\begin{array}{c} \beta\text{-D-GlcpNAc} \\ \downarrow_2 \\ \rightarrow 4\text{-}\alpha\text{-D-GalpNAc}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-Manp}\text{-}(1\rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-D-Glcp}\text{-}(1\rightarrow 3)\text{-}\alpha\text{-D-GalpNAc}\text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[123]

Tabela 3. c.d.

1	2	3	4	5	6	7
U (O:43)	O:43 (U)	<i>milwaukee</i>	Milwaukee	43	α -D-Galp \downarrow_3 $\rightarrow 2$)- β -D-Galp-(1 \rightarrow 3)- α -D-GalpNAc-(1 \rightarrow 3)- β -D-GlcpNAc-(1 \rightarrow 4)- α -L-Fucp-(1 \rightarrow)	[51]
	O:45 (W)	<i>arizonae</i>	IIIa	45	α -L-Fucp \downarrow_2 $\rightarrow 3$)- β -D-Ribf-(1 \rightarrow 4)- β -D-Galp-(1 \rightarrow 3)- β -D-GlcpNAc-(1 \rightarrow 4)- β -D-GlcpA- O-Ac 80% \downarrow_3 (1 \rightarrow 4)- α -L-Fucp-(1 \rightarrow)	[11]
Y (O:48)	O:48 (Y)	<i>toucra</i>	Toucra ⁷⁾	48	O-Ac 30% \downarrow_7 $\rightarrow 4$)- α -Neup5Ac-(2 \rightarrow 3)- α -L-FucpNAc-(1 \rightarrow 3)- β -D-GlcpNAc-(1 \rightarrow) \uparrow_9 O-Ac 70%	[23]
O:64	O:48 (Y)	<i>arizonae</i>	IIIb	48	α -D-GlcpNAc \downarrow_3 $\rightarrow 4$)- β -D-Galp-(1 \rightarrow 3)- β -D-GalpNAc-(1 \rightarrow 4)- β -D-GalpNAc-(1 \rightarrow 3)- α -D-Galp-(1 \rightarrow)	[125]
Z (O:50)	O:50 (Z)	<i>greenside</i>	II	50	α -Colp-(1 \rightarrow 3)- β -D-Galp \downarrow_3 $\rightarrow 6$)- β -D-GlcpNAc-(1 \rightarrow 3)- α -D-Galp-(1 \rightarrow 3)- β -D-GalpNAc-(1 \rightarrow)	[61]
	O:50 (Z)	<i>arizonae</i>	IV	50	α -Colp-(1 \rightarrow 2)- β -D-Galp \downarrow_3 $\rightarrow 6$)- β -D-GlcpNAc-(1 \rightarrow 3)- α -D-Galp-(1 \rightarrow 3)- β -D-GalpNAc-(1 \rightarrow)	[36]
	O:54	<i>borreze</i>	Borreze	54	$\rightarrow 4$)- β -D-ManpNAc-(1 \rightarrow 3)- β -D-ManpNAc-(1 \rightarrow)	[6]
O:59	O:59	<i>arizonae</i>	IIIb	59	$\rightarrow 3$)- α -L-FucpNAc-(1 \rightarrow 3)- β -D-GlcpNAc-(1 \rightarrow 2)- β -D-Galp-(1 \rightarrow)	[26]

Tabela 3. c.d.

O:61	O:61	<i>arizonae</i>	IIIb ⁸⁾	61	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{NH} \\ \downarrow_2 \\ \rightarrow 3)-\alpha\text{-L-FucpN}-(1\rightarrow 3)-\alpha\text{-D-GlcpNAc}-(1\rightarrow 8)-\alpha\text{-Nonp7NAc5N}[(R)\text{-} \\ \text{3HOBu}]\text{-}(2\rightarrow \end{array}$	[85]
O:62	O:62	<i>arizonae</i>	IIIa	62	$\begin{array}{c} \alpha\text{-D-GalpNAc} \\ \downarrow_2 \\ \rightarrow 3)-\beta\text{-D-GlcpNAc}-(1\rightarrow 3)-\alpha\text{-L-Rhap}-(1\rightarrow 2)-\alpha\text{-L-Rhap}-(1\rightarrow 3)-\alpha\text{-L-Rhap} \\ \text{-}(1\rightarrow \end{array}$	[91]
O:63	O:63	<i>arizonae</i>	IIIa	63	$\begin{array}{c} \alpha\text{-D-Fucp3NAc} \\ \downarrow_4 \\ \rightarrow 4)-\alpha\text{-D-GalpNAc}-(1\rightarrow 3)-\beta\text{-D-GalpNAc}-(1\rightarrow 3)-\beta\text{-D-Galp}-(1\rightarrow 4)-\alpha\text{-D-} \\ \text{Glcp}-(1\rightarrow \end{array}$	[68, 69]

¹⁾ zamieszczono formuły antygenowe serotypów *Salmonella* wg Popoffa [4],

²⁾ zapisano formułę O-antygeny na podstawie wyników badań w³asnych [18],

³⁾ konfiguracja anomeryczna nie zosta³a oznaczona [27],

⁴⁾ w pracy [75] nie zamieszczono struktury powtarzalnej jednostki tetrasacharydowej o 10% udziale, jednak widma NMR wskazuj¹ na jej obecnoœæ w heterogennym antygenie O,

⁵⁾ uwzglêdniono systematykê i pisowniê wszystkich *S. arizonae* wg Rhode'ego [138],

⁶⁾ nie przypisano jednoznacznie do szeregu konfiguracyjnego reszty $\rightarrow 4)-\alpha\text{-Qui}p3\text{NAc}$ -,

⁷⁾ nie uwzglêdniono sugestii zawartej w pracy [86] dot. zmian w strukturze – uzasadnienie w tekœcie,

⁸⁾ $\alpha\text{-Non}7\text{NAc}5\text{N}[(R)\text{-}3\text{HOBu}]$ – reszta kwasu 7-acetamido-3,5,7,9-tetradeksy-5[(R)-3-hydroksybutyramido]-L-glicero- $\alpha\text{-D-galacto-non-2-ulo}$ piranozowego [14, 15].

Już ponad 40 lat temu antygeny O *Salmonella*, ze względu na identyczny skład cukrowy, podzielono na chemotypy i skorelowano z formu³ami serologicznymi [124]. Dalsze badania chemiczne, ci³gle rozwijane, doprowadzi³y do powi¹ zania wczeœniej okreœdzonej klasyfikacji serologicznej tych bakterii ze struktur¹ I-rz. powtarzalnych jednostek O-PS. Te korelacje s¹ prawie idealne (Tab. 3). Po wprowadzeniu zmian w klasyfikacji [4] wyraŹnie od tego odbiegaj¹ struktury antygenów O *S. Toucra* i *S. Arizonae* O:64 [125] zaliczone obecnie do tej samej serogrupy O:48.

Poznanie ci³gle nowych struktur I-rz. antygenów O *Salmonella* (zw³aszczã wiêkszych serogrup) z uwzglêdnieniem ich heterogennoœci oraz zdefiniowanie determinant O-PS pozwala na uzupe³nienia w serotypowaniu tych bakterii na poziomie molekularnym.

Praca finansowana z grantu DS/8200-4-0085-6 i czêœciowo z grantu BW/8000-5-0172-1.

PICMIENICTWO CYTOWANE

- [1] F. Kauffmann, *Classification of Bacteria*, Scandinavian University Book, Munksgaard, Copenhagen, 1975.
- [2] L. Le Minor, M.Y. Popoff, *Int. J. Sys. Bacteriol.*, 1987, **37**, 465.
- [3] M.Y. Popoff, L. Le Minor, *Antigenic Formulas of the Salmonella Serovars*, WHO Collaborating Centre for Reference and Research on *Salmonella*, Institut Pasteur, Paris, France, 1997.
- [4] M.Y. Popoff, *Antigenic Formulas of the Salmonella Serovars*, WHO Collaborating Centre for Reference and Research on *Salmonella*, Institut Pasteur, Paris, France, 2001.
- [5] O. Westphal, K. Jann, *Methods Carbohydr.*, 1965, **5**, 83.
- [6] W.J. Keenleyside, M. Perry, L. MacLean, C. Poppe, C. Whitfield, *Mol. Microbiol.*, 1994, **11**, 437.
- [7] O. Lüderitz, E. Ruschmann, O. Westphal, R. Raff, R. Wheat, *J. Bacteriol.*, 1967, **93**, 1681.
- [8] C. Galanos, O. Lüderitz, O. Westphal, *Eur. J. Biochem.*, 1969, **9**, 245.
- [9] K.G. Johnson, M.B. Perry, *Can. J. Microbiol.*, 1976, **22**, 29.
- [10] M.Y. Popoff, J. Bockemühl, L.L. Gheesling, *Res. Microbiol.*, 2004, **155**, 568.
- [11] A.S. Shashkov, E.V. Vinogradov, Yu. A. Knirel, N.E. Nifant'ev, N.K. Kochetkov, J. Dabrowski, E.V. Kholodkova, E.S. Stanislavsky, *Carbohydr. Res.*, 1993, **241**, 177.
- [12] J. Szafranek, J. Kumirska, dane nieopublikowane.
- [13] J. Gajdus, J. Szafranek, dane nieopublikowane.
- [14] Y.A. Knirel, J.H. Helbig, U. Zähringer, *Carbohydr. Res.*, 1996, **283**, 129.
- [15] S.G. Wilkinson, *Prog. Lipid Res.*, 1996, **35**, 283.
- [16] N.A. Kocharova, Yu. A. Knirel, E.S. Stanislavsky, E.V. Kholodkova, C. Lugowski, W. Jachymek, E. Romanowska, *FEMS Immunol. Med. Microbiol.*, 1996, **13**, 1.
- [17] T. Rundlöf, A. Weintraub, G. Widmalm, *Eur. J. Biochem.*, 1998, **258**, 139.
- [18] H. Dziadziuszko, D. Kunikowska, R. G³oœnicka, J. Gajdus, Z. Kaczyñski, J. Szafranek, *FEMS Immunol. Med. Microbiol.*, 1998, **21**, 253.
- [19] H. Bauman, E. Altman, D. R. Bundle, *Carbohydr. Res.*, 1993, **247**, 347.
- [20] J. Szafranek, J. Gajdus, Z. Kaczyñski, H. Dziadziuszko, D. Kunikowska, R. G³oœnicka, T. Yoshida, J. Vihanto, K. Pihlaja, *FEMS Immunol. Med. Microbiol.*, 1998, **21**, 243.
- [21] E.V. Vinogradov, N.A. Paramonov, Yu. A. Knirel, A.S. Shashkov, N.K. Kochetkov, *Carbohydr.*

- Res., 1993, **242**, C 11-14.
- [22] E.V. Vinogradov, Yu. A. Knirel, A.S. Shashkov, N.A. Paramonov, N.K. Kochetkov, E.S. Stanislavsky, E.V. Kholodkova, *ibid.*, 1994, **259**, 59.
- [23] A. Gamian, Ch. Jones, T. Lipiński, A. Korzeniowska-Kowal, N. Ravenscroft, *Eur. J. Biochem.*, 2000, **267**, 3160.
- [24] R.L. Taylor, H.E. Conrad, *Biochemistry*, 1972, **11**, 1383.
- [25] Yu. A. Knirel, N.K. Kochetkov, *Biokhim.*, 1994, **59**, 1784.
- [26] E.V. Vinogradov, Yu. A. Knirel, G.M. Lipkind, A.S. Shashkov, N.K. Kochetkov, E.S. Stanislavsky, E.V. Kholodkova, *Bioorg. Khim.*, 1987, **13**, 1275.
- [27] D.A.R. Simmons, O. Lüderitz, O. Westphal, *Biochem. J.*, 1965, **97**, 807.
- [28] G.J. Gerwig, J.P. Kamerling, J.F.G. Vliegthart, *Carbohydr. Res.*, 1978, **62**, 349.
- [29] K. Leontein, B. Lindberg, J. Lönnngren, *ibid.*, 1978, **62**, 359.
- [30] W.A. König, J. Benecke, H. Bretting, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1981, **20**, 693.
- [31] W.A. König, P. Mischnick-Lübbecke, B. Brassat, S. Lutz, G. Wenz, *Carbohydr. Res.*, 1988, **183**, 11.
- [32] R. Oshima, J. Kumanotani, *Chemistry Letters*, 1981, 943.
- [33] R. Oshima, Y. Yamauchi, J. Kumanotani, *Carbohydr. Res.*, 1982, **107**, 169.
- [34] S. Hakomori, *J. Biochem. (Tokyo)*, 1964, **55**, 205.
- [35] A.B. Blakeney, B.A. Stone, *Carbohydr. Res.*, 1985, **140**, 319.
- [36] S.N. Senchenkova, A.S. Shashkov, Yu. A. Knirel, E. Schwarzmüller, H. Mayer, *ibid.*, 1997, **301**, 61.
- [37] I. Ciucanu, F. Kerek, *ibid.*, 1984, **131**, 209.
- [38] P. Prehm, *ibid.*, 1980, **78**, 372.
- [39] C.G. Hellerqvist, B. Lindberg, S. Svensson, T. Holme, A.A. Lindberg, *ibid.*, 1968, **8**, 43.
- [40] A.J. Mort, S. Parker, M.-S. Kuo, *Anal. Biochem.*, 1983, **133**, 380.
- [41] T.J. Waeghe, A.G. Darvill, M. McNeil, P. Albersheim, *Carbohydr. Res.*, 1983, **123**, 281.
- [42] R. Geyer, H. Geyer, *Meth. Enzymol.*, 1994, **230**, 86.
- [43] G.O. Aspinall, [w:] *The Polysaccharides*, Ed. G.O. Aspinall, Academic Press Inc., New York, London, Paris, San Diego, San Francisco, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1982, **1**, 35.
- [44] H. Björndal, C.G. Hellerqvist, B. Lindberg, S. Svensson, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 1970, **9**, 610.
- [45] C.G. Hellerqvist, B.J. Sweetman, *Biomed. Appl. Mass Spectr.*, 1990, **34**, 91.
- [46] P.-E. Jansson, L. Kenne, H. Liedgren, J. Lönnngren, *Chem. Commun. Univers. Stockholm*, 1976, **8**, 1.
- [47] B. Lindberg, *Methods Enzymol.*, 1972, **28B**, 178.
- [48] K. Stellner, H. Saito, S.-I. Hakomori, *Arch. Bioch. Biophys.*, 1973, **155**, 464.
- [49] D. Rolf, G.R. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 3539.
- [50] G.R. Gray, *Methods Enzymol.*, 1990, **193**, 573.
- [51] M.B. Perry, L.L. MacLean, *Biochem. Cell Biol.*, 1992, **70**, 49.
- [52] J. Gajdus, J. Szafranek, dane nieopublikowane.
- [53] R.S. Pappas, B.J. Sweetman, S. Ray, C.G. Hellerqvist, *Carbohydr. Res.*, 1990, **197**, 1.
- [54] B. Lindberg, K. Leontein, U. Lindquist, S.B. Svenson, G. Wrangsell, A. Dell, M. Rogers, *ibid.*, 1988, **174**, 313.
- [55] S.J. Angyal, K. James, *Aust. J. Chem.*, 1970, **23**, 1209.
- [56] J. Hoffman, B. Lindberg, S. Svensson, *Acta Chem. Scand.*, 1972, **26**, 661.
- [57] J. Hoffman, B. Lindberg, *Methods Carbohydr. Chem.*, 1980, **8**, 117.
- [58] C.-G. Hellerqvist, B. Lindberg, S. Svensson, T. Holme, A.A. Lindberg, *Carbohydr. Res.*, 1969,

- 9**, 237.
- [59] C.G. Hellerqvist, J. Hoffman, A.A. Lindberg, B. Lindberg, S. Svensson, *Acta Chem Scand.*, 1972, **26**, 3282.
- [60] C.-G. Hellerqvist, J. Hoffman, B. Lindberg, Å. Pilotti, A.A. Lindberg, *ibid.*, 1971, **25**, 1512.
- [61] L. Kenne, B. Lindberg, E. Söderholm, D.R. Bundle, D.W. Griffith, *Carbohydr. Res.*, 1983, **111**, 289.
- [62] J. Gajdus, „Struktura chemiczna antygenów O-somatycznych *Salmonella* Haarlem i *Salmonella* Anatum” (praca doktorska), Uniwersytet Gdański, Gdańsk 2000.
- [63] J. Szafranek, M. Kaczyńska, Z. Kaczyński, J. Gajdus, M. Czerwicka, H. Dziadziuszko, R. Górnicka, *Polish J. Chem.*, 2003, **77**, 1135.
- [64] M.M.A. Olsthoorn, B.O. Petersen, J. Duus, J. Haverkamp, J.E. Thomas-Oates, K. Bock, O. Holst, *Eur. J. Biochem.*, 2000, **267**, 2014.
- [65] H.O. Nghiêm, G. Bagdian, A.M. Staub, *ibid.*, 1967, **2**, 392.
- [66] M. Fukuda, F. Egami, G. Hämmerling, O. Lüderitz, G. Bagdian, A.M. Staub, *ibid.*, 1971, **20**, 438.
- [67] P.W. Robbins, T. Uchida, *Biochemistry*, 1962, **1**, 323.
- [68] E.V. Vinogradov, Yu. A. Knirel, G.M. Lipkind, A.S. Shashkov, N.K. Kochetkov, E.S. Stanislavsky, E.V. Kholodkova, *Bioorg. Khim.*, 1987, **13**, 1399.
- [69] G.M. Lipkind, A.S. Shashkov, N.K. Kochetkov, *Carbohydr. Res.*, 1990, **198**, 399.
- [70] M.B. Perry, D.R. Bundle, L. MacLean, J.A. Perry, D.W. Griffith, *ibid.*, 1986, **156**, 107.
- [71] D.R. Bundle, M. Gerken, M.B. Perry, *Can. J. Chem.*, 1986, **64**, 255.
- [72] M.A. Schmidt, B. Jann, K. Jann, *Eur. J. Biochem.*, 1983, **137**, 163.
- [73] E. Katzenellenbogen, I. Ekiel, E. Romanowska, *Carbohydr. Res.*, 1988, **179**, 349.
- [74] J.-R. Brisson, M.B. Perry, *Biochem. Cell Biol.*, 1988, **66**, 1066.
- [75] J.L. Di Fabio, J.-R. Brisson, M.B. Perry, *Carbohydr. Res.*, 1988, **179**, 233.
- [76] L.L. MacLean, M.B. Perry, *Biochem. Cell Biol.*, 1991, **69**, 852.
- [77] T. Uchida, P.W. Robbins, S.E. Luria, *Biochemistry*, 1963, **2**, 663.
- [78] V.L. L'vov, A.P. Yakovlev, A.S. Shashkov, *Bioorg. Khim.*, 1989, **15**, 1660.
- [79] V.I. Torgov, V.N. Shibaev, A.A. Shashkov, S. Sh. Rozhnova, *Carbohydr. Res.*, 1990, **208**, 293.
- [80] C.T. Bishop, H.J. Jennings, [w:] *The Polysaccharides*, Ęd., Aspinnall G.O, Academic Press Inc., New York, London, Paris, San Diego, San Francisco, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1982, **1**, 291.
- [81] A.A. Lindberg, L. Le Minor, [w:] *Methods in Microbiology*, Ed. T Bergen., Academic Press, London, Orlando, San Diego, San Francisco, New York, Toronto, Montreal, Sydney, Tokyo, Sao Paulo, 1984, **15**, 1.
- [82] S. Iwashita, S. Kanegasaki, *J. Biol. Chem.*, 1976, **251**, 5361.
- [83] A.N. de Belder, B. Norrman, *Carbohydr. Res.*, 1968, **8**, 1.
- [84] Yu. A. Knirel, E.V. Vinogradov, B.A. Dmitriev, N.K. Kochetkov, *Bioorg. Khim.*, 1981, **7**, 463.
- [85] E.V. Vinogradov, Yu. A. Knirel, N.K. Kochetkov, J. Dabrowski, H. Grosskurth, E. Stanislavsky, E.V. Kholodkova, *Carbohydr. Res.*, 1992, **231**, 1.
- [86] L. Feng, S. N. Senchenkova, J. Tao, A. S. Shashkov, B. Liu, S. D. Shevelev, P. R. Reeves, J. Xu, Y.A. Knirel, L. Wang, *J. Bacteriol.*, 2005, **187**, 758.
- [87] A.J. Griffiths, D.B. Davies, *Carbohydr. Polymers*, 1991, **14**, 241.
- [88] B. Kędzińska, *Eur. J. Biochem.*, 1978, **91**, 545.
- [89] A. Gamian, L. Kenne, *J. Bacteriol.*, 1993, **175**, 1508.
- [90] S. Basu, S. Schlecht, M. Wagner, H.L. Mayer, *FEMS Immunol. Med. Microbiol.*, 1994, **9**, 189.
- [91] E.V. Vinogradov, Yu. A. Knirel, N.K. Kochetkov, S. Schlecht, H. Mayer, *Carbohydr. Res.*, 1994, **253**, 101.

- [92] I.M. Helander, A.P. Moran, P.H. Mäkelä, *Mol. Microbiol.*, 1992, **6**, 2857.
- [93] J. Szafranek, J. Kumirska, M. Czerwicka, R. Geñcownicka, H. Dziadziuszko, D. Kunikowska, *FEMS Immunol. Med. Microbiol.*, 2006, praca przyjęta do druku.
- [94] J. Szafranek, Z. Kaczyński, J. Gajdus, dane nieopublikowane.
- [95] H.O. Nghiêm, A.M. Staub, *Carbohydr. Res.*, 1975, **40**, 153.
- [96] H.O. Nghiêm, A.M. Staub, *J. Bacteriol.*, 1977, **131**, 119.
- [97] H.O. Nghiêm, A.M. Staub, C. Galanos, O. Lüderitz, *Eur. J. Biochem.*, 1982, **125**, 431.
- [98] H.O. Nghiêm, K. Himmelspach, H. Mayer, *J. Bacteriol.*, 1992, **174**, 1904.
- [99] J.L. Di Fabio, J.-R. Brisson, M.B. Perry, *Biochem. Cell Biol.*, 1989, **67**, 78.
- [100] S.B. Svenson, J. Lönnngren, N. Carlin, A.A. Lindberg, *J. Virol.*, 1979, **32**, 583.
- [101] M.M. Rahman, J. Guard-Petter, R.W. Carlson, R.W. Carlson, *J. Bacteriol.*, 1997, **179**, 2126.
- [102] J.O. Duus, C.H. Godfredsen, K. Bock, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 4589.
- [103] M.B. Perry, [w:] *Biology of Salmonella* Ed. F. Cabello *et al.*, Plenum Press, London, 1993, 63.
- [104] K. Jann, B. Jann, [w:] *Handbook of Endotoxin*, Ed. E.T. Rietschel, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1984, **1**, 138.
- [105] C.G. Hellerqvist, A.A. Lindberg, *Carbohydr. Res.*, 1971, **16**, 39.
- [106] G. Hämmerling, O. Lüderitz, O. Westphal, *Eur. J. Biochem.*, 1970, **15**, 48.
- [107] K. Bock, M. Meldal, D.R. Bundle, T. Iversen, B.M. Pinto, P.J. Garegg, I. Kvanström, T. Norberg, A.A. Lindberg, S.B. Svenson, *Carbohydr. Res.*, 1984, **130**, 35.
- [108] K. Bock, M. Meldal, D.R. Bundle, T. Iversen, P.J. Garegg, T. Norberg, A.A. Lindberg, S.B. Svenson, *ibid.*, 1984, **130**, 23.
- [109] C.G. Hellerqvist, O. Larm, B. Lindberg, T. Holme, A.A. Lindberg, *Acta Chem. Scand.*, 1969, **23**, 2217.
- [110] C.G. Hellerqvist, B. Lindberg, J. Lönnngren, A.A. Lindberg, *ibid.*, 1971, **25**, 601.
- [111] A. Ya. Chernyak, A. Weintraub, N.K. Kochetkov, A.A. Lindberg, *Mol. Immunol.*, 1993, **30**, 887.
- [112] P. Reeves, *Trends in Genetics*, 1993, **9**, 17.
- [113] D. Liu, L. Lindqvist, P.R. Reeves, *J. Bacteriol.*, 1995, **177**, 4084.
- [114] L. Wang, L.K. Romana, P.R. Reeves, *Genetics*, 1992, **130**, 429.
- [115] C.L. Marolda, J. Vicarioli, M.A. Valvano, *Microbiology*, 2004, **150**, 4095.
- [116] M.F. Feldman, C.L. Marolda, M.A. Monteiro, M.B. Perry, A.J. Parodi, M.A. Valvano, *J. Biol. Chem.*, 1999, **274**, 35129.
- [117] M.C. Luk, R.S. W. Tsang, M.H. Ng, *J. Clin. Microbiol.*, 1987, **25**, 2140.
- [118] D. Liu, A.M. Haase, L. Lindqvist, A.A. Lindberg, P.R. Reeves, *J. Bacteriol.*, 1993, **175**, 3408.
- [119] D. Kapitonov, R.K. Yu, *Glycobiology*, 1999, **9**, 961.
- [120] N.A. Nnalue, A.A. Lindberg, *Microbiology*, 1997, **143**, 653.
- [121] R.A. Kingsley, A.J. Bäumlner, *Mol. Microbiol.*, 2000, **36**, 1006.
- [122] J. Fierer, D.G. Guiney, *J. Clin. Invest.*, 2001, **107**, 775.
- [123] M.B. Perry, L.L. MacLean, *Carbohydr. Res.*, 1992, **232**, 143.
- [124] O. Lüderitz, A.M. Staub, O. Westphal, *Bacteriol. Rev.*, 1966, **30**, 192.
- [125] N.A. Kocharova, E.V. Vinogradov, Yu. A. Knirel, A.S. Shshkov, N.K. Kochetkov, E.S. Stanislavsky, E.V. Kholodkova, *Bioorg. Khim.*, 1988, **14**, 697.
- [126] C.G. Hellerqvist, B. Lindberg, K. Samuelsson, A.A. Lindberg, *Acta Chem. Scand.*, 1971, **25**, 955.
- [127] O. Westphal, *Int. Archs Allergy appl. Immun.* 1974, **49**, 1.
- [128] C.G. Hellerqvist, O. Larm, B. Lindberg, A.A. Lindberg, *Acta Chem. Scand.*, 1971, **25**, 744.
- [129] J.L. Di Fabio, J.-R. Brisson, M.B. Perry, *Biochem. Cell Biol.*, 1989, **67**, 278.
- [130] J.L. Di Fabio, J.-R. Brisson, M.B. Perry, *Carbohydr. Res.*, 1989, **189**, 161.
- [131] C.G. Hellerqvist, B. Lindberg, S. Svensson, T. Holme, A.A. Lindberg, *ibid.*, 1970, **14**, 17.

- [132] J.L. Di Fabio, M.B. Perry, J.-R. Brisson, *Biochem. Cell Biol.*, 1988, **66**, 107.
- [133] C.G. Hellerqvist, B. Lindberg, S. Svensson, T. Holme, A.A. Lindberg, *Acta Chem. Scand.*, 1969, **23**, 1588.
- [134] C.G. Hellerqvist, B. Lindberg, Å. Pilotti, A.A. Lindberg, *Acta Chem. Scand.*, 1970, **24**, 1168.
- [135] C.G. Hellerqvist, B. Lindberg, J. Lönnngren, A.A. Lindberg, *Carbohydr. Res.*, 1971, **16**, 289.
- [136] C.G. Hellerqvist, B. Lindberg, J. Lönnngren, A.A. Lindberg, *Acta Chem. Scand.*, 1971, **25**, 939.
- [137] E. Vinogradov, L. Nossova, J. Radziejewska-Lebrecht, *Carbohydr. Res.*, 2004, **339**, 2441.
- [138] R. Rohde, *Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. A*, 1979, **243**, 148.

Praca wp³ynê³a do Redakcji 14 lipca 2006

SZKŁA WODNE SODOWE. CZ. III.*
AKTUALNA WIEDZA O SZKLE WODNYM

SODIUM WATER GLASSES. PART III.
CURRENT KNOWLEDGE OF WATER GLASSES

Wiesław Koźlak

*Zakład Podstaw Chemii Wydziału Budownictwa, Mechaniki
i Petrochemii Politechniki Warszawskiej
ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock*

Abstract

Wprowadzenie

Najnowsze doniesienia literaturowe

1. Właściwości i skład molekularny roztworów szkła wodnych
2. Zastosowanie krzemianów i ich roztworów wodnych
3. Otrzymywanie krzemionki i szkła wodnych

Podsumowanie

Pięmiennictwo cytowane

* W. Koźlak, Szkła wodne sodowe. Cz. I, Wiad. Chem., 2005 **59**, 781.

W. Koźlak, Szkła wodne sodowe. Cz. II, Wiad. Chem., 2006, **60**, 379.



Dr Wiesław Kołak jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Po studiach podjął pracę w Politechnice Warszawskiej w Instytucie Chemii Wydziału Budownictwa Mechaniki i Petrochemii w Płocku. Specjalność naukowa – chemia nieorganiczna. W Politechnice Warszawskiej obronił pracę doktorską pt. „Studia nad niektórymi właściwościami i strukturą wodnych roztworów krzemianów technicznych”.

Jego zainteresowania naukowe nieprzerwanie związane są z problematyką krajowych szkieł wodnych sodowych. Prowadzi badania nad właściwościami i składem molekularnym roztworów wodnych krzemianów sodowych. Odbył trzykrotnie staż naukowy w Akademii Nauk w Berlinie w Laboratorium Kwasu Krzemowego Centralnego Instytutu Chemii Nieorganicznej.

Ostatnio zainteresowania naukowe rozszerza o tematykę związaną z ochroną środowiska i dydaktyką chemii z elementami edukacji ekologicznej.

ABSTRACT

Basing on the review of the latest literature references it can be concluded that despite diverse interests among researchers in both the theoretical and experimental aspects, the most important objective is the evaluation of the structure of water glasses solutions.

It should be expected that the agreement on the unequivocal view on the molecular composition of water glasses or systems containing these substances will bring closer the explanation of the mechanism of their action in most of their applications and also will show new possibilities in this area. Presented material shows that the area of potential application of water glasses expands constantly.

In the field of research on the properties and structure of silicate solutions, most authors concentrate on the issues of condensation (gelation) processes of silicic acid and its ions as a function of various parameters, such as: M_k , pH, ageing time, temperature, type and properties of the solvent (including organic solvents), influence of electrolytes – both cations and anions.

Research is dominated by spectroscopic methods, such as $^{29}\text{SiNMR}$, IR, but new methods, which haven't been used before, like electrochemical and thermochemical techniques are being introduced.

Keywords: water glass, silicate solutions, properties, molecular composition, applications, preparation.

Słowa kluczowe: szkła wodne, roztwory krzemianów, właściwości, skład molekularny, zastosowanie, otrzymywanie.

WPROWADZENIE


We wcześniejszych pracach [1, 2] przedstawiono stan badań w literaturze, obejmującej metody otrzymywania szkła wodnych sodowych, główne dziedziny ich zastosowania a także właściwości ich roztworów wodnych.

Celem niniejszego artykułu jest prezentacja najnowszych doniesień teoretycznych i eksperymentalnych dotyczących chemii szkła wodnych i ich roztworów.


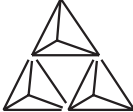
NAJNOWSZE DONIESIENIA LITERATUROWE

1. WŁAŚCIWOŚCI I SKŁAD MOLEKULARNY ROZTWORÓW SZKŁA WODNYCH

Od lat 90. zauważa się znaczne zróżnicowanie badań nad właściwościami i strukturą wodnych roztworów krzemianów jak również układów zawierających szkła wodne mimo, że stosowane metody i techniki badań w zasadzie identyczne lub porównywalne ze stosowanymi wcześniej m.in. w latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych ubiegłego wieku.

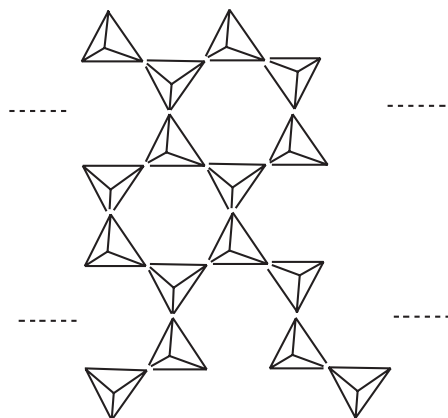
Na podstawie analizy wyników badań uzyskanych metodą spektroskopii $^{29}\text{SiMRJ}$ (71,5 MHz) określono równowagę między anionami krzemianowymi w stężonych roztworach organicznych krzemianów amonu Et_4N oraz Bu_4N (Et – rodnik etylowy, Bu – rodnik butylowy) o modułach krzemianowych 3,6 i 8. Wykazano wpływ modułu krzemianowego i stężenia roztworu na strukturę anionów krzemianowych. Stosując metodę określono rodzaj i ilości zawartość podstawowych jednostek strukturalnych – tetraedrów SiO_4  w anionach krzemianowych. Rozróz-niono takie jednostki i określono ich wpływ na polikondensację anionów krzemianowych [3].

Si^1 to monomery: , dimery: , trimery łańcuchowe:

 i cykliczne: , multimery łańcuchowe:

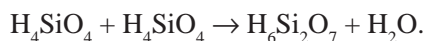
, wstęgowe: 

i warstwowe:



Stosuj¹c metodê spektroskopii ²⁹SiMRJ przedyskutowano tworzenie siê oligomerów krzemianowych z cyklicznych, trimerycznych anionów dla wysokich wartoœci pH, z jednoczesnym okreœleniem wp³ywu kationu metalu alkalicznego na proces polikondensacji. Okreœlono równie¿ kinetykê rozpuszczania siê Ÿelu krzemionkowego uwzglêdniaj¹c wp³yw kationów metali alkalicznych na ten proces [4].

Zdaniem wiêkszoœci autorów [5–7] pierwszym produktem kondensacji kwasu ortokrzemowego jest kwas ortodwukrzemowy, powstaj¹cy zgodnie z reakcj¹:



Molowy stosunek miêdzy substratami i produktami tj. H_4SiO_4 do $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ nie jest sta³y i zale¿y m.in. od stê¿enia krzemianu i M_k [5–7] oraz od temperatury i pH [5, 6, 8].

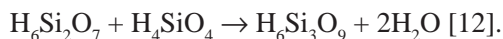
Wieker zidentyfikowa³ metod¹ chromatografii bibu³owej w produktach reakcji kondensacji kwas cyklokrzemowy, tworzy siê w 0,08 mol/dm³ roztworze kwasu ortokrzemowego przy pH = 2 [9, 10]; jego istnienie wykryto tak¿e metod¹ spektroskopii ²⁹SiMRJ, a ponadto ustalono, ¿e pierwszym produktem kondensacji kwasu ortokrzemowego jest kwas cykliczny (trójkrzemowy) [12], a nie jak dotychczas przypuszczano kwas ortodwukrzemowy.

Pozostaje to w sprzecznoœci z wynikami wczeœniejszych prac [11, 12] tych samych autorów, gdzie w podobnych warunkach kondensacji (pH, stê¿enie, M_k) uzyskano kwas ortodwukrzemowy. Sprzecznoœci tych nie uda³o siê wyjaœniæ nawet po wykorzystaniu wyników badañ uzyskanych innymi metodami, np.: spektrofotometrii absorpcyjnej, krioskopii itp.

W jednej z prac [12] na podstawie analizy widm ²⁹SiMRJ 0,5 mol/dm³ i 1,5 mol/dm³ roztworów kwasu dwu- i trójkrzemowego ci sami autorzy stwierdzaj¹, ¿e niewielka ró¿nica w wartoœciach przesuniêæ chemicznych w widmach ²⁹SiMRJ nie pozwala na rozstrzygniêcie jaki produkt powstaje w pierwszym etapie

kondensacji kwasu ortokrzemowego. W widmie 0,5 mol/dm³ roztworu kwasu można odróżnić sygnały rezonansowe grup ($\Delta\delta = 0,03$ ppm), natomiast w przypadku 1,5 mol/dm³ roztworu sygnały nakładają się i identyfikacja produktów kondensacji staje się niemożliwa.

Ostatecznie badania te doprowadziły do wniosku, że kwas ortodwukrzemowy może istnieć w roztworze, ale natychmiast kondensuje z kwasem ortokrzemowym i w rezultacie powstaje kwas cyklotrójkrzemowy zgodnie z reakcją¹:



W pierwszych pracach dotyczących procesu kondensacji kwasu ortokrzemowego i jego jonów wnioskowano, że produktami kondensacji są wyłącznie multimery łańcuchowe. Pogląd taki dominował przez wiele lat i dopiero po zastosowaniu metod chromatograficznych i spektroskopowych wskazano na możliwość jednoczesnego pojawienia się w roztworach: kwasów polikrzemowych o strukturze łańcuchowej, pierścieniowej, rozgałęzionej, usieciowanej itp. [2, 5, 13–17]. Możliwe struktury rozgałęzione, usieciowane, wstęgowe, warstwowe m.in. tetramery, pentamery, heksamery itp. szczegółowo przedstawiono w pracy Kinrade'a i Pole'a [24].

Kombinacja połączonych technik spektroskopii ²⁹SiMRJ w roztworze i w fazie stałej dostarcza wiadomości o monomerycznych anionach krzemianowych w krystalicznych, uwodnionych krzemianach sodu Na₂H₂SiO₄·nH₂O (n = 8,4), które podczas topnienia ulegają kondensacji i przekształcają się w różne formy oligomeryczne [18].

Kolejne doniesienie literaturowe omawia dwa typy agregacji (kondensacji) jonów w roztworze krzemianu, które zależą od stężenia SiO₂, zawartości anionów krzemianowych Q⁴ i Q^{3*} oraz od geometrii tworzących się agregatów (produktów kondensacji). Jeżeli w roztworze krzemianu obecne są aniony krzemianowe Q⁴ i Q³ oraz szkło wodne nie jest zbyt stężone, agregacja zachodzi ze znaczną szybkością, ale jest ograniczona szybkością dyfuzji DL-CCA; gdy nie tworzą się oligomery, agregacja ograniczona jest szybkością reakcji polikondensacji RL-CCA [19].

Stosując metodę spektroskopii ²⁹SiMRJ opisano wpływ rodzaju rozpuszczalnika na równowagę między oligomerami krzemianowymi w roztworach organiczno-wodnych wodorotlenku tetrametyloamoniowego (TMAOH). Analiza wyników badań pozwala stwierdzić, że pod wpływem rozpuszczalników organicznych w wyniku kondensacji różnostrukturalnych anionów krzemianowych powstają struktury cykliczne dwupierścieniowe. Proces ten zależy od rodzaju rozpuszczalnika związany jest z dążeniem i morfologią jego łańcucha węglowego oraz rodzajem i rozmieszczeniem grup funkcyjnych [20].

Dla scharakteryzowania rozcieńczonych, alkalicznych wodnych roztworów glinokrzemianów tetrametyloamoni (TMA) i tetrapropyloamoni (TPA) wykorzystano

* Q⁴ i Q³ oznacza liczbę wiązań siloksanowych –Si–O–Si utworzonych z udziałem danego atomu Si w procesie polikondensacji [2].

dwie metody badań spektroskopowych $^{29}\text{SiMRJ}$ i $^{27}\text{AlMRJ}$. Stwierdzono różnorodność składowych molekularnych, ale wkomponowanie jonów Al^{3+} w struktury polianionów w obu roztworach jest porównywalne.

Techniką spektroskopii $^{27}\text{AlMRJ}$ badano układy krzemian–glinian zawierające cztery połączenia mostkowe $-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$. Uzyskano różne wartości temperatur co pozwala wnioskować o przebiegu procesów wymiany zachodzących pomiędzy tymi ugrupowaniami. Zarówno analiza widm otrzymanych tą techniką dla mieszanin krzemian–glinian, jak i dwuwymiarowych widm EXSY w funkcji temperatury potwierdza, że w tych układach zachodzą procesy wymiany chemicznej, której kinetyka jest trudna do określenia [21].

Temat kilku doniesień stanowi analiza procesu tworzenia się żelu krzemionkowego w wodnym roztworze krzemianu w oparciu o wykorzystanie najnowszych metod spektroskopowych m.in. MRJ połączonych z techniką niskokątowego rozpraszania rentgenowskiego [22–24]. Dla wysokich wartości pH układów struktury cykliczne trimerów krzemianowych są porównywalne ze strukturami liniowymi. Wynika to z uzyskanych podobnych wartości przesunięć chemicznych. Przy pomocy techniki niskokątowego rozpraszania rentgenowskiego dokonano obserwacji agregacji pierwotnych cząsteczek krzemionki o wielkości cząstek poniżej 1 nm. Wykazano, że spowolnienie procesu agregacji ma miejsce przy $\text{pH} = 4$. Wskazano również, że wielowartościowe kationy wpływają niekorzystnie na tworzenie się agregatu, np. niskie stężenie glinu (1% wag.) znacząco hamuje agregację [22, 23].

Metodę spektroskopii $^{29}\text{SiMRJ}$ zastosowano dla opisu zmian w ustalaniu się równowagi w układzie krzemian–metal alkaliczny (M–). Kationy metalu alkalicznego kompleksowano związkami makrocyklicznymi typu diamina tzw. $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}]$ oraz $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$ [25]. Za pomocą wyżej wymienionej techniki $^{29}\text{SiMRJ}$ stwierdzono, że możliwość tworzenia się par „krzemian– M^{+} ” zmniejsza się wraz ze wzrostem masy jonów M^{+} . Kondensacja krzemianu, spowodowana osłabieniem odpychania elektrostatycznego pomiędzy anionami, sprzyja z kolei grupowaniu się w pary kationów [25, 26].

Podjęto również badania nad procesem odwrotnym tj. depolimeryzacji określając kinetykę procesu depolimeryzacji kwasu polikrzemowego [27]. Stwierdzono, że stała szybkości tego procesu zależy od pH, stężenia SiO_2 oraz aktywności jonów dodanego elektrolitu.

Wykazano odmienny wpływ kationów i anionów na zmiany stałej szybkości tego procesu. I tak obniżenie wartości stałej szybkości reakcji depolimeryzacji ma miejsce przy wzrastającej aktywności kationów w kolejności: Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ce^{3+} , Cu^{2+} . Jako sole zastosowano chlorki wymienionych metali.

Z kolei wzrost aktywności anionów soli sodowych w szeregu NO_3^- , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} powoduje zwiększenie wartości stałej szybkości omawianego procesu.

Dietzel i Usdowski uznaj¹, że zmianê sta³ej szybkoœci depolimeryzacji naleŹy powi¹zaæ ze sk³adem molekularnym roztworów krzemianów [27].

Badanie w³aœciwoœci roztworów krzemianów prowadzono takŹe pod k¹tem zachowañ hydrodynamicznych w uk³adzie wodnym metakrzemian metalu–roztwór szk³a wodnego, opieraj¹c siê na modelu wykorzystuj¹cym skalowane podstawy zachowania hydrodynamicznego. Zachowania hydrodynamiczne i opisuj¹cy je model maj¹ zastosowanie przy analizowaniu struktury wczesnych produktów formowania siê Źelu w wodnych roztworach zasadowych krzemianów metali [28].

Równowaga redoks miêdzy jonami metali w stopionych krzemianach wskazuje na jej zaleŹnoœæ od zasadowoœci stapianej soli metalu i pozwala na opracowanie modelu prognozowania równowagi redoks dla par jonów na podstawie standardowych potencjałów elektrod w roztworach wodnych. W wyniku badañ woltametrycznych dla wybranych dziewięciu par jonów metal–metal w stopionych krzemianach otrzymano wyniki wykazuj¹ce zgodnoœæ z potencjałami elektrod okreœlonymi na podstawie zasadowoœci stopionych materia³ów. W obszarze zasadowoœci, która jest w zainteresowaniu producenta szk³a, uzyskano szereg napiêciowy, trochê inny od wyznaczonego w roztworach wodnych. Wzrost zasadowoœci materia³u stopionego powoduje spadek róŹnicy potencjałów miêdzy elektrodami oraz nieznacz¹ zmianê w wykorzystywanym od lat szeregu napiêciowym. RóŹnica ta praktycznie zanika w obszarze zasadowoœci, gdy skondensowana forma krzemianowa ulega w wyniku depolimeryzacji rozerwaniu na pojedyncze tetraedry SiO₄. Ten obszar zasadowoœci odpowiada sk³adowi ŹuŹla hutniczego wykorzystywanego do produkcji stali [30].

Wodne roztwory krzemianów sodu gdy zawieraj¹ od 800 do 10000 ppm jonów metali grupy III s¹ szczególnie przydatne do produkcji bia³ego wêgla oraz stabilizatorów gruntu. Posiadaj¹ wysok¹ stabilnoœæ, poniewaŹ podczas przechowywania nie wytr¹caj¹ osadów [31].

Wp³yw sk³adu molekularnego roztworów krzemianu sodu na ich oddzia³ywanie z kationami wapnia, czyli tzw. zdolnoœci maskuj¹ce (sekwestruj¹ce), by³y badane w wodnych roztworach krzemianów technicznych [32]. Rozcieñczone roztwory, zawieraj¹ce poniŹej 200 mg SiO₂/dm³ formy monomerycznej krzemianu, wykaza³y wiêksze zdolnoœci maskuj¹ce i mog¹ byæ wykorzystywane w procesach uzdatniania wody. Natomiast roztwory o wyŹszych stêŹeniach krzemianu mog¹ mieæ zastosowanie przy zapobieganiu korozji [32].

Oprócz kationów metali alkalicznych takŹe kationy organiczne maj¹ wp³yw na polikondensacjê anionów krzemianowych w roztworach wodnych. Metod¹ spektroskopii ²⁹SiMRJ zbadano wp³yw kationów tetraalkiloamonu (TAA) na sk³ad molekularny oligomerów krzemianowych. Wyniki badañ wykaza³y istnienie róŹnic we wzajemnych oddzia³ywaniach, gdy uczestnicz¹ kationy TAA (organiczne) i kiedy uczestnicz¹ kationy metali alkalicznych (nieorganiczne) [33]. Powi¹zano te róŹnice z geometri¹ kationów; duŹe rozmiary kationów TAA ograniczaj¹ proces polikondensacji.

Metod¹ spektroskopii IR badano produkty reakcji izocyjanianów litu, sodu i potasu z różnymi formami strukturalnymi krzemianów, które występuj¹ w roztworach szkła³ wodnych i mieszaninach krzemooorganicznych.

Stwierdzono, że kinetyka i wydajność prowadzonych reakcji zależ¹ od wielkości kationów metali. Szybkość procesu rośnie ze wzrostem rozmiarów kationów. W oparciu o uzyskane rezultaty zaproponowano mechanizm wyjaśniaj¹cy stabilizuj¹c¹ rolę krzemianów w omawianym procesie [34].

Tematem kolejnych badań nad właściwościami roztworów krzemianów było wyjaśnienie zależności między rozpuszczalnością szkła wodnego w roztworze kwasu fluorowodorowego a strukturą krzemianu. W omawianiu kinetyki tego procesu rozpuszczania uwzględniono podstawowe składniki większego szkła³ wodnych tj. SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO, ZnO, Na₂O, K₂O. Wykazano, że pomiędzy składnikami szkła a jego szybkością rozpuszczania nie ma liniowej zależności a znaczący wpływ na kinetykę procesu mają różne właściwości fizyczne. Proces rozpuszczania szkła jest poprzedzony wymywaniem metalu alkalicznego i komponentów ziem alkalicznych zawartych w szkłe, po którym następuje rozpuszczanie wymywanych warstw [35].

Badano również wiązanie jonów fluorkowych przez krzemiany wapnia: 2CaO·SiO₂ (C₂S) i 3CaO·SiO₂ (C₃S) stosuj¹c mikroskop elektronowy. Wykazano, że grupy OH w wodnych roztworach krzemianów wapnia są zastąpione jonami F⁻ a ponadto krzemian C₃S wiąże bardziej wydajnie jony fluorkowe niż C₂S [36].

Na podstawie wyników badań oddziaływania kwasu siarkowego(VI) z wybranymi krzemianami stwierdzono, że ilość powstałego kwasu polikrzemowego w wyniku polikondensacji może dochodzić do 50% całkowitej początkowej zawartości krzemionki. Uznaje się go jednak jako produkt metastabilny [37].

Metod¹ spektroskopii rentgenowskiej i w podczerwieni badano szkła wodne otrzymane różnymi metodami [38–40] oraz strukturę zoli SiO₂ otrzymanych w procesie kondensacji [41].

Produkty kondensacji mog¹ być scharakteryzowane poprzez ich rozmiar, wymiar fraktalny opisuj¹cy rozkład masy oraz strukturę podstawowych jednostek. Kiedy pH wytrącania żelu zmienia się od 2 do 5,8 to czas żelowania skraca się i wartość wymiaru fraktalnego skupisk agregacji pozostaje stała i wynosi około 2,2. Jeśli pH przekroczy 5,8 to czas żelowania znów się obniża a wymiar fraktalny zbliża się do wartości 1,7. Proces ten można opisać zwiększaniem się ładunku powierzchniowego agreguj¹cych cząsteczek wraz ze wzrostem pH [41].

Spreparowano modelowy alkaliczny roztwór krzemianu dla określenia zachowania się krzemianu w roztworze zawieraj¹cym wysokie stężenie NaOH i NaNO₃. W ten sposób badano oddziaływania jonów posiadaj¹cych różne polimeryczne formy z elektrolitami nieorganicznymi. Porównywano dane literaturowe z wynikami uzyskanymi metod¹ ²⁹SiMRJ i potencjometryczn¹ (pomiar pH) [42, 43].

Stosuj¹c metodę spektrometrii masowej zidentyfikowano i scharakteryzowano związki kompleksowe otrzymane w wyniku oddziaływania anionów krzemianowych

z jonami Ca^{2+} w roztworze chlorku wapnia. Następnie porównano je z produktami otrzymanymi w wyniku oddziaływania krzemianów z jonami Na^+ z chlorku sodu. Stwierdzono, że zwi1zek kompleksowy z jonami wapnia jest trwalszy niż z jonami sodu [44].

Zmiany w sk3adzie molekularnym i w3aœciwoœciach koloidalnego roztworu krzemianu w wyniku procesu koagulacji i peptyzacji zol \leftrightarrow zel przedstawili Takeda i wsp. [45]. Z przeprowadzonych badañ wynika, że wraz ze wzrostem promienia jednododatniego jonu czas zelowania zmniejsza³ siê w szeregu od litu do potasu w przeciwieñstwie do dwudodatnich kationów, kiedy nastêpowa³ wzrost czasu zelowania od magnezu do baru. Wyniki te mog¹ byæ wykorzystane do produkcji cienkich pow³ok o duzej jakoœci [45].

Wprowadzenie jonów metali, czy te¿ ró¿norodnych elektrolitów, do roztworów szkie³ wodnych powoduje szereg procesów zmieniaj¹cych w3aœciwoœci, a niekiedy tak¿e strukturê roztworów krzemianów [40, 43, 46, 47, 55].

Na podstawie wyników pomiarów lepkoœci spoiw cynkowo-krzemianowych oszacowano w3aœciwoœci reologiczne szkie³ wodnych w funkcji M_k i czasu. Stanowi³o to podstawê do podjêcia próby okreœlenia struktury i stabilnoœci form krzemianowych w roztworach wodnych [52, 53].

Metod¹ spektroskopii IR analizowano oddzia³ywanie krzemianów z wybranymi elektrolitami. Produktami, które badano, by³y mieszaniny krzemoorganiczne w fazie sta³ej. Wykazano, że kinetyka procesu tworzenia w/w produktów zwi¹zana jest z wielkoœci¹ promienia kationu soli; im wiêkszy promieñ kationu tym proces charakteryzuje siê zwiêkszon¹ szybkoœci¹ [34]. W oparciu o takie badania zaproponowano mechanizm stabilizowania emulsji oraz gruntów przez formy krzemianowe [34].

Na podstawie porównawczych badañ wiskozymetrycznych roztworów wybranego krzemianu sodu ($M_k = 2,9$) pod wp³ywem dodatku elektrolitów nieorganicznych: KCl , NaNO_3 , MgCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 , FeSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, K_3PO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ w temperaturach 293–323K i w ró¿nych zakresach stê¿eñ stwierdzono, że do opisu zmian lepkoœci krzemianów w funkcji stê¿enia w roztworach o stê¿eniach powyzej $7 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ mo¿e byæ wykorzystane empiryczne równanie Jones-Dole'a, natomiast dla roztworów rozcieñczonych (ponizej $7 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³) – równanie Vanda [54].

Z kolei szybkoœæ rozpuszczania zelu krzemionkowego utworzonego w procesie kondensacji zale¿y od zawartoœci metalu alkalicznego [59]. W badaniach wymienionego procesu zastosowano spektroskopiê $^{29}\text{SiMRJ}$ [18, 56, 57].

Badania elektrochemiczne zastosowano równie¿ dla krzemianu cyrkonu [58] oraz dla okreœlenia stabilizacji elektrody redoks w uk³adach z krzemianem [59].

Stosuj¹c spektroskopiê $^{29}\text{SiMRJ}$ i $^{13}\text{CMRJ}$ badano produkty reakcji krzemianów z wêglowodanami w formie utworzonych zwi¹zków kompleksowych [60]. Stwierdzono, że tylko pierœcienie furanozowe wchodz¹ w reakcjê z ró¿nostrukturalnymi formami krzemianowymi, pierœcienie piranozowe w tych warunkach s¹ sta-

bilne. Ponadto reakcja ta jest charakterystyczna dla grup OH przy węglu anomeycznym C_2 . Spostrzeżenie to można wykorzystać w odlewnictwie, bowiem przez dłuższy czas jako dodatek do mas formierskich, dla poprawy wybijalności, stosowano cukry [61].

Kolejne doniesienia dotyczą chemii związków kompleksowych krzemu [62], rozpuszczalności platyny(IV) w roztworach zawierających aniony krzemianowe [63], badań układów zawierających krzemiany sodu i roztwory poliizocyjanów [64], oczyszczania roztworów krzemianu cynku [65]. Ponadto badano reakcje roztworów krzemianu sodu z NaOH i NaF [65], zachowanie soli neptunu (VII, VI, V) w roztworach krzemianów [67], układy zawierające krzemiany z alkoholami [68], tworzenie żelu w roztworach rozpuszczalników organicznych i nieorganicznych [69, 89], rozpuszczalność krzemianów pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze [70].

Badano zmiany w strukturach i właściwościach koloidalnych roztworów krzemianów określając zmiany pH, lepkości i współczynnika załamania światła [90], preparowano wodne roztwory krzemianów przez dodanie zolu krzemionkowego do krzemianu sodu [91].

Metodę kolorymetryczną zastosowano dla określenia rodzaju form krzemianowych w roztworach przy wysokich wartościach pH [92] z wykorzystaniem tzw. metody molibdenianowej [93].

Badano produkty po wysuszeniu roztworów krzemianów sodu metodami analizy termicznej i spektroskopii rentgenowskiej z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego [94].

W literaturze nie poświęcono większej uwagi metodom oznaczenia krzemu w roztworach. Dotychczas najczęściej stosowanymi metodami są: grawimetryczna i miareczkowa. Zaproponowano ostatnio zmodyfikowaną metodę miareczkową wspomaganą analizą potencjometryczną z wykorzystaniem K_2SiF_6 i buforu (pH = 4,5). Pozwala ona na oznaczenie krzemu przy zawartości powyżej $0,01 \text{ mol/dm}^3$ [77].

2. ZASTOSOWANIA KRZEMIANÓW I ICH ROZTWORÓW WODNYCH

Zaproponowano wykorzystanie wodnego roztworu krzemianu – otrzymanego z dowolnego krzemianu metali alkalicznych, krzemianu amonu, szkła wodnego, kwasu krzemowego lub krzemionki – w ochronie antykorozyjnej na podstawie analizy oddziaływania różnych form krzemianowych z wybranymi jonami cztero- i trójwartościowymi np. Al^{3+} , B^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} . Zasada metody oparta była na pokryciu powierzchni chronionego metalu obojętnym roztworem krzemianu (po zakwaszeniu). Badania prowadzono dla stosunku metalu do krzemu w zakresie od 1:1 do 1:50 [52].

Na podstawie wyników badań elektrochemicznych układu $Fe|FeOOH|Na_2SiO_3$ stwierdzono, że krzemian adsorbuje się na metawodorotlenku żelaza; tworzy się

szczelna osłona i w ten sposób hamowany jest proces anodowy utleniania żelaza (korozja) z jednoczesnym opóźnieniem kinetyki procesu katodowego [71].

Dodatek wybranych związków organicznych do krzemianów chroni przed kawitacyjną korozją glinu w roztworach wodnych jak również hamuje korozję elementów stalowych [72]. Układy zawierające glin jako jeden z komponentów badanych układów charakteryzowały się ograniczoną korozją po zastosowaniu roztworu krzemianu sodu, naniesionego na chronioną powierzchnię w postaci rozpylonej. Utworzona w ten sposób warstwa z krzemianu sodu ochrania również powierzchnię elementów stalowych przed wilgocią [73].

Mezoporowate krzemiany zastosowano jako adsorbenty m.in. wodorotlenku tetrametyloammonowego (TMAOH) w funkcji temperatury i czasu. Stwierdzono, że proces adsorpcji przebiega endotermicznie [74]. Również rozpylony krzemian sodowy modyfikowany kwaśnymi związkami fosforu i wóchniasty mat zastosowano we wnętrzach komór parowych dla ich zabezpieczenia przed adhezją CaCO_3 [75].

Ciekawą dziedziną zastosowania wodnych roztworów krzemianu sodu jest stabilizowanie gleby [50, 51, 76, 77, 82]. Metoda polega na wtrysku roztworu szkła wodnego przez dyszę umieszczoną w płocie, który był zanurzony na pewnej głębokości w powierzchni gleby. W celu kształtowania stabilizującej się warstwy wtrysk krzemianu zachodzi pod wysokim ciśnieniem, następuje szybka rotacja i wymieszanie wodnego roztworu krzemianu sodu z otaczającą ziemią [78].

Dla potrzeb odlewnictwa preparowano masy formierskie przez zmieszanie pod ciśnieniem piasku kwarcowego o zawartości 96% SiO_2 , 1% soli żelaza i do 3% soli wapnia z 20–50% roztworem NaOH w temperaturze 120°C w ciągu 2–16 godzin. Po filtracji i dekantacji otrzymany krzemian posiada gęstość od 1,2 do 1,9 g/cm³ i M_k od 1 do 3,2. Zaletą powyższej metody jest krótki czas przygotowywania masy formierskiej [79].

Krzemiany sodowe zastosowano również do czyszczenia powierzchni zbiorników wykonanych ze stopów zawierających glin [73].

Przedstawiono unikalne zastosowanie krzemianu sodu, który może być wykorzystany jako podstawowy składnik roztworu stosowanego do gaszenia ognia. Roztwór taki zawiera alkaliczny krzemian sodu zmieszany z wodą w stosunku od 100 do 800% wag. Jest wykorzystywany do gaszenia pożarów np. w lasach, budynkach i różnych instalacjach. W szczególnych przypadkach, jak pożar ropy naftowej roztwór ten może być dozowany z komponentem lżejszym od wody np. polistyrenem Isopor [48].

Omówiono również sposób ochrony przed pożarem drewnianych budynków przy użyciu roztworu szkła wodnego. Jeżeli drewno jest pokryte roztworem krzemianu sodu, to nie będzie podtrzymywać palenia, nawet w czasie suszy. Ta procedura jest zadowalająca dla dowolnego drewna pozbawionego wilgoci, np. takiego jak suterenowe belki, belki strychowe lub niemalowane drewniane ściany (w magazynach). Materiaż jest nie tylko opłacalny ekonomicznie, ale może być łatwo i szybko rozpylany za pomocą, np. ogrodowego rozpylacza do środków owadobójczych.

Ochrona taka zalecana jest dla wszystkich drewnianych powierzchni, a zwłaszcza w strefach zagrożenia, np. budynków ogrzewanych gazem lub w pobliżu takich budynków i na obszarach otoczonych przez wysuszone materiały drewniane [49].

Rezultaty badań właściwości roztworów wodnych krzemianów znalazły zastosowanie np. w kontrolowaniu pyłu w wysokich temperaturach. Gorące podłoża, powyżej 150°F, zadaje się roztworami krzemianu sodu dla kontroli popiołu [52].

3. OTRZYMYWANIE KRZEMIONKI I SZKŁA WODNYCH

Zaproponowano otrzymywanie koloidalnej krzemionki w wyniku peptyzacji hydrożelu, który uprzednio spreparowano w reakcji krzemianu sodu z HNO_3 . Uzyskano porównywalne rozmiary cząstek SiO_2 i stwierdzono, że wydajność procesu zależy m.in. od stężenia krzemianu, pH i czasu starzenia. W badaniach struktury otrzymanej krzemionki zastosowano spektroskopię IR [80].

Otrzymano szkła wodne sodowe o niskich gęstościach z żeli krzemionkowych [81] oraz niealkaliczne roztwory wodne krzemianów stosowane dla wzmocnienia gruntu [82] jak również nanokompozycje, CuO/SiO_2 o rozwiniętej powierzchni [83].

Krystaliczną krzemionkę otrzymano z roztworów krzemianów sodu w obecności soli żelaza i azotanów(V) m.in. sodu. Otrzymany produkt po wysuszeniu w piecu mikrofalowym i analizie chemicznej z zastosowaniem spektroskopii IR i rentgenowskiej poddano elektrodializie dla eliminacji jonów sodu i azotanów(V). Tak preparowana krzemionka charakteryzowała się wysoką czystością [84].

Dokonano syntezy zeolitów z wodnych roztworów krzemianu sodu i glinokrzemianów przez zmieszanie szkła wodnych i soli glinu przed wprowadzeniem do reaktora, w którym przebiegała właściwa synteza [85].

Określono wpływ pH na otrzymanie krystalicznego hydratu wapnia w układzie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i Na_2SiO_3 dla stosunku molowego Ca:Si równego 1:3. Wartość pH modyfikowano z zastosowaniem HNO_3 i NaOH [86].

Szkła wodne sodowe otrzymano również przez hydrotermiczne wymieszanie w ciągu jednej godziny perlitu z sodem i rucem. Powyższa metoda dotychczas była zastosowana wyłącznie w skali laboratoryjnej [74].

Dla potrzeb uzyskania krzemionki o wysokim stopniu czystości zaproponowano metodę oczyszczania wodnego roztworu krzemianu sodu opartą na korekcie lepkości roztworu i przepuszczeniu przez błonę ultrafiltracyjną [87].

Podjęto również próby otrzymania obojętnych roztworów krzemianów sodu (po zakwaszeniu i otrzymaniu żelu) przeznaczonych do stabilizacji gruntów [88].

PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono systematyczne badania właściwości i składowych molekularnych różnorodności roztworów krzemianów metali alkalicznych z wykorzysta-

taniem najnowszych metod i technik eksperymentalnych. Przegląd doświadczeń skromnej literatury z ostatnich lat dotyczącej chemii roztworów szkła wodnych dowodzi, że niewiele jest na świecie ośrodków naukowych, które podjęły tematykę „krzemianów”. Na badawczej mapie świata nie zauważa się wiodącego ośrodka w tej dziedzinie.

PIŹMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] W. Kołak, *Wiad. Chem.*, 2005, **59**, 781.
- [2] W. Kołak, *Wiad. Chem.*, 2006, **60**, 379.
- [3] E. Blen, E. Lippmaa, M. Magi, G. Agafonov, V. Korneev, *Zh. Prikl. Khim.*, 1990, **63**, 1636.
- [4] P. Wijnen, T. Beelen, J. De Haan, L. van de Ven, R. van Santen, *Colloid Surf.*, 1990, **45**, 255.
- [5] J.G. Vail, *Soluble Silicates*, Reinhold, New York, 1952.
- [6] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Ed. J. Wiley, New York, 1979.
- [7] R.E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 1969, **18**, 149.
- [8] S.A. Greenberg, D. Sinclair, *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 435.
- [9] W. Wieker, D. Hoebbel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1969, **366**, 139.
- [10] W. Wieker, *Epitoanyag*, 1975, **27**, 235.
- [11] D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1973, **400**, 148.
- [12] G. Engelhardt, W. Altenburg, D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1977, **428**, 43; 1977, **437**, 249.
- [13] G.B. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5655.
- [14] W. Kołak, *Przem. Chem.*, 1992, **71**, 279.
- [15] G. Engelhardt, D. Zeigan, H. Jancke, D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1975, **418**, 17.
- [16] W. Kołak, *Annals Pol. Chem. Soc.*, 2004, **3**, 252.
- [17] W. Kołak, *Pol. J. Appl. Chem.*, 2005, **49**, 227.
- [18] H. Koller, G. Engelhardt, J. Felsche, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, **5**, 371.
- [19] P. Wijnen, T. Beelen, C. Rummens, R. van Santen, *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, **136**, 119.
- [20] R. Mortlock, A. Bell, C. Radke, *J. Phys. Chem.* 1991, **95**, 7847.
- [21] R. Harris, A. Samadi-Maybodi, W. Smith, *Zeolites*, 1997, **19**, 147.
- [22] P. Wijnen, T. Beelen, R. van Santen, *Colloid Chem. Silica*, 1994, **234**, 517.
- [23] P. Wilhelmus, J. Wijnen, *Sci. Tech. Aerosp. Rep.*, 1991, **29**, 14.
- [24] J. Wijnen, *Gov. Rep. Announce*, 1991, **91**, 18.
- [25] S. Kinrade, D. Pole, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 4558.
- [26] J. Yang, V. McCormick, *Gov. Rep. Announce*, 1993, **93**, 21.
- [27] M. Dietzel, E. Usdowski, *Colloid Polym. Sci.*, 1995, **273**, 590.
- [28] A.N. Krasovskij, B.P. Nikolaev, A.M. Shlyakov, S.S. Mnatsakanov, *Kolloidn. Zh.*, 1994, **56**, 371.
- [29] A.N. Krasovskij, A.M. Shlyakov, B.P. Nikolev, S.S. Mnatsakanov, *Kolloidn. Zh.*, 1994, **56**, 523.
- [30] J. Duffy, F. Baucke, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 9189.
- [31] T. Adachi, N. Tajimi, *Patent Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 07118009.
- [32] W. Kołak, J. Pysiak, *Chem. Stos.*, 1989, **33**, 77.
- [33] W. Hendricks, A. Bell, C. Radke, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 9513.
- [34] S. Ishchenko, A. Pridatko, T. Novikova, E. Lebedev, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1996, **38**, 786.
- [35] G. Spierings, *J. Mater. Sci.*, 1991, **26**, 3329.
- [36] H. He, H. Suito, *ISIJ International*, 2001, **41**, 513.

- [37] M. Dietzel, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, **64**, 3275.
- [38] M.M.A. Utrera, P. Edison, S.J. Aparecida, D.M. Rosaly, M. Jafelicci, *Sep. Sci. Technol.*, 2000, **35**, 287.
- [39] A. Baliński, B. Wilgosz, *Krzepnienie Met. Stopów*, 1999, **41**, 129.
- [40] G.J. Mehos, H. Tu, *PCT Int. Appl.*, WO 2004064257.
- [41] B. Knoblich, T. Gerber, *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **283**, 109.
- [42] C.F. Weber, R.D. Hunt, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**, 6970.
- [43] S. Takeda, R. Wada, I. Tari, *J. Cer. Soc. Jpn.*, 2000, **108**, 144.
- [44] M. Tanaka, K. Takahashi, *Anal. Chim. Acta*, 2000, **411**, 109.
- [45] I.N. Yashchishin, Y.I. Vakhula, A.S. Romaniv, V.A. Vasiichuk, *Zh. Prikl. Khim.*, 2000, **73**, 187.
- [46] W. Kořlak, J. Pysiak, *Chem. Stos.*, 1988, **32**, 121.
- [47] J. Pysiak, W. Kořlak, M. Dunikowska-Gawrońska, *Materiały II Międzynarodowej Konferencji „Metody fizykochemiczne oczyszczania wody i ścieków”*, Lublin, 1979.
- [48] U. Keutenedjian, Patent BR 9901625.
- [49] Strona w sieci Internet: www.angelfire.com/nc/isoptera. z dnia 27. 04. 2005.
- [50] W. Nakanishi, Patent Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 2002038462.
- [51] K. Sawada, M. Nakamura, Patent Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 2000248279.
- [52] I.S. Cole, D. Fullston, S.A. Furman, T. Huster, A.K.N. Harvey, F.K.W. Chan, N. Sherman *PCT Int. Appl.*, WO 2004053194.
- [53] L.I. Peredugova, N.B. Uriev, A.P. Izhik, *Kolloidn. Zh.*, 1993, **95**, 74.
- [54] W. Kořlak, J. Pysiak, *Chem. Stos.*, 1989, **33**, 231.
- [55] S.Yu. Balashova, G.I. Baranova, A.A. Belyustin, D.N. Glebovskij, I.S. Ivonovskaja, *Glass Phys. Chem.*, 2000, **26**, 499.
- [56] P. Wijnen, T. Beelen, P.M. Theo, R. van Santen, *Colloid Surf.*, 1996, **45**, 255.
- [57] M.M. Collinson, H. Wang, R. Makote, *Elektroanal. Chem.*, 2002, **519**, 65.
- [58] W. Janusz, E. Skwarek, A. Gaćgan, *Pol. J. Chem.*, 2002, **76**, 745.
- [59] J. Niedziolka, M. Opallo, *Electrochem. Commun.*, 2004, **6**, 475.
- [60] J.B. Lambert, G. Lu, S.R. Singer, V.M. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 9611.
- [61] J. Marcinkowska, M. Skoczylas, P. Wróbel, *Materiały Sympozjum „Fizykochemiczne metody wytwarzania form i rdzeni a aktualna sytuacja w odlewnictwie krajowym”*, Kraków, 1983.
- [62] R. Tacke, R. Bertermann, A. Biller, Ch. Burschka, M. Penka, *Can. J. Chem.*, 2003, **81**, 1315.
- [63] V.P. Shilov, A.M. Fedoseev, *Radiochemistry*, 2003, **45**, 491.
- [64] T. Yamada, H. Samezawa, *Eur. Pat. Appl.*, EP 1391440.
- [65] De Souza, D. Adelson, *PCT Int. Appl.*, WO 2004020678.
- [66] I. Tsuymoto, *J. Am. Cer. Soc.*, 2005, **88**, 1628.
- [67] V.P. Shilov, A.M. Fedoseev, A.B. Yusov, C.H. Delegard, *Radiochemistry*, 2004, **46**, 574.
- [68] I. Fujita, K. Kuroda, M. Ogawa, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 3717.
- [69] O. Seiler, Ch. Burschka, D. Schwann, R. Tacke, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 2318.
- [70] B.O. Mysen, G.D. Cody, *Geochim. Cosmoch. Acta*, 2004, **68**, 5113.
- [71] T. Ni, W. Wang, L. Cai, F.Yu Fanghu, 2001, **22**, 479.
- [72] D.E. Turcotte, F.E. Lockwood, *PCT Int. Appl.*, WO 9961545.
- [73] P.R. Modi, *U.S. Pat. Appl. Publ.*, US 2001054454.
- [74] B.P. Kelleher, A.M. Doyle, T.F. O'Dwyer, B. K. Hodnett, *J. Chem. Techn. Biotechn.*, 2001, **76**, 1216.
- [75] H. Boulud, B. Couet, Patent FR 2806427.
- [76] F. Gerard, J. Ranger, C. Menetrier, P. Bonnaud, *Chem. Geology*, 2003, **202**, 443.
- [77] T. Adachi, N. Tajimi, Patent Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 07118009.
- [78] N. Patlas, T. Manusov, M. Rudnik, *Sci. Israel' - Techn. Adv.*, 2000, **2**, 96.

- [79] R.E. Russu, F. Cursaru, A. Huianu, A. Visan, R. Zamfirache, A. Mustafa, D. Georgescu, V. Paunescu, Patent RO 112839.
- [80] Y. K. Lee, Y.Y. Rock, H.K. Rhee, *Colloids Surf.*, A, 2000, **173**, 109.
- [81] M.A. Einarsrud, E. Nilsen, *Korean J. Ceram.* 2000, **6**, 37.
- [82] G. Taga, Y. Shigetomi, M. Kojo, Patent Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 2005194463.
- [83] A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, A.A. Vertegel, L.I. Heifets, A.I. Zhirov, Y.D. Tretyakov, *Mater. Res. Innovations*, 2000, **3**, 308.
- [84] M.M.A. Utrera, P. Edison, S.J. Aparecida, D.M. Rosaly, M. Jafelicci, *Sep. Sci. Technol.*, 2000, **35**, 287.
- [85] Albemarle Corporation, U.S. Pat. Appl. Publ., US 2002643238.
- [86] H. Matsuyama, J.F. Young, *Advances in Cement Research*, 2000, **12**, 29.
- [87] Patent 2001294420 Nippon Chemical Industrial.
- [88] G. Taga, Y. Shigetomi, M. Kojo, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 2005194463.
- [89] V.N. Khlebnikov, N. Yu. Lukjanova, O.G. Gafurov, R.F. Gabdullin, S.R. Bagom, *Bashkir. Khim. Zh.*, 2000, **7**, 73.
- [90] I.N. Yashchishin, Ya. Vakhula, A.S. Romaniv, V.A. Vasiichuk, *Zh. Prikl. Khim.*, Sankt-Peterburg, 2000, **73**, 187.
- [91] G.N. Pesternikov, A.S. Maksyutin, S.I. Sviridov, *Izobreteniya*, 1998, **25**, 271.
- [92] M. Tanaka, K. Takahashi, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **429**, 117.
- [93] W. Kołak, *Pol. J. Appl. Chem.*, przesłano do Redakcji.
- [94] H. Roggendorf, D. Boschel, *Glass Sci. Techn.*, 2002, **75**, 103.

Praca wpłynęła do Redakcji 20 stycznia 2006

ROLA ELEKTROCHEMII W OCHRONIE ŚRODOWISKA

ELECTROCHEMISTRY IN ENVIRONMENTAL PROTECTION

**Emilia Grodzka, Krzysztof Winkler,
Zbigniew Koczorowski**

*Institut Chemii, Uniwersytet w Bia³ymstoku,
ul. Hurtowa 1, 15-399 Bia³ystok*

Abstract

Wstêp

1. Energetyka wodorowa
 2. Elektrochemiczne metody usuwania zanieczyszczeñ
 - 2.1. Elektrokoagulacja
 - 2.2. Elektroflotacja
 - 2.3. Elektrodializa
 - 2.4. Elektroosmoza
 3. Oczyszczanie œcieków przemys³owych
 - 3.1. Bezpoœrednie reakcje elektrodowe wydzielania lub rozk³adu zanieczyszczeñ
 - 3.2. Katalityczne utlenianie organicznych zanieczyszczeñ na elektrodach modyfikowanych
 - 3.3. Usuwanie zwi¹zków organicznych za pomoc¹ generowanego elektrochemicznie nadtlenu wodoru
 - 3.4. Usuwanie zanieczyszczeñ za poœrednictwem innych mediatorów generowanych elektrochemicznie (Cl₂, Ag²⁺, ClO⁻)
 4. Oczyszczanie gruntów
- Uwagi koñcowe
Piœmiennictwo cytowane
-

Mgr Emilia Grodzka – ukończyła Wydział Biologiczno-Chemiczny Uniwersytetu w Białymstoku w 2005 roku i w tym samym roku rozpoczęła pracę w Instytucie Chemii tejże uczelni na stanowisku asystenta.

Jej zainteresowania naukowe dotyczą elektrochemicznych właściwości oraz praktycznego zastosowania cienkich warstw z udziałem fullerenów i kompleksów metali przejściowych.

Dr hab. Krzysztof Winkler – po ukończeniu Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu Warszawskiego w Białymstoku w roku 1982, podjął pracę w Instytucie Chemii tegoż wydziału, gdzie pracuje do chwili obecnej. Stopnie naukowe doktora (1989) i doktora habilitowanego (2000) uzyskał na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Przebywał na stażach naukowych w Kanadzie oraz USA.

Jego zainteresowania naukowe obejmują badanie kinetyki szybkich procesów elektrodowych oraz badanie polimerów aktywnych elektrochemicznie. W ostatnim okresie współpracuje z laboratorium prof. Alana Balcha z Uniwersytetu w Kalifornii. Współpraca ta dotyczy badań elektrochemii stałych warstw z udziałem fullerenów. Jest autorem ponad 50 prac naukowych.

Prof. dr hab. Zbigniew Koczorowski – absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (1955), w którym również uzyskał stopnie i tytuły naukowe: doktora (1962), doktora habilitowanego (1969), docenta (1970), profesora nadzwyczajnego (1977) i profesora zwyczajnego (1984). W Uniwersytecie Warszawskim pracował do przejścia na emeryturę tj. do końca 2003 r. Pełnił liczne funkcje naukowo-organizacyjne: kierownika Pracowni Naukowej, kierownika Zakładu Dydaktycznego prodziekana, dziekana Wydziału Chemii i prorektora Uniwersytetu Warszawskiego. Prowadził wykłady i inne zajęcia dydaktyczne z dziedziny chemii fizycznej, elektrochemii i historii chemii.

Jego działalność naukowa dotyczyła elektrochemii swobodnych powierzchni ciekłych roztworów oraz granic fazowych, ogniw voltaicznych, potencjałów powierzchniowych i adsorpcyjnych oraz elektrochemicznych przetworników. Opublikował 130 prac oryginalnych, 10 przeglądowych oraz 10 opracowań dydaktycznych i 24 patenty.

ABSTRACT

For decades electrochemical technology has contributed successfully to environmental protection. Electroanalytical techniques have been frequently used in monitoring the changes of environment. In industry, electrochemical technologies can provide higher purity in technological processes and they can also limit a degradation of the environment in comparison to the common chemical methods. Electrochemistry has been also very useful in developing and in the production of new energy sources. A lot of attention has been paid to studies of environmentally friendly hydrogen fuel cells. The electrochemical techniques of waste degradation can be divided into two main categories: (i) techniques based on the faradaic processes of oxidation or reduction of contamination, and (ii) electrokinetic methods based on the transport of ions or charged particles in the electric field. The electrode processes result in the formation of deposits on the electrode surface or the decomposition of large organic molecules to the low molecular weight, easily biodegradable molecules or CO₂. The electrokinetic techniques include electrocoagulation, electroosmosis, electrodialysis, and electroflotation. These techniques are widely used in removing contaminants from soil. This paper is focused on selected topics related to the environmentally friendly application of electrochemistry.

Keywords: environmental protection, electrochemical techniques, hydrogen fuel cells, electrocoagulation, electroosmosis, electrodialysis, electro-flotation, waste electro-degradation, waste degradation, soil decontamination

Słowa kluczowe: ochrona środowiska, techniki elektrochemiczne, wodorowe ogniwa paliwowe elektrodializa, elektrokoagulacja, elektroosmoza, elektroflotacja, oczyszczanie cieków, oczyszczanie gleby

WSTĘP

Współczesna elektrochemia jest interdyscyplinarną dziedziną o wielkim znaczeniu dla rozwoju różnych dyscyplin i dla wielu zastosowań praktycznych. Jej zakres można sprowadzić do zjawisk i procesów przebiegających w ośrodkach jednorodnych i na granicach faz zawierających jony. Obecność wody, a więc również i wodnych roztworów jonowych oraz nadsadowanych elektrycznie różnych granic fazowych powoduje powszechne występowanie zjawisk i procesów elektrochemicznych w ziemskiej przyrodzie.

Elektrochemia i elektrochemiczne technologie oferują obiecujące perspektywy zastosowań w działaniach służących zachowaniu nieskażonego, naturalnego stanu środowiska, będących odgrywającymi doniosłą rolę w tej dziedzinie. Pionierską rolę w badaniach i propagowaniu koncepcji zastosowań elektrochemii w ochronie środowiska odegrał Profesor John O'M. Bockris, jeden z najwybitniejszych elektrochemików drugiej połowy XX wieku [1–4].

Metody elektrochemiczne nie wymagają zwykle stosowania wysokich temperatur i dodatkowych chemicznych, bądź mechanicznych zabiegów. Metody te, obok metod fotochemicznych, zapewniają bardzo wysoką czystość procesów. W procesach elektrodowych głównym „odczynnikiem” jest nie zagrażający środowisku elektron. Znaczenie i zastosowanie elektrochemii dla ochrony środowiska jest zarówno bezpośrednio jak i pośrednio. Stosowane metody i wyniki dotychczasowych badań, głównie laboratoryjnych zawierają liczne księgi i artykuły przegladowe, jak na przykład [1–14].

Elektrochemia bezpośrednio dostarcza możliwości zastosowania różnych alternatywnych rozwiązań, zarówno w zakresie badania skażeń jak i metod ich usuwania. Metody i techniki elektrochemiczne pozwalają na niszczenie i usuwanie zanieczyszczeń znajdujących się w gazach i cieczach, a także w stałych osadach i zroczonych układach zdyspergowanych, jakimi są grunty o różnym składzie. Do wielkich zalet elektrochemii należy także możliwość stosowania elektrochemicznych czujników (sensorów) i technik elektroanalitycznych do określania i monitorowania zanieczyszczeń w różnych ośrodkach, także z ciągłą, automatyczną ich kontrolą. Elektrochemia jest najbogatszym źródłem różnych wspólnie stosowanych bądź opracowywanych sensorów pomiarowych.

Elektrochemia jest nauką, która zapewnia także przyszłe, bardzo optymistyczne perspektywy rozwoju społeczeństwa stosującego bezodpadowe technologie produkcji oraz korzystającego ze źródła energii, bądź sposobów jej przechowywania bezpiecznych dla środowiska. Dzięki elektrochemii będzie można osiągnąć znaczne ograniczenie efektu cieplarnianego, prowadzącego do narastającego ogrzewania atmosfery ziemskiej. Paliwa zawierające węgiel zostaną zastąpione przez reagenty generujące wodór i elektron. Warto dodać, że paliwa węglowe są istotnym źródłem chorób nowotworowych. Znaczne ograniczenie wytwarzania szkodliwego smogu przez samochodowy transport (obecnie ok. 30%) zapewni w przyszłości paliwowe baterie elektrochemiczne.

Bezpośrednie zastosowanie elektrochemii w dziedzinie ochrony środowiska polega na degradacji (niszczeniu) i usuwaniu zanieczyszczeń znajdujących się w ciekach i odpadach, a także w glebie na drodze elektrolizy i innych metod elektrochemicznych.

Do głównych zalet tych metod należą: względna prostota, stosunkowo niskie koszty, duża wydajność i szeroka stosowność do różnych układów zawierających zanieczyszczenia. Układami tymi mogą być gazy, ciecz, zawiesiny i grunty. Ze względu na elektryczny charakter parametrów procesów elektrochemicznych, np. takich wielkości jak napięcie i natężenie prądu, stosunkowo łatwa jest automatyzacja tych metod. Główne ograniczenia metod elektrochemicznych są związane z heterogenicznym charakterem procesów elektrodowych oraz stabilnością właściwości elektrod w dłuższych okresach czasu. Heterogeniczność oznacza istotną rolę transportu, zwłaszcza dyfuzyjnego i konieczność stosowania bardzo rozwiniętych powierzchni elektrod w celu zwiększenia wydajności elektrolizy.

Celem artykułu jest krótkie przedstawienie zasadniczych koncepcji, stosowanych metod, stanu oraz wyników badań w zakresie elektrochemicznej ochrony środowiska, głównie na podstawie ostatnich publikacji. Wydaje się to istotne, zarówno ze względu na rosnące znaczenie tej fascynującej problematyki jak i na wciąż niedostateczną świadomość społeczną wagi tej dziedziny.

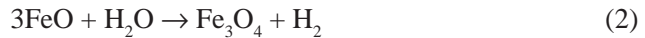
1. ENERGETYKA WODOROWA

Alternatywnym, obiecującym źródłem energii wobec dominujących obecnie węglowych paliw kopalnych, jakimi są węgiel, ropa i gaz, jest wodór [12, 13]. Jego rola jest niezwykle ważna ze względu na wyczerpywanie się złóż paliw kopalnych, a przede wszystkim na ich bardzo negatywny wpływ na stan środowiska. Oczywiście optymalnym rozwiązaniem, niestety w dalekiej przyszłości będzie wykorzystanie energii słonecznej. W tej dziedzinie rola elektrochemii jest także istotna o czym świadczą osiągnięcia w zakresie przetwarzania energii fotonów w energię elektryczną za pośrednictwem ogniw fotoelektrochemicznych.

Zastąpienie energetyki paliw kopalnych przez energetykę wodorową ma szansę znacznie szybszej realizacji od powszechnego zastosowania energetyki słonecznej, a w przyszłości, do przechowywania energii niezbędne będzie również wykorzystanie wodoru.

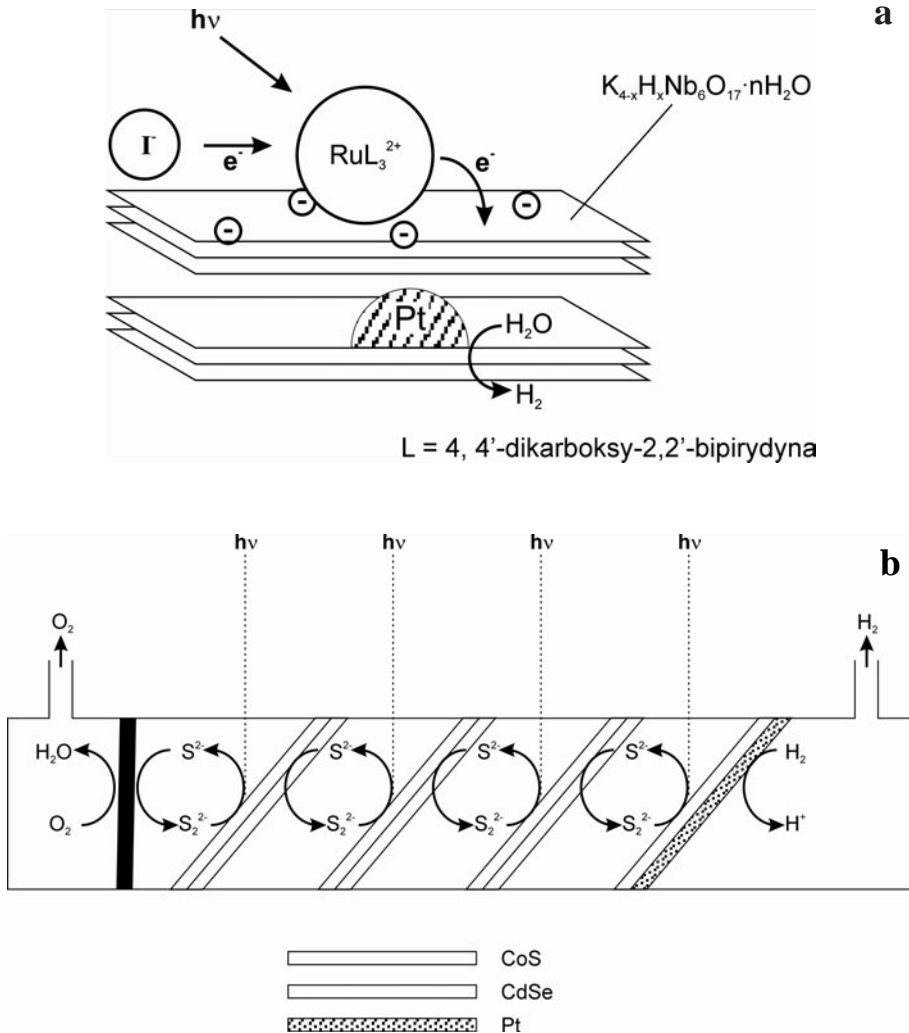
Wodór występuje powszechnie na kuli ziemskiej chociaż nie w postaci czystego H_2 , lecz w tak pospolitych związkach chemicznych jak woda i węglowodory. Obecnie podstawowym źródłem wodoru są węglowodory występujące naturalnie w gazie ziemnym, ropie naftowej i kopalnych węglach. Wodór, z produktów tych, otrzymuje się w wyniku katalitycznego reformingu węglowodorów bądź częściowego ich utlenienia. W procesach tych tworzy się mieszanina wodoru oraz tlenku węgla(II) i tlenku węgla(IV). Proces elektrolizy wody pozwala otrzymać czysty wodór. Wysokie koszty związane ze zużyciem dużych ilości energii ograniczają jed-

nak zastosowanie przemysłowe tego procesu. Wodór uzyskuje się również w procesie redukcji strumienia pary wodnej przy udziale żelaza w wysokich temperaturach 900–1300°C:



Tlenki żelaza powstające w tym procesie regenerowane są do metalicznego żelaza za pomocą CO.

Ze względu na wyczerpywanie się źródeł paliw kopalnych, na szeroką skalę prowadzi się badania mające na celu pozyskanie wodoru z biomasy na drodze pirolizy oraz wykorzystanie procesów fotochemicznych przy udziale energii słonecznej do produkcji wodoru. W tym drugim przypadku, fotosyntetyzator absorbujący kwant promieniowania ulega wzbudzeniu. Rolę tę spełniają kompleksy metali przejściowych. Następnie elektrony przenoszone są na centrum (np. półprzewodnik), gdzie zachodzi proces redukcji wodoru [15–19]. Proces elektrolizy wody zachodzi również w fotoogniwach zbudowanych z elektrod półprzewodzących [20–25]. Przykładowe schematy układów stosowanych do fotokatalitycznego wydzielenia wodoru przedstawiono na Rys. 1. Rys. 1a pokazuje układ wykorzystujący warstwowe półprzewodniki $\text{K}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ oraz HTiNbO_5 modyfikowane nanocząstkami platyny oraz kompleks rutenu(II). Wzbudzony fotonami kompleks rutenu jest mediatorem przeniesienia elektronu pomiędzy Γ a półprzewodnikiem. W następnym etapie następuje redukcja wody na granicy faz platyna/półprzewodnik/roztwór. Reaktor fotoelektrochemiczny przedstawiony na Rys. 1b składa się z półprzewodzących paneli CdSe/Ti/CoS, na których pod wpływem promieniowania $h\nu$ przebiegają procesy wymiany ładunku w układzie $\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$. Na zewnętrznych elektrodach platynowych wydziela się tlen w przestrzeni anodowej oraz wodór w przestrzeni katodowej. W ostatnim okresie dużo uwagi poświęca się również procesom fotokatalitycznego wydzielenia wodoru w układach z udziałem komórek roślinnych, określane jako fotosystem I (PSI) oraz fotosystem II (PSII) [26–28].



Rysunek 1. Schematy przedstawiają procesy wydzielania wodoru w (a) układzie składającym się z warstwowego półprzewodnika $K_{4-x}H_xNb_6O_{17} \cdot nH_2O$ modyfikowanego palladem przy udziale kompleksu rutenu(II) jako mediatora przeniesienia elektronu [15] oraz (b) w fotoogniwie składającym się z półprzewodnikowych paneli CdSe/Ti/CoS [20]

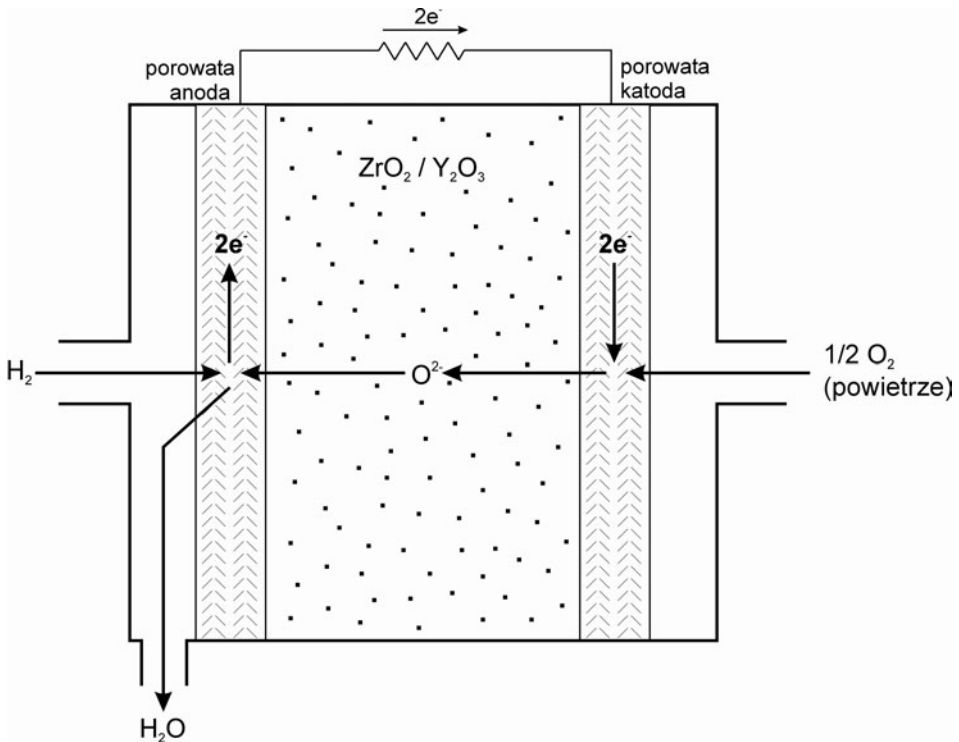
Wodór nie ulega rozkładowi i jest bezpieczny dla środowiska. Jest on nośnikiem energii, która szczególnie wydajnie i nie wybuchowo może być generowana w ogniwach paliwowych. Jedynym przy tym produktem ubocznym jest woda. Podstawowymi problemami pojawiającymi się podczas pracy ogniw paliwowych jest odpowiednia konstrukcja elektrod umożliwiająca transport gazów do granicy faz elektroda/elektrolit, zastosowanie odpowiednich katalizatorów obniżających nadpotencjał procesów przebiegających zarówno na katodzie jak i anodzie oraz użycie

odpowiedniego elektrolitu. W zależności od stosowanego elektrolitu wodorowe ogniwa paliwowe dzieli się na 5 typów. W Tabeli 1 zestawione zostały podstawowe cechy charakteryzujące te ogniwa paliwowe.

Zasadę działania podstawowego stałotlenkowego paliwowego ogniwa wodorowo-tlenowego ilustruje Rys. 2. Na katodzie przebiega proces redukcji tlenu:



Jony tlenkowe powstające w tym procesie biorą udział w anodowej reakcji utleniania wodoru:

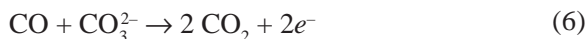
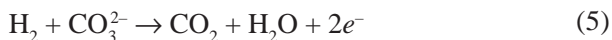


Rysunek 2. Schemat budowy i procesów elektrodowych zachodzących w stałotlenkowym paliwowym ogniwie wodorowym (SOFC) [4]

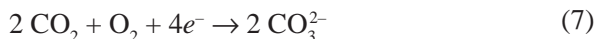
Tabela 1. Charakterystyka podstawowych wodorowych ogniw paliwowych [4]

Typ ogniwa	Elektrolit	Elektrody	Temp.	Zalety	Wady	Wykorzystanie
Alkaliczne ogniwo paliwowe (AFC)	KOH NaOH	anoda: Pt/Pd, Ni katoda: Au/Pt, Li/NiO	~100°C	niska cena	czułe na obecność CO ₂	samochody
Fosforowe ogniwo paliwowe (PFC)	kwas fosforowy(V)	anoda: Pt/C katoda: Pt/C	190–205°C	łatwe do komercjalizacji	wymaga stosowania drogich katalizatorów z metali szlachetnych	elektrownie
Wysokotemperaturowe ogniwo paliwowe (MCFC)	stopione węglany	anoda: Ni/Cr, Ag katoda: Li/NiO, Ag, Cu/CuO	~650°C	wykorzystanie węgla jako źródła gazu paliwowego	duża podatność na korozję	elektrownie
Stoło-tlenkowe ogniwo paliwowe (SOFC)	stały ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	anoda: Ni/ZrO ₂ katoda: LaNiO ₃ , ZrO ₂ , LaMnO ₃ , Sr/LaMnO ₃ ,	~1000°C	ogniwo o dużej mocy	konieczność stosowania drogich materiałów ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	może zastąpić większość stosowanych do tej pory źródeł energii
Polimerowe ogniwo paliwowe (SPEFC)	polimerowe membrany umożliwiające transport protonów	katalizatory palladowy i platynowy		małe rozmiary	kosztowne, ze względu na konieczność stosowania membran pokrytych Pt i Pd	samochody

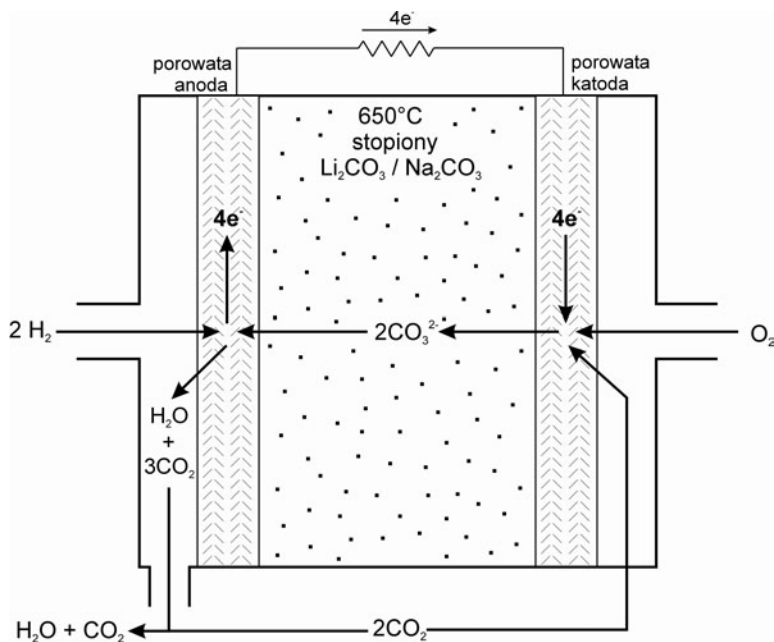
Końcowym produktem procesu elektrolizy jest zatem woda. W przypadku ogniwa wykorzystuj¹cego stopione sole wêglanowe jako elektrolit, paliwo anodowe stanowi mieszanina gazowego wodoru i tlenku wêgla(II). Budowê oraz pracê takiego ogniwa przedstawiono schematycznie na Rys. 3. W ogniwie tym na anodzie przebiegaj¹ nastêpuj¹ce procesy:



Na katodzie przebiega natomiast proces redukcji tlenu zgodnie z reakcj¹:



Końcowym produktem pracy takiego ogniwa jest zatem tlenek wêgla(IV) i woda.



Rysunek 3. Schemat budowy i procesów elektrodowych zachodz¹cych w wysokotemperaturowym paliwowym ogniwie wodorowym (MCFC) [4]

Znaczn¹ rolê w konstrukcji ogniw paliwowych odgrywaj¹ katalizatory obni¿aj¹ce nadpotencja³ procesów elektrodowych przebiegaj¹cych w ogniwach. Szczególnie proces redukcji tlenu wymaga u¿ycia katalizatora. W œrodowisku kwaœnym najwolniejszym etapem redukcji tlenu jest proces tworzenia HO_2 zgodnie z równaniem reakcji:



W środowisku kwaśnym reakcja ta będzie zatem katalizowana przez materiały tworzące silne wiązanie M–O. W środowisku zasadowym natomiast proces desorpcji produktu redukcji O_2 z powierzchni elektrody jest najwolniejszym etapem procesu. W tych warunkach należy oczekiwać katalitycznej aktywności układow, dla których występuje słabe oddziaływanie M–OH. Dobre katalityczne właściwości, szczególnie w środowisku kwaśnym, posiada platyna. Ze względu jednak na koszt tego metalu, poszukiwane są nowe układy o katalitycznych właściwościach, mogące znaleźć zastosowanie w ogniwach paliwowych. Tabela 2 podaje przykłady takich katalizatorów.

Tabela 2. Rodzaje katalizatorów stosowanych w ogniwach paliwowych [4]

Katalizator	Środowisko
Pt, Pt/Ru	kwasowe
Au	zasadowe
Ag	zasadowe
Ni, NiO ₂	zasadowe
Perowskity (La _{0,8} Sr _{0,2} CoC ₃)	zasadowe
Spinele (MgAl ₂ O ₄ , NiC ₂ O ₃)	zasadowe
Porfiryny i porfiryne kompleksy metali	kwasowe

Stosowane w praktyce elektrochemiczne ogniwa i akumulatory są przykładami ekonomicznych, wysoko wydajnych i nie zagrażających środowisku Źródło energii. Przyszła technologia pozyskiwania wodoru oraz produkcji i stosowania różnych ogniw paliwowych będzie prawdopodobnie całkowicie czysta, wydajna i bezpieczna.

Obecny stan technologii produkcji, przechowywania, transportu i wykorzystania wodoru jest jeszcze daleki od stanu, który byłby konkurencyjny dla stosowanej powszechnie energetyki cieplnej. Zadawalające ekonomicznie rozwiązanie tych problemów wymaga jeszcze wielu lat pracy i olbrzymich nakładów finansowych.

Doprowadzenie energetyki wodorowej do stanu zaawansowanej i powszechnie wprowadzanej technologii powinno być jednym z najważniejszych wyzwań współczesnych badań naukowych i technicznych [12].

2. ELEKTROCHEMICZNE METODY USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ

Elektrochemiczna destrukcja i usuwanie zanieczyszczeń realizuje się przed lub po ich wydostaniu się w cieczach na zewnątrz. Oczywiście najlepszym podejściem

jest usuwanie białej neutralizacja odpadów i osadów, a następnie utylizacja nie zagrażających pozostałości w miejscu ich powstawania, a więc w zakładach przemysłu chemicznego, metalurgicznego, galwanicznego, garbarskiego spożywczego itp. [29]. Elektrochemiczne urządzenia oczyszczające w przyszłości powinny służyć przede wszystkim jako filtry chroniące środowisko przed zanieczyszczeniem.

Elektrochemiczne metody oczyszczania osadów można podzielić na dwie grupy:

(i) metody wykorzystujące bezpośrednio procesy elektrochemicznej redukcji i utleniania;

(ii) elektrokinetyczne metody wykorzystujące transport jonów białej człstek obdarzonych ładunkiem w polu elektrycznym, do których zaliczamy elektrodializę, elektrokoagulację, elektroosmozę i elektroflotację.

Często stosuje się kombinacje dwóch, a nawet trzech metod. Wśród głównych rozwiązywanych problemów, należy przede wszystkim wymienić usuwanie (ekstrakcję) różnych metali ciężkich, destrukcję różnych związków organicznych i dezynfekcję. Metody elektrokinetyczne umożliwiają przede wszystkim wydzielenie zanieczyszczeń, które poddaje się następnie procesom degradacji, wykorzystując między innymi metody oparte na procesach elektrodowych.

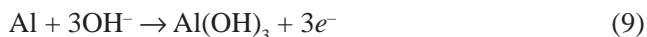
Badania dotyczące opracowania optymalnych metod oczyszczania wykonuje się z użyciem próbek pobranych z różnych osadów białej roztworów symulujących typowe zawartości zanieczyszczeń w osadkach przemysłowych. W dalszej części tego rozdziału omówione zostaną metody usuwania zanieczyszczeń wykorzystujące procesy transportu masy w polu elektrycznym. W następnym rozdziale omówione zostaną procesy elektrodowe wykorzystywane przy oczyszczaniu osadów przemysłowych.

2.1. ELEKTROKOAGULACJA

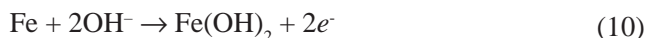
Usunięcie z wody i wodnych roztworów zanieczyszczających zawiesin i zmętnień o różnym składzie wymaga przede wszystkim zmniejszenia stopnia ich dyspersyjności. W tym celu wykorzystuje się procesy koagulacji i flokulacji człstek zawartych w oczyszczanych roztworach. Proces koagulacji polega na ściłczeniu się człstek koloidalnej fazy rozproszonej w większe agregaty tworzące fazę o nieregularnej strukturze i mocno rozwiniętej powierzchni. ściłczenie się człstek fazy rozproszonej zachodzi może pod wpływem dodatku elektrolitów, procesów chemicznych, temperatury oraz szeregu czynników zewnętrznych, takich jak mieszanie, poddawanie układaniu ultradźwięków, wirowanie. Mocno rozwinięta powierzchnia i silne właściwości sorpcyjne koagulantów powodują adsorbację jonów i człstek i innych składników roztworu. Z tego względu koagulacja stosowana jest powszechnie do oczyszczania osadów przemysłowych.

Elektrokoagulację przeprowadza się przy udziale elektrochemicznie generowanych koagulantów, najczęściej jonów Fe^{2+} i Al^{3+} . W wyniku anodowego roztworzenia

rzania elektrod aluminiowych, żelazowych lub hybrydowych Al/Fe, powstają w roztworze wodorotlenki tych metali i z³ożone ich struktury np. $-Al-O-OH-$ [11]. W przypadku elektrody glinowej proces elektrodowy prowadzony w roztworze alkalicznym opisany jest następującym równaniem reakcji:

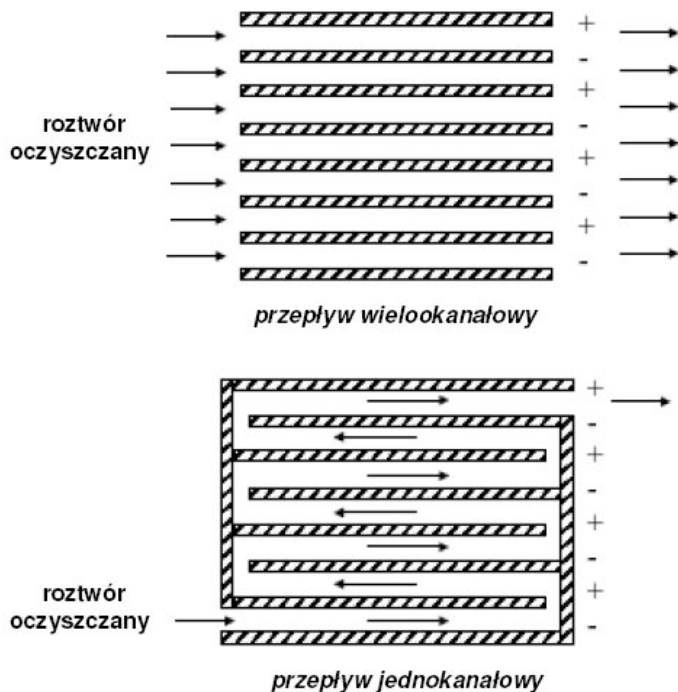


Utlenianie elektrody żelaznej prowadzi do tworzenia wodorotlenku żelaza(II), który ulega dalszemu utlenieniu, tworząc $Fe(OH)_3$:



Tworzące się wodorotlenki wykazują wysoki stopień usieciowienia i zdolność do adsorpcji jonów, cząstek koloidalnych i asocjatów o większych wymiarach. W pracy Chena [11] cytowane są liczne przykłady zastosowań elektrokoagulacji do usuwania z wody rozpuszczonych w niej soli, olejów oraz smarów. Ponadto można wykorzystywać technikę do oczyszczania wody pitnej, morskiej a nawet wody kotłowej wykorzystywanej w procesach przemysłowych. Proces koagulacji umożliwia redukcję zmętnienia czy koloru, odzyskiwanie lub destrukcję alg i mikroorganizmów, odzyskiwanie żelaza, krzemianów, związków humusowych, rozpuszczonego tlenu itp. [30]. Elektrokoagulacja znajduje zastosowanie również przy oczyszczaniu ścieków [31]. Technika ta może być użyta między innymi do oczyszczania ścieków z odpadów przemysłowych w³ókienniczego [32–34], odpadów przemysłowych spożywczego [35, 36], ropy naftowej, piasku smoleowego i oleju ³upkowego [37], chemicznych w³ókien [38], emulsji olej-woda [39, 40], ścieków olejowych [41], zawiesin i³owych [42], związków nitrowych [43], barwników [44] oraz związków powierzchniowo aktywnych [45].

Praca Chena zawiera również wiele szczegółowych informacji dotyczących różnych technik elektrokoagulacyjnych, stosowanych urządzeń i wymaganych warunków. Rys. 4 przedstawia schemat typowego urządzenia stosowanego do elektrokoagulacji. Oczyszczanie prowadzone może być w układzie jedno- i wielokanałowym. Na anodzie zbudowanej z aluminium lub żelaza przebiegają procesy utleniania prowadzące do tworzenia wodorotlenków. Powodują one koagulację cząstek koloidalnych znajdujących się w przepływających ściekach. Najbardziej istotnym parametrem, wpływającym na proces elektrokoagulacji jest gęstość prądu elektrolizy, gdy określa ona ilość jonów żelaza(II) lub glinu(III) uwalnianych z elektrody. Obok gęstości prądu ważną rolę odgrywa skład roztworu, jego pH oraz temperatura.



Rysunek 4. Schematyczny model urządzenia stosowanego do elektrokoagulacji [11]

2.2. ELEKTROFLOTACJA

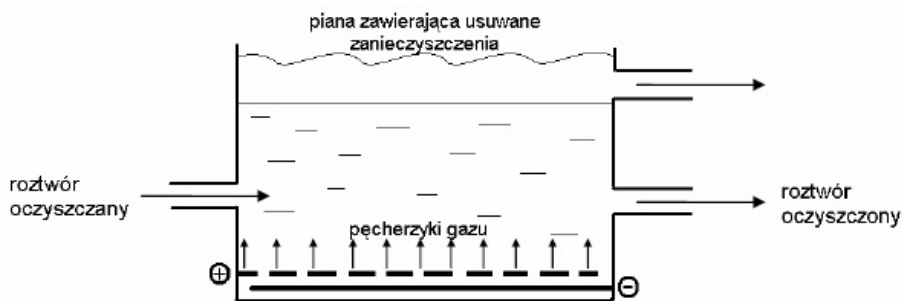
Proces elektrokoagulacji jest często sprzężony z procesem elektroflotacji. Po raz pierwszy proces ten został zastosowany w roku 1905 przez Elmore, który przeprowadził proces flotacji minerałów z rud [46].

Flotacja jest techniką rozdzielczą wykorzystującą proces wiązania słabo zwilżalnych cząstek, np. zanieczyszczeń, przez hydrofobową fazę o silnie rozwiniętej powierzchni. Fazę tę mogą stanowić surfaktanty, koloidy lub pęcherzyki gazu. Cząstki wiązane przez hydrofobową fazę unoszone są na powierzchnię roztworu i wydzielane z oczyszczanego środowiska. W procesie elektroflotacji słabo zwilżane przez wodę cząstki usuwane są za pośrednictwem elektrolitycznie generowanych pęcherzyków gazu, np. wodoru lub tlenu. Gromadzą się one następnie w formie piany na powierzchni roztworu.

Podstawową zaletą procesu elektroflotacji jest możliwość kontroli, poprzez odpowiedni dobór gęstości prądu, materiału elektrody, pH roztworu i temperatury, szybkości i rozmiarów generowanych pęcherzyków gazu. Pozwala to prowadzić proces rozdzielczy określonych właściwościach i rozmiarach w warunkach optymalnych. Rozmiar gazowych pęcherzyków wywiera szczególnie istotny wpływ

na wydajność prowadzonego procesu usuwania zawieszonych w roztworze słabo zwilżanych cząstek zanieczyszczeń. Podwyższenie gęstości prądu oraz obniżenie stopnia chropowatości elektrod zmniejsza rozmiary pęcherzyków gazu wydzielanego na elektrodach. Z tego względu często stosuje się elektrody wykonane ze stali nierdzewnej. Elektrochemicznie tworzone pęcherzyki mogą mieć rozmiary rzędu 8–15 μm , pozwalając na efektywne usuwanie bardzo małych cząstek zanieczyszczeń.

Proces elektroflotacji znajduje głównie zastosowanie przy odzyskiwaniu minerałów [47]. Ponadto elektroflotację można stosować do szeroko pojętego oczyszczania wody i ścieków [48–52]. Elektroflotacja znajduje również zastosowanie jako efektywny proces przy oczyszczaniu ścieków przemysłowych z oleju palmowego [53], ścieków olejowych lub emulsji olej–woda [54–57], przy oczyszczaniu ścieków z produkowanego koksu [58], oczyszczaniu ścieków górniczych [59], wód gruntowych [60] i górninowych [61], ścieków restauracyjnych [36] lub pochodzących z przemysłu spożywczego [62], zanieczyszczeń zawierających tłuszcz [63], ścieków mleczarskich [64], kanalizacyjnych ścieków wielkomiejskich [65], cząstek koloidalnych [66], przy odzyskiwaniu metali ciężkich ze ścieków [67–69], przy odzyskiwaniu złota i srebra z roztworów cyjanków [70] oraz przy jeszcze wielu innych możliwych zanieczyszczeniach wody i ściekach mających wielorakie pochodzenie [55, 71–73].



Rysunek 5. Schematyczny model urządzenia stosowanego do elektroflotacji [11]

Przedstawiony na Rys. 5 typowy układ do elektroflotacji składa się z dwóch elektrod, generatora napięcia i urządzenia przenoszącego pianę. Zwykle anoda instalowana jest na dnie układu reakcyjnego, podczas kiedy katoda zaopatrzona w osłonkę wykonaną ze stali nierdzewnej umieszczana jest w niewielkiej odległości nad anodą [54, 57, 71]. Ze względów bezpieczeństwa unika się jednoczesnego wydzielania wodoru na katodzie i tlenu na anodzie, które mieszałyby się nad roztworem mogłyby stwarzać możliwość wybuchu. Zastosowanie elektrod z żelaza lub glinu pozwala rozwiązać ten problem. W takim przypadku na katodzie następuje proces wydzielania wodoru:

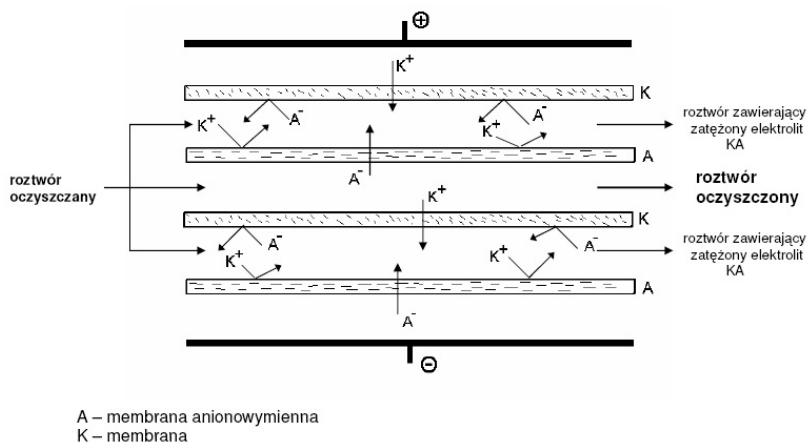


Na anodzie zachodzą natomiast wcześniej opisane procesy tworzenia wodorotlenku żelaza(III) lub wodorotlenku glinu(III), reakcja (9)–(11). Jednoczesne tworzenie pęcherzyków gazu i cząstek wodorotlenków o właściwościach koagulacyjnych umożliwia sprężenie procesów elektrokoagulacji i elektroflotacji.

W zależności od geometrii naczynka, elektrody mogą być rozmieszczone w sposób wertykalny bądź horyzontalny, przy czym pozycja horyzontalna jest najczęściej spotykana [60, 65, 73]. Usytuowanie elektrod powinno zapewniać szybkie dyspersję gazowych pęcherzyków w przepływającym roztworze ciekowym. W przypadku konwencjonalnego układu elektrod, tylko wyłącznie umiejscowiona katoda znajduje się w bezpośrednim kontakcie ze ściekami, w związku z czym tworzą się na niej nie oddziałujące z przepływem ścieków anody, tlenowe banieczki nie mogą być natychmiast rozpraszane w oczyszczanym roztworze, w konsekwencji czego pewna ilość gazowych pęcherzyków może ulegać koalescencji tworząc wielkie, do niczego nieprzydatne, pęcherzyki. Efektem tego jest obniżenie wydajności procesu flotacji. Rozwiązanie tego problemu umożliwia konstrukcja układu, w którym katoda i anoda znajdują się w tej samej płaszczyźnie [74]. Generowane na obu elektrodach gazowe banieczki mogą być rozpraszane w ściekach i efektywnie tworzyć pianę.

2.3. ELEKTRODIALIZA

Elektrodializa jest metodą wykorzystującą transport jonów w polu elektrycznym poprzez membrany jonoselektywne. Schemat ideowy elektrodializera przedstawiony jest na Rys. 6.



Rysunek 6. Schemat ideowy i zasada działania elektrodializera [14]

Dializer podzielony jest na szereg komór za pośrednictwem membran jonoselektywnych. W polu elektrycznym aniony przemieszczają się w stronę anody. Są one przepuszczane przez anionowymienne membrany a zatrzymywane przez membrany kationowymienne. Kationy zachowują się podobnie. Migrują one w stronę katody poprzez membrany kationowymienne. Są natomiast zatrzymywane przez membrany anionowymienne. Następuje zatem usunięcie jonów z roztworu znajdującego się w środkowej przestrzeni. Przestrzeń katodowa i anodowa wzbogacają się natomiast w jony usuwanego elektrolitu. Podczas pracy elektrodializera następuje zubożenie warstwy przy powierzchni membrany w kationy lub aniony usuwanego elektrolitu. Szybkość transportu jonów do powierzchni membrany decyduje zatem o wydajności procesu oczyszczania.

Ogromne znaczenie dla wydajnej pracy elektrodializatorów ma dobór i przygotowanie odpowiednich membran jonowymiennych. Membrany można podzielić ogólnie na homo- i heterogenne. Tworzą się one w wyniku polimeryzacji monomerów zawierających kationo- lub anionowymienne grupy funkcyjne. Ze względu na dużą odporność chemiczną i termiczną szeroko stosowane są membrany nafionowe oraz poliepoksydowe membrany firmy Dow, powstające w procesie polimeryzacji fluoropochodnych odpowiednich epoksydów. W procesie elektrodializy stosuje się również komercyjnie dostępne membrany tworzone na bazie styrenu oraz diwinylobenzenu, związków polisulfonowych oraz poliamidowych. Obszerne omówienie obecnego stanu wiedzy na temat membran jonowymiennych stosowanych w technologiach elektrochemicznych znaleźć można w pracy Nagarale i wsp. [74]. W ostatnim czasie stosuje się szeroko membrany bipolarne [14, 75–78]. Są to materiały polimerowe składające się z homopolarnych membran jonowymiennych, kationowej i anionowej oddzielonych od siebie około 2 nm przestrzenią, którą wypłukuje się roztworem.

Elektrodializa ma szereg zalet w porównaniu z innymi procesami rozdzielania, takimi jak odwrócona osmoza, wymiana jonowa czy dializa. Wykazuje ona wysoką selektywność rozdzielania w stosunku do składników roztworu obdarzonych ładunkiem. Pozwala prowadzić rozdzielanie w sposób ciągły. Charakteryzuje się również wysokim współczynnikiem odzysku. W procesie elektrodializy nie generowane nowe substancje chemiczne w oczyszczanym roztworze. Nie wymaga ona też stosowania wstępnego oczyszczania roztworu. Membrany używane w elektrodializatorach są bardziej odporne na działanie czynników chemicznych, bakterii i wysokiej temperatury. Poza tym koszty stosowania tej metody i zużycie energii są stosunkowo niskie.

Elektrodializa stosowana jest z powodzeniem do usuwania elektrolitów z wody [79, 80], oczyszczania wody i kąpieli galwanicznych z kationów metali [81–83], wydzielania z wody związków radioaktywnych [84] oraz usuwania z wody szeregu związków organicznych, takich jak kwasy organiczne i ich sole, aminy czy peptydy [85–89]. W sprzyjających warunkach następuje również usunięcie cząstek koloidalnych.

Metodą elektrodializy przeprowadza się także odsalanie (desalinację) wody morskiej lub wody ze słonych źródeł. Ze względu na problemy związane z niedoborami

rem wody, o czystości wymaganej w przemyśle, rolnictwie i życiu codziennym, badania nad wykorzystaniem elektrodializy do desalinationi były prowadzone na bardzo szeroki skalę [90–99]. Zarówno badania laboratoryjne [92–96] jak i obliczenia teoretyczne [97–99] pozwalają ustalić optymalne warunki zapewniające wysoką wydajność tego procesu. Proces elektrodializy zależy między innymi od stopnia zasolenia wody, obecności w odsalanej wodzie związków organicznych, koloidów i cząstek ciążących, rodzaju membran, szybkości przepływu odsalanej roztworu, napięcia przyłożonego do elektrod. Obecnie odsalanie wody prowadzi się praktycznie dwiema metodami – odwróconą osmozą i elektrodializą. Mimo znacznie bardziej powszechnego stosowania osmozy, szczególnie w procesach prowadzonych na dużej skali, elektrodializa ze względu na zalety, o których była mowa wcześniej, zaczyna być coraz częściej stosowana. Szczególnie obiecującej jest perspektywa wykorzystania elektrodializerów do oczyszczania wody na małej skali w gospodarstwach domowych [90]. Porównanie parametrów pracy reaktorów stosowanych do odwróconej osmozy i elektrodializy stosowanych w gospodarstwach domowych przedstawiono w Tabeli 3.

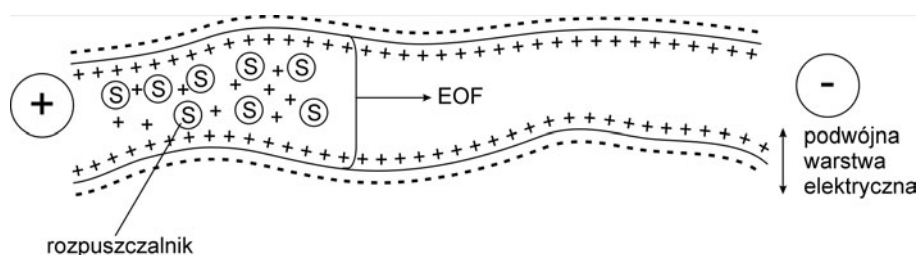
Tabela 3. Porównanie warunków i parametrów procesu elektrodializy i odwróconej osmozy w procesie odsalania wody na cele małych gospodarstw domowych [90]

Warunki	Odwrócona osmoza	Elektrodializa
Wstępne oczyszczenie	konieczne	niekonieczne
Dopuszczalna masa ciał stałych, mg/l	3	40–100
Maksymalne stężenie soli w oczyszczanej wodzie, g/l	2	45
Odporność membrany: – obecność związków Cl – obecność bakterii – wysoka temperatura	nieodporna niszczy membranę może niszczyć membranę w zależności od składu oczyszczanej wody	odporna odporna odporna
Czas życia membrany, lata	1–3	7–10
Odzysk wody, %	65–75	89–90
Wydajność, l/h	2–5	4–50
Zużycie energii przy odsoleniu 1 m ³ wody morskiej, kWh/m ³	25	1,2–2,5

2.4. ELEKTROOSMOZA

Elektroosmoza jest to zjawisko migracji jednorodnej cieczy lub ciekłego roztworu względem gorzej przewodzącej, nieruchomej fazy stałej, takiej porowatej na przykład membrany lub gruntu, pod wpływem pola elektrycznego. Różnica potencjałów wymusza przepływ jonów, naładowanych cząstek koloidowych i cząstek

rozpuszczalnika poprzez membrany. Na granicy faz membrana/roztwór tworzy się podwójna warstwa elektryczna. Mobilna część warstwy podwójnej składa się z jonów i cząsteczek wody porusza się w porach membrany pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Przepływ elektroosmotyczny w mikroporach membrany przedstawiono schematycznie na Rys. 7. Umożliwia to usunięcie jonów z oczyszczanego roztworu [100]. Elektroosmoza stosowana jest również w procesach odwodnienia stałych odpadów przemysłowych oraz biomasy [101, 102]. Procesy elektroosmotyczne odgrywają również ogromną rolę w procesach oczyszczania gleby, o czym będzie mowa w dalszej części pracy. Transport jonów i cząsteczek wody w porach i kanałach w glebie ma w dużym stopniu charakter elektroosmotyczny.



Rysunek 7. Schematyczne przedstawienie zasady przepływu elektroosmotycznego

3. OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

Metody elektrochemiczne stosowane są przede wszystkim do usuwania bądź odzysku metali ciężkich i substancji nieorganicznych oraz degradacji i usuwania związków organicznych z wodnych roztworów różnych ścieków. Metody elektrowydzielnicze i elektrooksydacji zanieczyszczeń, zwykle z roztworów wodnych, wymagają dobrania odpowiednich elektrod i warunków napięciowo-prądowych zapewniających selektywne osadzanie (np. metali) lub rozkład (zwykle związków organicznych) tych zanieczyszczeń. Pośrednie metody, zwykle utleniania, wymagają wprowadzenia z zewnątrz, zwykle stosowanego, elektrochemicznego generowania odpowiedniego czynnika utleniającego np. chloru, podchlorynu, tlenu, nadtlenu wodoru, ozonu *etc.* Wydajnym mediatorem procesów elektrooksydacji jest odczynnik Fentona, który zawiera nadtlenek wodoru z dodatkiem Fe(II) lub metalicznego żelaza.

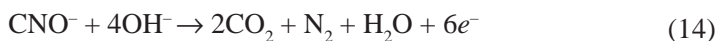
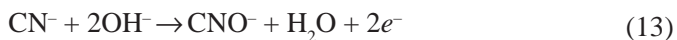
Jeżeli potencjał rozkładowy rozpuszczalnika jest wyższy od potencjału zanieczyszczenia, zastosuje się odpowiedni elektrokatalizator, wtedy można bezpośrednio utleniać anodowo dane zanieczyszczenie, np. jony cyjankowe znajdują się w roztworze wodnym przekształcając anodzie grafitowej w dwutlenek węgla i azot.

W zależności od charakteru procesu przebiegającego na elektrodach metody elektrochemicznego oczyszczania ścieków można podzielić na kilka grup dodatkowo omówionych poniżej.

3.1. BEZPOŚREDNIE REAKCJE ELEKTRODOWE WYDZIELANIA LUB ROZKŁADU ZANIECZYSZCZEŃ

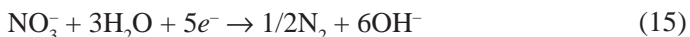
Metody te stosuje się powszechnie w procesach usuwania jonów metali. Cobo i Bessone pokazali, że jony rtęci Hg^{2+} usuwane mogą być ze ścieków przemysłowych w procesie redukcji z użyciem katod z porowatego węgla szklanego (RVC) [103]. Zagadnień odzysku różnych metali dotyczy również prace [104–106]. Proces elektrolizy prowadzony może być w warunkach ampero- lub potencjostatycznych. Elektroliza przy kontrolowanym potencjale pozwala selektywnie wydzielać kationy metali ze ścieków przemysłowych.

W pracy [106] wraz z odzyskiem miedzi przeprowadzano jednocześnie destrukcję jonów cyjankowych. W alkalicznym roztworze, na powierzchni anody z Ti/Pt oraz stali nierdzewnej, jony cyjankowe ulegają utlenianiu zgodnie z równaniami reakcji:



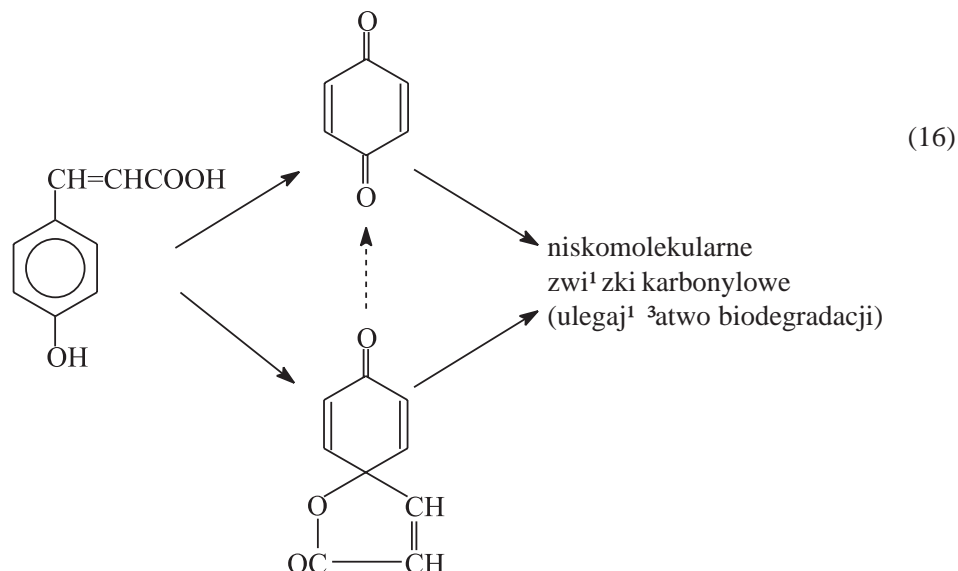
Jednocześnie na powierzchni tych elektrod następuje wydzielanie tlenku miedzi CuO.

Jony Fe(II) wydzielają się ze ścieków w postaci wodorotlenku lub uwodnionych tlenków Fe(III). Proces ten poprzedza elektrochemiczne utlenienie jonów Fe(II) do Fe(III) [107]. Paidar i wsp. opisali metodę usuwania jonów azotanowych przez, katalizowaną jonami miedziowymi, elektroredukcję zasadowych roztworów o zawartościach symulujących skład roztworów po przejściu przez kolumny jonowymiennę służącą do przygotowania wody pitnej [108]. W badaniach stosowano katodę miedziową oraz anodę Ti/Pt. Proces redukcji jonów azotanowych w tych warunkach przebiega z tworzeniem azotu zgodnie z równaniem:



W warunkach elektrochemicznych przeprowadzić można również degradację szeregu związków organicznych, prowadząc do powstawania CO_2 [109]. Proponowany mechanizm zakłada przeniesienie tlenu pomiędzy zaadsorbowanymi na powierzchni elektrody rodnikiem $HO\cdot$ i cząsteczką utlenianej substancji. Saracco i wsp. [110] opracowali metodę degradacji związków organicznych polegającą na utlenianiu związków aromatycznych na elektrodzie Pt–Ti. Produktem tego procesu były niskocząsteczkowe związki organiczne ulegające łatwo biodegradacji. Na przykład kwas *p*-hydroksykumarowy utlenia się w warunkach elektrochemicznych do

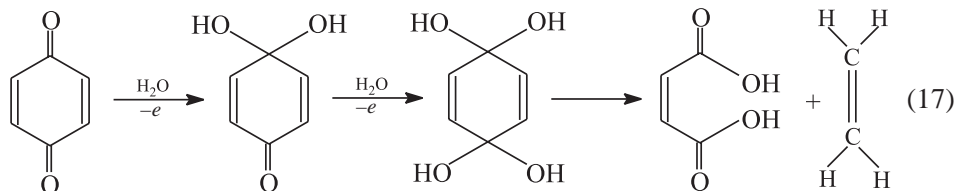
benzochinonu oraz spiralaktonu, które ulegają dalszej utleniającej degradacji z wytworzeniem niskomolekularnych związków karbonylowych:



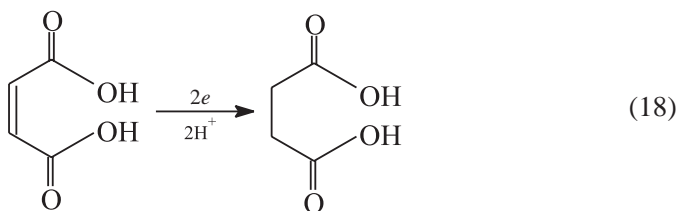
3.2. KATALITYCZNE UTLENIANIE ORGANICZNYCH ZANIECZYSZCZEŃ NA ELEKTRODACH MODYFIKOWANYCH

Procesy elektrodowe związków organicznych są bardzo złożone i przebiegają najczęściej z udziałem procesów adsorpcji zależnych od stanu powierzchni elektrody. Odpowiedni dobór materiału elektrody pozwala kontrolować mechanizm i kinetykę procesów elektrodowych zanieczyszczeń organicznych znajdujących się w ośrodkach przemysłowych. Wykazano na przykład, że degradacja fenolu [111] i 2-chlorofenolu [112] ze ścieków przemysłowych przebiega bardzo efektywnie na anodach z PbO_2 i SnO_2 . Proces elektrochemicznego utlenienia tych związków przebiega poprzez szereg stadiów pośrednich prowadzących to tworzenia chinonu, kwasów alifatycznych oraz CO_2 w końcowym etapie mineralizacji. Obserwowano również bardzo silny katalityczny wpływ tlenków domieszkowanych jonami metal (żelaza i bizmutu) na degradację kwasów karboksylowych, której końcowym produktem był CO_2 [109].

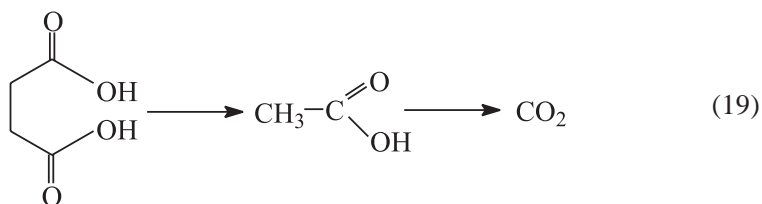
Johnson i wsp. opracowali procedury anodowej degradacji organicznych zanieczyszczeń roztworów wodnych do gazowego dwutlenku węgla. Jako modelowe związki organiczne badali 4-chlorofenol i benzochinon. Utleniano je na wydajnych elektrokatalitycznie powierzchniach PbO_2 i SnO_2 [109]. Dla procesu degradacji benzochinonu zaproponowano następujący mechanizm [113]:

utlenianie *p*-benzochinonu

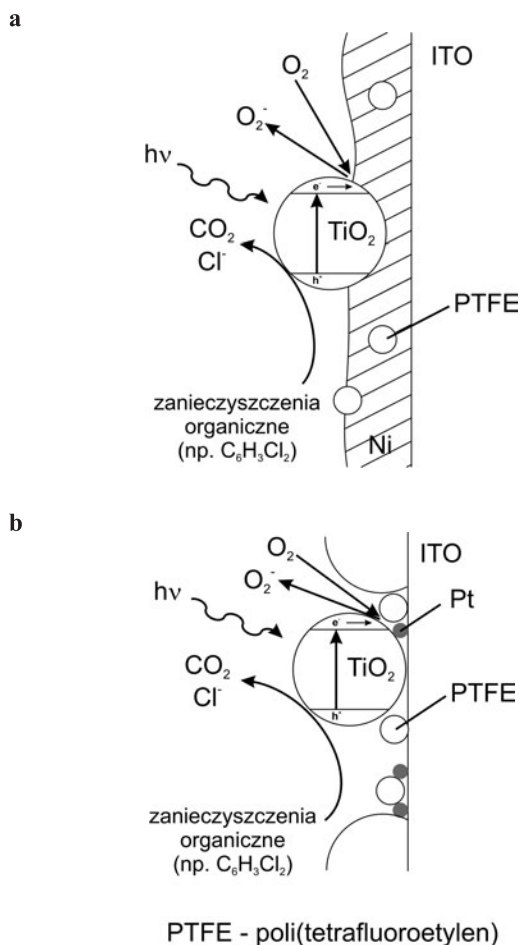
redukcja kwasu maleinowego



degradacja kwasu szczawiowego



Ciekaw¹ procedurê fotoelektrokatalitycznej degradacji organicznych zanieczyszczeñ opracowali Uchida i wsp. [114]. Stosowano elektrody z tlenku cyny domieszkowanego indem (ITO) powierzchniowo modyfikowanego niklem lub platyn¹ oraz nanocz¹stkami p³przewodz¹cego TiO₂. Wzbudzony fotonami tlenek tytanu bra³ udzia³ w procesie degradacji organicznych zanieczyszczeñ do dwutlenku wêgla. Rys. 8 przedstawia schematycznie budowê elektrod oraz procesy zachodz¹ce przy udziale wzbudzonego fotonami TiO₂.



Rysunek 8. Schemat procesów elektrochemicznej degradacji zwi¹zków organicznych na elektrodach (a) ITO/Ni oraz (b) ITO/Pt z zaadsorbowanymi cz¹stkami półprzewodnikowego TiO₂ [114]

3.3. USUWANIE ZWIĘZKÓW ORGANICZNYCH ZA POMOCY GENEROWANEGO ELEKTROCHEMICZNIE NADTLENKU WODORU

Nadtlenek wodoru generowany jest w reakcji utleniania tlenu zgodnie z równaniem:



Nadtlenek wodoru lub rodnikowe produkty rozk³adu H₂O₂ bior¹ następnie udzia³ w procesach degradacji zwi¹zków organicznych. Rozk³ad nadtlenku wodoru katalizuj¹ jony Fe²⁺. Reakcja ta, b^{êd}l ca podstaw¹ procesu Fentona przebiega zgodnie z równaniem:



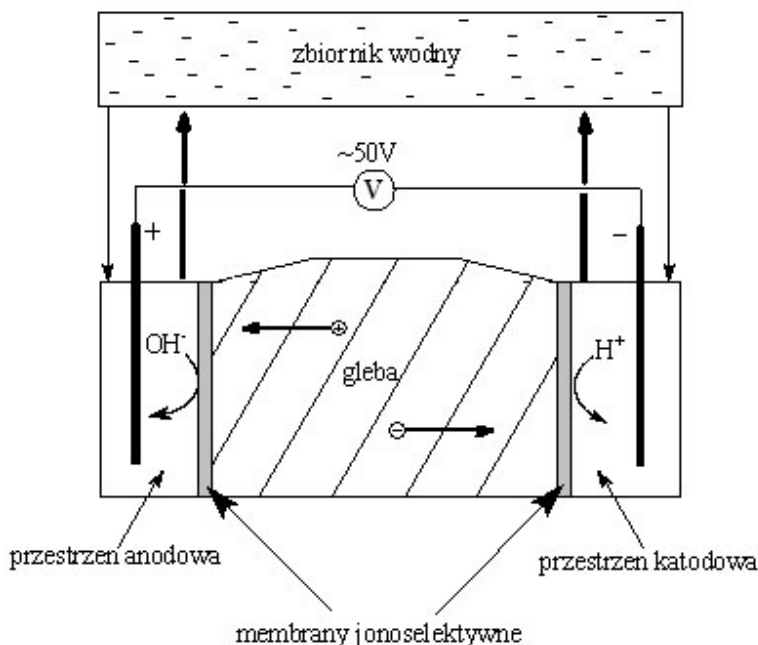
Allvarez-Gallegos i Pletcher opublikowali interesujące wyniki badań nad usuwaniem różnych związków organicznych przez ich utlenianie za pomocą generowanego elektrolitycznie nadtlenku wodoru [115]. Zawartość związków organicznych takich jak fenol, krezol, chinon itd. zmniejszono tą metodą do poziomu poniżej 10 ppm. Stwierdzono również, że nadtlenek wodoru sprzyja rozkładowi kwasu kumarowego do biodegradowalnych produktów niearomatycznych [110]. Elektrochemicznie generowany nadtlenek wodoru ułatwia także rozkład związków organicznych za pośrednictwem ozonu [116]. W tym przypadku reakcja H_2O_2 z ozonem prowadzi do tworzenia reaktywnych rodników OH^{\cdot} oraz jonów $\text{O}_2^{\cdot-}$ biorących udział w degradacji związków organicznych.

3.4. USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ ZA POŚREDNICTWEM INNYCH MEDIATORÓW GENEROWANYCH ELEKTROCHEMICZNIE (Cl_2 , Ag^{2+} , ClO^-)

Procesy utleniania prowadzone w roztworze zawierającym jony chlorkowe lub Ag^+ prowadzą do tworzenia aktywnych reagentów, które mogą uczestniczyć w procesach degradacji zarówno związków organicznych jak i nieorganicznych. Mineralizację związków organicznych przy udziale gazowego chloru, powstającego w procesie elektrotleniania jonów chlorkowych, badali Bonfatti i wsp. [117]. Glukoza była w tych pracach modelem związku, ulegającym mineralizacji. Jonnalagda i Nadupalli przeprowadzili szczegółowe badania dotyczące wykorzystania, generowanego elektrochemicznie, podchlorynu do utleniania organicznych zanieczyszczeń oraz niszczenia bakterii w wodzie morskiej [118].

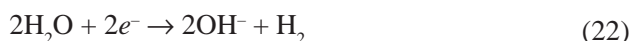
4. OCZYSZCZANIE GRUNTÓW

Liczne prace dotyczą usuwania zanieczyszczeń, które przedostały się do gleby przeprowadzono zarówno w skali laboratoryjnej na próbkach gruntu, do których wprowadzano różne zanieczyszczenia, ale także i w warunkach polowych. Stosowano w nich metody elektrokinetyczne wykorzystujące przemieszczanie się naładowanych jonów lub obdarzonych ładunkiem cząstek koloidowych w polu elektrycznym wytworzonym pomiędzy elektrodami umieszczonymi w gruncie. Model urządzenia do elektrokinetycznego oczyszczania gleby przedstawiono na Rys. 9.



Rysunek 9. Schematyczny model elektrolizera s³u³ego do elektrokinetycznego oczyszczania gleby

Do elektrod przy³adana jest ró³nica potencja³ów rzêdu kilkudziesiêciu woltów. Na katodzie i anodzie zachodz¹ procesy redukcji i utleniania wody:

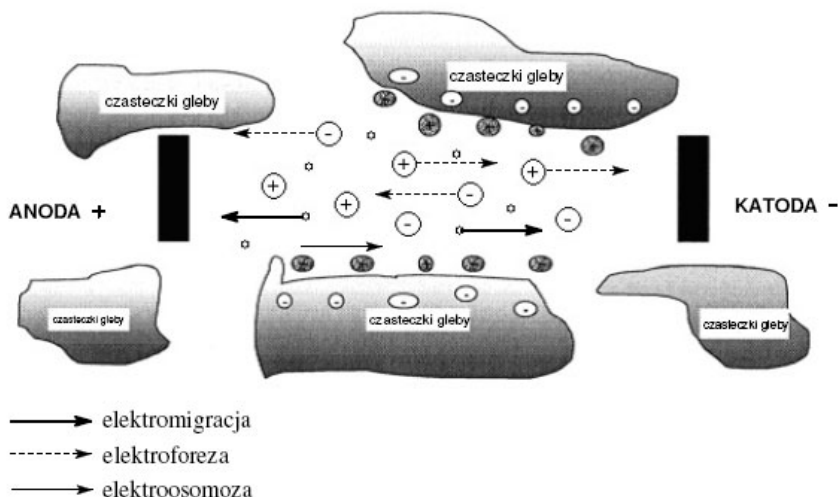


Przestrzenie anodowe i katodowe oddzielone s¹ od oczyszczanej gleby b³o-nami uniemo¿liwiaj¹cymi transport jonów tworzczych siê na elektrodach w g³³b gleby. Pozwala to zredukowaæ zmiany pH gleby podczas procesu oczyszczania.

W polu elektrycznym w glebie zachodz¹ trzy podstawowe procesy zwi¹zane z transportem masy (Rys. 10) [119]:

- (i) migracja jonów znajdujcych siê w fazie ciek³ej w porach gleby,
- (ii) elektroforeza obdarzonych ³adunkiem cz¹stek koloidalnych,
- (iii) elektroosmotyczny przep³yw wody w porach gleby powoduj¹cy transport zarówno na³adowanych jak i nie na³adowanych indywidualów chemicznych.

Migracyjny transport jonów ma najwiêkszy udzia³ w procesie usuwania zanieczyszczeñ z gruntu t¹ metod¹.



Rysunek 10. Modelowy obraz transportu masy w procesie elektrokinetycznego oczyszczania gleby [119]

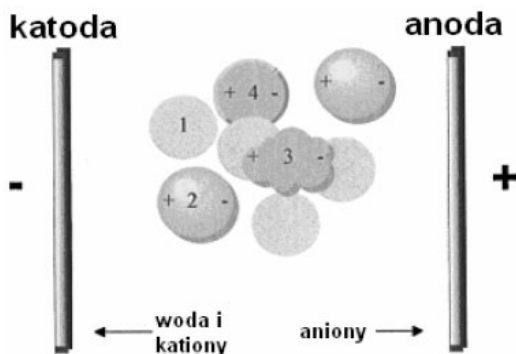
Na wydajność procesu oczyszczania gleby wpływa wiele czynników. Do najważniejszych z nich należą:

- (i) zmiany pH gleby na skutek reakcji zachodzących na elektrodach,
- (ii) przenikalność dielektryczna środowiska zależna od rodzaju i stężenia nieorganicznych i organicznych związków w wodzie obecnej w glebie,
- (iii) zawartość wody w glebie,
- (iv) struktura i rodzaj gleby,
- (v) obecność i stężenie jonów kompleksujących w glebie,
- (vi) gęstość prądu.

Metody elektrokinetyczne wykorzystywane były z powodzeniem do usuwania kationów metali ciężkich z gleby. Giannis i Gidaracos opracowali metodę usuwania kadmu z gruntu. Zwiększenie wydajności elektroosmotycznego usuwania jonów metalu uzyskano poprzez wprowadzanie do gleby roztworów kwasu cytrynowego oraz azotowego [120]. Obniżenie pH gleby zapobiegało wytrącaniu wodorotlenków metali. Kim i wsp. poprawili natomiast elektroosmotyczną ekstrakcję takich metali ciężkich jak kadm i ołów, poprzez jednoczesne zastosowanie elektrodializy [121]. Problemami usuwania rtęci z piaszczystej gleby metodą elektrodializy zajmował się Thoming i wsp. [122]. Zastosowanie wysokiego napięcia, przekraczającego 100 V oraz oddzielenie przestrzeni anodowej i katodowej jonoselektywnymi błonami, uniemożliwiającymi transport jonów wodorowych i wodorotlenowych (reakcje 21 i 22) w głąb gleby, pozwoliło usunąć rtęć znajdującą się w glebie zarówno w postaci jonowej jak i metalicznej. Ze względu na niską rozpuszczalność związków rtęci w wodzie oraz wolne utlenianie metalicznej rtęci proces elektrodializy wymaga bardzo długiego czasu. Skrócenie czasu oczyszczania wymaga wprowadzenia do gleby

związków kompleksujących rtęć na przykład jonów chlorkowych. Kornilovich i wsp. [123] zastosowali metodę elektrokinetyczną do usuwania z gleby jonów radioaktywnych metali ^{137}Cs , ^{90}Sr i U . Badali oni wpływ zmiany pH środowiska na proces oczyszczania oraz wykazali, że wprowadzenie wymiennicy jonowych do przestrzeni przyelektrodowej znacznie poprawia wydajność i szybkość procesu usuwania kationów metalu z gleby. Problemami usuwania jonów radioaktywnych metali z gleby zajmowali się również Kim i wsp. [124]. Wykazali oni, że obniżenie pH oczyszczanej gleby sprzyja nie tylko podwyższeniu efektywności procesu ale także obniża istotnie zużycie energii.

Metoda elektrokinetyczna może być także z powodzeniem stosowana do usuwania związków organicznych z gleby. Yang i Long badali degradację i usuwanie fenolu z gliniastej gleby stosując jednocześnie metodę Fentona z zastąpieniem Fe(II) przez sproszkowane metaliczne żelazo i elektroosmozę [125], uzyskując niemalże całkowite usunięcie fenolu z gleby. W metodzie Fentona nadtlenek wodoru oraz jony Fe^{2+} lub metaliczne żelazo stosowane są do wytwarzania rodników hydroksylowych powodujących rozkład organicznych zanieczyszczeń, w tym również fenolu. Ribeiro i wsp. badali usuwanie herbicydu atrazyny z gruntu w warunkach elektroosmotycznych [126]. Zgodnie z zaproponowanym modelem w procesie tym, obok transportu elektroosmotycznego i dyfuzyjnego, istotną rolę odgrywają również procesy elektrodowe. Wydajność procesu elektrokinetycznego usuwania policyklicznych węglowodorów aromatycznych z gleby znacznie wzrasta, gdy zamiast stałego stosowane jest zmienne pole elektryczne [127].



Rysunek 11. Udział mikroprzewodników w procesach elektrodowych przebiegających w glebie w warunkach elektrokinetycznych [127]

Interesującą koncepcję „indukowania” reakcji elektrochemicznych w gruntach podali Rahner i Rohrs [128, 129]. Naturalne gleby zawierają w swoim składzie cząstki minerałów spełniających rolę mikroprzewodników. Mogą być to mikrocząstki metali lub przewodzących tlenków metali. Rozkład ładunku na powierzchni takich cząstek ulega zmianie w polu elektrycznym. Układy takie spełniają wówczas rolę

mikroelektrod (Rys. 11), na których przebiegają reakcje elektrodowe z udziałem związków obecnych w glebie. Procesy te odgrywają szczególną rolę w procesie degradacji związków organicznych obecnych w glebie, które nie są obdarzone ładunkiem i nie migrują w polu elektrycznym.

Yu i Neretnieks [130] oraz Kharkats [131, 132] przeprowadzili teoretyczną analizę techniki elektroosmotycznego oczyszczania gruntów. Stwierdzono, że wydajność procesu elektrokinetycznego zależy od właściwości sorpcyjnych gruntu oraz szybkości dyfuzji jonów w fazie ciekłej w porach gleby [130]. Symulacje wykonano dla nuklidów cezu-137 i strontu-90. Kharkats [131, 132] badał natomiast wpływ kinetyki procesu kompleksowania usuwanych jonów na szybkość ekstrakcji. Obliczenia wykazały, że w przypadku gdy jony metali usuwane są w postaci kompleksów z dodanym do gleby ligandem, wolny proces kompleksowania sprzyja równomiernemu rozkładowi kompleksów i proces oczyszczania przebiega w całej warstwie gleby znajdującej się pomiędzy elektrodami. Gdy proces kompleksowania jest szybki oczyszczeniu ulega jedynie wierzchnia warstwa gruntu.

UWAGI KOŃCOWE

Szerokie i skuteczne wprowadzenie do praktyki, w istocie często bezodczynnikowych (jak w przypadku oczyszczania wody), elektrochemicznych metod degradacji i usuwania zanieczyszczeń wymaga dalszych badań, a przede wszystkim ich popularyzacji i powszechnego zrozumienia konieczności ich stosowania. Powinna zacząć dominować filozofia technologiczna nastawiona na stosowanie zamkniętych bezodpadowych cykli produkcyjnych, bardziej uwzględniających recykling lub inne rozwiązania zgodne z potrzebami lokalnego środowiska.

Popularność i wysoki poziom badań elektrochemicznych prowadzonych w Polsce dają bardzo dobre podstawy do rozwoju zastosowań elektrochemii również w zakresie ochrony środowiska.

PODZIĘKOWANIE

Zbigniew Koczorowski jest wdzięczny Fundacji Nauki Polskiej za sfinansowanie jego pracy w Instytucie Chemii Uniwersytetu w Białymstoku w ramach Programu „Nestor”.

PIŹMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, London, 1970; 2nd ed. V. 1 – 1998, V. 2 – 2000.
- [2] J. O'M. Bockris, Z. Nagy, *Electrochemistry for Ecologists*, Plenum Press, New York, London, 1972.

- [3] J. O'M. Bockris, *Electrochemistry for Cleaner Environments*, Plenum Press, New York, London, 1972.
- [4] J. O'M. Bockris, S.U.M. Khan, *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York, London, 1993.
- [5] G.C. Cushnie, *Electroplating Wastewater Pollution Technology*, Noyes Publ., New Jersey USA, 1985.
- [6] D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Blackie 1993.
- [7] K. Rejeshwar, J. Ibanez, *Environmental Electrochemistry*, Academic Press, San Diego, 1997.
- [8] C.A.C. Sequeira (Ed.) *Environmentally Oriented Electrochemistry*, Acad. Press, Elsevier, Amsterdam 1994.
- [9] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 2575.
- [10] L. J. J. Janssen, L. Koene, *Chem. Eng. J.*, 2002, **85**, 137.
- [11] G. Chen, *Sep. Pur. Technol.*, 2004, **38**, 11.
- [12] G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, M.V. Buchanan, *Postępy fizyki*, 2005, **56**, 168.
- [13] M. Momirlan, T.N. Veziroglu, *Int. J. Hydr. Energy*, 2004, **30**, 795.
- [14] K. Scot, *Electrochemical Processes for Clean Technology*, Royal Society of Chemistry, Cambridge 1995.
- [15] Y.I. Kim, S. Salim, M.J. Hug, T.E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 9561.
- [16] N. Asakura, T. Hiraishi, T. Kamachi, I. Okura, *J. Mol. Catal. A*, 2001, **172**, 1.
- [17] S. Salyi, M. Kritikos, B. Akermark, L. Sun, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 557.
- [18] T. Renouard, R.A. Fallahpour, M.K. Nazeeruddin, R. Humphry, S.I. Gorelsky, A.B.P. Lever, M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 367.
- [19] T. Maruyama, T. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 3806.
- [20] A.J. Bard, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 1187.
- [21] A.J. Nozik, *Nature*, 1975, **257**, 383.
- [22] K.L. Hardee, A.L. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 1976, **123**, 1024.
- [23] K. Jackowska, H.T. Tien, *Solar Cells*, 1988, **23**, 147.
- [24] K.S. Chandra Babu, R.N. Pandey, O.N. Srivastava, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1995, **20**, 771.
- [25] S. Takabayashi, R. Nakamura, Y. Nakato, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2004, **166**, 107.
- [26] J.H. Bryce, S.A. Hill, *Plant Biochemistry and Molecular Biology*, P.J. Lea, R.C. Leegood (ed.), Wiley, Chichester 1999, 1–28.
- [27] G. Kurisu, H. Zhang, J.L. Smith, W.A. Cramer, *Science*, 2003, **302**, 1009.
- [28] B.E. Evans, H.M. O'Neill, S.A. Hutchens, B.D. Bruce, E. Greenbaum, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1815.
- [29] N.J. Naumczyk, *Elektrooutlenianie zanieczyszczeń w zastosowaniu do oczyszczania ścieków garbarskich*, rozprawa habilitacyjna, OWPW, Warszawa, 2001.
- [30] L.A. Kul'skii, P.P. Strokach, V.A. Slipchenko, E.I. Saigak, *Water Purification by Electrocoagulation*, Kiev, Budivsel'nik, 1978.
- [31] V.A. Matveevich, *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, 2000, **5**, 1030114.
- [32] S.H. Lin, C.F. Peng, *Water Res.*, 1994, **28**, 277.
- [33] S.H. Lin, C.F. Peng, *Water Res.*, 1996, **30**, 587.
- [34] L.J. Gao, Y.F. Cheng, *Environ. Pollut. Control*, 1992, **14** (5) 10 (in Chinese).
- [35] X. Chen, G.H. Chen, P.L. Yue, *Sep. Purif. Technol.*, 2000, **19**, 65.
- [36] G. Chen, X. Chen, P.L. Yue, *J. Environ. Eng.*, 2000, **126**, 858.
- [37] R.R. Renk, *Ener. Prog.*, 1988, **8**, 205.
- [38] S.H. Lin, C.S. Lin, *Desalination*, 1998, **120**, 185.
- [39] G.V. Sleptsov, A.I. Gladkii, E.Y. Sokol, S.P. Novikova, *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, 1987, **6**, 69.
- [40] U.B. Ogutveren, S. Kopalal, *J. Environ. Sci. Health A*, 1997, **32**, 2057.
- [41] T. Ya. Pazenko, T.I. Khalturina, A.F. Kolova, I.S. Rubailo, *J. Appl. USSR*, 1985, **58**, 2383.

- [42] J. Szykarczuk, J. Kan, T.A.T. Hassan, J.C. Donini, *Clays, Clay Miner.*, 1994, **42**, 667.
- [43] N.S. Abuzaid, Z. Al-Hamouz, A.A. Bukhari, M.H. Essa, *Water Air Soil Pollut.*, 1999, **109**, 429.
- [44] U.B. Ogutveren, S. Kopalal, *J. Environ. Stud.*, 1992, **42**, 41.
- [45] G. Cibora, C. Radovan, I. Vlaicu, L. Pitulice, *Electrochim. Acta*, 2000, **46**, 297.
- [46] F.E. Elmore, *Br. Patent*, 1905, **13**, 578.
- [47] E. Nenno, V.I. Zelentsov, G.V. Mel' nichuk, A.M. Romanov, T.Ya. Datsko, T.M. Radzilevich, *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, 1998, **6**, 77.
- [48] W. Chen, N.J. Horan, *Environ. Technol.*, 1998, **19**, 173.
- [49] C.J. Huang, J.C. Liu, *Water Res.*, 1999, **33**, 3403.
- [50] P. Lafrance, D. Grasso, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 1346.
- [51] N.T. Manjunath, I. Mehrotra, R.P. Mathur, *Water Res.*, 2000, **34**, 1930.
- [52] R.L. Vaughan, B.E. Reed, G.W. Roark, D.A. Masciola, *Environ. Eng. Sci.*, 2000, **17**, 267.
- [53] C.C. Ho, C.Y. Chan, *Water Res.*, 1986, **20**, 1523.
- [54] A.Y. Hosny, *Sep. Technol.*, 1996, **6**, 9.
- [55] V.I. Il'in, O.N. Sedashova, *Chem. Petrol. Eng.*, 1999, **35**, 480.
- [56] M.Y. Ibrahim, S.R. Mostafa, M.F.M. Fahmy, A.I. Hafez, *Sep. Sci. Technol.*, 2001, **36**, 3749.
- [57] L.M. Balmer, A.W. Foulds, *Fil. Sep.*, 1986, **23**, 366.
- [58] I.V. Aleksandrov, O.I. Rodyushkin, K.S. Ibraev, *Koks i Khimiya*, 1992, **7**, 41.
- [59] L. Alexandrova, T. Nedialkova, I. Nishkov, *Int. J. Miner. Process.*, 1994, **41**, 285.
- [60] C.P.C. Poon, *J. Hazard. Mater.*, 1997, **55**, 159.
- [61] I.A. Zolotukhin, V.A. Vasev, A.L. Lukin, *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 1983, **5**, 252.
- [62] T.D. Kubritskaya, I.V. Drako, V.N. Sorokina, R.V. Drondina, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2000, **6**, 62.
- [63] O.R. Shendrik, E.E. Andreeva, M.I. Ponomareva, I.B. Ivanenko, *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 1993, **15**, 54.
- [64] M.N. Rabilizirov, A.M. Gol'man, *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 1986, **8**, 87.
- [65] V.I. Il'in, V.A. Kolesnikov, Yu.I. Parshina, *Glass Ceram.*, 2002, **59**, 242.
- [66] Y. Fukui, S. Yuu, *AIChE J.*, 1985, **31**, 201.
- [67] V. Srinivasan, M. Subbaiyan, *Sep. Sci. Technol.*, 1989, **24**, 145.
- [68] G. Ramadorai, J.P. Hanten, *Removal of molybdenum and heavy metals from effluents by flotation, Minerals and Metallurgical Processing*, 1986, 149–154.
- [69] V.I. Zelentsov, K.A. Kiselev, *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, 1986, **4**, 50.
- [70] V.E. Nenno, V.I. Zelentsov, T.Ya. Datsko, E.E. Dvornikova, T.M. Radzilevich, *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, 1994, **3**, 42.
- [71] C. Llerena, J.C.K. Ho, D.L. Piron, *Chem. Eng. Commun.*, 1996, **155**, 217.
- [72] C. Camilleri, *Les Techniques*, 1985, **67**, 25.
- [73] V.K. Makarenko, A.Yu. Klimov, *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, 1982, **4**, 89.
- [74] X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 778.
- [75] R.K. Nagarale, G.S. Gohil, V.K. Shahi, *Adv. Col. Inter. Sci.*, 2006, **119**, 97.
- [76] *Bipolar membrane and Its Application in Electrodialysis Processes*, Stanterh GmbH, Technical Brochure, 1993.
- [77] J. Wioniewski, G. Wioniewska, T. Winnicki, *Desalination*, 2004, **169**, 11.
- [78] R. Simons, *J. Membr. Sci.*, 1993, **78**, 13.
- [79] D.S. Newman, M.A. Abhulimen, D. Renock, M. Makhrtacheva, *Energy and Electrochemical Processing for a Cleaner Environment*, The Electrochemical Society Inc., Vol. 97–28, Pennington, NJ 1997, 267–274.
- [80] B. Van der Bruggen, R. Milis, C. Vandecasteele, P. Bielen, E. Van San, K. Huysman, *Water Res.*, 2003, **37**, 3867.

- [81] C. Korzeniowski, J.Z. Ferreira, *Energy and Electrochemical Processing for a Cleaner Environment*, The Electrochemical Society Inc., Vol. 97–28, Pennington, NJ 1997, 275–285.
- [82] P.S. Cartwright, *Plating and Surface Finishing*, 1985, **7**, 28.
- [83] A. Guvenc, B. Karabacakoglu, *Desalination*, 2005, **172**, 7.
- [84] H. Inoue, M. Kagoshima, M. Yamasaki, Y. Honda, *Appl. Radiat. Isotop.*, 2004, **61**, 1189.
- [85] M. Fidaleo, M. Moresi, *J. Food Eng.*, 2006, **76**, 218.
- [86] J.-F. Poulin, J. Amiot, L. Bazinet, *J. Biotech.*, 2006, **123**, 314.
- [87] G.S. Luo, X.Y. Shan, X. Qi, Y.C. Lu, *Sep. Pur. Technol.*, 2004, **38**, 265.
- [88] Y.-J. Wee, J.-S. Yun, Y.Y. Lee, A.-P. Zeng, H.-W. Ryu, *J. Biosci. Bioengin.*, 2005, **99**, 104.
- [89] J.J. Schoeman, A. Steyn, M. Makgae, *Desalination*, 2005, **186**, 273.
- [90] B. Pilat, *Desalination*, 2001, **139**, 385.
- [91] J.M. Veza, B. Penate, F. Castellano, *Desalination*, 2004, **160**, 211.
- [92] T. Mohammadi, A. Kaviani, *Desalination*, 2003, **158**, 267.
- [93] V.K. Shahi, B.S. Makwana, S.K. Thampy, R. Rangarajan, *Desalination*, 2002, **151**, 33.
- [94] T. Mohammadi, A. Kaviani, *Desalination*, 2003, **178**, 267.
- [95] J. Wioniewski, A. Róźańska, *Desalination*, 2006, **191**, 210.
- [96] B.G. Shah, V.K. Shahi, S.K. Thampy, R. Rangarajan, P.K. Ghosh, *Desalination*, 2005, **172**, 257.
- [97] J.M. Ortiz, J.A. Sotoca, E. Exposito, F. Gallud, V. Garcia-Garcia, V. Montiel, A. Aldaz, *J. Membrane Sci.*, 2005, **252**, 65.
- [98] Y. Gong, X. Wang, L. Yu, *Desalination*, 2005, **172**, 157.
- [99] P. Tsiakis, L.G. Papageorgiou, *Desalination*, 2005, **173**, 173.
- [100] R. Iyer, *Particulate Sci. Tech.*, 2001, **19**, 219.
- [101] M.H.M. Raats, A.J.G. van Diemen, J. Laven, H.N. Stein, *Coll. Surf. A*, 2002, **210**, 231.
- [102] S. Banerjee, S.E. Law, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 1998, **34**, 992.
- [103] E.A. Cobo J.B. Bessone, *Electrochim. Acta*, 1998, **43**, 713.
- [104] I. Rodriguez-Torres, G. Valentin, S. Chanel, F. Lapique, *Electrochim. Acta*, 2000, **46**, 279 .
- [105] L. Doulakas, K. Novy, S. Stucki, Ch. Comminellis, *Electrochim. Acta*, 2002, **46**, 349.
- [106] L. Szyrkowicz, S.N. Kaul, E. Molga, M. DeFaveri, *Electrochim. Acta*, 2000, **46**, 381.
- [107] Bisang, *J. Appl. Electrochem*, 2000, **30**, 399.
- [108] M. Paidar, I. Rousar, K. Bouzek, *J. Appl. Electrochem.*, 1999, **29**, 611.
- [109] D.C. Johnson J. Feng, L.L. Houk, *Electrochim. Acta*, 2000, **46**, 323.
- [110] G. Saracco, L. Solarino, R. Aigotti, V. Specchia, M. Maja, *Electrochim. Acta*, 2000, **46**, 373.
- [111] N.B. Tahar, A. Savall, *J. Appl. Electrochem.*, 1999, **29**, 277.
- [112] A.M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi M. Mascia, *J. Appl. Electrochem.*, 1999, **29**, 147.
- [113] L.L. Houk, S.K. Johnson, J. Feng, R.S. Houk, D.C. Johnson, *J. Appl. Electrochem.*, 1998, **28**, 1167.
- [114] H. Uchida, S. Katoh, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 1998, **43**, 2111.
- [115] C.A. Alvarez-Gallegos, D. Pletcher, *Electrochim. Acta.*, 1999, **44**, 2483.
- [116] R. Amadelli, A. De Battisti, D.V. Girenko, S.V. Kovalyov, A.B. Velichenko, *Electrochim. Acta*, 2000, **46**, 341.
- [117] F. Bonfatti, A. De Battisti, S. Ferro, G. Lodi, S. Osti, *Electrochim. Acta*, 2000, **46**, 305.
- [118] S.B. Jonnalagadda, S. Nadupalli, *Talanta*, 2004, **64**, 18.
- [119] J. Virkutyte, M. Sillnapää, P. Letostenmaa, *Sci. Total Env.*, 2002, **289**, 97.
- [120] A. Giannis E. Gidarakos, *J. Hazardous Mat.*, 2005, **B123**, 165.
- [121] W. Kim, S. Kim, K. Kim, *J. Hazardous Mat.*, 2005, **B118**, 93.
- [122] J. Thöming, B.K. Kliem, L.M., Ottosen, *Sci. Total Env.*, 2000, **261**, 137.
- [123] B. Kornilovich, N. Mishchuk, K. Abbruzzese, G. Pashinko, R. Klishchenko, *Coll. Surf. A*, 2005, **265**, 114.
- [124] K.-H. Kim, S.-O. Kim, C.-W. Lee, M.-H. Lee, K.-W. Kim, *Separation Sci. Tech.*, 2003, **38**, 2137.

- [125] G.C.C. Yang, Y. Long, *J. Hazardous Mat.*, 1999, **B69**, 259.
- [126] A.B. Ribeiro, J.M. Rodriguez-Maroto, E.P. Mateus, *Chemosphere*, 2005, **59**, 1229.
- [127] K.R. Reddy, R.E. Saichek, *J. Environ. Sci. Healty*, 2004, **A39**, 1189.
- [128] D. Rahner, G. Ludwig, J. Röhrs, *Electrochim. Acta*, 2002, **47**, 1395.
- [129] J. Röhrs, G. Ludwig, D. Rahner, *Electrochim. Acta*, 2002, **47**, 1405.
- [130] J.W. Yu, I. Neretnieks, *J. Cont. Hydrol.*, 1997, **26**, 291.
- [131] Y.I. Kharkats, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **450**, 27.
- [132] Y.I. Kharkats, *Rus. J. Electrochem.*, 1999, **33**, 354.

Praca wp³yn³a do Redakcji 29 sierpnia 2006

KRONIKA



SPRAWOZDANIE KOMITETU GŁÓWNEGO OLIMPIADY CHEMICZNEJ Z LII OLIMPIADY ROK SZKOLNY 2005/2006

W roku szkolnym 2005/06 odbyła się LII Olimpiada Chemiczna. W trakcie przygotowań do nowej edycji olimpiady Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Chemicznego dokonał zmian w składzie Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej. Na Wiceprzewodniczącego został powołany dr hab. Marek Orlik profesor UW, były laureat i reprezentant Polski na Międzynarodowej Olimpiadzie Chemicznej, który współpracował z Komitetem od chwili ukończenia nauki w LO. Na stanowisku Sekretarza Naukowego dr Tadeusza Mizerskiego zastąpiła dr Małgorzata Jelińska. Zakończyli swoją działalność: mgr Barbara Brodowicz, mgr Barbara Bal, mgr Bronisława Ginter i mgr Ryszard Retelewski. Dołączyli nowi członkowie mgr Teresa Kozłogrecka-Bajek i dr Agata Michalska-Maksymiuk oraz 13 przedstawicieli Komitetów Okręgowych.

Zawody, tak jak w latach poprzednich, rozpoczęły się etapem wstępnym, w trakcie którego uczniowie indywidualnie w dowolnym miejscu i czasie rozwiązywali zadania z folderu (korzystając z potrzebnych materiałów). Na podstawie rozwiązanych zadań nauczyciele do etapu pierwszego zakwalifikowali 1120 uczniów czyli o 106 więcej niż w roku ubiegłym i o 295 więcej niż w roku szkolnym 2002/2003.

Etap I odbył się 26.11.2005 r. w kilkunastu większych miastach Polski pod nadzorem komisji powołanych przez Komitety Okręgowe. Zawodnicy rozwiązywali 5 zadań teoretycznych. Na podstawie uzyskanych wyników Komitety Okręgowe zakwalifikowały do następnego etapu 363 zawodników, którzy uzyskali co najmniej 30 pkt. (maksymalnie można było zdobyć 60 pkt.).

W tym czasie powstała oficjalna strona internetowa Olimpiady Chemicznej, której autorką jest koleżanka Zuzanna Kaczmarska – laureatka Olimpiady Chemicznej. Obecny adres tej strony to – www.olchem.edu.pl. Śmiało tam zamieszczane wyniki

kolejnych etapów olimpiady, treści zadań wraz z rozwiązaniami, folder z zadaniami wstępnymi bez rozwiązań (zostań zamieszczone dopiero po 5 listopada), terminy zawodów, skąd Komitetu Głównego i Komitetów Okręgowych wraz z kontaktem do tych osób, regulamin oraz zdjęcia z zawodów i uroczystości zakończenia Olimpiady.

Etap II odbył się 3 i 4 lutego 2006 r. w 13 punktach, będących siedzibami Komitetów Okręgowych. Uczniowie mieli do rozwiązania 5 zadań teoretycznych (60 pkt.) oraz jedno zadanie laboratoryjne (30 pkt). Do finału III etapu Komitet Główny zakwalifikował 96 uczniów.

Finał odbył się 7 i 8 kwietnia w salach i pracowniach Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Podczas etapu III, podobnie jak w etapie II, zawodnicy mieli do rozwiązania 5 zadań teoretycznych oraz jedno zadanie laboratoryjne.

Po dwukrotnym sprawdzeniu każdego zadania Komitet Główny wyłonił 29 laureatów i 7 wyróżnionych oraz 4 reprezentantów Polski na Olimpiadę Międzynarodową.

Zadania finałowe LII Olimpiady Chemicznej nie były łatwe, szczególnie trudne okazały się zadania laboratoryjne, gdzie do analizy finaliści dostali związki nietrwałe. Zwycięzca – Krzysztof Budny-Godlewski uzyskał 72 pkt. w tym 26 pkt. z części laboratoryjnej a największą liczbę punktów z części teoretycznej (56,5 pkt.) ubiegłoroczny zwycięzca Jędrzej Kaniewski, który w tym roku był piątym. Laureatem mógłna być dopiero po uzyskaniu 46 pkt. a wyróżnionym – 42,5 pkt. (maksymalnie mógłna być uzyskać – 60 pkt za zadania teoretyczne i 30 pkt. z laboratorium).

Na XXXVIII Olimpiadę Międzynarodową do Korei zakwalifikowali się: Jędrzej Kaniewski, Krzysztof Budny-Godlewski, Michał Tomza i Piotr Guńka.

Laureaci, wyróżnieni i ich opiekunowie zostali zaproszeni na zakończenie Olimpiady w sobotę 13 maja do Auli Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

W tym uroczystym dniu odwiedzili nas goście, którzy wspierali Komitet Główny zarówno w pracy, jak i finansowo w nagradzaniu laureatów, byli nimi prof. dr hab. Paweł Kafarski prezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego, prof. dr hab. Janusz Jurczak, który reprezentował przewodniczącego Komitetu Chemii PAN – prof. dr hab. Bogdana Marcińca, prof. dr hab. Marek Chmielewski – dyrektor Instytutu Chemii Organicznej PAN, dr Kinga Bogumiła Sowińska, która reprezentowała dyrektora Instytutu Chemii Fizycznej PAN – prof. dr hab. Aleksandra Jabłońskiego, prof. dr hab. Stanisław Głob – prorektor Uniwersytetu Warszawskiego, prof. dr hab. Władysław Wieczorek – dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, prof. dr hab. Grzegorz Chałasiński – dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, prof. dr hab. Marek Krygowski – laureat pierwszych dwóch Olimpiad Chemicznych oraz był prezes PTCh, dr Danuta Nakonieczna.

Prof. dr hab. Jerzy Szydłowski i dr hab. Marek Orlik prof. UW wręczyli laureatom, wyróżnionym oraz ich nauczycielom (Tabela 2) dyplomy i nagrody od Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej; były to notebook dla zwycięzcy, kamery,

magrywarki DVDR-RW i aparaty cyfrowe dla pozosta³ych laureatów a inżynierskie kalkulatory dla wyróżnionych oraz ksi¹żki podarowane przez PWN i WNT dla zarówno dla laureatów jak i wyróżnionych.

Nauczyciele otrzymali skromne nagrody pieni^ężne. Jak zwykle od kilku lat by³y te³ nagrody specjalne.

Zwycięzca LII Olimpiady Chemicznej, Krzysztof Budny-Godlewski otrzyma³ nagrodę pieni^ężn¹ ufundowan¹ przez Komitet Chemii PAN a cyfrowe aparaty fotograficzne otrzymali Łukasz Czerwonka od Dziekana Wydzia³u Chemii UW a Micha³ Tomza od Dziekana Wydzia³u Chemicznego PW.

Nagrody za najlepiej rozwi¹zane zadania z chemii organicznej otrzymali od Dyrektora Instytutu Chemii Organicznej PAN, Jędrzej Kaniewski i Micha³ Malik.

Nagrody za najlepiej rozwi¹zane zadania z chemii fizycznej otrzymali od Dyrektora Instytutu Chemii Fizycznej PAN Piotr Guńka, Jędrzej Kaniewski i Piotr Nowak.

Tradycyjnie, Prezes spó³ki ADAMED ufundowa³ nagrody w postaci z³otych ³ańcuszków, wszystkim Laureatkom LII Olimpiady Chemicznej.

Finali³ci otrzymali za³wiadczenia, które wystawia Komitet G³ówny. S¹ one podstaw¹ do przyznania odpowiednich uprawnień przy przyjmowaniu na I rok studiów wyższych oraz zwalnij¹ z not¹ najwy³sz¹ z egzaminu maturalnego.

Tradycyjnie uroczysto³a zosta³a zakończona rozmowami przy szklance soku i ciasteczkach.

Zakończenie jednej Olimpiady to ju³ czas przygotowa³ do następczej. Kolejna LIII Olimpiada Chemiczna odbędzie si³e w następuj¹cych terminach:

02.11.2006 r. – ostateczny termin przesy³ania zg³osze³ i prac etapu wstępczego do Komitetów Okręgowych.

18.11.2006 r. – I etap zawodów

26 i 27.01.2007r . – II etap zawodów

23 i 24.03.2007 r. – III etap zawodów.

Sponsorami LII Olimpiady Chemicznej byli:

1. Ministerstwo Edukacji Narodowej i Sportu
2. Prezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego
3. Komitet Chemii Polskiej Akademii Nauk
4. Dyrektor Instytutu Chemii Organicznej PAN
5. Dyrektor Instytutu Chemii Fizycznej PAN
6. Dziekan Wydzia³u Chemicznego Politechniki Warszawskiej
7. Dziekan Wydzia³u Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
8. Rynek Chemiczny – patron medialny
9. Prezes Zak³adów Chemicznych „POLICE”
10. Prezes „ADAMED” Sp. z o.o.

11. Prezes Zarz¹du Warszawskich Z.F. „POLFA”
12. HENKEL-POLSKA Sp. z o.o.
13. Dyrektor Wydawnictw Naukowo-Technicznych
14. Redaktor Dzia³u Matematyki i Nauk Przyrodniczych PWN
15. P O C H
16. Piekarnie Cukiernicze „PUTKA”
17. Prezes SIGMA-ALDRICH Sp. z o.o.

Tabela 1 . Uczestnictwo w LII Olimpiadzie Chemicznej w poszczególnych okręgach

Okręg	Liczba szkół w etapie:			Liczba uczniów w etapie:			Wyróżnieni	Laureaci
	I etap	II etap	III etap	I etap	II etap	III etap		
Białostocki	14	6	2	42	7	2	–	1
Gdański	20	15	3	81	36	7	1	1
Katowicki	27	13	3	84	17	3	–	2
Kielecki	14	9	5	50	15	6	–	2
Krakowski	25	16	6	127	50	8	1	3
Lubelski	19	4	2	56	8	3	–	–
Łódzki	20	7	3	128	50	14	1	3
Poznański	19	10	3	62	24	6	1	3
Rzeszowski	22	10	5	85	19	10	1	1
Szczeciński	13	6	3	97	31	11	1	3
Toruński	18	7	2	91	14	2	–	1
Warszawski	27	15	5	105	51	18	1	8
Wrocławski	38	16	5	112	41	5	–	1
Razem	276	134	47	1120	363	95	7	29

LISTA LAUREATÓW

L.p.	Imię i nazwisko	Klasa	Miejscowość	Szkoła	Nauczyciel
1	Krzysztof Budny-Godlewski	3	Warszawa	V LO im. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk
2	Michał Tomza	3	Żary	Spoleczne LO	mgr Beata Buzińska
3	Łukasz Czerwonka	3	Ostrowiec Św.	III LO im. W. Broniewskiego	mgr Barbara Cecot
4	Piotr Guńka	3	Cieszyn	LO Towarzystwa Ewangelickiego	dr inż. Beata Kosmala-Szczurek
5	Jędrzej Kaniewski	3	Warszawa	V LO im. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk
6	Paweł Gniewek	3	Wrocław	LO nr VII im. K.K. Baczyńskiego	mgr Zofia Masternak
7	Krzysztof Kosiński	2	Warszawa	LXIV LO im. St. I. Witkiewicza	Dr Piotr Krajewski, mgr Beata Zdanowicz
8	Wojciech Magoń	2	Rzeszów	Ponadgimnazjalne IV LO im. M. Kopernika	mgr inż. Mariola Mazur- Piasek
9	Oskar Sala	1	Oświęcim	PZ nr 2 SOMSiT	mgr Zofia Kłys
10	Jarosław Szcześniewski	2	Warszawa	V LO im. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk
11	Piotr Olszewski	3	Gdynia	ZSO Nr 1, III LO im. Marynarki Wojennej RP	mgr Justyna Raulin
12	Dawid Lichosyt	2	Olkusz	I LO im. Króla Kazimierza Wielkiego	mgr Janina Lasota
13	Tomasz Biczel	1	Warszawa	V LO im. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk
14	Agata Bąk	3	Radom	ZSO nr 6 im. J. Kochanowskiego	mgr Ewa Serafin, dr Stanisław Banaszkiewicz
15	Tomasz Grining	3	Szczecin	II LO im. Mieszka I	mgr Teresa Kologrecka- Bajek
16	Michał Malik	3	Szczecin	II LO im. Mieszka I	mgr Teresa Kologrecka- Bajek
17	Piotr Nowak	3	Warszawa	LXIV LO im. St. I. Witkiewicza	dr Piotr Krajewski, mgr Beata Zdanowicz
18	Mateusz Najsztub	3	Bydgoszcz	VI LO im. J.J. Sniadeckich	mgr Alojzy Markwitan
19	Malwina Strenkowska	2	Szczecin	II LO im. Mieszka I	mgr Teresa Kologrecka- Bajek
20	Juliusz Stasiewicz	3	Białystok	I LO im. A. Mickiewicza	mgr Jolanta Stasiewicz
21	Marcin Nowak	2	Łódź	I LO im. M. Kopernika	mgr Justyna Staluszka, mgr Stanisława Hejwowska
22	Roman Pluta	2	Kraków	V LO im. A. Witkowskiego	dr Anna Reizer
23	Grzegorz Gąbka	2	Warszawa	V LO im. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk
24	Joanna Sekula	3	Skierniewice	KLO im. Ks. St. Konarskiego	mgr Joanna Lenkiewicz
25	Wojciech Kaluża	2	Sosnowiec	ZSO nr 15 IV LO im. S. Staszica	mgr Bożena Drobek mgr Adam Lasek
26	Przemysław Trędak	2	Łódź	I LO im. M. Kopernika	mgr Justyna Staluszka, mgr Stanisława Hejwowska
27	Marcin Ziemniak	3	Częstochowa	IV LO im H. Sienkiewicza	mgr Andrzej Jagielski
28	Dawid Lewandowski	3	Poznań	I LO im. K. Marcinkowskiego	mgr Halina Szymańska
29	Łukasz Paschke	3	Poznań	II LO im. Gen. Zamoyskiej i H. Modrzejewskiej	mgr Hanna Hejmlich

LISTA WYRÓ- NIONYCH

L.p.	Imię i nazwisko	Klasa	Miejscowość	Szkoła	Nauczyciel
1	Sławomir Wójcik	2	Przemyśl	II LO im. prof. K.Morawskiego	mgr inż. Marian Sztaba
2	Elżbieta Klimiec	2	Kraków	V LO im. A.Witkowskiego	dr Krystyna Łopata
3	Piotr Paluch	3	Łódź	I LO im. M. Kopernika	mgr Justyna Staluszka, mgr Stanisława Hejwowska
4	Stanisław Grzeszczak	2	Gdynia	ZSO Nr 1, III LO im. Marynarki Wojennej RP	mgr Justyna Raulin
5	Igor Daniszewski	2	Zielona Góra	I LO im. E.Dembowskiego	mgr Edmund Kremer
6	Antoni Wróbel	3	Warszawa	V LO im. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk
7	Rafał Bombolewski	2	Szczecin	II LO im. Mieszka I	mgr Teresa Kołogrecka- Bajek

Sk³ad ekipy wyje¿d¿aj¹cej na 38-t¹ Miêdzynarodow¹ Olimpiadê Chemiczn¹ w Gyeonsang (Korea):

- | | | |
|------------------------------|-------------------------------|----------|
| 1. Krzysztof Budny-Godlewski | V L.O. im. J. Poniatowskiego | Warszawa |
| 2. Jêdrzej Kaniewski | V L.O. im. J. Poniatowskiego | Warszawa |
| 3. Micha³ Tomza | Spo³eczne L.O. | ary |
| 4. Piotr Guñka | LO Towarzystwa Ewangelickiego | Cieszyn |

Mgr Wanda Szel¹gowska



38 MIĘDZYNARODOWA OLIMPIADA CHEMICZNA

W dniach 2–11 lipca 2006 roku w Gyeongsan (Korea) odbyła się 38 Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna, w której wzięło udział 255 zawodników z 67 krajów. Polskę reprezentowali laureaci LII Ogólnopolskiej Olimpiady Chemicznej: **Krzysztof Budny-Godlewski** i **Jędrzej Kaniewski** uczniowie mgr Krzysztofa Kuźmierczyka z V LO im. Ks. Józefa Poniatowskiego w Warszawie, **Piotr Guńka** uczeń dr inż. Beaty Kosmali-Szczurek z LO Towarzystwa Ewangelickiego w Cieszynie oraz **Michał Tomza** uczeń mgr Beaty Bużańskiej Społecznego LO w Łarach. Opiekunami zawodników podczas zawodów byli dr hab. Janusz Stępiński i dr hab. Marek Orlik prof. UW z Uniwersytetu Warszawskiego.

Zawody trwały dwa dni: 4 lipca uczniowie mieli do wykonania zadania laboratoryjne a 6 lipca zadania teoretyczne. Pozostałe dni zawodnicy spędzili na wycieczkach krajoznawczych a Międzynarodowe Jury na ocenie rozwiązanych zadań. 10 lipca wieczorem zostały ogłoszone wyniki uzyskane przez poszczególnych zawodników. Rozdano 28 medali złotych, 56 srebrnych i 81 brązowych. Polscy zawodnicy zdobyli: **dwa medale złote – Jędrzej Kaniewski i Piotr Guńka, medal srebrny Michał Tomza i medal brązowy Krzysztof Budny-Godlewski.**



Od lewej stoi dr hab. Janusz Stępiński, Piotr Guńka – medal złoty, Krzysztof Budny-Godlewski – medal brązowy, Jędrzej Kaniewski – medal złoty, Michał Tomza – medal srebrny i dr hab. Marek Orlik prof. UW

Wyniki drużynowe XXXVIII Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

Lp.	Kraj	Liczba zdobytych medali			Wyróżnienie za miejsce	Miejsca zajęte przez zawodników
		Złote	Srebrne	Brązowe		
1	Chiny	4			3	3;5; 22; 24
2	Korea Południowa	3	1		1	1;6; 25; 44;
3	Tajwan	3	1		2	2; 8; 20; 32;
4	Rosja	3	1			4; 16; 18; 41
5	Wietnam	2	2			12; 15; 42; 47
6	Polska	2	1	1		10; 21; 54; 110
7	Japonia	1	3			13; 38; 51; 71;
8	Tajlandia	1	2	1		7;30; 49; 94
9	Ukraina	1	2	1		11; 76; 82; 138
10	Kanada	1	2	1		14; 33; 72; 154
11	Niemcy	1	2	1		23; 42; 61; 91
12	Dania	1	2	1		27; 56; 62; 107
13	Indie	1	2	1		19; 34; 74; 93
14	Singapur	1	2	1		17; 53; 67; 131
15	Azarbejdżan	1	2		193	26; 29; 46; 193
16	Czechy	1	1	2		28; 80; 106;108
17	Turcja	1		3		9; 99; 151; 159
18	Słowacja		3	1		31; 63; 66; 86;
19	Białoruś		3	1		40; 45; 75; 112
20	Nowa Zelandia		3	1		48; 59; 79; 141
21	USA		3	1		55; 64; 77; 94;
22	Austria		2	2		70; 85; 101;116
23	Iran		2	2		52; 73; 105; 120
24	Węgry		2	2		58; 68; 87; 102
25	Francja		2	1		35; 36; 96; 178
26	Rumunia		1	3		60; 100; 137; 147
27	Australia		1	3		39; 64; 90; 124
28	Indonezja		1	3		69; 88; 117; 129
29	Chorwacja		1	3		78; 89; 143; 164
30	Litwa		1	3		83; 121; 140; 152
31	Wielka Brytania		1	3		84; 103; 111; 128
32	Estonia		1	2		57; 125; 144;194
33	Holandia		1	2		37; 97; 157; 171
34	Irlandia		1	0		49; 204; 206; 212
35	Argentyna		1	0		81; 118; 132; 199
36	Słowenia			4		92; 109; 136; 163
37	Kazachstan			4		98; 115; 122; 156
38	Brazylia			3		104; 114; 126; 233
39	Tadżykistan			3	207	123; 130; 134; 207
40	Malezja			3		142; 161; 165; 172
41	Finlandia			2	236	113; 148; 198; 236
42	Szwecja			2	179	119; 160; 179; 188
43	Łotwa			2		127; 153; 167; 186
44	Islandia			2		145; 162; 211; 221
45	Cypr			2		149; 155; 222; 232
46	Szwajcaria			1		133; 185; 187; 245
47	Izrael			1		135;167; 176; 209
48	Kirgistan			1		139; 175; 203;
49	Włochy			1		146; 183; 195; 223
50	Turkmenistan			1	169	150;169; 200; 240

Wyniki drużynowe XXXVIII Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej, cd

51	Kuba			1		158; 174
52	Bułgaria					168; 190; 218; 234
53	Meksyk					170; 173; 219; 226
54	Norwegia				210	177; 182; 201; 210
55	Armenia				180	180; 196; 216;
56	Hiszpania				181; 189; 205	181; 189; 205; 235
57	Mongolia					184; 215; 229; 242
58	Grecja					191; 208; 225; 237
59	Pakistan					192; 238; 239; 241
60	Belgia					197; 217; 220; 231
61	Portugalia					202; 213; 214; 228
62	Wenezuela					224; 230;
63	Urugwaj					227
64	Kuwejt					243; 244; 249; 251
65	Egipt					246; 247; 248; 254
66	Arabia Saudyjska					250; 252; 253

Afryka	Ameryka	Australia i Oceania	Azja	Europa
--------	---------	---------------------	------	--------

Zdobywcy złotych medali podczas
XXXVIII Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Gyeongsan (Korea Po³)
2–10.07.2006 r.

Miejsce	Imię i nazwisko	Kraj
1.	Hwan BAE	Korea
2.	Cheng-Yi Kao	Tajwan
3.	Lichao CAI	Chiny
4.	Daniil MALISEV	Rosja
5.	Yi ZENG	Chiny
6.	Junhong PARK	Korea
7.	Veerasak SRISUKNIMIT	Tajlandia
8.	Tsung-Che WU	Tajwan
9.	Hande BOYACI	Turcja
10.	Jędrzej KANIEWSKI	Polska
11.	Maksym SHEVCHENKO	Ukraina
12.	Dang Tien DUC	Wietnam
13.	Asako IMAMURA	Japonia
14.	Peter Guang Yi LU	Kanada
15.	Tu ngoc ly LAN	Wietnam
16.	Leonid ROMASHOV	Rosja
17.	Yuxim CHUAH	Singapur
18.	Maxim MOGILNYI	Rosja
19.	Prathesh PRABHU	Indie
20.	Ying-Husan LIN	Tajwan
21.	Piotr GUŃKA	Polska
22.	Yibin LIU	Chiny
23.	Martin THOMAS	Niemcy
24.	Qinda YE	Chiny
25.	Taehee HONG	Korea
26.	Mammad MIRZAYEV	Azerbejdżan
27.	Helene KOLDING	Dania
28.	Petr GERHARD	Czechy

INFORMACJE

INFORMACJA REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” w porozumieniu z Radą Redakcyjną kontynuuje inicjatywę podjętą na konferencji Dziekanów Wydziałów Chemicznych, która odbyła się w czerwcu 2005 roku w Krynicy.

Zgodnie z tą inicjatywą poszczególne ośrodki chemiczne (przede wszystkim uczelniane) w Polsce mogą publikować w „Wiadomościach Chemicznych” informacje o swojej działalności.

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
w Lublinie
Wydział Chemii

zaprasza na studia na kierunkach:

1. CHEMIA

5-letnie magisterskie studia stacjonarne
o specjalności:

- **Chemia podstawowa i stosowana** •
- **Chemia środowisk bioaktywnych i kosmetyków** •

3-letnie studia stacjonarne I stopnia:

- **Chemia informatyczna** •

2-letnie studia stacjonarne II stopnia (uzupełniająca magisterskie)

- **Analityka chemiczna** •

dwustopniowe studia stacjonarne 3+2 lata
od roku akademickiego 2007/2008

5-letnie studia zaoczne o specjalności:

- **Chemia środowisk bioaktywnych i kosmetyków** •

2. OCHRONA ŚRODOWISKA

międzywydziałowe dwustopniowe studia stacjonarne 3+2 lata

www.umcs.lublin.pl
<http://chemia.umcs.lublin.pl/>

AKADEMIA EKONOMICZNA im. Oskara Langego we Wroc³awiu



Oferta edukacyjna Wydzia³u Inżynieryjno-Ekonomicznego

Od 50 lat Wydzia³ Inżynieryjno-Ekonomiczny prowadzi kształcenie o charakterze interdyscyplinarnym, ³1cz¹c nowoczesn¹ wiedzę i umiejętności inżynierskie z wiedz¹ ekonomiczn¹ i menedżersk¹.

Kształcenie jest prowadzone na kierunku o nazwie **zarz¹danie i inżynieria produkcji**, w ramach następuj¹cych specjalnoœci:

- **zarz¹danie i inżynieria produkcji żywnoœci,**
- **zarz¹danie i inżynieria w przemyœle chemicznym,**
- **zarz¹danie i inżynieria ochrony œrodowiska.**

Przewiduje siê uruchomienie w roku akademickim 2006/2007 kolejnej specjalnoœci – **zarz¹danie procesami biotechnologicznymi**.

Proces dydaktyczny jest realizowany w ramach studiów **stacjonarnych** (we Wroc³awiu) i **niestacjonarnych** (we Wroc³awiu i w zamiejscowych œrodkach dydaktycznych w K³odzku, Oleœnie, Przygodzicach i ³obiŹnie).

Wybór specjalnoœci następuje w czwartym semestrze studiów. W trakcie nauki studenci maj¹ zajêcia z ogólnych przedmiotów ekonomicznych (zarz¹danie strategiczne, zarz¹danie produkcj¹ i us³ugami, zarz¹danie jakoœci¹ (TQM), marketing, badania operacyjne i logistyka, controlling, rachunkowoœæ, ekonomika i organizacja przedsiêbiorstwa, zarz¹danie finansami) oraz ogólnotechnicznych (fizyka, chemia, wprowadzenie do techniki, podstawy metrologii, materia³oznawstwo, ekologia i ochrona œrodowiska, podstawy projektowania inżynierskiego).

W programie studiów relacja miêdzy przedmiotami ekonomicznymi i technicznymi wynosi oko³o 1:1.

Na IV roku studiów studenci dokonuj¹ wyboru odpowiadaj¹cego im tematycznie seminarium magisterskiego, które koñczy siê egzaminem magisterskim.

W ofercie edukacyjnej Wydziału s¹ także niestacjonarne, 1,5-letnie uzupełniające studia magisterskie dla studentów z tytułem zawodowym inżyniera uzyskanym w uczelni akademickiej lub zawodowej, otrzymanym na kierunku – tym samym lub pokrewnym do kierunku realizowanego na Wydziale Inżynieryjno-Ekonomicznym (oceny stopnia pokrewieństwa kierunku dokonuje dziekan Wydziału).

Informacje o Wydziale

Akademia Ekonomiczna im. Oskara Langego we Wrocławiu

Dziekanat Wydziału Inżynieryjno-Ekonomicznego

53-345 Wrocław, ul. Komandorska 118/120

Studia stacjonarne

Bud. A, pok. 127, tel.: (71) 36-80-148 fax.: (71) 36-80-627

Studia niestacjonarne

Bud. A, pok. 129, tel.: (71) 36-80- 149

Serdecznie zapraszamy na studia do Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu na elitarny Wydział Inżynieryjno-Ekonomiczny.



UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU
Wydział Biologiczno-Chemiczny
INSTYTUT CHEMII



15-399 Białystok, ul. Hurtowa 1,
tel/fax: (085) 7470113, 7457800; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

Instytut Chemii Uniwersytetu w Białymstoku, wspólnie z Instytutem Biologii, wchodzi w skład Wydziału Biologiczno-Chemicznego. W 2005 roku mury Instytutu już po raz dwudziesty ósmy opuścili absolwenci. Do 1997 roku Białostocka Uczelnia funkcjonowała jako Filia Uniwersytetu Warszawskiego.

Przez wiele lat Instytut borykał się z kłopotami lokalowymi. Wiosną 2002 roku przekazany został w użytkowanie nowy budynek. Instytut w dalszym ciągu funkcjonuje w dwóch budynkach, są jednak realne szanse na rozbudowę nowego budynku w ten sposób, by cały Instytut mieścił się w jednym kompleksie.

Kadra samodzielnych pracowników naukowych Instytutu nie jest liczna – obecnie jest to dwanaście osób z tytułem profesora lub stopniem doktora habilitowanego. Chociaż w najbliższym czasie kilkoro naszych pracowników przystąpi do kolokwium habilitacyjnego, to jednak chcemy powiększyć kadrę o kilka osób, dotychczas niezwiązanych z naszym Instytutem.

Zwracamy się zatem z propozycją podjęcia pracy w naszym Instytucie przez profesorów i doktorów habilitowanych z innych ośrodków naukowych w Polsce. Nie wykluczamy również podjęcia rozmów o zatrudnieniu z doktorami, którzy po niedługim czasie uzyskają stopień doktora habilitowanego. Liczymy na osoby, które w niedalekiej przyszłości zdecydują się na zamieszkanie w Białymstoku i rozwinięcie tu swojego warsztatu badawczego. Oferujemy nie tylko dobre warunki pracy ale i pomoc w załatwieniu spraw mieszkaniowych. Inne walory województwa podlaskiego są powszechnie znane: czyste powietrze, bliskość wspaniałych lasów i jezior, życzliwi ludzie i dobre połączenia komunikacyjne z innymi regionami Polski.

Kontakt z nami można nawiązać między innymi za pośrednictwem poczty elektronicznej:

Krzysztof Winkler: winkler@uwb.edu.pl

Anatol Kojło: kojlo@uwb.edu.pl

oraz: chemia@uwb.edu.pl

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

Nomenklatura steroidów (Zalecenia 1989), tłum. J.W. Morzycki i W.J. Szczepek, cena 3 zł

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. Stręk, M. Suszyńska, cena 25 zł.

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

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: BPH SA I O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, NRB 83 1060 0076 0000 3200 0040 0597.

NOWE WYDAWNICTWA



Władysław Przygocki, Andrzej Wóchowicz, *Uporz' dkowanie makroc' steczek w polimerach i w' óknach*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006, s. 504, oprawa kartonowa, cena 48 z³.

Nakładem Wydawnictw Naukowo-Technicznych ukaza³a się ponad pięćsetstronicowa ksi¹łka Władysława Przygockiego i Andrzeja Wóchowicza pt. *Uporz' dkowanie makroc' steczek w polimerach i w' óknach*. Ksi¹łka składa się z dziesięciu rozdzia³ów. Bardzo przydatne, u³atwiają¹ce prac³e s¹ zamieszczone na wstępie wykazy stosowanych symboli, skrótów oznaczeń polimerów i innych terminów, oraz zamykaj¹cy ksi¹łk³e skorowidz.

Uwag³e czytelnika zwraca bardzo przemy³elany uk³ad rozdzia³ów oraz nieczęsto spotykana jasno³æ przekazu. W wielu przypadkach autorzy analizuj¹ z³o³one, wr³ęcz skomplikowane zjawiska z zakresu chemii lub fizyki polimerów i w' ókien i przedstawiaj¹ to z wiel¹ dba³o³eci¹, tak by czytelnik mia³ szans³e w pe³ni zrozumie³æ prowadzone rozwa³ania oraz przyczyny i konsekwencje omawianych zjawisk. Ka³dy z rozdzia³ów ma bardzo przemy³elany uk³ad, a kolejno³æ prezentowanych w nich problemów jest logiczna. Czytelnik czuje się niemal „prowadzony za r³ek³” przez ró³norodne zjawiska, procesy i problemy zwi¹zane z polimerami oraz ich chemicznymi i fizycznymi w³aciwo³ociami. Prowadzone rozwa³ania ilustrowane s¹ du³ liczb¹ rysunków, schematów i wykresów, co dodatkowo u³atwia prac³e z ksi¹łk¹ i zrozumienie omawianych problemów.

Czytelnik znajdzie równie³ wiele informacji na temat technik modyfikow³nia w³aciwo³oci polimerów dla praktycznych zastosowa³ń. Autorzy szeroko opisuj¹ te³ fizykochemiczne techniki badawcze stosowane w pracach nad polimerami. Mi³ędzy innymi analizuj¹ techniki badania przemian fazowych, stopnia krystaliczno³eci, orientacji uk³adów polimerycznych, uporz¹dkowania makroc¹steczek we w' óknach i polimerach, i szereg innych. Ksi¹łka Przygockiego i Wóchowicza jest pozycj¹, po któr¹ ch³ętnie i z korzy³eci¹ si³egn¹ studenci i pracownicy naukow¹, zarówno z jednostek uniwersyteckich, jak i politechnicznych.

Nie ulega w¹tpliwo³ci, że na polskim rynku wydawniczym pojawi³a się bardzo wa³na, z du³ rzetelno³eci¹ napisana ksi¹łka.

Eugeniusz Zych

Roman Edmund Sioda, *Wczesna historia chemii analitycznej. Źródła, technika pracy i materiały pomocnicze. Względy teoretyczne i odkrycia*. Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce 2006. Str. 57, oprawa miękka.

Wydawnictwo Akademii Podlaskiej wypuściło w świat tomik autorstwa R.E. Siody, pod wskazanym wyżej tytułem. Tekst otwiera krótki wstęp, po czym następuje rozdział o tytule: „Początki praktycznej chemii: alchemia, jatrochemia, i metalurgia”. Rozdział ten liczy 10 stron. Następny, obszerniejszy rozdział, to „Sylwetki wybitnych chemików”. Autor podał w nim zwięźle życiorysy dziewiętnastu uczonych, a mianowicie: R. Boyle’a, F. Hoffmanna, J. Blacka, T.O. Bergmana, H. Cavendisha, J. Priestleya, A. Volty, J.A. Chaptala, C.L. Bertholleta, J. Daltona, L.J. Thenarda, L.J. Gay-Lussaca, H. Davy’ego, J. Berzeliusa, J.B. Dumasa, C.F. Mohra, D.I. Mendelejewa i L. Pasteura. Przedstawione w książeczce treści nie wykraczają poza podręcznikową wiedzę z historii chemii. Tym niemniej, książeczka R.E. Siody może być pomocna w kształtowaniu wiadomości historycznej młodych adeptów chemii, na równi z obszerniejszą książką Witolda i Marii Wacławków, pt. „110 Europejskich twórców chemii” (Opole 2002). Dziełko Siody trudno nazwać historią chemii analitycznej. Dotyczy ono historii chemii w ogóle. Wątek analityczny jest w nim słabo wyodrębniony a tytuł książki nie oddaje właściwie jego treści.

W biogramach uczonych warto byłoby nawiązać do polskich źródeł ich działalności. Wiadomo przecież np. że „Nauka o napuszczaniu wody powietrzem kwaskowatym” Andrzeja Trzciańskiego (Kraków 1787) została, „wyjęta z dzieła oryginalnych sławnego Prystleia”, a tom siódmy „Chimii” Aleksandra Chodkiewicza jest tłumaczeniem trzeciej części (zawierającej chemię analityczną) dzieła Thenarda. Dodam jeszcze, że sformułowanie teorii dysocjacji Arrheniusa z teorii budowy związków chemicznych Berzeliusa, jak to robi Autor pracy, wydaje mi się za daleko idącym uproszczeniem. Jeżeli już szukać jakichś nawiązań do tej odległej epoki, to trzeba ich raczej szukać w koncepcjach Teodora Grotthussa.

Ignacy Z. Siemion

REGULAMIN DLA AUTORÓW

„Wiadomości Chemiczne” publikują artykuły referatowe, nie oryginalne prace doświadczalne, dotyczące wszystkich dziedzin chemii i nie drukowane przedtem w innych czasopismach. Artykuły publikowane w „Wiadomościach Chemicznych” nie mogą być bez zgody Redakcji drukowane w innych czasopismach. Treść artykułów powinna odpowiadać stanowi wiedzy w chwili pisania artykułu. Piśmiennictwo cytowane powinno uwzględniać najnowsze prace krajowe i zagraniczne z dziedziny, której dotyczy artykuł.

Maszynopisy (wydruki komputerowe) należy nadsyłać Redakcji w **dwóch egzemplarzach**: oryginał i kopia lub kserokopia pisana jednostronnie, z zachowaniem podwójnej interlinii i marginesu szerokości 5 cm z **prawej** strony; pierwszy wiersz akapitu należy zaznaczyć wcięciem na 5 uderzeń w klawisz.

Na pierwszej stronie pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz spis rozdziałów. Praca powinna zawierać obszernie streszczenie w języku angielskim (do 1,5 strony maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście). Na osobnej kartce prosimy o krótką (do 150 wyrazów) notkę z informacją o uprawianej przez Autora tematyce naukowej i przebiegu pracy. Prosimy o podanie tytułu naukowego i miejsca pracy oraz o dołączenie aktualnego zdjęcia. Przesłanie tych informacji będziemy traktować jako zgodę na ich publikację.

Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać szczegółów, odsyłając czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego. Maszynopis nie powinien przekraczać 25 stron wraz z tabelami i wykazem piśmiennictwa lub 100 stron, jeśli jest monografią przeznaczoną do druku w „Bibliotece Wiadomości Chemicznych”. Artykuły powinny być napisane za pomocą komputera. Redakcja prosi o dołączenie dyskietki z tekstem pracy i ilustracjami wraz z wyczerpującą informacją o użytym edytorze. Pożyczony edytor Word (co najmniej wersja 6).

Rysunki (mogą być kolorowe, ale za dopłatą do druku) należy nadsyłać w dwóch egzemplarzach (oryginały i kopie lub kserokopie). Oryginały rysunków muszą mieć taką formę graficzną, by nadawały się do reprodukcji. Na odwrotnej stronie należy podać ołówkiem nazwisko autora i numer rysunku i ten sam numer zaznaczyć w odpowiednim miejscu maszynopisu. Na osobnym arkuszu dołączyć podpisy pod rysunki. **Do pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji.**

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuły.

Piśmiennictwo zestawia się 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. 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. **Maszynopisy nie odpowiadające podanym warunkom nie będą przez Komitet rozpatrywane.** Artykuły nie zakwalifikowane do druku Redakcja zwraca, zachowując kopię maszynopisu. Autorzy przeprowadzają jedną korektę tekstu.

Honoraria za wydrukowane prace są wypłacane wyłącznie tym Autorom, których artykuły zostały zamówione przez Redakcję. Autorzy wydrukowanych prac otrzymują bezpłatnie 20 nadtęk.

DO CZYTELNIKÓW
„WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2007 r. wynosi 120 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 60 zł dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank Przemysłowo-Handlowy S.A.
Oddział we Wrocławiu
pl. Powstańców Śl. 9, 53-316 Wrocław
Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
NRB 83 1060 0076 0000 3200 0040 0597

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

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2007 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 60 zł (składka – 50 zł, prenumerata – 10 zł);

- emeryci, doktoranci oraz studenci płacą 25 zł (składka – 15 zł, prenumerata – 10 zł); a nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą 30 zł (składka – 20 zł, prenumerata – 10 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, Nr 57 1160 2202 0000 0000 2720 2458

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

SPIS TREŚCI

Michał BYSTRZEJEWSKI, Thomas PICHLER, Mark H. RUEMMELI: Funkcjonalizacja chemiczna nanorurek węglowych	569
Barbara GUZOWSKA-ŚWIDER: Internet źródłem informacji z chromatografii	609
Jerzy GAJDUS, Renata GŁOŚNICKA, Janusz SZAFRANEK: Pierwszorzędowa struktura antygenów O bakterii rodzaju <i>Salmonella</i>	621
Wiesław KOŁAK: Szkła wodne sodowe. Cz. III. Aktualna wiedza o szkle wodnym . . .	655
Emilia GRODZKA, Krzysztof WINKLER, Zdzisław KOCZOROWSKI: Rola elektrochemii w ochronie środowiska	671
Kronika	703
Informacje	713
Nowe wydawnictwa	719

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

- Sławomir KAŁMIERSKI, Marek J. POTRZEBOWSKI: Badania polimorfizmu związków bioorganicznych metodami spektroskopii NMR w fazie stałej
- Zofia JANAS: Tio(bisarylokso) kompleksy tytanu – prekatalizatory polimeryzacji etenu
- Anna M. TRZECIAK: Rola cieczy jonowych w reakcjach tworzenia wiązań C–C z udziałem katalizatorów palladowych – szczególny wpływ halogenków imidazoilowych
- Stanisław CUDZIŁO, Zbigniew CHYLEK: 1,1-diamino-2,2-dinitroeten (DADNE), nowy wysokoenergetyczny i mało wrażliwy materiał wybuchowy
- Stanisław CUDZIŁO, Mateusz SZALA: Spaleniowa synteza materiałów nanostrukturalnych