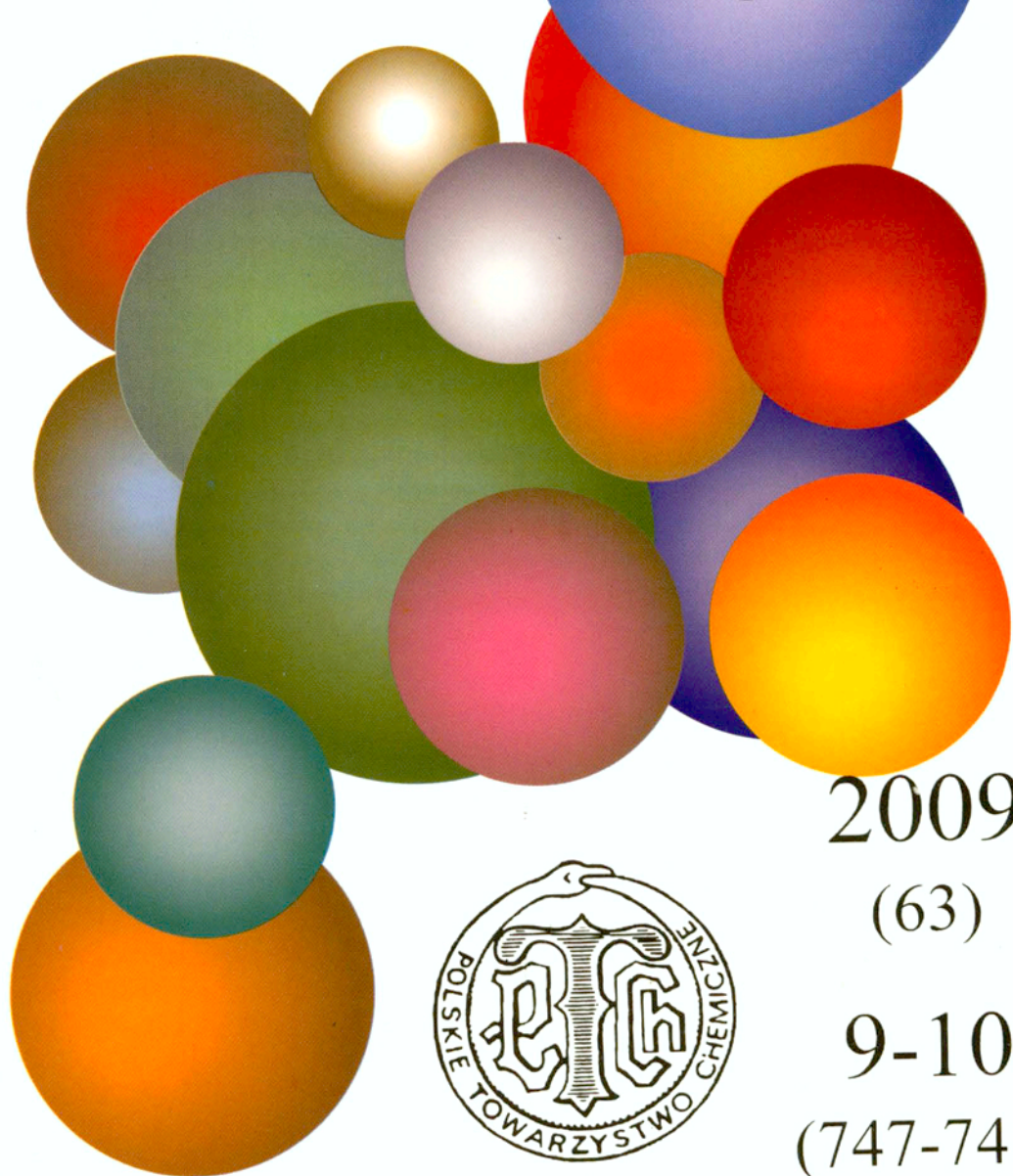


A 1263 II

Dz. 3

WIADOMOSCI *chemiczne*



2009

(63)

9-10

(747-748)

BIORAFINERIE: ILE W NICH CHEMII?

BIOREFINERIES: HOW MUCH CHEMISTRY IS THERE?

Bogdan Burczyk

*Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
e-mail: bogdan.burczyk@pwr.wroc.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Biorafinerie zbożowe
 - 1.1. Biotransformacje glukozy
 - 1.2. Przemiany chemiczne cukrów prostych
2. Biorafinerie ligninocelulozowe
 - 2.1. Procesy fermentacyjne
 - 2.1.1. Bioetanol celulozowy
 - 2.1.2. Wodór
 - 2.2. Przemiany chemiczne węglowodanów
 - 2.2.1. Hemicelulozy
 - 2.2.2. Celuloza
 - 2.3. Termochemiczne przetwarzanie biomasy
 - 2.3.1. Katalityczne reformowanie polioli w fazie wodnej
 - 2.3.2. Szybka piroliza i upłynnianie biomasy
 - 2.3.3. Zgazowanie biomasy
3. Biorafinerie „zielone”

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane



Prof. zw. dr hab. inż. Bogdan Burczyk (ur. 1930) ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, na którym podjął pracę i przeszedł wszystkie szczeble kariery akademickiej. Obiektem jego badań była synteza, właściwości i zastosowania przyjaznych środowisku naturalnemu związków powierzchniowo czynnych (surfaktantów): pochodnych acetalu i eterów, a także surfaktantów cukrowych i biosurfaktantów o strukturze cyklicznych lipopeptydów z grupy surfaktyn. Jest autorem i współautorem ponad 110 prac badawczych, 46 patentów oraz autorem licznych prac przeglądowych, w tym rozdziałów w książkach: *Encyclopedia of Surface*

and Colloid Science, (A.T. Hubbard (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York – Basel 2002; Second Edition: P. Somasundaran (Ed.), CRC Press, Taylor & Francis Group, New York 2006); *Novel Surfactants: Preparation, Applications, and Biodegradability*, (K. Holmberg (Ed.), Marcel Dekker, Inc., New York – Basel 2003) oraz monografii: *Zielona chemia. Zarys*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.

ABSTRACT

A biorefinery is a facility that integrates biomass conversion processes and equipment to produce fuels, power, and chemicals from biomass. The biorefinery concept is analogous to today's petroleum refineries, which produce multiple fuels and products from petroleum [12]. Three biorefinery systems are distinguished in research and development [11, 13]: the „whole-crop biorefinery”, the „lignocellulosic biorefinery” and the „green biorefinery”. Moreover, a concept of „two platform biorefinery” emerged [14], which includes the sugar platform as a basis for (bio) chemical conversion of biomass and the syngas (thermochemical) platform which convert biomass into synthesis gas.

This review focuses on the recent developments of basic biorefinery technologies. The whole-crop biorefinery (Figure 1) produces chemicals from sugars by biochemical (Scheme 1) and chemical (Schemes 2–11) transformations, of which twelve compounds, selected by US National Renewable Energy Laboratory (NREL) [14] are classified as „block (or platform) chemicals” with the potential to be transformed into new families („trees”) of valuable substances. These compounds are: 1,4-diacids (succinic, fumaric, malic), 2,5-furandicarboxylic acid, 3-hydroxypropionic acid, aspartic acid, glutamic acid, glucaric acid, itaconic acid, levulinic acid, 3-hydroxybutyrolactone, glycerol, sorbitol, and xylitol/arabinitol. The lignocellulosic biorefinery (Figure 2) uses biomass consisting of cellulose, hemicelluloses and lignin – an abundant and cheap feedstock. Among the potential products of the „sugar platform” are: cellulosic ethanol and hydrogen obtained by biochemical routes, and furfural, 5-hydroxymethylfurfural, the platform chemicals, (Schemes 3–11), obtained by chemical synthesis. The „syngas platform” covers three basic processes: aqueous – phase reforming of sugar polyols [109–111, 113–115] and glycerol [116–118], fast pyrolysis of biomass [121–128] and gasification of biomass [121–125]. Aqueous – phase reforming of glucose and sorbitol produces hydrogen, whereas integrated with catalytic cascade processes allows to produce liquid bio-fuels, i.e., branched hydrocarbons and aromatic compounds used in gasoline or longer chain linear hydrocarbons in diesel and jet fuels. Fast pyrolysis produces bio-oil that can be upgraded to transportation fuels. Synthesis gas is produced in gasification processes and may be converted into methanol or liquid hydrocarbons (so-called synthetic „Biomass-To-Liquid”, BTL-fuel) [131–133]. Finally, green biorefinery (Figure 3) uses green (wet) biomass rich in juice and oil to obtain food and non food goods, and from the latter a huge number of chemicals „produced” by Nature, i.e., by the vast diversity of plant.

Keywords: biorefineries, biomass conversion, biochemical processes, chemical transformations, biomass gasification

Słowa kluczowe: biorafinerie, przetwarzanie biomasy, procesy biochemiczne, transformacje chemiczne, zgazowanie biomasy

WPROWADZENIE

Zrównoważony rozwój cywilizacji w XXI wieku w trzech płaszczyznach: społecznej, ekonomicznej i ekologicznej został zdefiniowany w *Deklaracji Rio*, stanowiącej Aneks I do raportu konferencji ONZ w Rio de Janeiro, w 1992 r. [1]. W Agendzie 21, będącej szczegółowym planem wdrożenia przyjętych na w/w konferencji zasad zrównoważonego rozwoju – na szczeblu globalnym, regionalnym, krajowym i lokalnym – postuluje się między innymi oszczędność kopalnych, nieodnawialnych surowców (węgiel, ropa naftowa, gaz ziemny, minerały) i ich zastępowanie alternatywnymi nośnikami energii (słońce, wiatr, energia jądrowa) oraz surowcami odnawialnymi [2].

Wśród surowców odnawialnych kluczową pozycję zajmuje biomasa roślinna, na którą się składają:

- ligninoceluloza;
- skrobia;
- oleje roślinne;
- białka roślinne;
- izoprenoidy – lateks z drzew kauczukowych zawierający *cis*-1,4-poliizopren, a także mono-, seskwi-, di-, tri- i politerpeny.

Szacuje się, że roczna produkcja naziemnej biomasy roślinnej wynosi ok. 170 mld ton, z czego ok. 75% stanowią węglowodany, 20% lignina, a na pozostałe składniki (włączając także np. alkaloidy, barwniki i inne składniki roślin) przypada zaledwie 5% [3]. Wśród węglowodanów pochodzenia roślinnego pierwsze miejsce zajmuje celuloza (powstaje jej ok. 50 mld t/r), a następnie skrobia [4] (warto pamiętać, że w porównywalnych do skrobi ilościach występuje chityna – węglowodan zawarty w pancerzach, skorupach, muszlach krabów, krewetek, i innych skorupiaków oraz owadów [5]).

Pierwsze dwa rodzaje biomasy: ligninoceluloza i skrobia stanowią surowce, poddawane od dawna wybranym przemianom chemicznym. Ligninoceluloza, zawarta we wszystkich gatunkach drzew oraz w wielu roślinach, stanowi surowiec dla przemysłu celulozowo-papierniczego, będącego dostawcą dużego asortymentu produktów użytkowych. Z celulozy otrzymuje się estry i etery celulozy, znajdujące wiele zastosowań w różnych gałęziach przemysłu. Procesy pirolizy tradycyjnej drewna dostarczają – oprócz węgla drzewnego służącego do wyrobu między innymi węgla aktywnych – produkty ciekłe: tzw. ocet drzewny, zawierający małowcząsteczkowe alkohole, ketony i kwasy karboksylowe, a ponadto frakcje olejowe, będące mieszaniną związków aromatycznych, oraz produkty gazowe (paliwa). Z odpadów drzewnych i rolniczych poddawanych hydrolizie roztworami kwasów: solnego lub siarkowego(VI) (procesy Bergiusa i Schollera), uzyskuje się roztwory heksoz (np. do produkcji etanolu) i pentoz (np. do produkcji furfuralu). Chemiczne przemiany skrobi to głównie procesy jej hydrolitycznego rozkładu do cukrów prostych oraz oligomerów o różnych masach cząsteczkowych; te ostatnie są stosowane w przetwórstwie tworzyw sztucznych do otrzymywania mieszanin polimerów. Pomimo

tych zastosowań, jedynie ok. 6 mld t/r biomasy (spośród corocznie powstających 170 mld t) jest wykorzystywanych, przy czym zaledwie 3% tej ilości znajduje zastosowanie poza przemysłem rolno-spożywczym [6].

Surowce odnawialne oferują szeroką paletę związków o różnorodnych strukturach chemicznych, a co za tym idzie: otwierają możliwości syntez nowych związków o nieoczekiwanych właściwościach i zastosowaniach. Od lat 70. XX wieku jest na nie coraz większe zapotrzebowanie. Utylizacja biomasy zmierza w dwóch kierunkach:

- otrzymywania zdefiniowanych związków, zwłaszcza zawierających dwie lub więcej różnych grup funkcyjnych, mogących następnie służyć do syntez związków, produkowanych dotychczas z surowców węglowodorowych, lub do nowych związków, których synteza z surowców węglowodorowych jest utrudniona lub jeszcze niemożliwa [7, 8];
- otrzymywania biopaliw: ciekłych i gazowych [9, 10].

Ze względu na duży udział w biomacie roślinnej, szczególnie obiecujące perspektywy wykorzystania tkwią w węglowodanach.

Ekonomiczne wykorzystanie biomasy do produkcji chemikaliów, biopaliw oraz energii (cieplnej i elektrycznej) wymaga stosowania zintegrowanych metod jej przeróbki. Obejmują one rozdział zawartych w biomacie tzw. prekursorów (tj. określonych grup związków), najczęściej metodami fizycznymi (fizykochemicznymi). Otrzymane półprodukty poddaje się przemianom biochemicznym, chemicznym i termicznym. W latach 90. XX w. na określenie zakładów, zajmujących się przerobem różnego pochodzenia biomasy [11] pojawił się termin **biorafinerie**. Określa się nim – według najczęściej cytowanej definicji – zakłady, w których, podobnie jak w rafineriach ropy naftowej, są stosowane zintegrowane procesy otrzymywania paliw, energii i chemikaliów z wykorzystaniem typowej aparatury procesowej. Biorafinerie te, wykorzystujące *know-how* przemysłu petrochemicznego, mogą być fragmentem lokalnego przemysłu, przerabiającego dostępną biomasę [12]. Z poszczególnych składników biomasy biorafinerie mogą produkować niewielkie ilości produktów o wysokim stopniu przetworzenia (np. *fine chemicals*) lub masowe ilości tanich produktów (np. biopaliw). Zwykle się wyróżniać 3 rodzaje biorafinerii [13]:

- biorafinerie zbożowe;
- biorafinerie ligninocelulozowe;
- biorafinerie „zielone”.

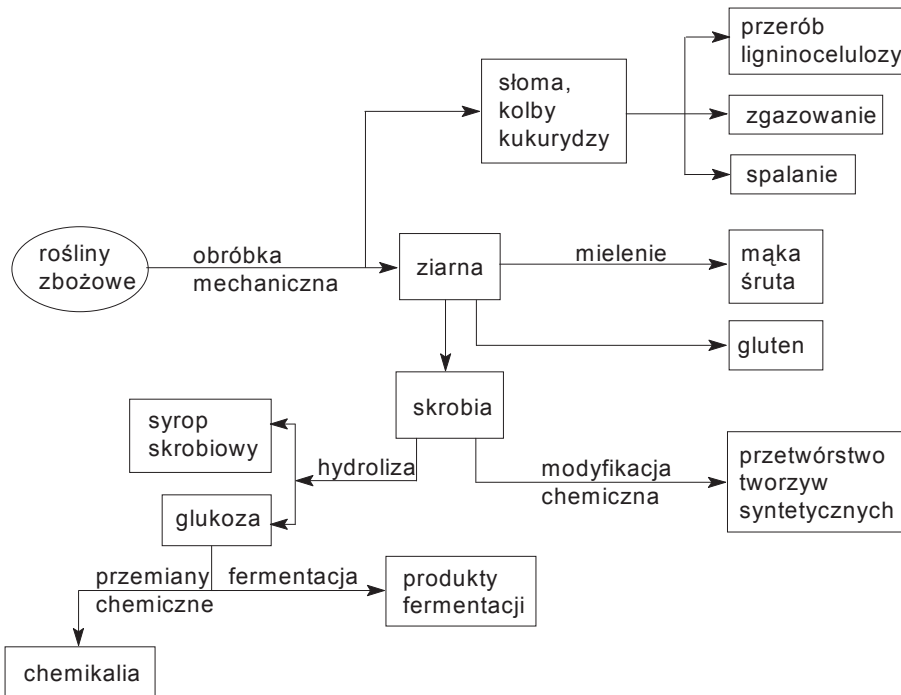
Pojawiła się ponadto koncepcja biorafinerii o dwóch profilach (ang. *two-platform biorefinery*): biochemicznym/chemicznym i termochemicznym. W tych pierwszych przerabia się biomasę wykorzystując zawarte w niej węglowodany do określonych związków, w tych drugich, w wyniku termicznego rozkładu biomasy, uzyskuje się produkty gazowe i ciekłe – biopaliwa.

W rozwoju biorafinerii odnotowano 3 fazy. Przykładem biorafinerii I generacji jest biorafineria zbożowa, w której ziarno mielono do mąki (śruty itp. wyroby), a zawartą w nim skrobię poddawano fermentacji etanolowej. W procesie tym obok etanolu powstaje ditlenek węgla a pozostałość zużytkowuje często jako paszę. Ten typ biorafinerii (w Polsce nazywany „gorzelnia”) nie posiada elastycznego profilu prze-

robu skrobi. Biorafinerie zbożowe II generacji dysponują możliwościami wszechstronniejszego wykorzystania skrobi: obok produkcji glutenu i etanolu poddaje się ją hydrolizie, a produktami mogą być syrop skrobiowy oraz glukoza. Biorafinerie III generacji są pomyślane jako docelowe zakłady, przerabiające poszczególne składniki biomasy do szerokiej gamy produktów, z wykorzystaniem różnorodnych technologii, w tym metod biotechnologii; oczekuje się ich bliskiego uruchomienia [11].

1. BIORAFINERIE ZBOŻOWE

Biorafinerie zbożowe (ang. *whole-crop biorefineries*) wykorzystują powszechnie uprawiane zboża: ryż, kukurydzę, pszenicę i pszenżyto do otrzymywania różnorodnych produktów.



Rysunek 1. Biorafineria zbożowa i jej produkty (adaptowano z [11])

Figure 1. Whole-crop biorefinery and its products (adapted from [11])

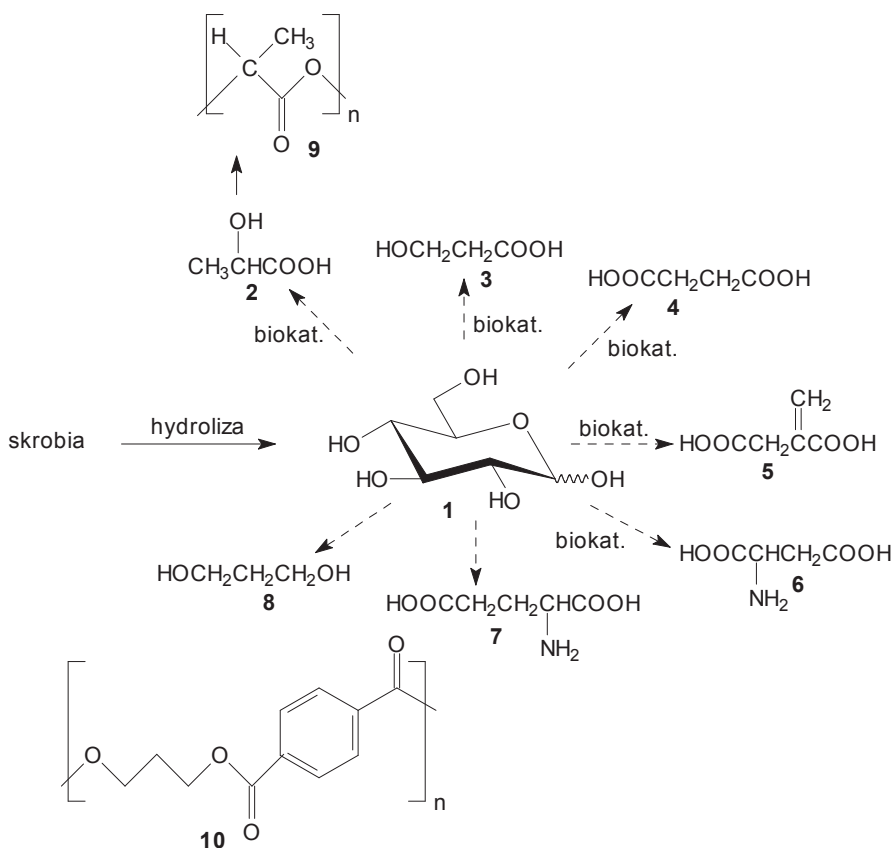
Na Rysunku 1 przedstawiono schematycznie możliwe drogi przerobu wymienionych zbóż w tych zakładach. Skrobia, będąca głównym składnikiem zbóż, stanowi biopolimer, który w postaci naturalnej lub poddany chemicznej modyfikacji, znajduje zastosowanie w przetwórstwie tworzyw syntetycznych. Skrobia poddana hydrolizie enzymatycznej lub kwasowej stanowi źródło glukozy, która jest drugim pod względem skali produkcji cukrem po sacharozie [3]. Na szczególne możliwo-

ści wykorzystania glukozy, fruktozy i ksylozy zwróciły uwagę amerykańskie instytucje: *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL) i *National Renewable Energy Laboratory* (NREL), które wytypowały 12 podstawowych struktur związków otrzymywanych z cukrów metodami biochemicznymi i/lub chemicznymi. Stanowią one mogą związki wyjściowe (ang. *platform chemicals*) do produkcji dużej palety substancji otrzymywanych dotąd z surowców petrochemicznych [14]. Są to kwasy: 1,4-dikarboksylowe (bursztynowy, fumarowy, jabłkowy), 2,5-furanodikarboksylowy, 3-hydroksypropionowy, asparaginowy, glukarowy, glutaminowy, itakonowy, lewulinowy oraz 3-hydroksybutyrolakton, gliceryna, sorbitol i ksylitol/arabinitol. Każdy z tych związków posiada w swej cząsteczce co najmniej dwie lub więcej grup funkcyjnych zdolnych do dalszych reakcji, co czyni je prekursorami w syntezach całych rodzin produktów. Zostały one wytypowane na drodze dwuetapowej procedury selekcyjnej spośród 300 związków, otrzymywanych z cukrów w wyniku przemian biochemicznych lub chemicznych, a kryterium wyboru stanowiły aktualne technologie otrzymywania związków finalnych (docelowych) z surowców petrochemicznych, ich struktury chemiczne, właściwości, zastosowania i zapotrzebowanie rynku. W pierwszym etapie wytypowano 30 związków, spośród których dokonano ostatecznego wyboru wymienionych 12 (dalej w tekście określane terminem „lista NREL”); pozostałe to między innymi kwasy: glukonowy, mlekowy, malonowy, propionowy, cytrynowy, akonitowy, lizyna, seryna, treonina, acetoina (butanon-2-ol-3) i furfural.

1.1. BIOTRANSFORMACJE GLUKOZY

Mechanizmy przemian biochemicznych glukozy w komórkach różnych mikroorganizmów zostały dobrze poznane i są wykorzystywane w realizacji procesów fermentacyjnych. W skali przemysłowej realizuje się ich wiele, poczynając od otrzymywania etanolu, który jest, jak dotąd, najbardziej masowym produktem otrzymywanym z glukozy i sacharozy [3]. W procesach biotechnologicznych otrzymuje się wiele innych związków, m.in. kwasy – octowy, mlekowy, cytrynowy, glukonowy, itakonowy, niektóre aminokwasy (glutaminowy, L-feniloalaniny) – a także butanol, *izo*-propanol, glicerynę, aceton, antybiotyki, hormony i enzymy (białka) [15, 16]. Pojawiły się nowe lub rozwinęły dotąd istniejące procesy fermentacyjnego przerobu glukozy. Dzięki rozwojowi inżynierii genetycznej, uzyskano narzędzia pozwalające na modyfikowanie mikroorganizmów genami przeniesionymi z komórek innych organizmów, dzięki czemu otrzymuje się nowe szczepy, wyposażone w dotychczas niespotykane w przyrodzie zestawy enzymów. Z pomocą tak zmodyfikowanych mikroorganizmów udaje się przerabiać metodami biotechnologicznymi (fermentacyjnymi) hydrolizaty, otrzymywane z biomasy odpadowej różnego pochodzenia i uzyskiwać z glukozy **1** (Schemat 1) oraz z innych cukrów prostych związki, które były dotychczas otrzymywane na drodze syntezy organicznej. Rozwinęła się fermentacyjna produkcja kwasu mlekowego **2** ze skrobi kukurydzianej, w związku

z opracowaniem przez firmę Cargill Dow nowego procesu otrzymywania poli(kwasu mlekowego) (polilaktydu PLA) **9** [17], poliestru o interesujących właściwościach i możliwościach zastosowań, ulegającego łatwo biodegradacji [18]. Firma ta specjalizuje się w procesach fermentacyjnych opartych na skrobi pochodzącej z kukurydzy.



Schemat 1. Niektóre produkty biotransformacji glukozy

Scheme 1. Some biotransformation products of glucose

Estry kwasu mlekowego i alkoholi: metanolu, etanolu i *n*-butanolu są nietoksycznymi, biodegradowalnymi rozpuszczalnikami, mogącymi zastąpić rozpuszczalniki chlorowe, a ponadto są stosowane jako plastyfikatory celulozy i polimerów winylowych. Uwodornienie kwasu mlekowego, a zwłaszcza jego estrów, prowadzi do 1,2-propanediolu, natomiast utlenianie estrów metylowych lub etylowych daje estry kwasu pirogronowego, ważnego prekursora do syntez leków i agrochemikaliów. Jego dehydratacja pozwala na uzyskiwanie kwasu akrylowego, jednak przebiegające w jej trakcie reakcje uboczne prowadzą do powstania także aldehydu octowego i kwasu propionowego [19]. Podano informację, że na ukończeniu są prace nad otrzymywaniem kwasu 3-hydroksypropionowego (3HPA) **3** [20]. Warto zaznaczyć,

że podczas gdy przemiany glukozy do kwasu mlekowego dokonują szczepy bakterii rodzaju *Lactobacillus*, to w przyrodzie nie znaleziono mikroorganizmu, zdolnego do transformacji glukozy w kwas 3-hydroksypropionowy. W laboratoriach firmy Cargill otrzymano genetycznie zmodyfikowany mikroorganizm (nieujawniony – prawdopodobnie genetycznie zmodyfikowane bakterie *E. coli*), dokonujący omawianej przemiany. Kwas 3HPA może być obiecującym półproduktem do syntez takich poszukiwanych związków, jak: kwas akrylowy, amid kwasu akrylowego i akrylan metylu. Można z niego ponadto otrzymywać 1,3-propanodiol i kwas malonowy.

Osiągnięciem biotechnologii przemysłowej jest również proces fermentacyjnego otrzymywania kwasu bursztynowego **4** (Schemat 1) z glukozy, dzięki użyciu zmodyfikowanej bakterii *Escherichia coli* AFP111 [21]. Produktami tej przemiany są: kwas bursztynowy, kwas octowy i etanol w stosunku 2:1:1, zgodnie z zaproponowanym szlakiem metabolicznym glukozy. Firma Applied CarboChemicals wdraża proces do komercjalizacji [22]. Pochodzący z tego procesu kwas bursztynowy może służyć do syntezy wielu poszukiwanych związków: bezwodnika kwasu bursztynowego, γ -butyrolaktonu, tetrahydrofuranu, 2-pirolidonu i in. Szacuje się, że otrzymany z niego 1,4-butanodiol (1,4-BDO) będzie tańszy niż otrzymywany dotąd z surowców petrochemicznych [22, 23].

Do kwasów otrzymywanych w procesach fermentacyjnych należą także kwasy: itakonowy **5**, asparaginowy **6** i glutaminowy **7** (Schemat 1). Kwas itakonowy **5** powstaje w procesach fermentacji glukozy, sacharozy i ksylozy, prowadzonych z udziałem grzybów *Aspergillus terreus* i *Aspergillus itaconicus* [24]. Jego otrzymywanie na drodze syntetycznej, aczkolwiek możliwe, jest nieekonomiczne. Można z niego syntezować związki podobne do otrzymywanych z kwasu bursztynowego z tym, że zawierają dodatkowo reaktywną grupę metylenową. Pozwala to na stosowanie go w procesach polimeryzacji addycyjnej – jest używany jako komonomer do otrzymywania kopolimerów [25]. Kwas asparaginowy **6** może służyć do otrzymywania 2-amino-1,4-butanodiolu, 3-aminotetrahydrofuranu, amino- γ -butyrolaktonu, bezwodnika kwasu asparaginowego, a także do syntez aminokwasów [14]. Kwas glutaminowy **7** występuje powszechnie jako składnik białek roślinnych i zwierzęcych; jest produkowany przez każdy organizm oddzielnie. Bywa stosowany jako dodatek do produktów spożywczych, paszowych, nawozów mineralnych, kosmetyków itp. produktów. Wywodzący się z niego polimer: poli(γ -kwas glutaminowy) (PGA) jest chiralnym polimerem anionowym, rozpuszczalnym w wodzie, nietoksycznym i biodegradowalnym; produkują go z monomerycznego glutamianu bakterie *Bacillus subtilis* [26]. Kwas ten może ponadto ulegać wielu przemianom, m.in. dekarboksylacji, deaminacji, cyklizacji, uwodornieniu, dającym różnorodne produkty. Panuje jednak opinia, że reakcje te są – jak dotąd – mało eksploatowane [7].

Spośród nowych procesów biotransformacji glukozy wymienić należy otrzymywanie 1,3-propanodiolu **8** (Schemat 1). Proces ten został zrealizowany w skali pilotowej przez firmę DuPont, we współpracy z firmą biotechnologiczną Genencor Int., po skonstruowaniu nowego mikroorganizmu, przez przeniesienie do bakterii *Escherichia coli* K12 genów z drożdży piekarniczych *Saccharomyces cerevisiae*

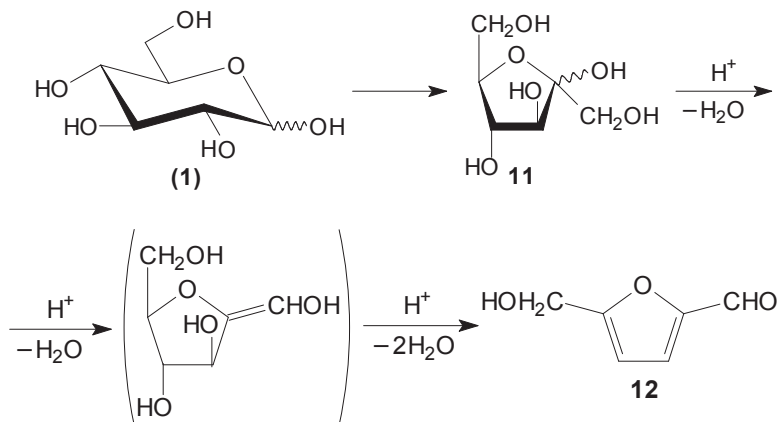
i z bakterii *Klebsiella pneumoniae* [27, 28]. Surowcem jest glukoza uzyskiwana ze skrobi kukurydzianej. Firmy DuPont i Tate&Lyle przystąpiły do budowy dużej instalacji do otrzymywania tego diolu [29]. Jest on poszukiwanym półproduktem stosowanym do syntezy poli(propylenotereftalanu) **10** – poliestru (o nazwie firmowej Sorona 3GT) [28]. Otrzymywane z niego włókno ma lepsze właściwości aniżeli elana (poli(etylenotereftalan)). Dotąd 1,3-propanodiol otrzymuje się według technologii firmy Degussa [30], stosującej akroleinę jako substrat wyjściowy, lub firmy Shell [31], w której oksiran poddaje się reakcji hydroformylowania.

Na wymienionych procesach nie kończą się możliwości biochemicznych przemian glukozy. Genetycznie zmodyfikowane szczepy *Escherichia coli* pozwoliły na otrzymanie występujących w przyrodzie kwasów chinowego i szikimowego oraz na dalsze ich przemiany do związków aromatycznych: pirokatechiny, hydrochinonu i benzochinonu. Prace te nie wyszły poza skalę laboratoryjną i droga do ich realizacji w większej skali jest daleka. Pokróctce omówiono je w pracach przeglądowych [3, 32]. Wypada także zauważyć, że umieszczona na liście NREL gliceryna nie jest obecnie otrzymywana fermentacyjnie z glukozy. Na rynku jest nadmiar gliceryny powstającej ubocznie przy produkcji biodiesla w reakcji transestryfikacji tłuszczów alkoholami: metanolem, etanolem i *n*-propanolem. Trwają prace nad utylizacją gliceryny do poszukiwanych na rynku chemikaliów. Zainteresowanych tą tematyką odsyłam do opracowań przeglądowych [33–35].

1.2. PRZEMIANY CHEMICZNE CUKRÓW PROSTYCH

Spośród produkowanych w skali przemysłowej cukrów, przemianom chemicznym poddaje się najczęściej glukozę, fruktozę i ksylozę oraz, w mniejszym stopniu, sacharozę. Glukoza poddawana jest glikozydacji, estryfikacji, eteryfikacji, redukcji, aminationu, utlenianiu i redukcji, a otrzymywane w tych reakcjach produkty znajdują wiele zastosowań; opisanych w monografiach i pracach przeglądowych [7, 8, 32, 36]. Zamieszczone na liście NREL sorbitol (D-glucitol) i kwas aldarowy otrzymuje się: ten pierwszy, w reakcji uwodornienia glukozy wodorem w obecności katalizatora niklowego, ten drugi w reakcji utlenienia kwasem azotowym (trwają próby utleniania glukozy tlenem w obecności katalizatorów bimetalicznych Pt-Bi). Sorbitol znalazł wiele zastosowań w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym, jest też surowcem służącym do otrzymywania kwasu askorbinoowego oraz estrów kwasów tłuszczowych – niejonowych surfaktantów. Kwas aldarowy jest hydrofilowym dikwasem C6 o dużych możliwościach zastosowań. Znacznie skromniej poddawana jest przemianom chemicznym sacharoza – zawiera ona bowiem dwa centra anomeryczne oraz 8 grup hydroksylowych, co utrudnia osiągnięcie dużych selektywności reakcji. Otrzymywane z niej estry kwasów tłuszczowych oraz etery i karbaminiany alkilowe są surfaktantami, znajdującymi zastosowanie w wybranych procesach i środkach [37–39], a ich zaletą jest łatwa biodegradowalność i nietoksyczność.

Duże zainteresowanie skupiły na sobie fruktoza i ksyloza, ze względu na możliwości ich przemian prowadzących do związków mogących znaleźć zastosowanie jako biopaliwa. Spośród heksoz, fruktoza **11** (Schemat 2) szczególnie łatwo podlega dehydratacji do 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF) **12**.



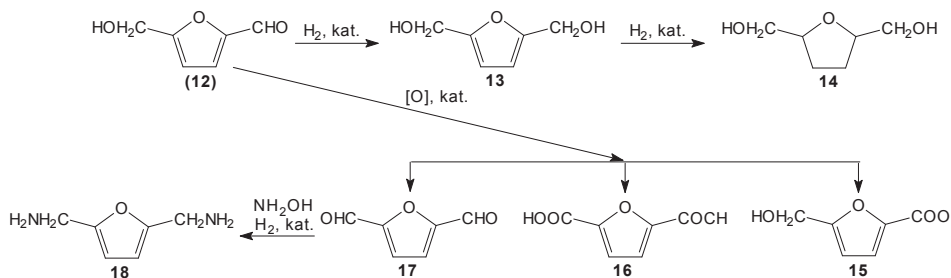
Schemat 2. Przemiana glukozy/fruktozy do 5-hydroksymetylofurfuralu
Scheme 2. Glucose/fructose transformation into 5-hydroxymethylfurfural

Fruktozę występującą w wielu owocach jako wolny cukier, a także w di-, oligo- i polisacharydach, można również otrzymywać w reakcji izomeryzacji glukozy, w związku z czym dostępna powszechnie biomasa: ligninoceluloza, skrobia, sacharoza i inulina (oligomer zawierający na jedną jednostkę glukozy 1–50 jednostek fruktozy [40]) mogą – poddane najpierw hydrolizie – stanowić surowiec do otrzymywania HMF [41]. Dehydratacji fruktozy poświęcono wiele uwagi. Badano wpływ katalizatorów: kwasów mineralnych i organicznych, kwasów Lewisa oraz żywic jonowymiennych i zeolitów, na przebieg dehydratacji heksoz [7, 42]. Dehydratację fruktozy prowadzono również w różnych środowiskach reakcji: w roztworze wodnym, w temperaturze poniżej lub powyżej 200°C, w rozpuszczalnikach organicznych (np. w dimetylosulfotlenku) oraz w rozpuszczalnikach mieszanych [42]. Wszystkie te sposoby nie zapobiegały jednak powstawaniu niepożądanych produktów ubocznych i nie ułatwiały wydzielania czystego produktu [43]. Poszukuje się nowych, wydajnych metod otrzymywania HMF. Dumesic i in. [44] donieśli o uzyskiwaniu HMF z wydajnością do 80%, przy konwersji fruktozy wynoszącej 90%. Istotą opisaney metody jest zastosowanie układu dwufazowego jako medium reakcyjnego: w fazie wodnej znajduje się fruktoza (10–50% wag.), katalizator kwasowy (HCl lub żywica jonowymienna), oraz DMSO lub poli(1-winylo-2-pirolidon), które hamują powstawanie produktów ubocznych, a fazę organiczną – do której przechodzi tworzący się HMF – stanowi metyloizobutyloketon z dodatkiem 2-butanolu, ułatwiającego przejście produktu do fazy organicznej. W kolejnej pracy zespół ten prowadził dehydratację fruktozy, ksylozy i glukozy w podobnym układzie dwufazowym, w temp. 170°C, stosując

jako katalizatory HCl, H₂SO₄ lub H₃PO₄. Uzyskane selektywności do HMF wynosiły, odpowiednio 89%, 91% i 53% [45]. W opisanych warunkach autorzy ci podali także dehydratacji oligo- i polisacharydy: sacharozę, celobiozę, inulinę, ksylan i skrobię, uzyskując znaczne selektywności przemian do HMF i duże stopnie konwersji. Dowodzi to, że nie jest potrzebna uprzednia hydroliza tych cukrów do glukozy/fruktozy.

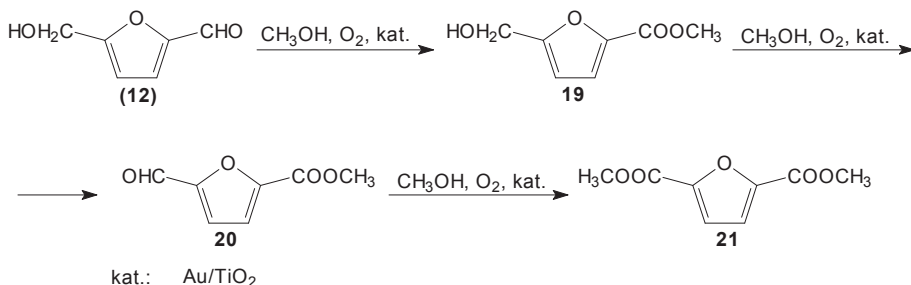
Podjęto badania nad zastosowaniem cieczy jonowych jako środowiska reakcji dehydratacji fruktozy i glukozy. Zhao i wsp. [46] badali wpływ na przebieg reakcji chlorków 1-otylo-, butylo-, etylo-3-metyloimidazoliowych oraz chlorków metali Cr, Fe, Cu, V, Mo, Pd, Pt, Ru i Rh jako katalizatorów. Konwersja glukozy do HMF wymagała stosowania nieco wyższej temperatury reakcji (100°C wobec 80°C w przypadku fruktozy); spośród przebadanych katalizatorów najlepszym okazał się chlorek chromu(II), a spośród cieczy jonowych – chlorek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy. W prowadzonych warunkach osiągnięto, jak dotąd, najwyższą wydajność HMF z glukozy (70%). Autorzy uważają, że warunkiem uzyskania tak wysokiej wydajności jest *in situ* izomeryzacja glukozy do fruktozy. W innej pracy stosowano ciecze jonowe zsyntezowane z surowców odnawialnych, między innymi: mleczan 1,1,3,3-tetrametyloguanidyny, chlorek choliny/mocznik i chlorek choliny/kwas cytrynowy [47]. Reakcje dehydratacji fruktozy prowadzono w układzie dwufazowym: ciecz jonowa/octan etylu, w temp. 80°C, w ciągu 1 h. Stosując chlorek choliny/kwas cytrynowy, uzyskano w tych warunkach HMF z selektywnością 93,6% przy stopniu konwersji 97,6%. W omawianych pracach [45–47] stosowano rozpuszczalniki, których dokładne usunięcie stwarza jednak duże trudności.

Jak dotąd, 5-hydroksymetylofurfural nie jest produkowany w skali przemysłowej z biomasy węglowodanowej; składają się na to wyżej podane powody, do których dochodzą także względy ekonomiczne. Dostępny na rynku HMF jest otrzymywany w reakcji hydroksymetylowania furfuralu formaldehydem. 5-hydroksymetylofurfural jest związkiem aromatycznym, z którego można syntezować wiele cennych pochodnych. Należą do nich (Schemat 3): 2,5-bis(hydroksymetylo)furan **13** i 2,5-bis(hydroksymetylo)tetrahydrofuran **14**, otrzymywane w reakcjach uwodornienia HMF, oraz produkty jego utlenienia: kwasy 5-hydroksymetylofuranowy **15**, 2,5-furanodikarboksyłowy **16** oraz 2,5-furanodikarbaldehyd **17**, a także otrzymywany z niego 2,5-bis(aminometylo)furan **18**. Związki te mogą znaleźć zastosowanie do produkcji polimerów. Liczne propozycje zalecają stosowanie kwasu **16** jako zamiennika kwasu tereftalowego w procesach otrzymywania poliestrów, a także do otrzymywania poliamidów. Podobnie związki **13** i **14** mogą stanowić substytuty alkanodioli w procesach otrzymywania poliestrów [48]. 2,5-furanodikarbaldehyd proponuje się użyć do otrzymywania zasad Schiffa oraz diaminy **18**, a tę do poliamidów. Możliwościom zastosowań wymienionych związków jest poświęcona praca [49].



Schemat 3. Najważniejsze związki otrzymywane z 5-hydroksymetylofurfuralu
 Scheme 3. Most valuable compounds synthesized form 5-hydroxymethylfurfural

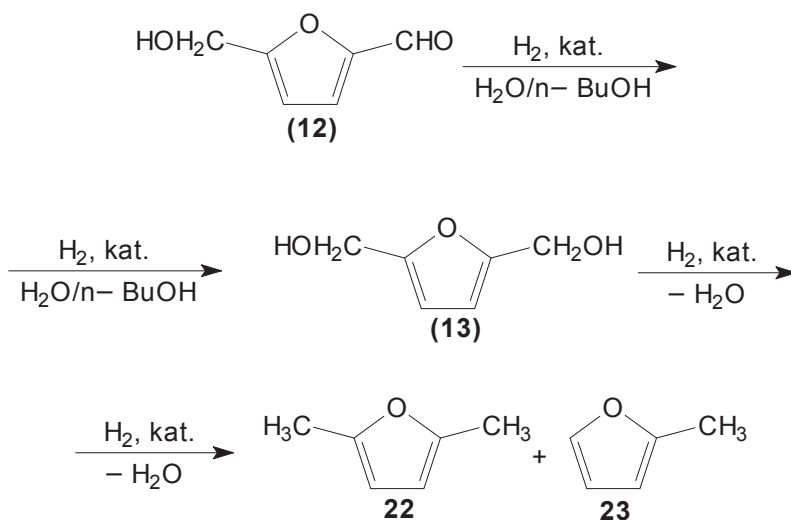
Propozycji zastąpienia kwasu tereftalowego kwasem 2,5-furanodikarboksylowym wychodzi naprzeciw praca, w której HMF poddano utleniającej estryfikacji metanolem do estru dimetylowego **21** tego kwasu (Schemat 4) [50]. Nowością w tej propozycji jest użycie, obok tlenu jako „czystego” utleniacza, złota osadzonego na nośniku, jako heterogenicznego katalizatora. Autorzy podają, że w stosunkowo łagodnych warunkach reakcji (CH₃OH, pO₂ = 0,4 MPa, 130°C, 3 h, Au(1%)/TiO₂, CH₃ONa) uzyskiwali z HMF ester **21** z wydajnością 98% (oznaczoną za pomocą chromatografii gazowej). Reakcja biegnie poprzez następujące stadia: szybkiego utlenienia HMF do estru metylowego kwasu 5-hydroksymetylofuranowego **19**, który utlenia się następnie (powoli) do estru metylowego kwasu 5-formylofuranowego **20**, a ten do dwueteru **21**.



Scheme 4. Synteza estru dimetylowego kwasu 2,5-furano-dikarboksylowego
 Scheme 4. Synthesis of furan-2,5-dimethylcarboxylate

Interesujące są próby wykorzystania fruktozy do otrzymywania paliw motorych, innych niż etanol. Zespół Dumesica zaproponował proces otrzymywania 2,5-dimetylofuranu **22** (Schemat 5) [51]. Wyjściowy 5-hydroksymetylofurfural (**12**) otrzymywano z fruktozy w układzie dwufazowym, w którym fazę organiczną stanowił *n*-butanol, co eliminowało konieczność usuwania wcześniej stosowanych przez ten zespół wysokowrzących rozpuszczalników. Ponadto *n*-butanol jest dodawany do paliw węglowodorowych, więc jego obecność nie obniża jakości końcowego produktu. Sekwencję reakcji prowadzących do 2,5-dimetylofuranu przedstawiono na

Schemacie 5. HMF (**12**) poddano: uwodornieniu do 2,5-dihydroksymetylofuranu (**13**), a ten hydrogenolizie do produktu finalnego, obok którego powstawały niewielkie ilości 2-metylofuranu **23**. Reakcje te prowadzono zarówno w fazie ciekłej, jak i parowej, w temperaturze 220°C, pod ciśnieniem wodoru 0,68 MPa, uzyskując: w fazie ciekłej 2,5-dimetylofuran z wydajnością 71%, obok 4% związku **23** i 12% produktów ubocznych, a w fazie parowej 76–79% związku **22** i ok. 5% związku **23**. Według autorów omawianej pracy zalety 2,5-dimetylofuranu, w porównaniu do etanolu jako paliwa motorowego, są następujące: związek **22** ma wyższą temperaturę wrzenia (93°C) aniżeli etanol (78°C), co czyni go mniej lotnym paliwem. Jego badawcza liczba oktanowa jest dostatecznie wysoka (wynosi 119), a ponadto jest on nierozpuszczalny w wodzie, podczas gdy etanol absorbuje wodę z powietrza. Również 5-metylofuran **23** posiada wysoką badawczą liczbę oktanową (131) oraz temperaturę wrzenia wynoszącą 63°C.

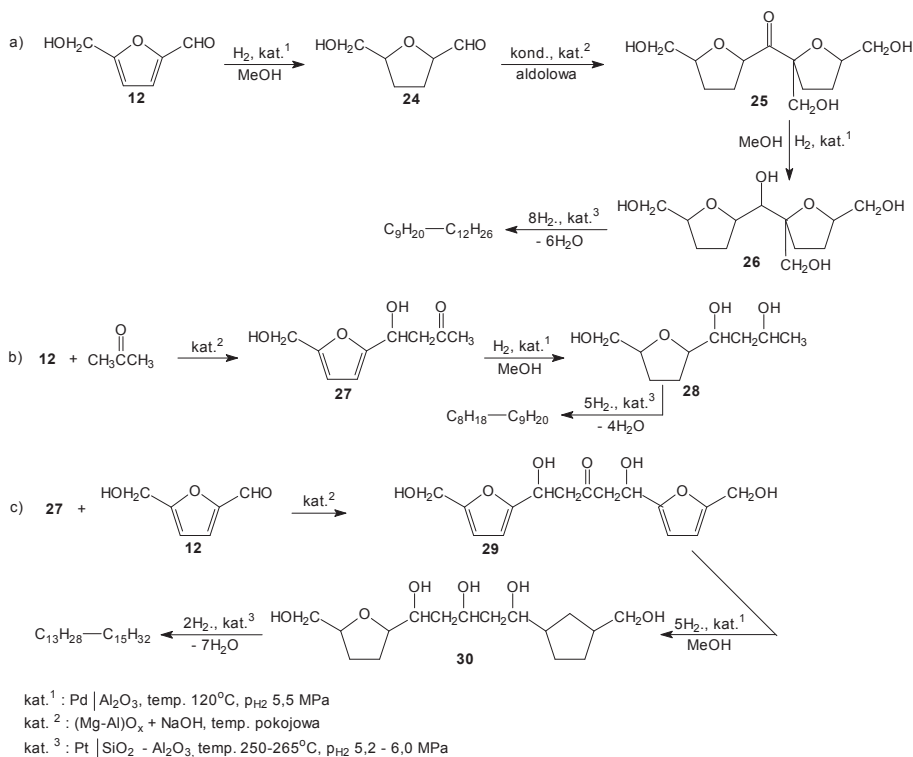


Schemat 5. Synteza 2,5-dimetylofuranu

Scheme 5. Synthesis of 2,5-dimethylfuran

Podjęto także udaną próbę otrzymania z heksoz (glukozy, fruktozy) węglowodorów alifatycznych, zawierających do 15 atomów węgla w łańcuchu. Wymagało to zastosowania reakcji tworzenia nowych wiązań C–C. Zaproponowano zintegrowany, 4-stopniowy proces, polegający na: (I) dehydratacji heksoz, (II) kondensacji aldolowej powstałych pochodnych furfuralu z celowo dobranymi związkami karbonylowymi, (III) uwodornieniu utworzonych aldoli, (IV) dehydratacji/uwodornieniu powstałych związków do węglowodorów [52]. Schemat 6 przedstawia zaproponowane syntezę. Wyjściowym związkiem okazał się ponownie 5-hydroksymetylofurfural (**12**). Poddano go uwodornieniu do 5-hydroksymetylotetrahydrofurfuralu **24**, a następnie reakcji samokondensacji aldolowej, prowadzącej do aldolu **25**. Ten,

po uwodornieniu do związku **26** i jego następnej dehydratacji/-uwodornieniu, dał węglowodory C9–C12 (Schemat 6a). Kondensacja 5-hydroksymetylofurfuralu z acetonem prowadzi do aldolu **27**; dalsze, podobne postępowanie prowadzi, poprzez związek **28**, do węglodorów C8–C9 (Schemat 6b). Kondensacja związku **27** z HMF (**12**) pozwala na otrzymanie – poprzez związki **29** i **30** – węglodorów C13–C15 (Schemat 6c). Układ reakcyjny składał się z 4. oddzielnych segmentów, zapobiegających zatruciu stosowanych katalizatorów. Uzyskane w tym procesie ciekłe węglowodory kumulują w sobie 90% energii, zmagazynowanej w węglowodanach (i w wodrze), stanowiąc tym samym efektywne, a przy tym nie zawierające związków siarki, paliwo motorowe.



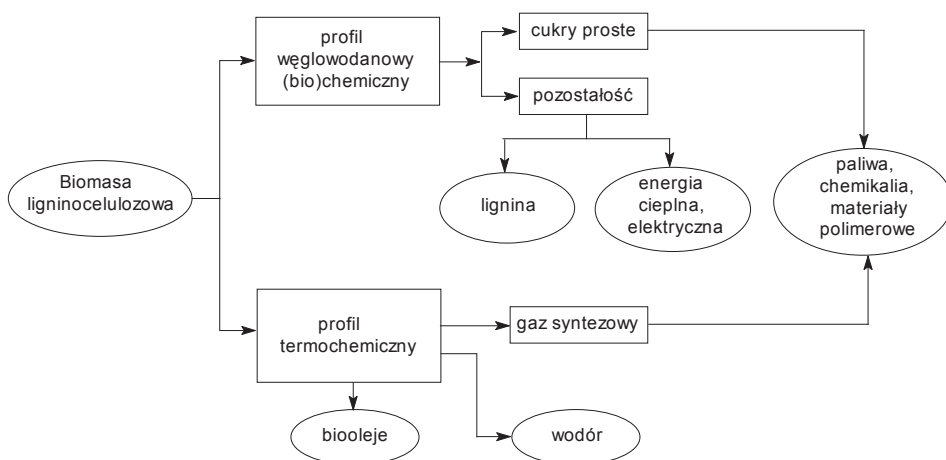
Schemat 6. Syntezy ciekłych węglodorów alifatycznych z 5-hydroksymetylofurfuralu
 Scheme 6. Syntheses of liquid aliphatic hydrocarbons from 5-hydroxymethylfurfural

2. BIORAFINERIE LIGNINOCELULOZOWE

Biomasa ligninocelulozowa jest powszechnie dostępna i tania. Wymienia się następujące jej źródła [53]:

- rosnące zasoby drzew iglastych i liściastych, trzciny, proso różgowe (*panicum virgatum*, ang. *switch grass*), trawy;
- plantacje szybko rosnących drzew: wierzby, topoli, eukaliptusa; niektóre gatunki traw;
- odpady drzewne, słoma, siano, łodygi upraw roślinnych;
- ligninoceluloza procesowa: odpady drzewne przemysłu celulozowo-papierniczego, słoma, omłoty zbóż, kolby kukurydzy, odpady przemysłu młynarskiego, olejarskiego, zużyty budulec drzewny, odpady papiernicze i komunalne itp.

Może ona być dogodnym surowcem do przerobu w biorafineriach o profilu biochemicznym/chemicznym, a także termochemicznym. Pozwala bowiem na otrzymywanie indywidualnych związków oraz biopaliw. Te ostatnie nazywa się „*biopaliwami drugiej generacji*” (do paliw pierwszej generacji zalicza się bioetanol otrzymywany ze skrobi oraz z sacharozy i biodiesel). Schemat ideowy takiej biorafinerii przedstawiono na Rysunku 2.



Rysunek 2. Schemat biorafinerii ligninocelulozowej (adaptowano z [13])

Figure 2. Lignocellulosic biorefinery (adapter from [13])

2.1. PROCESY FERMENTACYJNE

Ligninoceluloza ulega trudno biotransformacji, ponieważ stanowi upakowany niemal krystaliczny kompleks trzech biopolimerów: celulozy, hemiceluloz i ligniny o różnym składzie powiązanych ze sobą wiązaniami kowalencyjnymi i wodorowymi

[54]. Zawartość tych składników w ligninocelulozie jest różna: drewno zawiera 41–56% celulozy, 20–24% hemiceluloz i 22–30% ligniny; słoma i trzcina cukrowa 36–57% celulozy [55], a włókna roślinne ok. 91% celulozy [56]. Enzymatyczna hydroliza celulozy przebiega wolniej aniżeli hydroliza skrobi z powodu obecności wiązań β -1,4-glikozydowych w cząsteczce tego biopolimeru (w skrobi występuje wiązanie α -1,4-glikozydowe). Produktem hydrolizy celulozy jest glukoza, natomiast hydrolizaty hemiceluloz składających się przeważnie z ksylanów i glukomannanów zawierają heksozy: D-glukozę, D-mannozę i L-galaktozę oraz pentozy: D-ksylozę i L-arabinozę [54]. Fermentacja mieszaniny heksoz i pentoz do etanolu wymaga doboru określonych mikroorganizmów, głównie rekombinowanych.

2.1.1. Bioetanol celulozowy

Zazwyczaj pierwszym etapem przerobu ligninocelulozy jest oddzielenie celulozy (i hemiceluloz) od ligniny na drodze wstępnej obróbki fizycznej, chemicznej, biologicznej lub mieszanej [57, 58]. Spośród tych metod obróbka alkaliami pozwala na usunięcie hemiceluloz oraz ligniny i tym samym na zmniejszenie zużycia enzymów hydrolizujących celulozę oraz ich odzyskanie. Ostatnio obserwuje się jednak preferowanie obróbki metodami fizycznymi. Jedną z nich polega na działaniu przegrzaną parą wodną na rozdrobnioną ligninocelulozę, a następnie przeprowadza się szybką dekompresję powodującą rozluźnienie (rozerwanie) struktury komórkowej biomasy i łatwiejszy dostęp enzymów [59].

Proces hydrolizy odpadów zawierających węglowodany można prowadzić za pomocą roztworów kwasów mineralnych (procesy Bergiusa i Schollera) lub, ostatnio, enzymów. Biochemiczna hydroliza celulozy do glukozy przebiega z udziałem enzymów: endocelulaz i egzocelulaz [54]. Spośród wielu mikroorganizmów syntetyzujących celulazy znaleziono takie, które wykazują ich szczególnie wysoką nadprodukcję. Są to:

- grzyb *Trichoderma reesei*, produkujący kilka synergetycznie działających celulaz: endocelulazy (hydrolizującej wiązanie β -glikozydowe wewnątrz łańcucha celulozy), egzocelulazy (odszczepiającej od końca łańcucha cząsteczkę celobiozy) oraz β -glikozydazy (rozkładającej celobiozę do glukozy) [60],
- bakterie: *Microbispora bispora* [61] i *Clostridium thermocellum* [62].

Aktywność celulaz grzyba *Trichoderma reesei* ulega zahamowaniu ze wzrostem stężenia glukozy, ale opracowano nowe szczepy, które nie są wrażliwe na ten cukier [63]. Celulazy otrzymywane z omawianego grzyba zostały użyte do produkcji etanolu w procesie, w którym prowadzi się równocześnie hydrolizę celulozy do glukozy, a te fermentują do etanolu obecne w fermentatorze drożdże. Firma Raphael Katzen Associates International Inc. (USA) uruchomiła instalację pilotową, w której uzyskuje się etanol w takim jednoczesnym procesie (ang. *Simultaneous Saccharification and Fermentation*, SSF) [64]. W podobnym procesie otrzymywano eta-

nol ze skrobi manióku stosując mieszaną kulturę bakterii: *Endomycopsis fibuligera* (hydrolizuje węglowodan do glukozy) i *Zymomonas mobilis* (fermentuje glukozę do etanolu) [65]. Również z odpadowego, niesortowanego papieru otrzymywano etanol w procesie SSF, stosując enzym hydrolityczny Spezyme CP (firmy Genencor International) oraz genetycznie zmodyfikowaną bakterię *Klebsiella oxytoca* P2, zdolną fermentować celobiozę i celotriozę bez konieczności stosowania enzymu β -glikozydazy [66]. Uzyskiwano wydajność równą 83,3% wydajności teoretycznej łącznego procesu hydrolizy i fermentacji.

Rozwój procesów otrzymywania etanolu z ligninocelulozy zawartej w biomacie odpadowej zależy od dostępności tanich celulaz. Na tym polu obserwuje się stały postęp [67]. W USA wchodzi w obieg termin „etanol celulozowy”. Firma Iogen (Kanada), produkująca enzymy do celów spożywczych i przemysłowych, w tym celulazy z grzyba *Trichoderma reesei*, rozpoczęła produkcję etanolu „celulozowego” w skali wielkoprzemysłowej, o dobowej zdolności produkcyjnej 2000 gal. (1 gal = 3,785 dm³)[68], i planuje budowę zakładów o zdolności produkcyjnej 170 mln dm³/rok [69]. Stosuje ona proces rozluźniania struktury zmielonej ligninocelulozy przegrzaną parą wodną, a następnie poddaje ją działaniu enzymów. Również w Europie podjęto prace nad wdrożeniem produkcji etanolu celulozowego. Uwagę zwraca duński proces IBUS (ang. *Integrated Biomass Utilization System*). Polega on na zintegrowaniu produkcji etanolu z biomasy ligninocelulozowej, z wykorzystaniem stałej pozostałości jako paliwa do produkcji energii cieplnej i/lub elektrycznej [70]. Proces ten jest realizowany w dużej skali pilotowej w duńskich elektrociepłowniach CHP (ang. *Combined Heat and Power plant*). Wykorzystuje się technologię SSF i otrzymuje etanol w cenie 0,43 EUR/dm³, która może być akceptowana przez rynek. Inne źródło informuje o podjęciu przez hiszpański zakład energetyczny Arengo budowy instalacji do otrzymywania etanolu celulozowego o zdolności produkcyjnej 5 mln dm³/rok [69].

Istotnym zadaniem wymagającym rozwiązania było znalezienie lub sklonowanie mikroorganizmów, które byłyby zdolne do fermentacji glukozy i ksylozy (pochodzącej z hydrolizy hemiceluloz) do etanolu w jednym procesie fermentacyjnym. Powszechnie stosowane w przemyśle fermentacyjnym drożdże *Saccharomyces cerevisiae* nie są zdolne do fermentacji ksylozy do etanolu ani do jej wykorzystania do wzrostu, gdyż nie posiadają odpowiedniego zestawu enzymów. Również bakterie, w tym *Zymomonas mobilis*, czołowy „producent” etanolu z glukozy, nie fermentują ksylozy i arabinozy. Inne, jak np. *Escherichia coli* czy *Klebsiella*, fermentują cukry do mieszanin etanolu i kwasów: mrówkowego i octowego [71]. Rozwiązanie znaleziono dzięki inżynierii genetycznej. Najlepsze rezultaty, jak się wydaje, osiągnął zespół z Pardue University (USA), wprowadzając do komórek drożdży *Saccharomyces plasmidy* zawierające geny, odpowiedzialne za syntezę enzymów, uczestniczących w transformacji ksylozy do etanolu [72]. Dokonano także genetycznej modyfikacji bakterii *Zymomonas mobilis*: zmodyfikowane bakterie fermentują ksylozę do etanolu [71]. Firma Arkenol (USA) zamierza stosować te bakterie do produkcji etanolu ze słomy ryżowej [73].

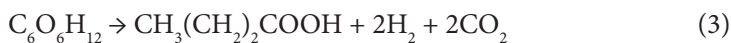
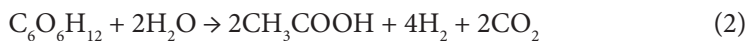
Stosowanie etanolu jako biopaliwa budzi wiele kontrowersji. Jako jedną z przyczyn kryzysu żywnościowego, jaki wystąpił w 2008 r., wymieniano przeznaczanie skrobi i sacharozy różnego pochodzenia do produkcji etanolu (ale i innych chemikaliów); zarzuty takie padły na konferencji FAO w Rzymie (03–05.06.2008 r.) Produkcja etanolu zbożowego jest ponadto mało ekonomiczna. Za miarę efektywności energetycznej procesu otrzymywania bioetanolu ze skrobi przyjmuje się stosunek dolnej wartości opałowej biopaliwa do wartości opałowej paliwa potrzebnego do jego wyprodukowania; w USA, gdzie produkuje się etanol ze skrobi kukurydzianej, wynosi on 1,1 [52a]. Na wyprodukowanie jednej baryłki etanolu zużywa się jedną baryłkę ropy naftowej (biorąc pod uwagę koszty uprawy i zbioru, hydrolizy, fermentacji hydrolizatu i destylacyjnego wydzielania etanolu z brzezki fermentacyjnej) [74]. Podkreśla się ponadto, że w czasie fermentacji glukozy do etanolu traci się jedną trzecią węgla zawartego w glukozie ($C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$) – w postaci ditlenku węgla trafia on do atmosfery. Poszukuje się więc lepszego wykorzystania biomasy do produkcji biopaliw.

2.1.2. Wodór

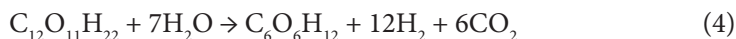
Wykorzystanie biomasy odpadowej, komunalnej, rolno-spożywczej i przemysłowej, do produkcji metanu w procesach anaerobowej fermentacji, jest praktykowane i opisane od dawna [75]. Doniesiono również o produkcji wodoru i metanu z odpadów celulozowych i papierniczych w dwustopniowym procesie fermentacyjnym [76]. W pierwszym bioreaktorze prowadzono fermentację w 60°C z udziałem termofitowych mikroorganizmów anaerobowych, natomiast fermentacja metanowa przebiegała w drugim reaktorze, do którego podawano brzezki z pierwszego bioreaktora, w temperaturze 55°C, w obecności bakterii beztlenowych. Maksymalna wydajność wodoru wynosiła 2,4 mola w przeliczeniu na mol heksozy; wydajność metanu była zmienna, zależna od składu produktu surowca otrzymanego z pierwszego bioreaktora.

Spośród paliw gazowych wodór budzi duże zainteresowanie jako „czyste” paliwo, gdyż produktem jego spalania jest wyłącznie woda. Możliwości zastosowania wodoru do produkcji energii, w tym jako podstawowego paliwa w elektrochemicznych ogniwach paliwowych powodują, że jego otrzymywanie, magazynowanie i transport są w centrum uwagi wielu programów badawczych finansowanych przez rządy państw. Mówi się o nadchodzącej „gospodarce wodorowej” [77]. Użycie biomasy do otrzymywania paliw gazowych, w tym wodoru, stanowi pośrednie wykorzystanie, poprzez proces fotosyntezy, energii słonecznej. Można tego dokonać trzema drogami: w procesach termochemicznych, fermentacyjnych i fotobiologicznych.

Procesy fermentacji biomasy węglowodanowej, prowadzące do taniego wodoru, stanowią obiekt coraz większego zainteresowania. Jak pokazuje równanie (1), całkowita konwersja glukozy w reakcji z wodą winna prowadzić do 12 moli wodoru:



W rzeczywistości, w anaerobowej fermentacji glukozy z udziałem mikroorganizmów kwasogennych (np. *Clostridium*), uzyskuje się, obok kwasu octowego, 4 mole wodoru (równanie 2), ale częściej są to jedynie nieco ponad 2 mole, ponieważ 60–70% produktu fermentacji stanowi kwas masłowy (równanie 3) [78]. Badano możliwości otrzymywania wodoru w warunkach fermentacji anaerobowej, stosując bakterie: *Clostridium butyricum* [79, 80], *Enterobacter aerogenes* [80, 81], kultury mieszane *Clostridium butyricum* i *Enterobacter aerogenes* oraz *Clostridium butyricum* i *Rhodobacter M-19* [80], *Enterobacter cloacae* sp IIT-BT08 [82], a także mieszane kultury bakteryjne wyizolowane z gleby spod uprawy pomidorów [83], oraz surowce odnawialne: glukozę [83], sacharozę [79, 82, 83], L-arabinozę, fruktozę, maltozę, D-ksylozę, dekstrozę [82], oraz skrobię i celulozę [80, 82, 83]. Największe wydajności wodoru uzyskiwano z sacharozy, stosując *Enterobacter cloacae* (6 moli H_2 /mol substratu [82]) lub kultury mieszane (8 moli H_2 /mol substratu [83]), a z celobiozy 5,4 moli H_2 /mol substratu [82]. Porównywalną wydajność uzyskiwano również ze skrobi i celulozy, natomiast z pozostałych wymienionych cukrów otrzymywano znacznie mniejsze ilości wodoru [82], praktycznie w zakresie 0,5–3,8 moli H_2 /mol substratu [84]. W opublikowanej ostatnio pracy [85] doniesiono o otrzymywaniu wodoru w procesie fermentacji celobiozy z udziałem aż 13 enzymów. Reakcja przebiegała według równania (4):



Tylko jedna jednostka glukozy ulegała przemianie prowadzącej do uzyskania 11,2 mola H_2 i 5,64 mola CO_2 , co stanowi 93,1% i 94% wydajności teoretycznej, przy jednoczesnym zwiększeniu szybkości powstawania wodoru. Według autorów pracy, proces ten będzie mógł znaleźć praktyczną realizację, pod warunkiem znacznego obniżenia cen enzymów oraz zwiększenia szybkości reakcji.

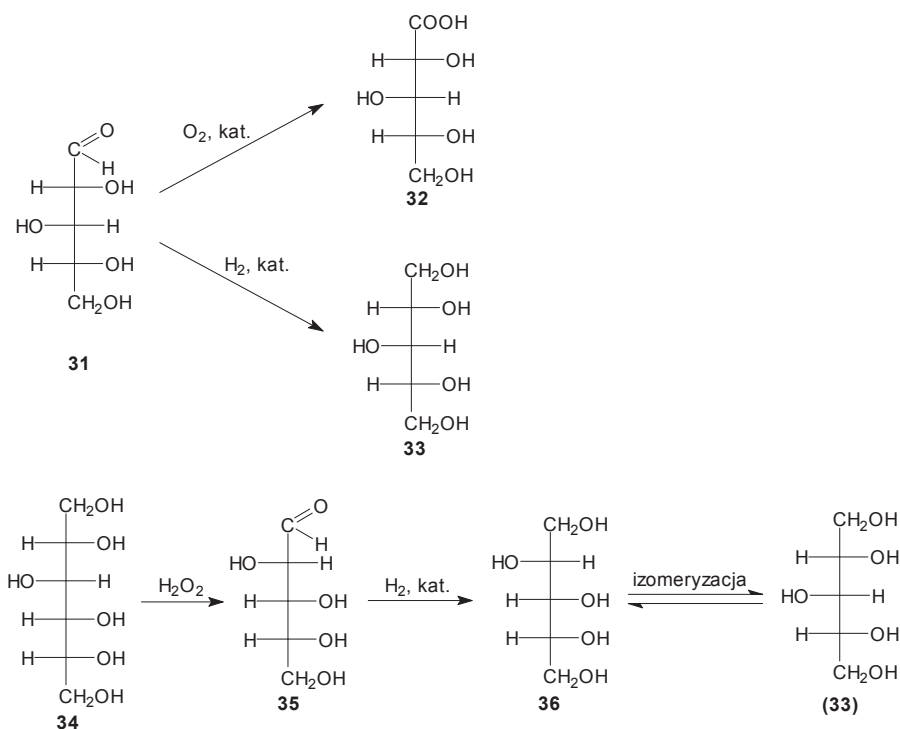
Panuje opinia, że fermentacyjna produkcja wodoru z surowców odnawialnych, m.in. cukrów, będzie ekonomicznie uzasadniona, w przypadku gdy stopień ich konwersji będzie mógł osiągnąć wartość co najmniej 60–80% [86, 87]. Tymczasem, w praktyce odzyskuje się zaledwie ok. 15% zawartej w węglowodanach energii w formie wodoru, co stanowi ok. połowy teoretycznie możliwej wartości (dla glukozy wynosi ona 33% [87]); reszta zawarta jest w ściekach (w brzeczkaach fermentacyjnych) odprowadzanych do oczyszczalni ścieków i do środowiska naturalnego. Poszukuje się sposobów wykorzystania tej pozostałej substancji organicznej. Jednym z nich są tzw. bakteryjne ogniwa paliwowe (ang. *microbial fuel cells*, MFCs), w których niektóre bakterie spełniają rolę katalizatorów utleniania substancji orga-

nicznej, generując przepływ prądu [88]. Badano pracę takich bakteryjnych ogniwi paliwowych stosując glukozę, octany i mleczany jako źródło pierwiastka węgla dla bakterii [89]. W pracach przeglądowych [87a,b] omówiono perspektywy wykorzystania surowców odnawialnych oraz ścieków bogatych w substancje organiczne do produkcji wodoru i prądu elektrycznego.

2.2. PRZEMIANY CHEMICZNE WĘGLOWODANÓW

2.2.1. Hemicelulozy

Śród hemiceluloz znaczenie praktyczne mają ksylany, ponieważ ich składnikiem jest pentoza redukująca: ksyloza **31** (Schemat 7).

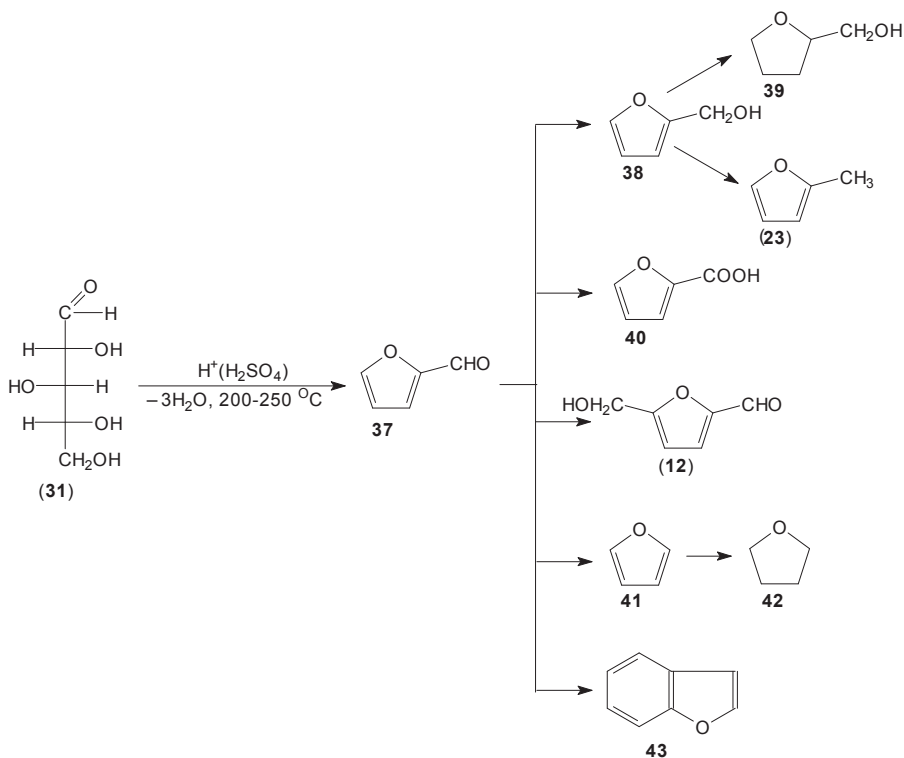


Schemat 7. Przemiany ksylozy do kwasu *meso*-ksylanowego i ksylitolu
 Scheme 7. Transformations of xylose into *meso*-xyloic acid and xylitol

Bogate w ksylany są następujące surowce: kolby kukurydzy (30–32% suchej masy), omloty zbóż, zwłaszcza owsa (29–32%), drewno brzozy (27%), buka (24%) i wielu innych przedstawicieli biomasy [90]. Ksyloza jest produkowana w skali przemysłowej i służy do otrzymywania dwóch ważnych związków: kwasu mezo-ksylanowego **32**

oraz ksylitolu **33**. Kwas **32** uzyskuje się dotąd w reakcji utlenienia ksylozy kwasem azotowym(V), jednak – podobnie jak w przypadku kwasu glukarowego – trwają prace nad utlenianiem cukrów prostych tlenem w roztworze wodnym, w obecności platyny osadzonej na węglu jako katalizatora [91]. Jest to hydrofilowy dikwas o potencjalnych zastosowaniach w procesach otrzymywania poliestrów i poliamidów. Ksylitol **33** powstaje w reakcji redukcji ksylozy wodorem w obecności katalizatorów niklowych. Produkuje się go w większych ilościach niż ksylozę [3], gdyż powstaje bezpośrednio z ksylanów w 4-stopniowym procesie, na który się składają: hydroliza surowca roślinnego (najlepiej odpadowego), oczyszczenie hydrolizatu i otrzymanie czystego roztworu ksylozy, jej uwodornienie i wydzielenie czystego ksylitolu [92, 93]. Reakcje uwodornienia prowadzi się w obecności katalizatora niklowego, pod ciśnieniem wodoru do 50 MPa, w zakresie temperatury 100–140°C, i uzyskuje ok. 50–60% konwersji ksylozy. Opracowano także nowy proces otrzymywania ksylitolu z kwasu glukonowego (lub jego soli albo laktonu). Kwas ten (**34** na Schemacie 7) poddaje się dekarboksylacji w reakcji utlenienia, np. nadtlaniem diwodoru, w obecności katalitycznych ilości jonów Fe^{+3} , a powstałą D-arabinozę **35** uwodornia do D-arabinitolu **36**, który – poddany izomeryzacji w obecności katalizatorów uwodorniających/odwodorniających (metale: Ni, Co, VCu, Ru, Pd, Pt), w temperaturze powyżej 100°C i pod ciśnieniem wodoru powyżej 1 MPa – daje ksylitol [94]. Autorzy tego patentu podkreślają, że proponowany sposób omija generowanie dużych ilości odpadów stałych: 11–12 kg/kg ksylozy, powstających w procesie hydrolizy ksylanu. Produktem końcowym w tej metodzie może być ksylitol albo mieszanina ksylitolu i arabinitolu. Ksylitol jest niemal tak słodki jak sacharoza, jego metabolizm w organizmie ludzkim nie zależy od insuliny, jest małokaloryczny i nie wywołuje próchnicy zębów. Obydwa poliole: ksylitol i arabinitol są umieszczone na liście NREL jako związki wyjściowe [14].

Najbardziej masowym produktem otrzymywanym z hemiceluloz jest furfural **37** (Schemat 8). Aldehyd ten jest znany od dawna, a jego przemysłową produkcję rozpoczęto (w USA) na początku lat 30. XX wieku [11]. Jest to jeden z najtańszych aldehydów. Powstaje z ksylozy (ksylanów) w katalizowanej kwasami mineralnymi reakcji dehydratacji (Schemat 8). Przebieg kinetyki hydrolizy hemiceluloz do pentoz [95] oraz dehydratacji ksylozy do furfuralu [96] poznano dobrze. Furfural jest ważnym związkiem, z którego otrzymuje się wiele pochodnych [97], takich jak alkohol furfurylowy **38**, alkohol tetrahydrofurfurylowy **39**, 2-metylofuran **23**, kwas furanokarboksylowy-2 **40**, 5-hydroksymetylofurfural **12**, furan **41**, tetrahydrofuran **42** i benzofuran (kumaron) **43**.

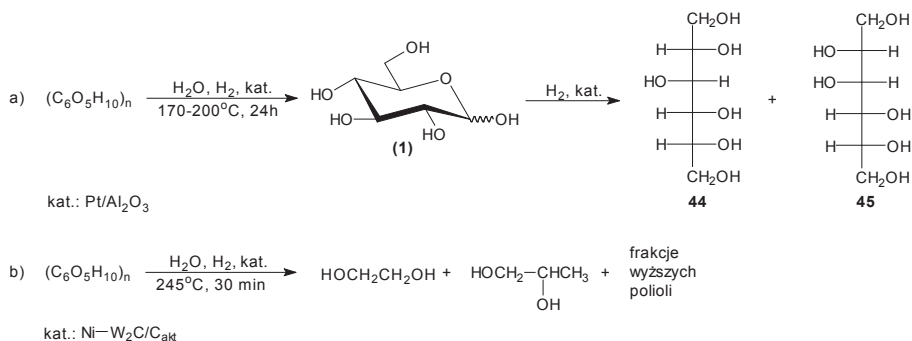


Schemat 8. Synteza furfuralu i jego pochodnych
 Scheme 8. Synthesis of furfural and its derivatives

2.2.2. Celuloza

Nie ustają badania nad wykorzystaniem celulozy do syntez poszukiwanych związków oraz paliw motorowych. Węglowodan ten nie może być wykorzystany jako pożywienie dla człowieka i większości zwierząt (z wyjątkiem przeżuwaczy), stąd jego utylizacja jako surowca chemicznego nie narusza światowych zasobów żywnościowych (w odróżnieniu od skrobi). Poszukuje się heterogenicznych katalizatorów kwasowych, pozwalających na selektywną hydrolizę celulozy do glukozy – ich zalety, w porównaniu do kwasów mineralnych (korozja aparatury, uciążliwe ścieki) oraz enzymów (jak dotąd drogich), są bezsporne. Ukazało się doniesienie informujące o testowaniu H-zeolitów o różnej strukturze i stosunku Si/Al, siarczanowanego tlenku cyrkonu, żywicy jonowymiennej (Amberlyst 15) oraz sulfonowanego węgla aktywnego, w reakcji hydrolizy mikrokrystalicznej celulozy w środowisku wody, w temp. $150\text{ }^\circ\text{C}$, bez stosowania wodoru [98]. Najlepszą selektywność do glukozy, przekraczającą 90%, uzyskano stosując sulfonowany węgiel aktywny.

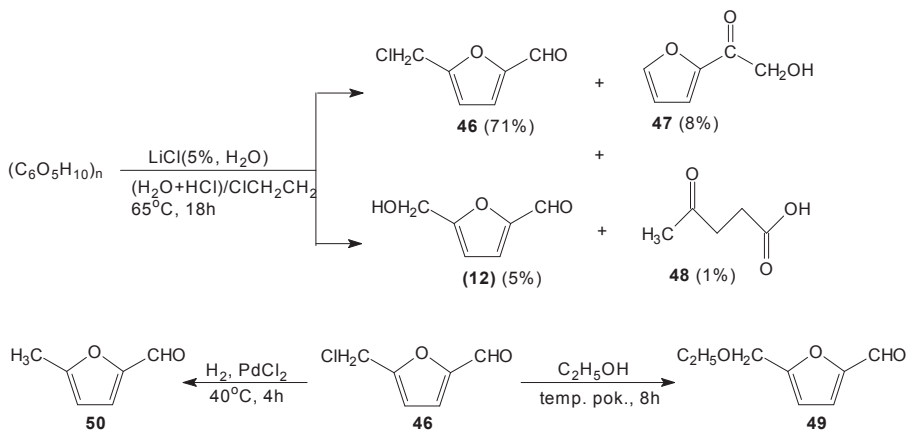
Pojawiły się prace informujące o katalitycznej przemianie celulozy do polioli. Badano jej rozkład w środowisku wody, pod ciśnieniem wodoru równym 5 MPa (w temp. pokojowej), w zakresie temperatury 170–200°C, w ciągu 24 h, w obecności katalizatora Pt/Al₂O₃ [99]. Produktami rozkładu były: sorbitol 44 i mannitol 45 (Schemat 9a), a uzyskane wydajności wahały się w granicach 20–30% [99]. Etapem określającym szybkość reakcji jest hydroliza celulozy do glukozy. Nieco większe wydajności omawianych alkoholi uzyskano przy zastosowaniu Ru/C jako katalizatora reakcji [100]. Interesujące rezultaty uzyskali Zhang i in. [101], którzy w omawianej reakcji zastosowali węgiel wolframu z dodatkiem niklu, osadzony na węglu aktywnym (2% Ni, 30% W₂C/C_{akt.}). Reakcję prowadzono w środowisku wody, pod ciśnieniem wodoru 6 MPa, w temp. 245°C, uzyskując po 30 min. glikole (Schemat 9b): etylenowy (61%), 1,2-propylenowy (8%) i wyższe polioli, przy całkowitej konwersji celulozy. Użyty katalizator jest tańszy od stosowanych w poprzednich pracach metali szlachetnych (Pt, Ru). Doniesienie to wzbudziło oddźwięk w literaturze, ponieważ glikol etylenowy jest masowym produktem syntezy petrochemicznej (ocenia się, że jego produkcja w 2007 r. wynosiła 17,8 mln ton [101]); podkreśla się jednak, że mankamentem proponowanych reakcji jest użycie wodoru pochodzącego, jak dotąd, z przeróbki petrochemicznej, co może być hamulcem w realizacji tej reakcji w skali technicznej [102].



Schemat 9. Syntezy polioli z celulozy
Scheme 9. Syntheses of polyols from cellulose

Oprócz przemian celulozy do określonych chemikaliów, poszukuje się sposobów otrzymywania ciekłych paliw motorowych z tego surowca. O jednym z nich donieśli Mascall i Nikitin [103]. Działali na mikrokrystaliczną celulozę 5% wodnym roztworem chlorku litu w stężonym kwasie solnym, a po uzyskaniu homogenicznego roztworu wprowadzili go do 1,2-dichloroetanu. W utworzonym układzie dwufazowym powstałe z celulozy związki przechodziły do fazy organicznej. Autorzy podają, że uzyskiwali ciekły produkt z wydajnością 85% wag. liczonych w odniesieniu do użytej celulozy; zawierał on głównie: 5-chlorometylofurfursl **46** (Schemat 10) oraz niewielkie ilości 2-(2-hydroksymetylo)-furanu **47**, 5-hydroksymetylofurfuralu (**12**)

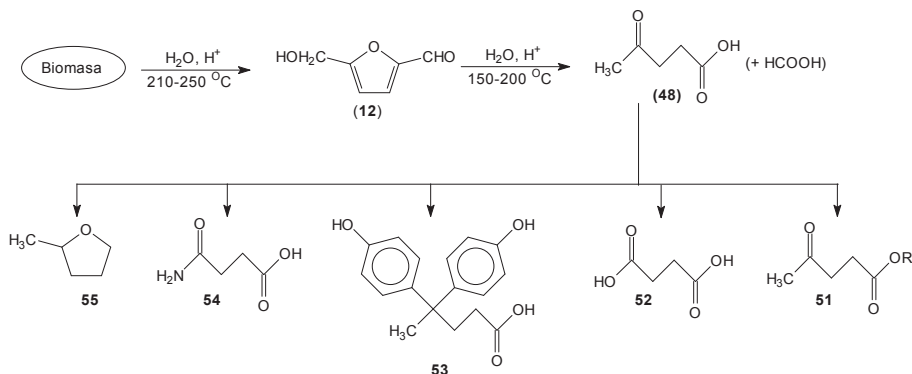
i kwasu lewulinowego **48**. Ciemnej barwy pozostałość stała nie przekraczała 5% wag. Opisanej reakcji poddano także glukozę oraz sacharozę, uzyskując w przypadku tej pierwszej niemal identyczne rezultaty, jak dla celulozy. Związek **46** nie jest biopaliwem, łatwo go jednak przeprowadzić w etoksymetylofurfural **49** lub 5-metylofurfural **50**. Etoksymetylofurfural ma temp. wrzenia 235 °C i jest nieco bardziej energetycznym paliwem aniżeli etanol, zbliżonym do benzyny (wartości energii wynoszą dla tych trzech związków odpowiednio: 8,7 kWh/dm³, 6,1 kWh/dm³, 8,8 kWh/dm³). Trwają próby komponowania benzyn z dodatkiem związku **49**.



Schemat 10. Przemiany celulozy do pochodnych furanu
Scheme 10. Transformations of cellulose into furan derivatives

Interesującym zrealizowanym przykładem bezpośredniego wykorzystania celulozy zawartej w biomase jest proces otrzymywania kwasu lewulinowego **48** (Schemat 11). Został on opracowany przez firmę Biofine Inc. (USA) [104, 105], ale mechanizm tej reakcji opisali wcześniej Horvat i in. [106]. Proces polega na działaniu na komunalne odpady papiernicze (lub na inne odpady ligninocelulozowe) rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu siarkowego. Istotą tego procesu było zastosowanie dwustopniowego reaktora pracującego w różnym reżymie temperaturowym. W pierwszym jego segmencie reakcję prowadzono w temperaturze 210–250°C, w ciągu 7–30 s, a w drugim – w nieco niższej temperaturze (150–200°C), w ciągu 2–30 min. W tak realizowanym procesie uzyskuje się kwas **48** z wydajnością 70–90%, niewielkie ilości produktów smolistych i ligninę, która może być wykorzystana jako materiał energetyczny. Kwas lewulinowy ekstrahuje się z wodnego roztworu. Proces ten został wdrożony (na licencji firmy Biofine), w zakładach Le Calorie we Włoszech, wykorzystujących jako surowiec odpady przemysłu celulozowo-papierniczego i tytoniowego [107]. Otrzymywany z biomasy odpadowej kwas lewulinowy jest ok. 10 razy tańszy od produkowanego dotąd innymi metodami. Znajduje on zastosowanie do wulkanizowania kauczuku, a ponadto stanowi dogodny półprodukt do otrzymywania cennych chemikaliów (*fine chemicals*) (Sche-

mat 11): jego estrów **51**, kwasów: bursztynowego **52**, 4,4-bis(4-hydroksyfenylo)lewulinowego **53** i 5-aminolewulinowego **54**, a także 2-metylotetrahydrofuranu **55**. Duże znaczenie ma kwas **54**, otrzymywany z czystością ponad 90%, w postaci chlorowodoru [108]. Jest on herbicydem o szerokim spektrum działania, ulegającym łatwo biodegradacji, może też być stosowany jako insektycyd [22].



Schemat 11. Proces Biofine otrzymywania kwasu lewulinowego i jego pochodne
Scheme 11. Biofine process of levulinic acid production and its derivatives

2.3. TERMOCHEMICZNE PRZETWARZANIE BIOMASY

Termochemiczne przetwarzanie biomasy obejmuje, z grubsza biorąc, trzy rodzaje procesów: katalityczne reformowanie polioli (cukrów prostych, gliceryny) w fazie wodnej, szybką pirolizę oraz zgazowanie biomasy, wykorzystywanych do otrzymywania paliw, chemikaliów oraz energii (cieplnej, elektrycznej). Panuje opinia, że procesy termochemicznej utylizacji biomasy do paliw płynnych mają przewagę nad procesami biochemicznymi, ponieważ są zbliżone do procesów stosowanych w przemyśle przerobu rop naftowych, a ponadto pozwalają na utylizację (termiczną destrukcję) ligniny zawartej w biomase ligninocelulozowej.

2.3.1. Katalityczne reformowanie polioli w fazie wodnej

Procesy katalitycznego reformowania polioli: alkoholi cukrowych, gliceryny i in. w ciekłej fazie wodnej służą do otrzymywania wodoru, węglowodorów alifatycznych, aromatów oraz gazu syntezowego: $\text{CO} + \text{H}_2$; procesy te są określane akronimem APR (od ang. *Aqueous-Phase Reforming*). Prowadzi się je w zakresie temperatury 200–265°C, w ciekłej wodzie, pod ciśnieniem 1–6 MPa, w obecności katalizatorów heterogenicznych.

Ukazały się prace opisujące otrzymywanie wodoru z cukrów: D-glukozy i D-sorbitolu (tj. uwodornionej glukozy) [109, 110]. Stechiometryczna reakcja

1 mola glukozy z 6 molami wody, przebiegająca w fazie ciekłej, powinna dostarczyć 12 moli wodoru (Schemat 12).



kat.: Pt/Al₂O₃

Skład gazu: H₂ (51% mol), CO₂ (43% mol), CH₄ (4% mol), C₂H₆ (2% mol)

Schemat 12. Produkty reformowania glukozy w fazie wodnej
Scheme 12. Products of glucose aqueous phase reforming

W obecności katalizatora platynowego osadzonego na trójtlenku glinu, w temp. 225°C i pod ciśnieniem 2,9 MPa, z glukozy otrzymano gazowy produkt zawierający ok. 51% mol. H₂ oraz, obok CO₂, niewielkie ilości metanu i etanu. W rzeczywistości bowiem przebieg procesu jest skomplikowany: następują tu reakcje rozerwania wiązań C–C, C–H, C–O, O–H, reakcje tlenku/ditlenku węgla z wodorem, reakcje metanizacji i reakcja Fischera–Tropscha, co w konsekwencji prowadzi do produktu o podanym na Schemacie 12 składzie [9]. Z D-sorbitolu uzyskano w takich samych warunkach prowadzenia reakcji produkt gazowy zawierający 61% mol. wodoru. Opracowano dwustopniowy proces otrzymywania wodoru, łącząc reaktor uwodornienia glukozy do sorbitolu z reaktorem, w którym następuje reformowanie sorbitolu do H₂ i CO₂ [111]. Uwodornienie glukozy prowadzono w temp. ok. 125°C, w obecności typowych katalizatorów uwodornienia, natomiast reformowanie sorbitolu przebiegało w temp. 265°C, pod ciśnieniem 5,25 MPa, w obecności Pt/Al₂O₃ jako katalizatora. Uzyskiwano duże wydajności wodoru, który po usunięciu z produktu gazowego CO₂ może służyć jako paliwo w bateriach paliwowych. Część otrzymywanego wodoru służyła do uwodornienia glukozy w pierwszym reaktorze. Prawie takie same selektywności w reakcji otrzymywania wodoru z D-sorbitolu uzyskano, stosując nikiel Raney'a domieszkowany cyną (Ni–Sn) [110]. Obecność cyny powoduje zahamowanie reakcji tworzenia metanu, dzięki czemu uzyskane selektywności nie odbiegają od otrzymanych na katalizatorze platynowym. Zaletą tego układu katalitycznego jest znacznie niższa cena katalizatora niklowego od platynowego, co zwiększa szansę na ewentualne pozyskiwanie wodoru z biomasy odpadowej [110, 112].

Proces reformowania katalitycznego D-sorbitolu w ciekłej fazie wodnej, w obecności dwufunkcyjnego katalizatora: platyny lub palladu (w ilości 3–4%) osadzonych na stałym nośniku kwasowym SiO₂–Al₂O₃, pozwolił zespołowi Dumesica na otrzymanie – w podobnych warunkach temp. i ciśnienia jak w pracy [109] – produktu, będącego mieszaniną alkanów C1–C6, z przewagą butanu, pentanu i heksanu [110, 113]. W procesie tym D-sorbitol ulega najpierw dehydratacji na nośniku kwasowym, a produkty dehydratacji są następnie uwodorniane na katalizatorze

metalicznym. Potrzebny wodór powstaje w reakcji reformowania sorbitolu, podobnie jak w przedstawionej równaniu (1) w przypadku rozkładu glukozy. Selektywność omawianej reakcji w kierunku wyższych alkanów może być sterowana poprzez zmianę parametrów procesu (temperatury, ciśnienia, pH roztworu) oraz przez dodanie wodoru do środowiska reakcji.

Prace zespołu Dumesica doczekały się wdrożenia – w skali pilotowej – w firmie Virent Energy Systems (USA), która opracowała proces pod nazwą „BioForming”. W technologii tej glukozę/sorbitol poddaje się reakcji w fazie wodnej (temp. ok. 250°C, 5 MPa), w obecności katalizatora Pt–Re/C. W wyniku zachodzących przemian uzyskuje się produkty gazowe: H₂, CO₂, węglowodory C1–C4 oraz produkt ciekły, będący mieszaniną węglowodorów C4–C6 oraz monofunkcyjnych pochodnych węglowodorów C1–C6: alkoholi, aldehydów, ketonów, kwasów karboksylowych i związków cyklicznych [114]. Wodór jest używany *in situ* do uwodornienia polioli do produktów monofunkcyjnych, a jego nadmiar może być spalany, podobnie jak węglowodory C1–C4, dostarczając potrzebnej energii w kolejnych etapach. Najcenniejszy produkt ciekły jest przerabiany do paliw ciekłych: rozgałęzionych węglowodorów alifatycznych i związków aromatycznych, przeznaczonych do benzyn, lub do węglowodorów nierozgałęzionych – składników oleju napędowego (do silników wysokoprężnych i raketowych). W tym celu produkt ten poddaje się reakcjom reformowania i hydrowodowania w kaskadowym procesie katalitycznym, z udziałem katalizatorów: Ru/C, Pt–Re/C, W/ZrO₂ i ZSM-5. Stopień przemiany alkoholi cukrowych do produktów, wyrażony bilansem węgla, jest następujący: 25% CO₂, 25% węglowodorów C1–C4 i 50% węglowodorów „benzynowych” [114]. Podobny zintegrowany proces zaleca ostatnio zespół Dumesica [115]. Pierwszy etap rozkładu glukozy i sorbitolu jest podobny do technologii BioForming. Produkt ciekły przerabiano do węglowodorów rozgałęzionych i aromatów: benzenu i jego C1–C2 – pochodnych, stosując układ katalizatorów: Ru/C, Pt–Re/C i H-ZSM-5. Zawarte w produkcie ciekłym aldehydy i ketony poddawano kondensacji aldolowej w obecności katalizatora CuMg₁₀Al₂O₃, a uzyskane produkty odwadniano/uwodorniano, w obecności katalizatora Pt/NbOPO₄, do węglowodorów C8–C12.

Inny polioli: gliceryna okazuje się przydatna do otrzymywania mieszaniny H₂ i CO, (gazu syntezowego), z którego przemysł syntezy organicznej otrzymuje między innymi metanol (bardzo ważny produkt o wielorakich zastosowaniach, budzący nadzieję na wdrożenie tzw. „gospodarki metanolowej” w przyszłości [116]), a w syntezie Fischera–Tropscha ciekłe węglowodory. Konwersja gliceryny do wymienionej mieszaniny gazów przebiega według równania (5):



przy czym reakcja ta jest endotermiczna (zmiana entalpii reakcji wynosi 350 kJ mol⁻¹ [117]). Natomiast ciepło reakcji powstawania, np. oktanu z CO i H₂ wynosi –412 kJ mol⁻¹, jest to więc reakcja egzotermiczna. Połączenie tych dwóch reakcji

prowadzi do syntezy węglowodorów alifatycznych, zgodnie z sumarycznym równaniem (6) [117]:



a zmiana entalpii tej reakcji wynosi -63 kJ mol^{-1} , jest to zatem proces egzotermiczny.

Autorzy otrzymywali gaz syntezowy wychodząc z 30% wodnego roztworu gliceryny i prowadzili jej rozkład w obecności katalizatora platynowego, osadzonego na tlenkach metali: Al_2O_3 , $\text{CeO}_3/\text{ZrO}_3$, MgO/ZrO_3 oraz na węglu. Katalizator platynowy osadzony na węglu powodował konwersję gliceryny w ciągu 30 h na stałym poziomie, a w uzyskanym gazie stosunek H_2/CO wynosił ok. 1,3:1, a więc w zgodzie z równaniem (5). Reakcje prowadzono w zakresie temperatury 300–350°C i ciśnienia 0,1–2 MPa. Prowadzone eksperymenty pozwoliły na otrzymanie węglowodorów ciekłych, zawierających 10% węgla zawartego w glicerynie. Produkt finalny zawierał – obok nieprzereagowanej gliceryny – małe ilości metanolu, etanolu, glikolu etylenowego i hydroksypropanonu. Zaproponowany przez autorów proces zintegrowanej syntezy gazu syntezowego H_2/CO i jego przetwarzania do ciekłych węglowodorów w syntezie Fischera–Tropscha został przez nich wkrótce ulepszony [118]. Konwersję gliceryny w roztworze wodnym prowadzono w obecności katalizatora bimetalicznego Pt–Re/C o stosunku atomów Pt:Re równym 1:1, w temperaturze 275°C, pod ciśnieniem 0,1–1,7 MPa; w uzyskanym gazie syntezowym stosunek H_2/CO zawierał się w granicach 1,0–1,6. Produktami pośrednimi w tej reakcji były: etanol, aceton i acetol. Uzyskany gaz poddano syntezie Fischera–Tropscha, stosując katalizator Ru/ TiO_2 , a osiągnięta selektywność w temperaturze 275°C i ciśnieniu 0,5–1,7 MPa do węglowodorów C_{5+} wahała się między 0,63 a 0,75. Ciekłe alkanony zawierały nieco ponad 40% węgla zawartego w glicerynie; powstały obok nich roztwór wodny zawierał 5–15% wag, metanolu, etanolu i acetonu, które mogą być odzyskane na drodze destylacji. Połączenie wymienionych dwóch reakcji pozwala, według autorów tych prac, na realizację zintegrowanej syntezy Fischera–Tropscha w małej skali, przez co koszty kapitałowe takiej instalacji mogą zostać zmniejszone w porównaniu do dużej instalacji.

2.3.2. Szybka piroliza i upłynnianie biomasy

Pirolityczny (bez dostępu powietrza) rozkład ligninocelulozy: drewna i odpadów drzewnych, jest realizowany od bardzo dawna – jest to tzw. „konwencjonalna” lub „powolna” piroliza [119]. W latach 70. ubiegłego wieku opracowano nowe procesy tzw. szybkiej pirolizy biomasy, umożliwiające otrzymywanie z dużą wydajnością produktów ciekłych i gazowych. Cechami charakterystycznymi szybkiej pirolizy są szybkie ogrzewanie przerabianego surowca do temp. 420–550°C oraz krótki czas (aż do ułamków sekundy) przebywania produktów gazowych w przestrzeni reakcyj-

nej. Interesujące są zwłaszcza procesy, w których ziarna biomasy są ogrzewane przez ruchome, gorące media, np. w złożu fluidalnym, w cyklonach lub w reaktorach o ruchomych powierzchniach grzewczych [120], ponieważ pozwalają na uzyskanie dużych wydajności produktów ciekłych, wynoszących ok. 60–75% wag. suchej masy [121]. Obok nich powstaje ok. 15–25% wag. węgla drzewnego oraz ok. 10–20% produktów gazowych. Produktom ciekłym nadano nazwę „oleje pirolityczne” lub „bio-oleje”. Stanowią one wieloskładnikowe mieszaniny alkoholi, aldehydów, ketonów, kwasów karboksylowych, fenoli i bardziej złożonych produktów termicznej depolimeryzacji celulozy i ligniny, które powstają w wyniku zachodzących reakcji hydrolizy, dehydratacji, dehydrogenizacji, izomeryzacji, aromatyzacji, retrokondensacji i zwęglania [122].

Pirolityczne bio-oleje są ciemnobrązowymi, ruchliwymi cieczami, zawierającymi do 50% wody. Uważa się, że są to mikroemulsje, których fazę ciągłą stanowi wodny roztwór produktów rozkładu celulozy i małocząsteczkowych produktów rozkładu ligniny, a fazę rozproszoną stanowią makrozwiązki powstałe z rozkładu ligniny [121]. Stabilizację tego układu zapewniają utworzone nano- i mikromicelle oraz występujące wiązania wodorowe. Oleje lub wydzielone z nich frakcje można poddawać katalitycznemu reformowaniu parą wodną, w obecności katalizatorów, np. niklowych, w celu otrzymania wodoru. Czytelnik zainteresowany tą problematyką znajdzie więcej informacji w pracach [123–125].

Prowadzono również modelowe badania szybkiej pirolizy węglowodanów w postaci stałej: ksylitolu, glukozy, celobiozy i mikrokrystalicznej celulozy, w obecności katalizatorów: ZSM-5, β -zeolitu, γ -zeolitu, i silikalitu [126]. Stosowano mieszaniny sproszkowanych węglowodanów i katalizatorów o stosunku wagowym katalizatora do węglowodanu równym 19. W optymalnej temperaturze 600°C uzyskiwano produkty ciekłe, będące mieszaniną węglowodorów aromatycznych (benzenu, toluenu, ksyleny, indenu, pochodnych naftalenu), gazowe (CO , CO_2) oraz koks. Największą wydajność aromatów, wynoszącą 31%, uzyskano z ksylitolu. Autorzy tej pracy zapowiadają dalsze badania nad katalityczną szybką pirolizą biomasy ligninocelulozowej, celem uzyskania paliw motorowych.

Procesy pizolityczne są energochłonne, ponieważ dużą część energii cieplnej pochłania odparowanie wody z biomasy, a jej zawartość może sięgać do ok. 95% wag. Wady tej są pozbawione procesy tzw. „upłynniania” biomasy. Prowadzi się je w środowisku rozpuszczalnika, w zakresie temperatury 250–450°C i pod wysokim ciśnieniem [127]. Do reaktora wprowadza się rozdrobnioną biomasę zawieszoną w rozpuszczalniku, gazy redukujące: H_2 lub CO oraz ewentualnie katalizator. Najczęściej realizuje się procesy hydrotermalne, stosujące wodę lub wodne roztwory, ponieważ jest to najtańszy rozpuszczalnik. W procesach solwolitycznych stosuje się rozpuszczalniki reaktywne: olej kreozotowy, glikol etylenowy, metanol lub cyrkulujący bio-olej. Spośród stosowanych katalizatorów wymienia się katalizatory zasadowe (tlenki i węglany metali alkalicznych), chlorki, jodki, siarczki i mrówczany metali: cynku, miedzi, niklu, a także katalizatory heterogeniczne: nikiel i ruten [9].

Otrzymywane w tych procesach bio-oleje są nierozpuszczalne w wodzie i zawierają mniej chemicznie związanego tlenu, w związku z czym są bardziej energowydajne aniżeli bio-oleje pizolityczne.

Procesy pirolizy nie generują odpadów, gdyż wszystkie powstałe produkty mogą być użyte jako paliwa lub zwracane do procesu. Jednakże zastosowania bio-olejów są ograniczone, gdyż charakteryzują się małą lotnością, dużą lepkością, podatnością na zwęglenie, trudnościami transportowymi w niskich temperaturach oraz właściwościami korodującymi. Wyczerpujące informacje na ich temat zawierają prace przeglądowe [9, 123, 127].

2.3.3. Zgazowanie biomasy

Procesy zgazowania paliw stałych, ciekłych i materiałów bogatych w pierwiastek węgla, w tym różnych gatunków biomasy, są realizowane w dużej skali od dawna. Chemiczny opis zachodzących w nich reakcji oraz stosowane rozwiązania techniczne doczekały się licznych, wyczerpujących opracowań przeglądowych i monograficznych, również w literaturze polskiej [128]. Gaz syntezowy otrzymywany z biomasy różni się od gazu otrzymywanego z węgla, ponieważ proces gazyfikacji prowadzi się w niższych temperaturach, ze względu na jej większą reaktywność aniżeli reaktywność węgla. Ponadto biomasa zawiera sole sodu, potasu oraz metali ziem alkalicznych, co powoduje tworzenie się żużli i koksu. Inną cechą charakteryzującą zgazowanie biomasy jest powstawanie znacznych ilości smół, będących wieloskładnikowymi mieszaninami węglowodorów o dużych masach cząsteczkowych i wysokich temperaturach wrzenia. Smoły (i żużle) stwarzają duże trudności technologiczne: ulegają kondensacji u ujścia gazów ze zgazowywacza, zatykają filtry i przewody. Ocenia się, że koszty rozwiązań technicznych zmierzających do usuwania i unieszkodliwiania tych smół są często wyższe, aniżeli koszt budowy zgazowywaczy do syntezy gazu z biomasy [129]. Uważa się też, że ekonomiczne rozwiązanie problemu smół przyczyni się do wdrożenia gazyfikacji biomasy w skali przemysłowej [130]. W literaturze patentowej opisano setki różnego typu zgazowywaczy. Ich przegląd jest zawarty w opracowaniu [129].

Proces technologiczny otrzymywania gazu syntezowego z biomasy obejmuje następujące etapy: transport, składowanie, rozdrabnianie do wymaganych rozmiarów (jest to proces energochłonny), suszenie, podawanie do zgazowywacza, zgazowanie, oczyszczanie i kondycjonowanie gazu syntezowego oraz usuwanie (unieszkodliwianie) popiołu. Tak otrzymany gaz syntezowy może być wykorzystany (między innymi) w syntezie Fischera–Tropscha do otrzymywania ciekłych paliw motorowych. Ten sposób otrzymywania z biomasy syntetycznych paliw płynnych jest określany terminem „paliwa BTL” (ang. *Biomass–To–Liquid fuels*) [131]. Ostatnio firma CHOREN (akronim od: *Carbon Hydrogen Oxygen Renewable*) zbudowała we Freibergu (RFN) instalację przemysłową do otrzymywania paliwa BTL [132] o zdolności produkcyjnej 15 tys. t/r w oparciu o proces Carbo–Verfahren [133].

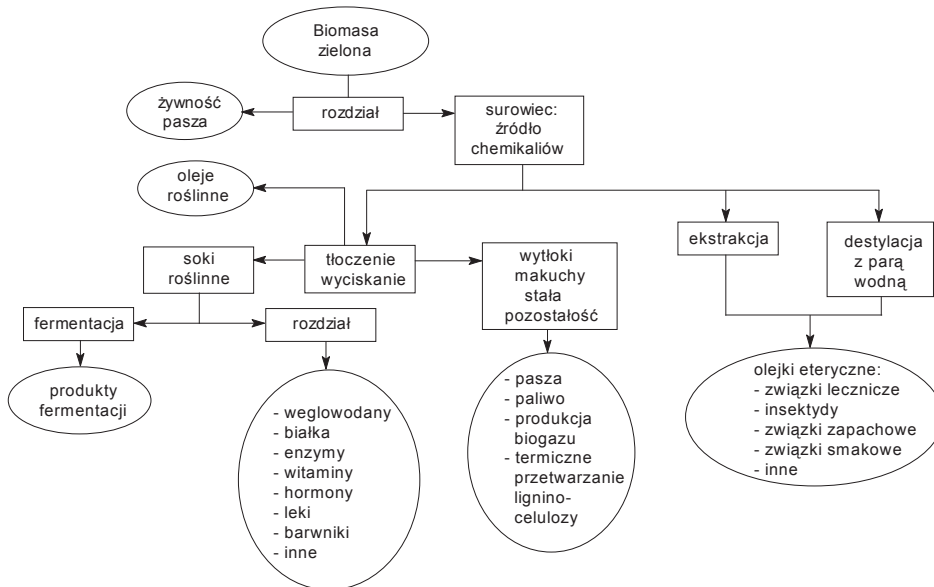
Proces ten jest trójetapowy. W pierwszym etapie następuje wytłewanie biomasy w temperaturze 400–500°C z udziałem tlenu lub powietrza, a produktem jest gaz zanieczyszczony powstałą smołą i biokoksem. W drugim etapie otrzymany gaz jest poddawany, w wysokiej temperaturze, dodatkowemu utlenieniu, zaś w trzecim etapie do tego gorącego medium jest wdmuchiwany zmielony na pył biokoks. Otrzymany surowy gaz syntezowy zawiera przede wszystkim wodór i tlenek węgla(II). Po oczyszczeniu jest on surowcem, z którego w syntezie Fischera–Tropscha otrzymuje się ciekłe paliwo. Przeprowadzone wcześniej próby wykazały, że paliwo to ma dobre właściwości użytkowe, między innymi wysoką liczbę cetanową (powyżej 70). Według podanych informacji [133], technologia ta wzbudza zainteresowanie wielu koncernów.

3. BIORAFINERIE „ZIELONE”

Określenie „biorafinerie zielone” pojawiło się w literaturze w 1997 r. [13], co jednak nie oznacza, że objęte tym terminem zakłady przerobu biomasy powstały dopiero pod koniec lat 90. XX wieku. Wręcz przeciwnie – istnieją one od dawna i przerabiają biomasę roślinną (zieloną), bogatą w soki i oleje. Surowcem przetwarzanym w tych zakładach są różnorodne gatunki traw, rośliny paszowe (np. rośliny z rodziny motylkowatych: lucerny, koniczyny i wiele innych), warzywa i owoce oraz niezliczone gatunki ziół. Celem biorafinerii zielonych jest wydzielenie ogromnej liczby różnorodnych związków chemicznych, „produkowanych” przez Naturę za pośrednictwem roślin. Skład chemiczny roślin zależy nie tylko od określonego gatunku, lecz – w jego obrębie – od warunków glebowych i klimatycznych, w których rosną, oraz od fazy rozwoju: niedojrzałej, dojrzałej, przejrzałej. Właściwości związków zawartych w poszczególnych roślinach (ziołach) były znane od wieków, stąd były one stosowane jako leki, środki dezynfekcyjne, a wydzielone z nich substancje jako środki zapachowe, smakowe, barwniki itp. W XX wieku rozwinęła się znacząco chemia produktów naturalnych, a rozpoznane właściwości bioaktywne wielu związków znalazły zastosowania w medycynie, środkach ochrony roślin i innych.

Zależnie od umiejscowienia pożądaných związków: w łodygach, liściach, czy owocach, stosuje się odpowiednie sposoby ich wydzielenia: ekstrakcję, destylację z parą wodną, tłoczenie (zimne lub gorące), czy wyciskanie. Na Rysunku 3 przedstawiono schematycznie wymienione operacje jednostkowe oraz klasy otrzymywanych związków. Znajdują one wiele zastosowań i stały się bodźcem do opracowania metod ich syntez, często znacznie tańszych od uciążliwych sposobów wydzielenia czystych substancji z wieloskładnikowych mieszanin. Nie jest celem niniejszego przeglądu wyliczanie produktów dostarczanych przez biorafinerie zielone, gdyż jest ich zbyt wiele. Na dalszy rozwój tych biorafinerii wpływ będzie miało kilka czynników [11]: dostępność taniej biomasy, możliwość zintegrowania produkcji z przemysłem rolno-spożywczym oraz fakt, że – jak się ocenia – do przebadania pod kątem składu

chemicznego pozostaje ok. 300 tys. ziół (roślin). Stwarza to perspektywy znalezienia nowych związków o różnorodnych i nieoczekiwanych właściwościach.



Rysunek 3. Biorafineria zielona: procesy i produkty (adaptowano z [13] i rozszerzono)

Figure 3. Green biorefinery: process and products (adapted from [13] and extended)

UWAGI KOŃCOWE

Nie ulega wątpliwości, że kopalne surowce: gaz ziemny i ropa naftowa ulegną w niedalekiej przyszłości wyczerpaniu. Nie brak opinii, że nastąpi to w latach 40. XXI wieku [3], a w 2065 r. przemysł chemiczny będzie w 100% przetwarzał surowce odnawialne [134]. Oparcie przemysłu chemicznego na roślinnej biomase, jako surowcu o odmiennym od węglowodorów składzie chemicznym, wymusza stosowanie także odmiennych metod jego przetwarzania. Podkreśla się, że opracowanie nowych metod utylizacji biomasy nie będzie możliwe bez zaangażowania i udziału zarówno w badaniach podstawowych, jak i stosowanych, przedstawicieli nauk biologicznych, fizycznych, chemicznych i technicznych [11].

W badaniach chemicznych duży udział znajdą w związku z tym coraz powszechniej uwzględniane zasady zielonej chemii [135]. Wśród problemów do rozwiązania wymienia się: zwiększenie produkcji substancji pożądaných: celulozy, skrobi, sacharozy, olejów roślinnych; opracowanie zintegrowanych sposobów biochemicznego i chemicznego przetwarzania biomasy; dalszy rozwój procesów biotechnologicznych; dostosowanie istniejącej infrastruktury do ekologicznego transportu biomasy;

rozwój biorafinerii. Spośród opisanych biorafinerii największe szanse wdrożenia mają, jak się wydaje, biorafinerie ligninocelulozowe. Ich rozwojowi sprzyja dostępność surowca różnego pochodzenia i niska cena, podobieństwo procesów jego przetwarzania do aktualnie stosowanych w przemyśle chemicznym oraz możliwość uzyskiwania szerokiego asortymentu produktów dotąd wytwarzanych i zupełnie nowych, spełniających wymogi zrównoważonego rozwoju społeczeństw.

PODZIĘKOWANIE

Dziękuję Panu prof. dr hab. inż. Andrzejowi Noworycie z Wydziału Chemicznego PWR za przybliżenie mi polskiej terminologii związanej z utylizacją biomasy.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] *Rio Declaration on Environment and Development*, <http://www.un.org/documents/ga/conf151/aconf15126-1annex1.htm>.
- [2] <http://www.un.org/esa/sustdev/dokuments/agenda21/index.htm>.
- [3] F.W. Lichtenthaler, [w:] *Biorefineries – Industrial Processes and Products, Status Quo and Future Directions*, B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm (red.), Wiley–Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2006, Vol. 2, s. 3–59; i piśmiennictwo tam cytowane.
- [4] C.A. Carraher, *Polymer Chemistry*, 5th Edition, M. Dekker, Inc., New York 2000, s. 167–174.
- [5] M.G. Peter, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1995, **32**, 629.
- [6] H. Zoebelein, *Dictionary of renewable resources*, Wiley–VCH, Weinheim 2001.
- [7] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2411.
- [8] P. Claus, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.*, 2008, **31**, 678.
- [9] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 4044; i piśmiennictwo tam cytowane.
- [10] L. Petrus, M.A. Noordermeer, *Green Chem.*, 2006, **8**, 861.
- [11] B. Kamm, M. Kamm, P.R. Gruber, S. Kromus, [w:] *Biorefineries – Industrial Processes and Products, Status Quo and Future Directions*, B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm (red.), Wiley–Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006, Vol. 1, s. 3–39; i piśmiennictwo tam cytowane.
- [12] <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>.
- [13] B. Kamm, M. Kamm, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2004, **64**, 137.
- [14] T. Verpy, G. Petersen (red.), *Top Value Added Chemicals From Biomass, National Renewable Energy Laboratory*, DOE/GO-102004-1992, 2004, www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf.
- [15] A.S. Matlack, *Introduction to Green Chemistry*, M. Dekker, Inc., New York–Basel 2001, s. 241–244.
- [16] B.A. Tokay, [w:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Completely Revised Edition, Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003, Vol. 5, s. 303–309.
- [17] S.K. Ritter, *Chem. Eng. News*, 2002, **80**(26), 26.
- [18] A. Duda, S. Penczek, *Polimery*, 2003, **48**, 16.
- [19] a) S.P. Crabtree, D.V. Tyers, M. Sharif, Patent WO 2005051907 (2004);
b) L. Velenzi, S.R. Dolhiz, Patent US 4663479 (1987).
- [20] M. McCoy, *Chem. Eng. News*, 2003, **81**(8), 18; 2003, **81**(50), 17.
- [21] M.I. Donnelly, C.S. Millard, D.P. Clark, M.J. Chen, J.W. Rathke, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1998, **70–72**, 187.

- [22] J.J. Bozell, [w:] *Handbook of Green Chemistry and Technology*, J. Clark, D. Macquarrie (red.), Blackwell Science Ltd., Oxford 2002, s. 338–365.
- [23] C. Delhomme, D. Wuester-Botz, F.E. Kühn, *Green Chem.*, 2009, **11**, 13.
- [24] T. Wilke, K.D. Vorlop, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2001, **56**, 289.
- [25] B. Cornils, P. Lappe, [w:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Completely Revised Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003, Vol. 10, s. 519–537.
- [26] M. Ashiuchi, T. Kamei, H. Misono, *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*, 2003, **23**, 101.
- [27] D.E. Trimbur, G.M. Whited, O.V. Selifonova, Patent WO 0070057 (2000).
- [28] S.K. Ritter, *Chem. Eng. News*, 2003, **81**(26), 30.
- [29] Z prasy zagranicznej, *Przem. Chem.*, 2007, **86**, 157.
- [30] D. Arntz, Th. Haas, A. Müller, N. Wiegand, *Chem. Eng. Tech.*, 1991, **63**, 733.
- [31] J. Wasilewski, I. Perkowski, J. Klimiec, *Przem. Chem.*, 2003, **82**, 645.
- [32] a) B. Burczyk, *Wiad. Chem.*, 2002, **56**, 709;
b) B. Burczyk, *Zielona Chemia. Zarys*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006, rozdz. 2.
- [33] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.*, 2008, **10**, 13.
- [34] C.-H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.-X. Fan, G.Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 527.
- [35] A. Pagliaro, M. Rossi, *The Future of Glycerol*, RSC Publishing, Cambridge 2008.
- [36] H. van Bekkum, H. Roper, A.G.J. Voragen (red.), *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, VCH Pub., Weinheim 1996.
- [37] K. Holmberg (red.), *Novel Surfactants: Preparation, Applications and Biodegradability*, Second Edition, Revised and Expanded, Surfactant Science Series, Vol. 114, M. Dekker, Inc., New York, Basel 2003.
- [38] Y. Queneau, S. Jarosz, B. Lewandowski, J. Fitremann, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 2007, **61**, 217.
- [39] Y. Queneau, S. Chambert, C. Besset, R. Cheaib, *Carbohydr. Res.*, 2008, **343**, 1999.
- [40] A.W. Heinen, J.A. Peters, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.*, 2001, **330**, 381.
- [41] B.F.M. Kuster, *Starch/Stärke*, 1990, **42**, 314.
- [42] L. Cottier, G. Descotes, *Trends Heterocycl. Chem.*, 1991, **2**, 233.
- [43] P.E. Shaw, J.H. Tatum, R.E. Berry, *Carbohydr. Res.*, 1967, **3**, 266.
- [44] Y. Román-Leshkov, J.N. Chheda, J.A. Dumesic, *Science*, 2006, **312**, 1933.
- [45] J.N. Chheda, Y. Román-Leshkov, J.A. Dumesic, *Green Chem.*, 2007, **9**, 342.
- [46] H. Zhao, E. Holladay, H. Brown, Z.C. Zhang, *Science*, 2007, **316**, 1597.
- [47] S. Hu, Z. Zhang, Y. Zhou, B. Han, H. Fan, W. Li, J. Song, Y. Xie, *Green Chem.*, 2008, **10**, 1280.
- [48] A. Gandini, M.N. Belgacem, *Prog. Polym. Sci.*, 1997, **22**, 1203.
- [49] A. Gandini, M.N. Belgacem, *J. Polym. Environ.*, 2002, **10**, 105.
- [50] E. Taarning, I.S. Nielsen, K. Egeblad, R. Madsen, C.H. Christensen, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 75.
- [51] Y. Román-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu, J.A. Dumesic, *Nature*, 2007, **447**, 982.
- [52] a) G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barrett, J.A. Dumesic, *Science*, 2005, **308**, 1446;
b) J.N. Chheda, G.E.W. Huber, J.A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 7164;
c) R.M. West, Z.Y. Liu, M. Peter, J.A. Dumesic, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 417.
- [53] B. Kamm, M. Kamm, M. Schmidt, T. Hirth, M. Schulze, [w:] *Biorefineries – Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions*, B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm (red.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2006, Vol. 2, s. 105.
- [54] J. Rogalski, *Badania nad biotransformacją ligninocelulozy u grzybów białej zgnilizny drewna na przykładzie Phlebia radiata*, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, 1992.

- [55] A.S. Matlack, *Introduction do Green Chemistry*, M. Dekker, Inc., New York, Basel 2001, s. 370.
- [56] *Encyklopedia techniki. Chemia*, Wydanie czwarte przerobione i rozszerzone, WNT, Warszawa, 1993, s. 109.
- [57] V.C. Chang, B. Burr, M.T. Holtzapple, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 1997, **63–65**, 3.
- [58] C.E. Wyman, B.E. Dale, R.T. Elandem, M. Holtzapple, M.R. Ladisch, Y.Y. Lee, *Bioresour. Technol.*, 2005, **96**, 1959.
- [59] P. Kumar, D.M. Barrett, M.J. Dolwiche, P. Stoeve, *Ind. Eng. Chem Res.*, 2009, **48**, 3713.
- [60] C. Divne, J. Stahlberg, T. Reinikainen, L. Ruohonen, G. Pettersson, J.K.C. Knowles, T.T. Teeri, T.A. Jones, *Nature*, 1994, **265**, 524.
- [61] C.R. Waldron, C.A. Becker–Vallone, D.E. Eveleigh, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1986, **24**, 477.
- [62] E.A. Johnson, M. Sakajoh, G. Halliwell, A. Madia, A.L. Demain, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1982, **43**, 1125.
- [63] D.K. Sandhu, S. Bawa, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 1992, **34–35**, 175.
- [64] L.C. Webster, P.T. Anastas, T.C. Williamson, [w:] *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, P.T. Anastas, T.C. Williamson (red.), American Chemical Society, Washington D.C., 1996, 3. 198; i piśmiennictwo tam cytowane.
- [65] O.V.S. Reddy, S.C. Bosappa, *Biotechnol. Lett.*, 1996, **18**, 1315.
- [66] T.A. Brooks, L.O. Ingram, *Biotechnol. Progr.* 1995, **11**, 619.
- [67] A. Tullo M. McCoy, *Chem. Eng. News*, 2004, **82(7)**, 12.
- [68] J.S. Tolan, [w:] *Biorefineries – Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions*, B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm (red.), Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2006, Vol. 1, s. 193–208.
- [69] M. McCoy, *Chem. Eng. News*, 2006, 84(19), 10.
- [70] J. Larsen, M.Ø. Petersen, L. Thirup, H.W. Li, F.K. Iversen, *Chem. Eng. Technol.*, 2008, **31**, 765.
- [71] a) H.G. Schlegel, *Mikrobiologia ogólna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996;
b) N. Kosaric, Z. Duvnjak, A. Farkas, H. Sahn, S. Bringer-Meyer, O. Goebel, D. Mayer, [w:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Completely Revised Edition, Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhei 2003, Vol. 12, s. 397–474.
- [72] N.W.Y. Ho, Z. Chen, A.P. Brainard, M. Sedlak, [w:] *Green Chemical Syntheses and Processes*, P.T. Anastas, L.G. Heine, T.C. Williamson (red.), American Chemical Society, Washington D.C., 2000, s. 143–159.
- [73] M. McCoy, *Chem. Eng. News*, 1998, 77(49), 29.
- [74] A.S. Matlack, zob. [55, s. 241–244].
- [75] B.A. Tokay, [w:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Completely Revised Edition, Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003, Vol. 5, s. 303–309.
- [76] Y. Ueno, H. Fukui, M. Goto, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**, 1413.
- [77] S.K. Ritter, *Chem. Eng. News*, 2003, **81(39)**, 31.
- [78] H. Liu, H.H.P. Fang, *Water Sci. Technol.* 2002, **47(1)**, 153.
- [79] J. Karube, T. Matsunaga, S. Tsuni, S. Suzuki, *Biochem. Biophys. Acta*, 1976, **444**, 338.
- [80] H. Yokoi, A. Saitsu, H. Uchida, J. Hirose, S. Hayashi, Y. Takasaki, *J. Biosci. Bioeng.*, 2001, **91**, 58.
- [81] M.A. Rachman, Y. Nakashimada, T. Kakizono, N. Nishio, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1998, **49**, 450.
- [82] N. Kumar, D. Das, *Process Biochem.*, 2000, **35**, 589.
- [83] B.E. Logan, S.-E. Oh, I.S. Kim, S. van Ginkel, *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**, 2530.
- [84] K. Nath, D. Das, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2004, **65**, 520.
- [85] X. Ye, Y. Wang, R.C. Hopkins, M.W.W. Adams, B.R. Evans, J.R. Mielenz, Y.-H.P. Zhang, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 149.

- [86] J. Beneman, *Nature Biotechnol.*, 1996, **14**, 1101.
- [87] a) B.E. Logan, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 161A.
b) B.E. Logan, D. Call, S. Cheng, H.V.M. Hamelers, T.H.J.A. Sleutels, A.W. Jeremiasse, R.A. Rozendal, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 8630
- [88] R.M. Allen, H.P. Benneto, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 1993, **39/40**, 27.
- [89] H. Liu, R. Ramnarayanan, B.E. Logan, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 2281.
- [90] W.J. McKillip, G. Collin, H. Höke, K.J. Zeitsch, [w:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Completely Revised Edition, Wiley-VCH Verlag, GmbH&Co. KGaA, Weinheim 2003, Vol. 15, s. 187–206.
- [91] M. Kunz, A. Schwarz, J. Kowalczyk, Patent DE 19542287 (1997).
- [92] J.A. Ferreira, C.O. Teixeira, Patent WO 2004108739 (2004).
- [93] D.R. Svenson, J. Li, Patent US 2005203291 (2005)
- [94] R.H.F. Beck, M. Elseviers, S.M.J. Coomans, Patent US 5714602 (1998).
- [95] K. Schoenemann, *Chem. Eng. Sci.*, 1957, **8**, 161.
- [96] M.J. Antal, T. Leesoboom, S.W. Mok, G.N. Richards, *Carbohydr. Res.*, 1991, **217**, 71.
- [97] K.J. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*, 1st. Ed., Elsevier, Amsterdam 2000, Vol. 13.
- [98] A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *Green Chem.*, 2008, **10**, 1033.
- [99] A. Fukuoka, P.L. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 5161.
- [100] C. Luo, S. Wang, C.H. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 7636.
- [101] N. Li, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, J.G. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 8510.
- [102] M.R. gen, Klaas, H. Schöne, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 127.
- [103] M. Mascal, E. Nikitin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 7924,
- [104] a) S.W. Fitzpatrick, Patent US 4897976 (1990);
b) S.W. Fitzpatrick, Patent US 5608105 (1997).
- [105] R. Dagani, *Chem. Eng. News*, 1999, **77(27)**, 30.
- [106] J. Horwat, B. Klacik, B. Metelko, V. Sunjie, *Tetrahedron Lett.*, 1968, **26**, 2111.
- [107] S.K. Ritter, *Chem. Eng. News*, 2006, **84(34)**, 47.
- [108] L. Moens, Patent US 5907058 (1999).
- [109] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, *Nature*, 2002, **418**, 964.
- [110] G.W. Huber, J.W. Shabaker, J.A. Dumesic, *Science*, 2003, **300**, 2075.
- [111] R.R. Davda, J.A. Dumesic, *Chem. Commun.*, 2004, 36.
- [112] H. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 1912.
- [113] G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 1549.
- [114] S.K. Ritter, *Chem. Eng. News*, 2008, **86(46)**, 57.
- [115] E.L. Kunkes, D.A. Simonetti, R.M. West, J.C. Sorzano-Ruiz, C.A. Gärtner, J.A. Dumesic, *Science*, 2008, **322**, 417.
- [116] G.A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 2636.
- [117] R.R. Soares, D.A. Simonetti, J.A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 3982.
- [118] D.A. Simonetti, J. Rass-Hansen, E.L. Kunkes, R.R. Soares, J.A. Dumesic, *Green Chem.*, 2007, **9**, 1073.
- [119] A.V. Bridgwater, *Appl. Catal. A*, 1994, **116**, 5.
- [120] J. Ledo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 893.
- [121] D. Wang, S. Czernik, D. Montané, E. Chornet, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, 1507.
- [122] S. Czernik, A.V. Bridgwater, *Energy Fuels*, 2004, **18**, 590.
- [123] D. Mohan, C.U. Pittman, Jr., P.H. Steele, *Energy Fuels*, 2006, **20**, 848.
- [124] L. Garcia, R. French, S. Czernik, E. Chornet, *Appl. Catal. A*, 2000, **201**, 225.

- [125] M. Markevich, S. Czernik, E. Chornet, D. Montane, *Energy Fuels*, 1999, **13**, 1160.
- [126] T.R. Carlson, T.P. Vispute, G.W. Huber, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 397.
- [127] J.M. Moffatt, R.P. Overend, *Biomass*, 1985, **7**, 99.
- [128] E. Grzywa, J. Molenda, *Technologia odstawowych syntez organicznych*, Wydanie trzecie zmienione, WNT, Warszawa 2000, t. 1, s. 378–440.
- [129] T.A. Milne, R.J. Evans, N. Abatzoglou, *Biomass Gasifier Tars: Their Nature, Formation and Conversion*, Report No NREL/TP- 570-25337; National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 1998; <http://www.osti.gov/bridge>.
- [130] D.A. Dayton, *Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction*, Report No NREL/TP-510-3815; National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 2002; <http://www.osti.gov/bridge>.
- [131] M. Stocker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 9200.
- [132] B. Kamm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 5056.
- [133] a) *Z prasy zagranicznej, Przem. Chem.*, 2007, **86**, 235.
b) *Z prasy zagranicznej, Przem. Chem.*, 2009, **88**, 35.
- [134] T.E. Graedel, [w:] *Handbook of Green Chemistry and Technology*, C. Clark, D. Macquerrrie (red.), Blackwell Science Ltd., Oxford, 2002, s. 56–61.
- [135] a) P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, New York 1998;
b) J.H. Clark, *Green Chem.*, 1999, **1**, 1.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 lipca 2009

CIECZE JONOWE W OLIGOMERYZACJI I POLIMERYZACJI OLEFIN

IONIC LIQUIDS IN OLEFINS OLIGOMERISATION AND POLYMERISATION

Wioletta Ochędzan-Siodłak

*Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, Katedra Technologii Chemicznej
i Chemii Polimerów,
ul. Oleska 48, 45-052 Opole
e-mail: wsiodlak@uni.opole.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Ogólna charakterystyka i zastosowanie cieczy jonowych
2. Ciecze jonowe w oligomeryzacji i dimeryzacji olefin
 - 2.1. Chloroglinianowe ciecze jonowe
 - 2.2. Ciecze jonowe z anionami FeCl_4^- i Fe_2Cl_7^-
 - 2.3. Ciecze jonowe z grupą sulfonową
 - 2.4. Ciecze jonowe z anionem PF_6^-
3. Ciecze jonowe w polimeryzacji olefin

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr Wioletta Ochędzan-Siodłak – adiunkt w Katedrze Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Stopień magistra (1996 r.) i doktora (2004 r.) uzyskała na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Opolskiego.

Jej zainteresowania naukowe obejmują syntezę i badanie aktywności metaloorganicznych katalizatorów w niskociśnieniowej polimeryzacji olefin oraz określanie ich wpływu na właściwości fizykochemiczne otrzymanych produktów. W ostatnich latach jej tematyka badawcza dotyczy wykorzystania cieczy jonowych w prowadzonej w układach dwufazowych polimeryzacji olefin katalizowanej związkami metali przejściowych.

ABSTRACT

In the last decade ionic liquids have focused a considerable interest in many aspects of chemistry. The unique properties that can easily be tailored influence their attractiveness. Presently, the ionic liquids are used as solvents for numerous organic, inorganic, and organometallic compounds, including catalysts and cocatalysts of various reaction types [1–4]. Having polar, but weakly coordinating character, the ionic liquids were found to be a good medium for the olefin oligomerisation and polymerisation reactions carried out with the use of transition metal compounds [7, 10].

The ionic liquid enabled to perform the olefin oligomerisation (ethylene, propylene, butene) in the biphasic mode. Such system ensures high activity and selectivity of a catalyst, mild reaction conditions, and an easy separation of the products from the reaction mixture, what results in re-use of the catalyst in the multi-steps reaction cycles. Therefore, application of the ionic liquids overwhelm the problems of the standard homogeneous oligomerisation processes [5, 6, 12–14].

Similarly, the ionic liquids can be applied in the olefin polymerisation with the use of organometallic catalysts. The most often used ionic liquids are those having imidazolium cation and chloroaluminate anion [10, 13–15]. They constitute not only a medium, but also they are a specific support of the catalyst precursor. Furthermore, they can participate in the catalytic process. It was found that even small modification of the ionic liquid cation can have considerable influence on the performance of the polymerisation reaction and the properties of the obtained product [10].

In the presented paper the actual trends concerning the oligomerisation and polymerisation reactions carried out in the ionic liquid medium are presented.

Keywords: ionic liquids, olefins, oligomerisation, polymerisation

Słowa kluczowe: ciecze jonowe, olefiny, oligomeryzacja, polimeryzacja

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

$[C_n\text{mim}][AlCl_4]$	- tetrachloroglinian 1- <i>n</i> -alkilo-3-metyloimidazoliowy; ($n = 2, 4, 6, 8, 10$)
$[C_4\text{-}\gamma\text{-mpy}][AlCl_4]$	- tetrachloroglinian 1- <i>n</i> -butylo-4-metylopirydyniowy
$[(\text{mall})Ni(\text{dppm})][SbF_6]$	- heksafluoroantymonian (η^3 -metallilo)-[bisfenylofosfino)metan-tlenek- κ^2 -P,O) nikiel(II)
Cp_2TiCl_2	- dichlorobis(η^5 -cyklopentadienylo)tytan(IV)
$AlEt_2Cl$	- dietylochloroglin
$AlEtCl_2$	- dichloetyloglin
MAO	- metyloaluminoksan
R	- grupa alkilowa
Me	- grupa metylowa
Et	- grupa etylowa
i-Pr	- grupa izopropylowa
Bu	- grupa butylowa
M	- metal
L	- ligand
acac	- pentan-2,4-dion
Ph	- grupa fenylowa
Bzl	- grupa benzylova
Cy	- grupa cykloheksylowa
PE	- polietylen
M_w	- wagowo średnia masa molowa
M_n	- liczbowo średnia masa molowa
MWD	- polidispersyjność, rozkład mas molowych
ATRP	- (ang. <i>atom transfer radical polymerisation</i>) polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu

WPROWADZENIE

W ostatnich dziesięciu latach, w wielu dziedzinach chemii obserwujemy wyraźny wzrost zainteresowania cieczami jonowymi. Na atrakcyjność tej grupy związków wpływają przede wszystkim ich korzystne właściwości, które można projektować w bardzo szerokim zakresie. Obecnie ciecze jonowe wykorzystuje się jako rozpuszczalniki dla dużej grupy związków organicznych, nieorganicznych i metaloorganicznych, a także jako katalizatory i kokatalizatory w różnych typach reakcji [1–4]. Polarne, ale słabo koordynujące ciecze jonowe znalazły również zastosowanie w reakcjach oligomeryzacji i polimeryzacji olefin, prowadzonych z udziałem związków metali przejściowych [5–10].

Ciecze jonowe pozwalają na prowadzenie oligomeryzacji olefin (takich jak etylen, propylen, czy buteny) w układach dwufazowych, które zapewniają wysoką aktywność i selektywność katalizatora, łagodne warunki reakcji, łatwą separację produktów oraz możliwość wielokrotnego wykorzystania katalizatora. Tym samym pozwalają na wyeliminowanie podstawowych problemów standardowych procesów oligomeryzacji prowadzonych w środowisku homogenicznym [5, 6, 11–14].

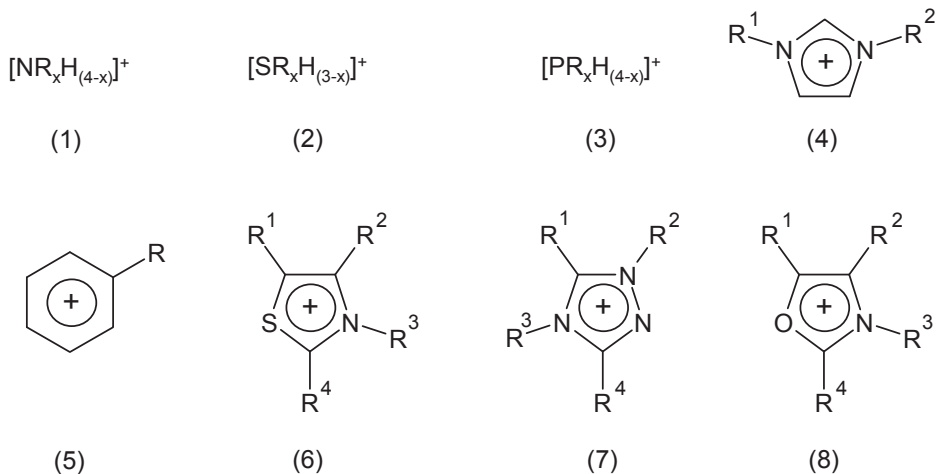
Podobne znaczenie zyskały ciecze w polimeryzacji olefin z udziałem metaloorganicznych katalizatorów. Okazało się, że najczęściej wykorzystywane w tym procesie ciecze jonowe, zawierające kation imidazoliowy i anion chloroglinianowy, pełnią nie tylko rolę rozpuszczalników prekursora katalizatora, ale mogą również stanowić dla niego „swoisty nośnik”, a nawet uczestniczyć bezpośrednio w procesie katalitycznym [8–10, 13, 15]. Stwierdzono ponadto, że nawet niewielka modyfikacja kationu wchodzącego w skład cieczy jonowej ma istotny wpływ na przebieg procesu polimeryzacji i właściwości otrzymanego polimeru [10, 16, 17].

W prezentowanym opracowaniu pokazano aktualny stan wiedzy na temat możliwości prowadzenia reakcji oligomeryzacji i polimeryzacji olefin z udziałem cieczy jonowych.

1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE CIECZY JONOWYCH

Poszukiwanie nowych przyjaznych dla środowiska rozpuszczalników wywołało ogromne zainteresowanie cieczami jonowymi. Związki te, określane jako sole o temperaturze topnienia poniżej temperatury wrzenia wody, zbudowane są zasadniczo z dużych kationów organicznych o niskiej symetrii oraz mniejszych anionów zarówno organicznych, jak i nieorganicznych [12]. Wśród kationów można wyróżnić między innymi: tetraalkiloamoniowy (1), trialkilosulfoniowy (2), tetraalkilofosfoniowy (3), 1,3-dialkiloimidazoliowy (4), *N*-alkilopirydyniowy (5), *N*-alkilotiazoliowy (6), *N,N*-dialkilotriazoliowy (7), *N,N*-dialkiloooksazoliowy (8) (Rys. 1). Powszechnie stosowanymi anionami są: BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , ZnCl_3^- , CuCl_2^- , SnCl_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$, $\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$, CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- ,

MeSO_3^- oraz wrażliwe na wodę i powietrze: AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, Au_2Cl_7^- , FeCl_4^- , Fe_2Cl_7^- , $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ [2, 4, 12, 18, 19].



Rysunek 1. Przykłady kationów w cieczech jonowych
Figure 1. Common cations of the ionic liquids

Ciecze jonowe ogromną popularność zdobyły dopiero w ciągu ostatniego dziesięciolecia, chociaż odkryte zostały już na początku XX wieku. Za ich odkrywcę uważa się Paula Waldena, który w 1914 roku zsyntezował i określił właściwości azotanu etyloamoniowego ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$) [20].

W tamtym czasie odkrycie nie wzbudziło jednak większego zainteresowania. Dopiero w 1934 roku ukazał się pierwszy patent dotyczący wykorzystania cieczy jonowych, chlorku etylopirydyny i benzylopirydyny, jako nowych rozpuszczalników celulozy [21]. Następną istotną datą w historii cieczy jonowych to rok 1948, kiedy opracowano kolejne patenty dotyczące wykorzystania w elektrochemii mieszaniny AlCl_3 i bromku etylopirydyny [22–24]. Następne lata to badania właściwości fizykochemicznych chloroglinianowych cieczy jonowych z kationem pirydyniowym [25, 26], a później imidazoliowym [27]. Za przełomowy rok, od którego rozpoczyna się „era” cieczy jonowych, uznaje się 1992, w którym Zaworotko i Wilkes opublikowali pracę dotyczącą syntezy stabilnych w powietrzu i odpornych na wilgoć imidazoliowych cieczy jonowych z anionami, takimi jak: CH_3CO_2^- , NO_3^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , PF_6^- [28]. Od tego momentu rozpoczął się gwałtowny wzrost zainteresowania cieczami jonowymi, jako rozpuszczalnikami, a także katalizatorami oraz aktywatorami w różnych typach reakcji [29].

Popularność cieczy jonowych jest związana z ich korzystnymi właściwościami, przede wszystkim niską prężnością par (dzięki czemu mogą zastąpić lotne rozpuszczalniki organiczne), szerokim zakresem użyteczności (od -40°C do 200°C) oraz znakomitą stabilnością termiczną i chemiczną. Polarność, a jednocześnie brak tendencji jonów wchodzących w skład cieczy do tworzenia wiązań koordynacyjnych

z kompleksami metali przejściowych, pozwala stosować ciecze jonowe jako rozpuszczalniki w reakcjach katalizowanych tego typu związkami [1, 2, 19, 30–32]. Z kolei dobra rozpuszczalność cieczy jonowych, np. w dichlorometanie, chloroformie, acetonie czy tetrahydrofuranie, i niemieszalność z takimi rozpuszczalnikami, jak heksan, toluen, 1,4-dioksan czy dialkylowe etery, umożliwia ich zastosowanie jako jedną z faz w układach dwufazowych [1, 12–14, 18, 19, 32]. Istotną zaletą większości cieczy jonowych jest ich mała toksyczność, w porównywaniu do popularnych rozpuszczalników organicznych, takich jak metanol, aceton czy acetonitryl [19]. W stosunku do nich charakteryzują się również brakiem właściwości wybuchowych [33]. Dodatkowym argumentem przemawiającym za powszechnym wykorzystaniem cieczy jonowych jest możliwość kontroli ich właściwości fizykochemicznych poprzez dobór wchodzących w jej skład jonów. Właściwości fizyczne, m.in. gęstość, lepkość, mieszalność z wodą, napięcie powierzchniowe czy temperaturę topnienia można regulować przede wszystkim poprzez zmianę kationu. Właściwości chemiczne, np. nukleofilowość czy kwasowość i zasadowość, zmienia się głównie przez wybór odpowiedniego rodzaju anionu. Dzięki niemal nieograniczonej możliwości kombinacji kation/anion ciecze jonowe zyskały miano „projektowalnych rozpuszczalników” („*designer solvents*”) [2, 12, 18, 34].

Duże znaczenie w popularyzacji cieczy jonowych ma ich prosta synteza z łatwo dostępnych i tanich substratów. Najczęściej badane są ciecze z kationami alkiloamoniowymi, alkilofosfoniowymi, *N,N*-dialkiloimidazoliowymi oraz *N*-alkilopirydyniowymi. Kationy te otrzymuje się poprzez reakcję handlowo dostępnych trzeczorzędowych amin i fosfin, *N*-metyloimidazolu i pirydyny z odpowiednim halogenkiem (najczęściej chlorkiem) alkilowym. Anion wprowadza się zastępując jon halogenkowy poprzez wymianę jonową, reakcję metatezy z solą o danym anionie oraz reakcję z kwasem Brønsteda lub Lewisa [1, 2, 18, 31].

Jedyny problem związany z użytkowaniem cieczy jonowych stanowi ich oczyszczanie. Zanieczyszczenia, takie jak woda, halogenki, nieprzereagowane sole organiczne i inne związki organiczne, łatwo kumulują się w cieczach jonowych i w znacznym stopniu wpływają na ich właściwości [35]. Nielotność cieczy jonowych wyklucza możliwość ich oczyszczania poprzez destylację. Dodatkowo wszystkie ciecze jonowe są w mniejszym lub większym stopniu higroskopijne, co wiąże się z koniecznością utrzymania odpowiednio niskiej zawartości wody w otoczeniu i opracowaniem technik ich osuszania [18]. Te trudności nie zniechęcają jednak badaczy [18, 32].

Początkowo, ze względu na znaczny zakres stabilności elektrochemicznej, dobrą pojemność elektryczną oraz wysoką przewodność, ciecze jonowe były wykorzystywane głównie w procesach elektrochemicznych [12, 36, 37]. Obecnie wykorzystuje się je również w procesach ekstrakcji, chromatografii, w reakcjach enzymatycznych, a także jako środki bakterio- i grzybobójcze, antyelektrostatyki, a nawet jako środki konserwujące tkanki miękkie [35, 38–42]. Największe zastosowanie zyskały jednak w syntezie organicznej, np. w reakcjach: Dielsa–Adlera, Friedela–Craftsa, Hecka,

kondensacji Knoevenagela i Claistena–Schmidta, w których możliwe było poprawienie wydajności i selektywności procesu [1, 2, 7, 12, 19, 43].

Użyteczność cieczy jonowych została również potwierdzona w reakcjach oligomeryzacji, dimeryzacji i polimeryzacji olefin prowadzonych wobec związków metali przejściowych [5, 8–17, 44–46].

Należy również podkreślić fakt, że ciecz jonowe, dzięki swoim unikalnym właściwościom, już dawno „opuściły” laboratoria i wkroczyły w obszar przemysłowy. Wśród wielu firm wykorzystujących te związki na największą uwagę zasługuje: Eastman Chemical Company, która od 1996 w procesie izomeryzacji 3,4-epoksybut-1-enu do 2,5-dihydrofuranu stosuje z powodzeniem, wcześniej amoniowe, a obecnie fosfoniowe ciecz jonowe, oraz firma BASF, która dzięki zastosowaniu odpowiednich cieczy, opracowała proces BASIL (*Biphasic Acid Scavenging Utilising Ionic Liquids*) eliminujący fosgen w reakcji otrzymywania 1,4-dichlorobutanu z butan-1,4-diolu. Należy również wspomnieć o innych koncernach. ExxonMobil stosuje ciecz w procesie odsiarczania ropy naftowej. Eivonic produkuje polieterosiloksany w układzie dwufazowym, w którym jedną z faz stanowi ciecz jonowa. PetroChina wykorzystuje ciecz w procesie alkilacji izobutenu (największa światowa produkcja z udziałem cieczy jonowych 65 000 ton/rok). Również w takich zakładach jak: BP, IoLiTec (*Ionic Liquids Technologies*), SASOL, Chevron i Chevron Philips, Eli Lilly, Linde wzrosło zainteresowanie cieczami jonowymi [29]. Śledząc obecne światowe trendy technologiczne, kładące ogromny nacisk na aspekty ekologiczne, można łatwo przewidzieć, że ciecz jonowe będą zyskiwały coraz większe znaczenie przemysłowe.

2. CIECZE JONOWE W OLIGOMERYZACJI I DIMERYZACJI OLEFIN

Od dłuższego czasu obserwujemy duże zapotrzebowanie rynku na wyższe α -olefiny, które są m.in. źródłem półproduktów w syntezie związków powierzchniowo czynnych, farb i lakierów, zwiłaczy olejów, komonomerów w polimeryzacji etylenu, a także wielu innych użytecznych chemikaliów [5, 47]. Wymusza to konieczność modyfikacji obecnie stosowanych oraz opracowywania nowych metod syntezy wyższych α -olefin. Wiadomo, że związki te można otrzymać na drodze termicznego i katalitycznego krakingu węglowodorów alifatycznych, odwodornienia alkanów, dimeryzacji i metatezy olefin, dehydratacji alkoholi czy elektrolizy kwasów karboksylowych o prostych łańcuchach (C_2 – C_{30}). Przemysłowa synteza wyższych olefin najczęściej przeprowadzana jest jednak poprzez oligomeryzację niższych olefin w obecności kompleksów metali przejściowych: Ti(IV), Zr(IV), a w szczególności Ni(I) i Ni(II), związków glinoorganicznych oraz homo- i heterogenicznych kwasów Lewisa i Brönsteda ($AlCl_3$, tlenki metali, zeolity, kwasy nieorganiczne) [47].

Katalizator niklowy, najczęściej wykorzystywany w reakcji oligomeryzacji olefin, od wielu lat z powodzeniem stosowany jest przez firmę SHELL w przemysłowej technologii produkcji wyższych α -olefin, określanej mianem SHOP (*Shell Higher*

Olefins Process). W procesie tym oligomeryzacja etylenu do mieszaniny wyższych α -olefin zachodzi w układzie dwufazowym, przy udziale katalizatora niklowego, rozpuszczonego w butan-1,4-diolu. Niemieszalne z butan-1,4-diolem produkty tworzą drugą warstwę, co pozwala na łatwą ich separację oraz ponowne wykorzystanie katalizatora [47, 48].

Obecnie jednym z ważniejszych procesów przemysłowego otrzymywania wyższych α -olefin jest wdrożony przez firmę Axens proces Dimersol, polegający na dimeryzacji pierwszych w szeregu homologicznym alkenów, zazwyczaj propylenu (Dimersol-G) i butenów (Dimersol-X), do rozgałęzionych heksenów i oktenów [49]. Typowymi katalizatorami w tego typu reakcjach są kationowe kompleksy niklu $[\text{PR}_3\text{NiCH}_2\text{R}][\text{AlCl}_4]$, a proces przeprowadzany jest bez udziału rozpuszczalnika. Okazało się jednak, że aktywność stosowanego katalizatora można znacznie polepszyć poprzez rozpuszczenie go w aromatycznym lub halogenowanym węglowodorze [5, 29]. Jednakże wykorzystywanie tego typu tradycyjnych, toksycznych rozpuszczalników nie jest akceptowane ze względów ekologicznych.

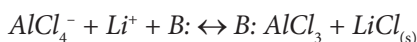
Alternatywę mogą stanowić ciecze jonowe, głównie zawierające aniony chloglinianowe. Ma to związek z korzystnymi właściwościami tych cieczy, które okazały się efektywnymi rozpuszczalnikami wielu katalizatorów metaloorganicznych [44, 45], w tym kompleksów niklu, co przy jednocześnie ograniczonej mieszalności z powstającymi olefinami, ułatwia separację produktu [5, 6, 43, 50, 51].

2.1. CHLOROGLINIANOWE CIECZE JONOWE

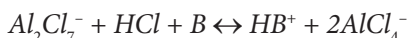
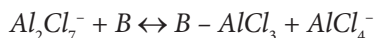
Od początku lat 90. ubiegłego wieku obserwujemy wyraźny wzrost liczby doniesień literaturowych dotyczących zastosowania różnorodnych cieczy jonowych w reakcjach dimeryzacji i oligomeryzacji katalizowanych związkami metali przejściowych. Ma to ścisły związek z pracami Chauvina i jego współpracowników, których pionierskie badania z tego zakresu zainspirowały innych badaczy do podjęcia tej tematyki. Chauvin wykorzystał ciecze jonowe z anionem chloglinianowym w reakcjach oligomeryzacji (a dokładnie dimeryzacji) propylenu i *n*-butenów [5, 11, 52, 53]. Dimeryzację przeprowadzano w układzie dwufazowym wobec katalizatorów niklowych ($[\text{Ni}_2\text{Br}_2\text{L}_2]$, $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}$, gdzie $\text{L} = \text{P}(\text{Bu})_3$, $\text{P}(\text{i-Pr})_3$, $\text{P}(\text{Cy})_3$, $\text{P}(\text{Bzl})_3$ lub pirydyna), rozpuszczonych w chloroglinianowej 1-*n*-butylo-3-metyloimidazoliowej cieczy jonowej- $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$. Podstawą tej innowacyjnej metody dimeryzacji olefin była dobra rozpuszczalność kompleksów Ni(II) w cieczach jonowych i bardzo słaba mieszalność tych rozpuszczalników z powstającymi olefinami. Wykorzystanie układu dwufazowego pozwoliło na uniknięcie zasadniczych wad układów homogenicznych – ułatwiało separację produktu, stanowiącego oddzielną fazę względem rozpuszczonego w warstwie cieczy jonowej katalizatora i minimalizowało straty kosztownego związku metalu przejściowego, dając możliwość jego kilkukrotnego wykorzystania [5].

Jak wiadomo, w przypadku reakcji oligomeryzacji istotnym problemem jest ograniczenie towarzyszących jej reakcji ubocznych i uzyskanie pożądanego produktu z jak największą wydajnością. Zastosowanie $[C_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ nie eliminowało niekorzystnych reakcji ubocznych. W celu ich ograniczenia opracowano nowy typ cieczy jonowych otrzymywanych poprzez reakcję pomiędzy dichloroetyloglinem a chlorkiem imidazoliowym (lub pirydyniowym), otrzymując ciecz jonową z anionami AlEtCl_3^- i $\text{Al}_2\text{Et}_2\text{Cl}_5^-$. Zastosowanie chloroetyloglinianowych cieczy jonowych pozwoliło na uzyskanie w tym przypadku lepszych wydajności dimeryzacji propenu (w zakresie od 1400 do 6600 g dimeru/1 g Ni), w porównaniu do analogicznych cieczy zawierających anion chloroglinianowy (do 1500 g dimeru/1 g Ni). Okazało się jednak, że AlEtCl_2 , w wyniku przeniesienia grupy etylowej do centrum aktywnego Ni, powoduje zniszczenie układu chelatującego Ni-X,Y, odpowiedzialnego za powstawanie wysoce liniowych produktów oligomeryzacji, a obecność AlEtCl_2 sprzyja dodatkowo reakcji izomeryzacji [52].

Inny sposób ograniczenia niepożądanych reakcji ubocznych zaproponował Ellis i jego współpracownicy [54]. Autorzy w dwufazowej dimeryzacji 1-butenu zastosowali kwaśną chloroglinianową 1-*n*-butylo-4-metylopirydyniową ciecz jonową, uzyskaną poprzez użycie podczas jej syntezy nadmiaru AlCl_3 w stosunku do $[C_4\text{-}\gamma\text{-mpy}]\text{Cl}$, którą buforowano słabą organiczną zasadą (Tab. 1). Zazwyczaj tego typu cieczy są buforowane chlorkiem metalu alkalicznego (np. LiCl). W przypadku badanej reakcji dimeryzacji dochodziło jednak do strącania się stałego chlorku metalu alkalicznego:



Alternatywnym czynnikiem buforującym kwaśną ciecz jonową okazały się słabe zasady organiczne, w szczególności pirydyna i jej pochodne (pirol, *N*-metylopirol i chinolina), usuwające zanieczyszczenia (*free acidic species*) mogące zainicjować reakcje uboczne:



Interesujące jest, że spośród zastosowanych zasad organicznych, najwyższą aktywność katalityczną w przeprowadzanych reakcjach oligomeryzacji *n*-butenu uzyskano w przypadku układów, w skład których wchodziły pochodne pirydyny (2,6-dimetylopirydyna i 2,6-di-*tert*-butylopirydyna), a nie sama pirydyna (Tab. 1). Jest to najprawdopodobniej spowodowane zachodzącą w trakcie reakcji silną koordynacją niepodstawionej pirydyny do metalicznego centrum aktywnego, która nie występuje w przypadku bardziej rozbudowanych sterycznie pochodnych pirydyny.

Z drugiej strony, zastosowanie dimetylopirydyny lub di-*tert*-butylopirydyny powoduje obniżenie selektywności w kierunku tworzenia dimeru [54].

Tabela 1. Wpływ słabych zasad organicznych buforujących kwaśną chloroglinianową 1-*n*-butylo-4-metylopirydyniową ciecz jonową na selektywność dwufazowej dimeryzacji 1-butenu [54]
Table 1. The influence of weak organic bases in chloroaluminate 1-*n*-butyl-3-methylpyridinium ionic liquid on the selectivity of the biphasic 1-butene dimerisation [54]

Lp.	Zastosowany układ	Aktywność, mol(prod.)/molNi ⁻¹ h ⁻¹	Selektywność w kierunku tworzenia dimerów, %	Selektywność w kierunku tworzenia liniowych dimerów, %
1	[C ₄ -γ-mpy][AlCl ₃]/pirol	1350	86	56
2	[C ₄ -γ-mpy][AlCl ₃]/ <i>N</i> -metylopirol	2100	98	51
3	[C ₄ -γ-mpy][AlCl ₃]/chinolina	1240	98	64
4	[C ₄ -γ-mpy][AlCl ₃]/pirydyna	550	78	33
5	[C ₄ -γ-mpy][AlCl ₃]/2,6-dimetylopirydyna	2480	55	68
6	[C ₄ -γ-mpy][AlCl ₃]/2,6-di- <i>tert</i> -butylopirydyna	2100	49	32

Warunki reakcji: T = 25°C, ilość kompleksu Ni(II) = 0,04 g, stosunek molowy: kation/anion/zasada organiczna = 0,43/0,53/0,04.

Wśród stosowanych katalizatorów niklowych rozpuszczonych w chloroetylo-glinianowych cieczach jonowych typu [C₄mim][AlCl₃]/AlEtCl₂] dobrą selektywność reakcji dimeryzacji wykazywały kompleksy fosfinowe [5, 11]. Sam dodatek ligandów fosfinowych (PPh₃, PBu₃, PCy₃, PCy₃CS₂) do katalizatora [Ni(MeCN)₆][BF₄] polepszał selektywność nawet do 98% [5]. W przypadku dimeryzacji *n*-butenu modyfikacja kompleksu Ni(II) poprzez dodanie ligandu fosfinowego, niezależnie od jego rodzaju, prowadziła do otrzymywania mieszaniny dimerycznych produktów: dimetyloheksenów (39%), monometyloheptenów (56%) i *n*-oktenów (6%). Warto zaznaczyć, że mieszanina produktów, uzyskana w omawianym układzie dwufazowym, ma skład zbliżony do składu mieszaniny dimerów otrzymywanych w układzie homogenicznym (proces Dimersol), a dodatkowo jest korzystniejsza technologicznie, w porównaniu do metody wykorzystującej katalizatory kwasowe (brak innych rozgałęzionych izomerów C₈) [5].

Istotnym wnioskiem pionierskich badań Chauvina było również określenie wpływu kwasowości cieczy jonowych na przebieg dimeryzacji olefin. W zasadowych cieczach jonowych (w trakcie syntezy stosunek molowy AlCl₃/[C₄mim]Cl < 1) nie otrzymano żadnych oligomerów, podczas gdy w kwaśnych (stosunek molowy AlCl₃/[C₄mim]Cl > 1) potwierdzono, w zależności od zastosowanego katalizatora, powstawanie dimerów, trimerów lub ich mieszaniny z innymi oligomerami [52].

Badania Yvesa Chauvina oraz Héléne Olivier-Bourbigou, wykonywane w IPF (*Institut Français du Pétrole*), przyczyniły się do opracowania innowacyjnej metody

dimeryzacji olefin, katalizowanej związkami niklu rozpuszczonymi w chloroglinianowej cieczy jonowej, a opatentowanej jako proces Difasol. Podstawą tej metody otrzymywania wyższych α -olefin jest zastosowanie cieczy jonowej jako jednej z faz w dwufazowym układzie, w którym pełni ona podwójną rolę: rozpuszczalnika i aktywatora katalizatora niklowego. Natomiast powstający produkt tworzy drugą warstwę, co umożliwia jego prostą separację. Kolejną zaletą opracowanego układu dwufazowego jest także możliwość wielokrotnego zastosowania katalizatora, który jak się okazało, jest bardziej aktywny i selektywny, w porównaniu do układów zawierających inne rozpuszczalniki, a także systemów bezrozpuszczalnikowych [11, 12, 29].

Interesującą i perspektywiczną ideą jest zintegrowanie dwufazowego procesu Difasol i homogenicznego przemysłowego procesu Dimersol (Axens). Tego rodzaju rozwiązanie pozwala na lepsze wykorzystanie katalizatora, zwiększenie selektywności procesu w kierunku otrzymania pożądanego dimeru oraz dimeryzację wyższych, mniej reaktywnych olefin [29].

Niewątpliwą korzyścią, związaną z zastosowaniem układów dwufazowych w reakcjach dimeryzacji i oligomeryzacji olefin, jest możliwość „projektowania” i kontroli przeprowadzanego procesu w kierunku otrzymywania oczekiwanego produktu z jak największą wydajnością i selektywnością. Można tego dokonać poprzez dobór katalizatora, aktywatora i/lub parametrów reakcji oraz dwóch niemieszających się rozpuszczalników.

Dowodem może być praca Einloft [55], dotycząca dwufazowej dimeryzacji etylenu do butenów. Selektywność przeprowadzanej reakcji była kontrolowana poprzez dobór prekursora katalizatora niklowego. Spośród stosowanych kompleksów Ni(II) rozpuszczonych w chloroetyloglinianowych cieczach jonowych ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]/\text{AlEtCl}_2$) najlepszą selektywność w badanych reakcjach dimeryzacji wykazywał związek $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$, w obecności którego tworzyły się jedynie buteny (selektywność 83%); wobec NiF_2 i $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ otrzymywane były natomiast zarówno dimery, jak i trimery etylenu. Najbardziej aktywnym katalizatorem spośród stosowanych okazał się $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$, wykazujący jednak niską selektywność w kierunku pożądanego produktu (przy aktywności 7595 mola produktu·mol $\text{Ni}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, selektywność wynosiła 10% dla 1-butenów i 53% dla 2-butenów). Natomiast w tych samych warunkach katalizator $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ charakteryzował się wyraźnie niższą aktywnością (488 mola produktu·mol $\text{Ni}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), chociaż znacznie lepszą selektywnością (dla 1-butenów wynosiła 68%, a dla 2-butenów 32%) [55].

Istotną wadą prezentowanych układów była konieczność stosowania toluenu jako rozpuszczalnika AlEtCl_2 , gdyż użycie innego węglowodoru (np. heptanu) lub brak organicznego rozpuszczalnika prowadziły do powstania oligomerów etylenu o większych masach molowych (heksenów, oktenów, decenów). Niezbędna w tym przypadku obecność aromatycznego rozpuszczalnika była związana z koordynacją AlCl_3 do pierścienia aromatycznego, co pozwalało na kontrolę kwasowości oraz dystrybucji powstających w środowisku reakcji anionów glinianowych [55, 56].

Natura zastosowanego katalizatora niklowego miała także decydujący wpływ na prezentowane przez Simona wyniki dwufazowej dimeryzacji *n*-butenów z udziałem chloroetyloglinianowej 1-*n*-butylo-3-metyloimidazoliowej cieczy jonowej [57]. Ponownie okazało się, że spośród zastosowanych kompleksów niklowych ($[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$, $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{AlCl}_4]_2$, $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{ZnCl}_4]$, $[\text{Ni}(\text{PhCN})_6][\text{BF}_4]_2$, $\text{NiCl}_2(\text{PBu}_3)_2$) wyraźnie niższą aktywnością katalityczną, przy jednocześnie bardzo dobrej selektywności ok. 95%, charakteryzowały się związki zawierające ligand fluoroboranowy (Tab. 2). W tym przypadku reakcja prekursora katalizatora $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ lub $[\text{Ni}(\text{PhCN})_6][\text{BF}_4]_2$ z cieczą jonową $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]/\text{AlEtCl}_2$ prowadziła do powstania w reakcji dimeryzacji *n*-butenów mniej efektywnych centrów aktywnych, w porównaniu do pozostałych stosowanych kompleksów niklowych [57].

Selektywność reakcji oligomeryzacji można bardzo skutecznie modyfikować poprzez dobór ligandów znajdujących się w otoczeniu atomu metalu przejściowego w cząsteczce katalizatora. Bernardo-Gusmao w swoich badaniach dotyczących dwufazowej oligomeryzacji etylenu wykorzystywała 1,2-diiminofosforanowe kompleksy niklu, które już wcześniej, po aktywacji związkiem glinoorganicznym, okazały się efektywnymi katalizatorami oligomeryzacji etylenu w warunkach homogenicznych [13]. Autorzy porównali wyniki oligomeryzacji prowadzonej wobec kilku katalizatorów 1,2-diiminofosforanowych zarówno w warunkach homogenicznych – w chlorobenzenu, jak i dwufazowych, kiedy kompleksy niklu były rozpuszczone (immobilizowane) w kwaśnych 1-*n*-butylo-2-metyloimidazoliowych chloroetyloglinianowych cieczach jonowych typu $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_{4-x}\text{Et}_x]$.

Tabela 2. Wpływ rodzaju ligandu w katalizatorze Ni(II) na aktywność i selektywność dimeryzacji etylenu prowadzonej w układzie dwufazowym z udziałem cieczy jonowej $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]/\text{AlEtCl}_2$ [57]

Table 2. The influence of a kind of the ligand of the Ni(II) catalyst on the activity and selectivity of the ethylene dimerisation performed in the biphasic system using the $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]/\text{AlEtCl}_2$ ionic liquid [57]

Lp.	Kompleks Ni(II)	Aktywność, mol(prod.) molNi ⁻¹ .h ⁻¹	Selektywność, %				
			Izomery C ₄			Oligomery	
			1-buten	<i>trans</i> -2-buten	<i>cis</i> -2-buten	C ₈	C ₁₂₊
1	$[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$	0,67	3	68	29	96	4
2	$[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{AlCl}_4]_2$	1,80	2	70	28	96	4
3	$[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{ZnCl}_4]$	1,80	8	67	25	93	7
4	$[\text{Ni}(\text{PhCN})_6][\text{BF}_4]_2$	0,42	1	70	29	95	5
5	$\text{NiCl}_2(\text{PBu}_3)_2$	1,40	4	69	27	92	8

Warunki reakcji: T = 10°C, $n_{\text{Ni}} = 1,0 \times 10^{-4}$ mol Ni, $V_{\text{cieczy jonowej}} = 3$ ml.

Pierwszą, najlepiej widoczną zaletą zastosowania układów dwufazowych była możliwość wielokrotnego użycia katalizatora niklowego. Dodatkowo, ilość powsta-

jących oligomerów wzrastała w kolejnych cyklach, a sumaryczna wydajność oligomeryzacji przeprowadzana w kilku cyklach w układach dwufazowych, przewyższała wydajność procesu zachodzącego w układzie homogenicznym, niezależnie od rodzaju zastosowanego katalizatora. Warto nadmienić, że selektywność układu katalitycznego w kierunku tworzenia się butenów w pierwszym cyklu zawierała się w zakresie od 30–49%, w zależności od natury ligandu diiminofosforanowego i malała w kolejnych cyklach, osiągając wartość ok. 25% w trzecim cyklu, bez względu na rodzaj kompleksu niklu. Jednocześnie, z każdym cyklem wzrastała selektywność w kierunku powstawania wyższych oligomerów, C_6-C_{12} , która była wyższa, w porównaniu do procesu przeprowadzanego w układzie homogenicznym. Uzyskane wyniki sugerowały powolną wymianę ligandów diiminofosforanowych, zachodzącą w sferze koordynacyjnej niklu. Miejsce ligandów diiminofosforanowych stopniowo zajmowały obecne w stosowanej cieczy jonowej ugrupowania chloroetyloglinianowe $(AlCl_{4-x}Et_x)^-$, co prowadziło do powstania bardziej aktywnych, ale mniej selektywnych kompleksów Ni. Oznacza to, że w tym przypadku ciecz jonowa nie była jedynie rozpuszczalnikiem kompleksu katalitycznego, ale uczestniczyła również w tworzeniu nowego rodzaju centrów aktywnych [13].

Jak twierdzą autorzy pracy [57], aktywność katalityczną dwufazowej dimeryzacji *n*-butenów, prowadzonej wobec kompleksu niklowego $[Ni(MeCN)_6][AlCl_4]_2$ rozpuszczonego w 1-*n*-butylo-3-metyloimidazoliowej chloroetyloglinianowej cieczy jonowej, można regulować nie tylko rodzajem, ale również ilością zastosowanego prekursora katalizatora. W toku badań Simon wykazał, że wraz ze wzrostem zawartości niklu obniża się aktywność katalityczna układu. Jest to tłumaczone prawdopodobnym wysyceniem się fazy cieczy jonowej.

Tabela 3. Wpływ ilości prekatalizatora niklowego i stosunku molowego $AlEtCl_2/Ni$ na przebieg dimeryzacji propylenu prowadzonej w układzie $[Ni(MeCN)_6][BF_4]_2/[C_4mim]/[AlCl_4]/AlEtCl_2$ [14]

Table 3. The influence of an amount of the nickel precursor and the $AlEtCl_2/Ni$ molar ratio on the course of the propylene dimerisation using the biphasic system $[Ni(MeCN)_6][BF_4]_2/[C_4mim]/[AlCl_4]/AlEtCl_2$ [14]

Lp.	Ilość katalizatora $\times 10^{-5}$ mol	$AlEtCl_2/Ni$	Selektywność C_6 , %	Selektywność izomeryzacji, %	Aktywność, $\times 10^{-3}$ mol (prod.) mol $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$
1	30	95	86	51	29,1
2	37	78	84	52	26,5
3	67	43	83	57	18,8
4	96	30	80	59	8,5

Warunki reakcji: ciśnienie propylenu = 0,1 MPa, T = 30°C.

Również w badanej przez de Souza i Leal dimeryzacji propylenu, prowadzonej wobec katalizatora $[Ni(MeCN)_6][BF_4]_2$ rozpuszczonego w cieczy jonowej typu $[C_4mim]/[AlCl_4]/AlEtCl_2$, większe ilości zastosowanego kompleksu Ni(II) miały niekorzystny wpływ na aktywność katalityczną układu (Tab. 3). Według autorów,

powodem tego zjawiska jest fakt, że tylko przy niskich zawartościach prekatalizatora może być on efektywnie przekształcany do postaci aktywnej w reakcjach oligomeryzacji. Zauważono także, że ilość użytego kompleksu niklu ma wpływ nie tylko na aktywność, ale także na selektywność przeprowadzanego procesu. Ze wzrostem ilości prekatalizatora pojawia się nieznaczny spadek selektywności dimeryzacji, co wiąże się ze wzrostem udziału niepożądanego reakcji izomeryzacji [14].

Dotychczas omawiane przykładowe reakcje oligomeryzacji olefin były przeprowadzane wobec różnych katalizatorów niklowych. Szczególnie interesujące są przedstawiane przez Stenzela przykłady oligomeryzacji olefin przeprowadzane bez udziału kompleksów niklu [46].

W pracy [46] Stenzel i jego współpracownicy przeprowadzili oligomeryzację olefin, z udziałem chloroglinianowej 1-*n*-butylo-3-metyloimidazoliowej cieczy jonowej z niewielką ilością AlEtCl₂, która pełniła równocześnie funkcje rozpuszczalnika i katalizatora reakcji. Znane są przykłady reakcji polimeryzacji i oligomeryzacji katalizowanych przez same ciecze jonowe. Takie reakcje nie zachodziły jednak w obecności dichloroetyloglinu [16, 58]. Stenzel zaobserwował, że w obecności związku glinoorganicznego, w wyniku oligomeryzacji etylenu, można otrzymać mieszaninę dimerów, trimerów i tetrametrów z wydajnością 67%, bez udziału związku metalu przejściowego. Również w przypadku wyższych α -olefin możliwa była ich oligomeryzacja z wydajnością 4–59%, w zależności od rodzaju monomeru, przy czym całkowita wydajność reakcji oligomeryzacji malała wraz ze wzrostem długości łańcucha monomeru. Dodatkowe wprowadzenie do układu TiCl₄ powodowało powstawanie oligomerów w postaci wosku lub olejów. Uzyskane wydajności były jednak wyższe (sięgające 98%), w porównaniu do reakcji prowadzonych bez udziału związku metalu przejściowego. Autorzy zauważyli również, że reakcje oligomeryzacji z udziałem cieczy jonowej są zdecydowanie bardziej selektywne, w porównaniu do reakcji tego typu przeprowadzanych w toluenie [46].

Opisane dotychczas reakcje dimeryzacji i oligomeryzacji olefin prowadzono z udziałem cieczy jonowych zawierających aniony chloroglinianowe. Istnieje jednak możliwość wykorzystania w takich reakcjach cieczy z anionami chlorożelazianowymi(III), które podobnie jak wcześniej omawiane chlorogliniany, są wrażliwe na wpływ wilgoci i powietrza.

2.2. CIECZE JONOWE Z ANIONAMI FeCl₄⁻ I Fe₂Cl₇⁻

W oligomeryzacji izobutenu Yang zastosował jako katalizatory ciecze jonowe: [Et₃NH][FeCl₄/Fe₂Cl₇], [(*n*-C₈H₁₇)₃(CH₃)N][Fe₂Cl₇], [Et₃BzIN][Fe₂Cl₇], [*n*-Bu₃BzIN][Fe₂Cl₇] [59]. Okazało się, że rodzaj kationu cieczy jonowej ma znaczący wpływ na przebieg reakcji oligomeryzacji. Konwersja izobutenu katalizowana przez kolejne ciecze jonowe wynosiła odpowiednio 85%, 83%, 11%, a dla ostatniej jedynie 3%.

Zgodnie z wcześniejszymi wynikami badań Chauvina, dotyczącymi chloroglinianowych cieczy jonowych [5, 52], również w przypadku cieczy chlorożelazia-

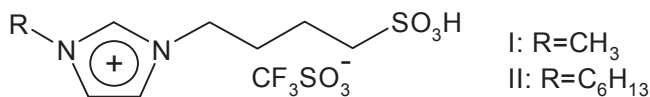
nowych(III) wykazano, że przebieg oligomeryzacji w znacznym stopniu zależy od stosunku molowego FeCl_3 do odpowiedniego chlorku cieczy jonowej. Już wcześniej, na podstawie pomiarów spektroskopii Mossbauera, wykazano, że dodanie FeCl_3 do $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ powoduje utworzenie mieszaniny zawierającej FeCl_3 , Fe_2Cl_6 , $[\text{C}_4\text{mim}][\text{FeCl}_4]$ i $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$, przy czym skład mieszaniny zależy głównie od stosunku molowego $\text{FeCl}_3/[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$. Przy stosunku molowym 1/1 obecne są jony FeCl_4^- , natomiast gdy stosunek molowy wyniósł 1,5/1, w nadmiarze występują jony Fe_2Cl_7^- [60].

Zastosowanie neutralnych cieczy z anionem FeCl_4^- nie prowadziło do tworzenia się żadnych oligomerów. Dowodzi to, że jony FeCl_4^- są nieaktywne w reakcji oligomeryzacji, natomiast konwersja izobutenu wzrasta wraz ze wzrostem ilości FeCl_3 , a tym samym zwiększeniem kwasowości cieczy [59].

Można zatem wnioskować, że wymiana anionów AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- na FeCl_4^- i Fe_2Cl_7^- nie zmieniła natury cieczy jonowej oraz zasadniczego przebiegu reakcji oligomeryzacji olefin.

2.3. CIECZE JONOWE Z GRUPĄ SULFONOWĄ

Opracowane oryginalne dwufazowe układy z udziałem chloroglinianowych lub chlorożelazianowych(III) cieczy jonowych doprowadziły do likwidacji wad tradycyjnie stosowanych w reakcjach oligomeryzacji kwasów Lewisa i Brönsteda (brak możliwości kontroli dystrybucji produktu i szybka dezaktywacja katalizatora). Jednakże, pomimo wielu zalet tego typu układów, posiadają one ograniczone zastosowanie ze względu na ich dużą wrażliwość na wpływ wody i powietrza. Rozwiązanie tego problemu, limitującego powszechne wykorzystanie cieczy jonowych w reakcjach oligomeryzacji, zaproponował Gu i jego współpracownicy. Wykorzystując charakterystyczną dla cieczy jonowych niemal nieograniczoną możliwość kombinacji kation/anion, opracowali nowy typ cieczy jonowych, wykazujących właściwości silnych kwasów Brönsteda, stabilnych w powietrzu i odpornych na wilgoć. Autorzy w swoich badaniach, jako rozpuszczalniki i katalizatory w oligomeryzacji różnorodnych olefin, zastosowali ciecze jonowe zawierające grupę sulfonową w łańcuchu bocznym kationu imidazoliowego oraz w anionie CF_3SO_3^- (Rys. 2) [61].



Rysunek 2. Ciecze jonowe z grupą sulfonową w oligomeryzacji izobutenu [61]

Figure 2. Ionic liquids with sulphonic group applied in isobutene oligomerisation [61]

Wykorzystanie cieczy jonowej o krótszym łańcuchu bocznym w kationie imidazoliowym (I) w oligomeryzacji izobutenu pozwalało na uzyskanie 68% konwersji monomeru i 99% całkowitej selektywności w kierunku tworzenia się produk-

tów C_8-C_{12} , co jak sugerują autorzy, może stanowić alternatywną metodę produkcji wysokooktanowej benzyny. Co więcej, zastosowanie cieczy o dłuższym łańcuchu bocznym (II) powoduje wzrost konwersji izobutenu do 94%, przy utrzymaniu bardzo dobrej, niemal 100%-owej selektywności. Obserwowany wzrost aktywności katalitycznej w przypadku cieczy II można wytłumaczyć lepszą rozpuszczalnością izobutenu w tej cieczy, związaną z jej większą lipofilowością, w porównaniu do cieczy I. Okazuje się, bowiem, że lipofilowość wzrasta wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w podstawnikach alkilowych kationu cieczy jonowej, co w przyszłości może okazać się metodą pozwalającą na kontrolę dystrybucji produktu [61].

2.4. CIECZE JONOWE Z ANIONEM PF_6^-

Wasserscheid i Gordon, jako pierwsi, w dwufazowych układach do oligomeryzacji olefin zastosowali ciecze jonowe zawierające anion heksafluorofosforanowy PF_6^- [6, 51], które już wcześniej zaadoptowano w wielu innych reakcjach organicznych [12, 43, 62].

Wykorzystanie cieczy jonowych 1-*n*-alkilo-3-metyloimidazoliowych (gdzie alkil stanowił butyl, heksyl, oktyl i decyl) z anionem heksafluorofosforanowym PF_6^- jako rozpuszczalnika katalizatora niklowego ($[(\text{mall})Ni-(\text{dppmO})][SbF_6]$) w dwufazowej oligomeryzacji etylenu do wyższych α -olefin, poprawiło aktywność i selektywność układu katalitycznego w kierunku powstawania wyższych α -olefin, w porównaniu do konwencjonalnych rozpuszczalników [6].

Podobnie jak w przypadku użycia cieczy chloroglinianowych, zaletami układów zawierających ciecze heksafluorofosforanowe była łatwa separacja produktu i możliwość wielokrotnego zastosowania fazy cieczy jonowej z zawartym w niej katalizatorem, przy nieznacznym spadku selektywności i aktywności układu w kolejnych cyklach reakcji oligomeryzacji [6, 51].

Wybór cieczy jonowych, jako rozpuszczalnika kompleksu $[(\text{mall})Ni-(\text{dppmO})][SbF_6]$, był następstwem wcześniejszych badań z użyciem różnorodnych konwencjonalnych rozpuszczalników: CH_2Cl_2 , acetonu, THF, *n*-pentanu, toluenu, butan-1,4-diolu. Wadami stosowanych rozpuszczalników była dezaktywacja katalizatora i/lub tworzenie się jednofazowej mieszaniny z produktami oligomeryzacji etylenu [6].

Ograniczoną mieszalność z wyższymi α -olefinami wykazywał jedynie butan-1,4-diol, już wcześniej zastosowany jako rozpuszczalnik neutralnych kompleksów Ni w procesie SHOP. Okazało się jednak, że rozpuszczenie kompleksu $[(\text{mall})Ni-(\text{dppmO})][SbF_6]$ w butan-1,4-diolu prowadzi do dezaktywacji tego katalizatora, co można wytłumaczyć wyższą elektrofilowością tego katalizatora, w porównaniu do stosowanych w procesie SHOP neutralnych kompleksów Ni. Z przeprowadzonych eksperymentów jasno wynikało, iż oligomeryzacja etylenu wobec $[(\text{mall})Ni-(\text{dppmO})][SbF_6]$ wymaga zastosowania polarnego rozpuszczalnika (zdolnego do rozpuszczenia kationowego kompleksu Ni), ale wykazującego niską nukleofilowość (aby zapobiec zatruciu katalizatora przez rozpuszczalnik). Takie warunki

spełniały ciecze jonowe charakteryzujące się unikalną kombinacją wysokiej polarności i małej siły koordynacji. Zalety związane z wykorzystaniem cieczy jonowych w procesach oligomeryzacji etylenu były widoczne szczególnie po porównaniu wyników eksperymentów przeprowadzonych z udziałem katalizatora rozpuszczonego w $[C_4\text{mim}][PF_6]$ (tworzącej układ dwufazowy z powstającymi olefinami) i w CH_2Cl_2 , zapewniającego wysoką aktywność układu katalitycznego, ale tworzącego układ jednofazowy/homogeniczny z produkowanymi oligomerami. Okazało się, że katalizator $[(\text{mall})Ni-(\text{dppmO})][SbF_6]$ jest bardziej aktywny po rozpuszczeniu w cieczy jonowej niż w CH_2Cl_2 . Fakt ten tłumaczony był słabo koordynującym charakterem cieczy jonowej i szybką ekstrakcją produktu z fazy cieczy do fazy organicznej. Również selektywność reakcji oligomeryzacji etylenu w układach dwufazowych zawierających ciecze jonowe była lepsza, w porównaniu do systemów, w skład których wchodził konwencjonalny rozpuszczalnik. Dodatkową zaletą związaną z zastosowaniem $[C_4\text{mim}][PF_6]$ był także znacznie węższy rozkład produktu $[\Sigma(\text{produktów } C_{10})/\text{mol } [\Sigma(\text{produktów } C_8)]]$, co ma związek z ograniczoną dostępnością etylenu do katalitycznych centrów aktywnych Ni w cieczy jonowej, stosunkowo niską rozpuszczalnością etylenu w cieczy jonowej i ograniczonym transferem masy przez granicę faz [6].

Z kolei różnice w aktywnościach procesu przeprowadzanego w cieczy $[C_4\text{mim}][PF_6]$ i butan-1,4-diolu autorzy tłumaczą różnicami w polarnościach tych dwóch rozpuszczalników. Polarność cieczy $[C_4\text{mim}][PF_6]$ jest zbliżona do polarności alkoholu, co prawdopodobnie powoduje powstanie specyficznego oddziaływania pomiędzy atomem wodoru w pierścieniu imidazoliowym a atomem tlenu w grupie fenolanowej katalizatora [6, 51].

Nowym problemem poruszonym przez Wasserscheida był wpływ budowy kationu 1-*n*-alkilo-3-metyloimidazoliowego (gdzie alkil stanowił butyl, heksyl, oktyl i decyl) cieczy jonowej na przebieg oligomeryzacji olefin (Tab. 4).

Tabela 4. Wpływ długości łańcucha alkilowego w heksafluorofosforanowej cieczy jonowej na aktywność oligomeryzacji etylenu katalizowanej kompleksem $[(\text{mall})Ni-(\text{dppmO})][SbF_6]$ [6]
Table 4. The influence of an alkyl chain length of the hexafluorophosphorane ionic liquid on the activity of the ethylene oligomerisation carried out using the $[(\text{mall})Ni-(\text{dppmO})][SbF_6]$ complex [6]

Lp.	Ciecz jonowa	Aktywność, mol produktu/mol Ni	Liniowość, %
1	$[C_4\text{mim}][PF_6]$	25,43	94,9
2	$[C_6\text{mim}][PF_6]$	11,54	91,4
3	$[C_8\text{mim}][PF_6]$	5,77	92,5
4	$[C_{10}\text{mim}][PF_6]$	4,02	96,2

Warunki reakcji: czas polimeryzacji = 2 h, $n_{\text{kat}} = 1,0 \times 10^{-4}$ mol, ciśnienie etylenu = 5 MPa, $T = 25^\circ\text{C}$, $V_{\text{heptanu}} = 20$ ml, $V_{\text{cieczy jonowej}} = 10$ ml

Okazało się, że aktywność katalizatora $[(\text{mall})\text{Ni}-(\text{dppmO})][\text{SbF}_6]$ maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w kationie w szeregu od $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ do $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{PF}_6]$ [6]. Autorzy znaleźli kilka wytłumaczeń na istnienie takiej zależności. Znaczny wpływ ma tu zróżnicowana rozpuszczalność etylenu i produktów oligomeryzacji w cieczach jonowych, wzrastająca wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego przy pierścieniu kationu cieczy. W przypadku $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$, z powodu słabej rozpuszczalności wyższych olefin w tej cieczy jonowej, dochodzi do szybkiego transferu produktów reakcji oligomeryzacji do fazy organicznej. W cieczach o dłuższych łańcuchach alkilowych, w tym $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{PF}_6]$, widoczne jest natomiast znacznie większe stężenie oligomerów, które pozostają w warstwie cieczy jonowej i ograniczają aktywność katalizatora [6].

3. CIECZE JONOWE W POLIMERYZACJI OLEFIN

Pomimo licznych przykładów zastosowania cieczy jonowych w reakcjach oligomeryzacji i dimeryzacji olefin, tylko nieliczne prace dotyczą ich wykorzystania w polimeryzacji olefin. Większość doniesień literaturowych zawiera informacje o zastosowaniu cieczy jonowych (głównie $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$) w rodnikowej polimeryzacji akrylanów (przede wszystkim metakrylanu metylu) czy styrenu [7, 17, 63–66].

W literaturze znajdujemy też liczne przykłady zastosowania cieczy jonowych w procesie polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP) metakrylanu metylu, gdzie pełnią głównie funkcje rozpuszczalnika [67, 68].

Ze względu na swoje korzystne właściwości elektrochemiczne, coraz większe znaczenie ciecze jonowe zyskują w zakresie tzw. polimeryzacji elektrochemicznej, pozwalającej na otrzymanie intensywnie badanych w ostatnim czasie polimerów przewodzących [35, 69, 70].

Wysoka polarność cieczy jonowych sprawia, że wydają się one także atrakcyjnymi rozpuszczalnikami w reakcjach polimeryzacji jonowej. „Wrodzona” zdolność chloroglinianowych cieczy jonowych do katalizowania reakcji polimeryzacji kationowych została wykorzystana przez Amblera i jego współpracowników [71], którzy ciecz $[\text{C}_2\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ (stosunek molowy $\text{AlCl}_3/[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl} = 1,34/1$) zastosowali w polimeryzacji butenów. Zaletą tego procesu była prosta separacja produktu tworzącego oddzielną fazę, co znacznie ułatwiało jego oddzielenie od mieszaniny porakcyjnej [16, 17].

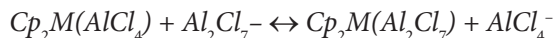
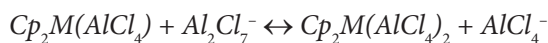
Ciecze jonowe znalazły również zastosowanie w koordynacyjnej polimeryzacji olefin z udziałem metaloorganicznych kompleksów katalitycznych.

W 1990 roku Carlin i Osteryoung przeprowadzili pionierskie badania nad zastosowaniem cieczy $[\text{C}_2\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ w polimeryzacji etylenu, jako medium katalizatora TiCl_4 aktywowanego AlEtCl_2 . Mimo że wydajności otrzymanego polietylenu były niewielkie, uzyskane wyniki świadczyły o możliwości zastosowania cieczy jonowych w polimeryzacji olefin [72].

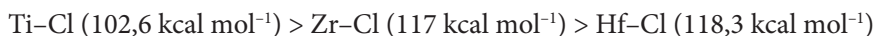
Zaowocowało to interesującymi, opublikowanymi w tym samym roku, wynikami związanymi z zastosowaniem chloroglinanowej 1-etylo-3-metyloimidazoliowej cieczy jonowej w polimeryzacji etylenu, prowadzonej wobec katalizatorów metalocenowych, Cp_2MCl_2 (gdzie M stanowi Ti, Hf lub Zr) aktywowanych tradycyjnymi związkami glinoorganicznymi ($AlCl_{3-x}R_x$, gdzie R = Me, Et) [15]. Okazało się, że spośród stosowanych metalocenów, aktywność katalityczną wykazał jedynie tytanocen. Stało się to punktem wyjścia do badań nad zjawiskiem kompleksowania metalocenu przez aniony wchodzące w skład cieczy jonowej. Jednocześnie zwrócono uwagę na możliwość kontroli kwasowości Lewisa i właściwości donorowo/akceptorowych chloroglinianowych cieczy jonowych poprzez ilość $AlCl_3$ użytego do ich syntezy. Wykazano, że w zasadowych cieczach chloroglinianowych (niedomiar $AlCl_3$ w stosunku do $[C_2mim]Cl$), dominują aniony Cl^- i $AlCl_4^-$, natomiast w kwaśnych cieczach (nadmiar $AlCl_3$) są obecne głównie jony $AlCl_4^-$ i $Al_2Cl_7^-$.

Okazało się, że reakcja polimeryzacji etylenu zachodzi jedynie w kwaśnych cieczach jonowych. Aktywność katalityczna tytanocenu w polimeryzacji etylenu w zastosowanych układach (stosunek molowy $AlCl_3/[C_2mim]Cl = 1,1/1$ lub $1,5/1$) była stosunkowo mała (w zakresie od 0,02 do 0,15 (gPE) min^{-1} (mmolTi) $^{-1}$ atm $^{-1}$), co może być związane z „wrodzoną” niską aktywnością kompleksu tytanu rozpuszczonego w cieczy jonowej, słabą rozpuszczalnością etylenu w cieczy lub obecnością alkilimidazoliowych zanieczyszczeń, blokujących miejsca aktywne katalizatora tytanocenowego.

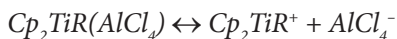
Niespodziewaną aktywność katalityczną Cp_2TiCl_2 , i jej brak w przypadku Cp_2ZrCl_2 i Cp_2HfCl_2 , autorzy tłumaczą reakcjami kompleksowania pomiędzy $AlCl_3$ a Cp_2MCl_2 w kwaśnej cieczy jonowej:



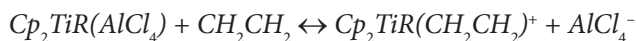
W prezentowanych kompleksach powstaje mostkowana struktura typu M–Cl–Al, a wiązanie Al–Cl powstaje kosztem wiązania M–Cl, przy czym jego siła wzrasta w szeregu:



Wiadomo, że w układach homogenicznych formą aktywną w reakcji polimeryzacji jest kationowa postać metalocenu: Cp_2MR^+ . Stąd, warunkiem koniecznym dla zajścia reakcji polimeryzacji jest odejście grupy $AlCl_4^-$ i powstanie koordynacyjnie nienasyconej postaci Cp_2TiR^+ , zgodnie z równaniem:



lub zastąpienie $AlCl_4^-$ cząsteczką etylenu i utworzenie kompleksu $Cp_2TiR(CH_2-CH_2)^+$:



W obu przypadkach katalitycznie aktywny jest kompleks kationowy, powstający poprzez rozerwanie wiązania M–Cl, znacznie silniejszego w przypadku Zr i Hf, niż dla Ti. Na tej podstawie można stwierdzić, że brak aktywności katalitycznej kompleksów Zr i Hf jest spowodowany znaczną siłą wiązania M–Cl, która uniemożliwiała tworzenie się aktywnego w polimeryzacji ugrupowania $[Cp_2TiR^+]$ [15]. Z drugiej strony potwierdza to, że chloglinianowa ciecz jonowa uczestniczy w powstawaniu katalitycznego centrum aktywnego, co sugerują również inni autorzy [5, 13, 57].

Badania Carlina i Wilkesa oraz Chauvina i Wasserscheida stały się punktem wyjścia do prac [8–10], gdzie szereg 1-*n*-alkilo-3-metyloimidazoliowych tetrachloroglinianowych cieczy jonowych (gdzie alkil stanowił etyl, butyl, heksyl i oktyl) zastosowano jako jedną z faz w dwufazowej polimeryzacji etylenu. Ciecz jonowa stanowiła tu „swoisty nośnik” katalizatora tytanocenowego (Cp_2TiCl_2), natomiast powstający w trakcie reakcji polietylen przechodził stopniowo do drugiej fazy – heksanu. Zastosowanie układów dwufazowych pozwalało na prostą separację produktu, na drodze dekantacji oraz gwarantowało bardzo dużą czystość otrzymywanego PE. Potwierdzona eksperymentalnie stabilność katalizatora w czasie trwania polimeryzacji i trwałość jego immobilizacji w fazie cieczy jonowej umożliwiały ponowne wykorzystanie układu katalitycznego w przeprowadzanym procesie, a tym samym zwiększenie całkowitej wydajności reakcji. Istotną technologiczną zaletą stosowanego dwufazowego układu polimeryzacji etylenu było wyeliminowanie kosztownego metyloaluminoksanu (MAO), dotychczas uważanego za jedyny efektywny aktywator metalocenów, i zastąpienie go tańszym tradycyjnym związkiem glinorganicznym (przede wszystkim $AlEtCl$ lub $AlEt_2Cl$) [8, 9].

Wykazano również, że przebieg reakcji polimeryzacji zależy od długości podstawnika alkilowego przy pierścieniu kationu cieczy jonowej (Tab. 5). Tłumaczone jest to wpływem budowy kationu cieczy na ich właściwości fizyczne, w tym gęstość i lepkość, będące czynnikami limitującymi rozproszenie cieczy w fazie heksanu, transfer masy przez granicę faz oraz dostępność centrum aktywnego dla monomeru.

Dlatego za najefektywniejsze medium dla Cp_2TiCl_2 , spośród stosowanych cieczy jonowych, uznano ciecz $[C_8mim][AlCl_4]$. Użycie tej cieczy jako składnika układu do polimeryzacji etylenu, zapewniało uzyskanie zadowalających wydajności procesu i swobodnego transferu polimeru przez granicę faz, a tym samym uzyskanie przeważających ilości produktu – polietylenu w fazie heksanowej, co jest jednym z podstawowych założeń katalizy dwufazowej.

Tabela 5. Wpływ długości łańcucha alkilowego w kationie imidazoliowym na wydajność dwufazowej polimeryzacji etylenu katalizowanej Cp_2TiCl_2 [10]
 Table 5. The influence of an alkyl chain length of the imidazolium cation on the yield of the biphasic ethylene polymerisation carried out using the Cp_2TiCl_2 catalyst [10]

Lp.	Ciecz jonowa	Aktywator/katalizator, mol/mol	Wydajność PE, kg PE/mol Ti×h		
			ciecz jonowa	heksan	całkowita
1	[C ₂ mim][AlCl ₄]	33	6,7	27,6	34,3
2		67	21,3	34,3	55,7
3		100	61,7	70,0	131,7
4		133	88,7	28,7	117,4
5	[C ₄ mim][AlCl ₄]	33	15,3	60,7	76,0
6		67	29,2	91,1	120,3
7		100	40,3	94,7	135,0
8		133	95,3	31,7	127,0
9	[C ₆ mim][AlCl ₄]	33	16,3	70,0	86,3
10		67	24,0	88,7	112,7
11		100	34,0	97,1	131,1
12		133	96,7	36,7	133,4
13	[C ₈ mim][AlCl ₄]	33	brak produktu		
14		67	10,7	46,7	57,3
15		100	14,4	62,0	76,4
16		133	17,0	101,0	118,0

Warunki reakcji: aktywator = AlEtCl₂, V_{cieczyjonowej} = 5 ml, V_{heksanu} = 150 ml, C_{Ti} = 3,0 × 10⁻⁵ mol, czas polimeryzacji = 1 h, ciśnienie etylenu = 0,5 MPa, T = 30°C.

Wydłużenie łańcucha alkilowego w kationie miało wpływ także na właściwości otrzymywanego produktu. Polietylen uzyskiwany w układzie, w którym jedną z faz stanowiła imidazoliowa ciecz jonowa był polimerem liniowym (na 1000 grup metylenowych przypadało jedynie od 3 do 10 grup metylowych), o monomodalnym rozkładzie masy molowej (MWD~6) oraz wąskim zakresie temperatur topnienia (~133°C), typowym dla HDPE [73]. Charakteryzował się również bardzo wysokim stopniem krystaliczności (~86%), którego wartość była uzależniona od długości łańcucha alkilowego kationu cieczy jonowej: najmniejsza dla [C₄mim][AlCl₄]⁻ (~82%), a największa dla [C₈mim][AlCl₄] (~87%). Atrakcyjną własnością otrzymanego PE była zależna od budowy cieczy jonowej gęstość nasypowa, wynosząca odpowiednio ~230 g/dm³ dla [C₄mim][AlCl₄] i ~500 g/dm³ dla [C₈mim][AlCl₄]. Istotne jest to, że

tego rzędu wartości gęstości nasypowej PE można uzyskać tylko dla polimeru otrzymanego wobec heterogenicznych katalizatorów metalocenowych. W przypadku homogenicznych układów, wartości te dla PE nie przekraczają 100 g/dm^3 [74].

Pomimo dużych wartości gęstości nasypowej i stopnia krystaliczności, świadczących o dużym stopniu uporządkowania i dobrych właściwościach mechanicznych polimeru, otrzymany PE charakteryzował się stosunkowo małą masą molową (M_w), wynoszącą od ok. 70 000 do 200 000 g/mol. Wynika stąd, że PE uzyskany wobec katalizatora tytanocenowego w układzie dwufazowym z udziałem chloroglinianowych imidazoliowych cieczy jonowych posiada zarówno cechy polimeru otrzymanego wobec homogenicznych (mała masa molowa), jak i heterogenicznych katalizatorów metalocenowych (szerokie MWD, duża gęstość nasypowa).

Przedstawione wyniki badań dowodzą, że natura kationu i związane z nią właściwości fizyczne cieczy jonowych pozwalają kontrolować przebieg procesu polimeryzacji i projektować właściwości otrzymanego produktu [10]. Dodatkowo autorzy potwierdzili, że dwufazowa polimeryzacja etylenu z udziałem katalizatora tytanocenowego (Cp_2TiCl_2) immobilizowanego w cieczy jonowej może stanowić alternatywę dla homogenicznej polimeryzacji prowadzonej w aromatycznych, kancerogennych rozpuszczalnikach oraz do polimeryzacji wobec katalizatorów metalocenowych zakotwiczonych na stałym nośniku [8–10].

PODSUMOWANIE

W oligomeryzacji i polimeryzacji olefin ciecze jonowe mogą pełnić rolę rozpuszczalnika kompleksów związków metali przejściowych oraz uczestniczyć w tworzeniu się centrów aktywnych. Dzięki swym unikalnym i specyficznym właściwościom, mogą posłużyć do opracowania nowych efektywnych dwufazowych układów do oligomeryzacji i polimeryzacji olefin, których głównymi zaletami są: ograniczenie reakcji ubocznych towarzyszących oligomeryzacji, prosta separacja produktu polimerowego z mieszaniny poreakcyjnej, możliwość wielokrotnego zastosowania kosztownego katalizatora oraz zminimalizowanie ilości powstających szkodliwych odpadów, co wpływa na poprawę ekonomiki przeprowadzanego procesu i czyni go bardziej przyjaznym środowisku.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T. Welton, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 11.
- [2] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, S.M.S. Chauhan, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 1015.
- [3] V.I. Parvulescu, Ch. Hardacre, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2615–2665.
- [4] S. Chowdhury, R.S. Mohan, J.J. Scott, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 2363.
- [5] Y. Chauvin, H. Olivier, C.N. Wyrvalski, L.C. Kimon, R.F. Souza, *J. Catal.*, 1997, **165**, 275.
- [6] P. Wasserscheid, C. Hilgers, W. Keim, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2004, **214**, 83.
- [7] P. Kubisa, *Prog. Polym. Sci.*, 2004, **29**, 3.

- [8] W. Ochędzan–Siodłak, B. Sacher–Majewska, *Eur. Polym. J.*, 2007, **43**, 3688.
- [9] W. Ochędzan–Siodłak, P. Pawelska, *Polimery*, 2008, **53**, 371.
- [10] W. Ochędzan–Siodłak, K. Dziubek, D. Siodłak, *Eur. Polym. J.*, 2008, **44**, 3608.
- [11] Y. Chauvin, S. Einloft, H. Olivier, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34**, 1149.
- [12] H. Olivier–Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A*, 2002, **182–183**, 420.
- [13] K. Bernardo–Gusmao, L.F.T. Queiroz, R.F. de Souza, F. Leca, C. Loup, R. Reau, *J. Catal.*, 2003, **219**, 59.
- [14] R.F. de Souza, B.C. Leal, M.O. de Souza, D. Thiele, *J. Mol. Catal. A*, 2007, **272**, 6.
- [15] R.T. Carlin, J.S. Wilkes, *J. Mol. Catal.*, 1990, **63**, 125.
- [16] A.K. Abdul–Sada, P.W. Ambler, P.K.G. Hodgson, K.R. Seddon, N.J. Stewart, Word Patent WO 9521871 (1995).
- [17] A.J. Carmichael, D.M. Haddleton, *Polymer synthesis in ionic liquids. Ionic Liquids in Synthesis*, P. Wasserscheid, T. Welton Eds., Wiley–WCH: Weinheim 2003, Chapter 7, 319–335.
- [18] J. Pernak, *Przemysł Chemiczny*, 2000, **79**, 150.
- [19] J. S. Wilkes, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2004, **214**, 11.
- [20] W. Paul, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, 1914, 1800.
- [21] C. Graenacher, *U.S. Pat.*, 1943176 (1934).
- [22] F. H. Hurley, *U. S. Pat.* 4,446,331 (1948).
- [23] T.P. Jr.Wier, F. H. Hurley, *U. S. Pat.* 4,446,349 (1948).
- [24] Wier T. P. Jr. *U. S. Pat.* 4,446,350 i 4,446,350 (1948).
- [25] H.L. Chum, V.R. Koch, M.L.Liller, R.A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 3264.
- [26] R.J. Gale, B. Gilbert, R.A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 2728.
- [27] A.A. Fannin, L.A. King, J.A. Levisky, J.S. Wikes, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 2609 oraz 2614.
- [28] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 965.
- [29] N.V. Plechkova, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 123.
- [30] C.M. Gordon, *Appl. Catal. A.*, 2001, **222**, 101.
- [31] P. Dyson, *Transition Metal Chem.*, 2002, **27**, 353.
- [32] P.S. Kulkarni, L.C. Branco, J.G. Crespo, M.Ch. Nunes, A. Rajmundo, C. Afonso, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 8478.
- [33] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.*, 2001, **3**, 156.
- [34] J. Pernak, *Ciecze jonowe*, *Prace naukowe, Wyd. Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu*, 2004, **1041**, 34.
- [35] F.R. A. Van Rantwijk, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2757.
- [36] P. Kubisa, *J. Polym. Sc. Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**, 4675.
- [37] D.R. MacFarlane, M. Forsyth, P.C. Howlett, J.M. Pringle, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 1165.
- [38] S. Park, R.J. Kazlauskas, *Current Opinion in Biotechnology*, 2003, **14**, 432.
- [39] J. Pernak, P. Chałwa, *Eur. J. Med. Chem.*, 2003, **38**, 1035.
- [40] J. Pernak, A. Czepukowicz, R. Poźniak, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40**, 2379.
- [41] P. Majewski, A. Pernak, M. Grzymisławski, K. Iwanik, J. Pernak, *Acta Histochem.*, 2003, **105**, 135.
- [42] A. Pernak, K. Iwanik, P. Majewski, M. Grzymisławski, J. Pernak, *Acta Histochem.*, 2005, **107**, 149.
- [43] D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Erze, *Catal. Today*, 2002, **74**, 157.
- [44] J. Dupont, R.F. de Souza, P. Suarez, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3667.
- [45] L.C. Kimon, J. Dupont, R.F. Souza, *Appl. Catal. A Gen.*, 1998, **175**, 215.
- [46] O. Stenzel, R. Brüll, U.M. Wahner, R.D. Sanderson, H.G. Raubenheimer, *J. Mol. Catal. A.*, 2003, **192**, 217.
- [47] J. Skupińska, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 613.

- [48] K. Weissermel, H.J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, John Wiley & Sons; 3rd, 1997, ISBN 3-527-28838-4.
- [49] http://www.axens.net/html-gb/offer/offer_processes.html.php
- [50] P. Wasserscheid, M. Eichmann, *Catal. Today*, 2001, **66**, 309.
- [51] P. Wasserscheid, C.M. Gordon, C. Hilgers, M.J. Muldoon, I.R. Dunkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2001, 1186.
- [52] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 1715.
- [53] H. Olivier, *J. Mol. Catal. A.*, 1999, **146**, 285.
- [54] B. Ellis, W. Keim, P. Wasserscheid, *Chem. Commun.*, 1999, 337.
- [55] S. Einloft, E.K. Dietrich, R.F. De Souza, *J. Dupont, Polyhedron*, 1996, **15**, 3257.
- [56] J. Dupont, P.A.Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 2441.
- [57] L.C. Simon, J. Dupont, R.F. de Souza, *Appl. Catal. A Gen.*, 1998, **175**, 215.
- [58] P.W. Ambler, P.K.G. Hodgson, N.J. Stewart, US Patent 5304615 (1994).
- [59] S. Yang, Z. Liu, X. Meng, C. Xu, *Energy and Fuels*, 2009, **23**, 70.
- [60] S. Csihony, H. Mehdi, I.T. Horvath, *Green Chem.*, 2001, **3**, 307.
- [61] Y. Gu, F. Shi, Y. Deng, *Catal. Commun.*, 2003, **4**, 597.
- [62] H. Zhao, S.V. Malhotra, *Application of ionic liquids in organic synthesis*, *Aldrichimica Acta*, 2002, **35**, 75.
- [63] A.J. Carmichael, D.M. Haddleton, S.A.F. Bon, K.R. Seddon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2000, 1237.
- [64] K. Hong, J.W. Zang, A.E. Mays, C.S. Viesser, J.D. Brazel, J.D. Holbrey, W.M. Rogers, R.D. Rogers, *Chem. Commun.*, 2002, 1368.
- [65] J. Ryan, F. Aldabbagh, P.B. Zetterlund, B. Yamada, *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, **25**, 930.
- [66] M.G. Benton, C.S. Brazel, *Polymer Int.*, 2004, **53**, 1113.
- [67] T. Biedroń, P. Kubisa, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 2275.
- [68] S. Ding, M. Radosz, Y. Shen, *Macromolecules*, 2005, **38**, 5921.
- [69] A. Noda, M. Watanabe, *Electrochimica Acta*, 2000, **45**, 1265.
- [70] P. Damlin, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **570**, 113.
- [71] P.W. Ambler, P.K.G. Hodgson, N.J. Stewart, European Patent 1993, EP 0558187.
- [72] R.T. Carlin, R.A. Osteryoung, J.S. Wilkes, J. Rovang, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 3003.
- [73] C. Vasilie, M. Pascu, *Practical Guide of Polyethylene*, Rapra Technology Limited Shawbury 2005, 32.
- [74] W. Ochędzan-Siodłak, M. Nowakowska, *Eur. Polym. J.*, 2005, **41**, 941.

Praca wpłynęła do Redakcji 28 maja 2009

PRAWIDŁOWOŚCI WYSTĘPUJĄCE W DIAGRAMACH FAZOWYCH UKŁADÓW POTRÓJNYCH Tl-Te-M

REGULARITIES IN THE PHASE DIAGRAMS FOR THE TERNARY Tl-Te-M SYSTEMS

Zbigniew Sztuba

*Akademia Medyczna im. Piastów Śląskich we Wrocławiu,
Katedra Chemii Analitycznej
ul. Szewska 38, 54-206 Wrocław*

Abstract

Wstęp

1. Znaczenie położenia pierwiastka w układzie okresowym
 2. Znaczenie rozmiarów atomów i struktur krystalicznych związków
 3. Znaczenie potencjałów jonowych kationów składników
 4. Znaczenie molekularnych współczynników stabilności
 5. Wpływ zmiany wspólnego anionu
 6. Prawidłowości w układach chalcogenkowych o wspólnym kationie
- Piśmiennictwo cytowane
-
-

Dr inż. Zbigniew Sztuba ukończył w roku 1970 Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej. Po krótkiej pracy w przemyśle farmaceutycznym wrócił na Politechnikę Wrocławską, gdzie zajmował się – najpierw w Instytucie Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych – syntezą antyutleniaczy stosowanych w produkcji tworzyw sztucznych, a potem w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla – katalizatorami do procesów petro- i karbochemicznych (rafinacja parafiny, produkcja olejów białych, zgazowanie węgla). W roku 1976 obronił pracę doktorską poświęconą procesom hydrrafinacji frakcji olejowych z zastosowaniem katalizatorów izomeryzujących. Od roku 1990 pracuje w Katedrze Chemii Analitycznej Akademii Medycznej im. Piastów Śląskich we Wrocławiu, gdzie zajmuje się badaniem równowag fazowych w układach potrójnych.

ABSTRACT

The aim of this work was to present regularities in the phase equilibria in the $Tl_2Te-M_xTe_y$ systems, where M stands for metals belonging to periods IV–VI and groups 11–15 of Periodical Table. Additionally, the $Tl_2Te-As_2Te_3$, $Tl_2Se-Bi_2Se_3$ and Tl_2Te-Tl_2Se systems were considered. The phase diagrams are presented in a simple form in Fig. 1 for the following systems: Tl_2Te-Cu_2Te [1], $Tl_2Te-ZnTe$ [2], $Tl_2Te-CdTe$ [3], $Tl_2Te-HgTe$ [4–6], $Tl_2Te-In_2Te_3$ [7, 8], $Tl_2Te-PbTe$ [9], Tl_2Se-Tl_2Te [10], $Tl_2Se-Bi_2Se_3$ [11], $Tl_2Te-Ga_2Te_3$ [12], Tl_2Te-Ag_2Te [13], $Tl_2Te-SnTe$ [14], $Tl_2Te-Sb_2Te_3$ [15], $Tl_2Te-Bi_2Te_3$ [16], $Tl_2Te-GeTe$ [17] and $Tl_2Te-As_2Te_3$ [18].

The state of phase equilibria illustrated by the phase diagram depends on the tendency to chemical compounds formation by the components of a system. This tendency can be observed in the number of compounds formed, their melting points and the type of melting process (congruent or noncongruent).

The tendency to compounds formation or at least the melting points of the compounds formed increases with increase of the atomic number of the metal within a group of systems containing as the second component tellurides of metals from a given group in the Periodic Table.

There is no correlation between type of phase diagram and metal position in a given period. Thus, increasing the number of outer shell electrons for consecutive elements M of the same group does not affect the tendency to the chemical compounds formation.

Regardless of the compounds number – terminal solid solutions have been observed only in some telluride systems. The data in Table 1 show that solid solutions are formed when the value of relative difference between thallium and metal M radii is smaller than 10%.

All salt systems arranged in decreasing order of their ionic potentials ratios μ_{Tl^+}/μ_{M^+} are presented in Table 2. While this ratio decreases the tendency to congruent compounds formation increases abruptly from 1 to 2 at the value of a ratio equal to 0.21, exactly as in the case of typical salts [20].

The influence of molecular stability coefficients on the number of compounds existing in the system (Table 3) has been discussed. The greater difference is between the values of molecular stability coefficients the more compounds are formed.

The impact of a common anion change on the shape of phase diagrams for the systems $Tl_2Te-Bi_2Te_3$ [16] and $Tl_2Se-Bi_2Se_3$ [11] as well as the regularities in the chalcogenide systems with a common cation has been described.

All compounds being components of the systems presented in this work are listed in Table 4.

Keywords: tellurides, selenides of metals, phase diagram, ternary compounds

Słowa kluczowe: tellurki, selenki metali, diagram fazowy, związki potrójne

WSTĘP

Celem niniejszej pracy jest wykazanie prawidłowości rządzących równowagami fazowymi w układach $Tl_2Te-M_xTe_y$, w których M jest metalem należącym do IV–VI okresu i 11–15 grupy układu okresowego. Dla wszystkich tych metali suma różnic elektrojemności (wg Allreda i Rachowa) między nimi a talem i tellurem wynosi 0,6. W polu zainteresowania był również układ $Tl_2Te-As_2Te_3$, układ, w którym tellur zastąpiono selenem ($Tl_2Se-Bi_2Se_3$), a także układ Tl_2Te-Tl_2Se .

Diagramy fazowe powyższych układów, a więc: Tl_2Te-Cu_2Te [1], $Tl_2Te-ZnTe$ [2], $Tl_2Te-CdTe$ [3], $Tl_2Te-HgTe$ [4–6], $Tl_2Te-In_2Te_3$ [7, 8], $Tl_2Te-PbTe$ [9], Tl_2Se-Tl_2Te [10], $Tl_2Se-Bi_2Se_3$ [11], $Tl_2Te-Ga_2Te_3$ [12], Tl_2Te-Ag_2Te [13], $Tl_2Te-SnTe$ [14], $Tl_2Te-Sb_2Te_3$ [15], $Tl_2Te-Bi_2Te_3$ [16] (diagramy te zostały wyznaczone po raz pierwszy, bądź zweryfikowane metodami analizy termicznej prostej, elektrochemiczną i rentgenograf czną, przez pracowników Akademii Medycznej we Wrocławiu), a także: $Tl_2Te-GeTe$ [17] i $Tl_2Te-As_2Te_3$ [18] zestawiono w formie uproszczonej na Rys. 1.

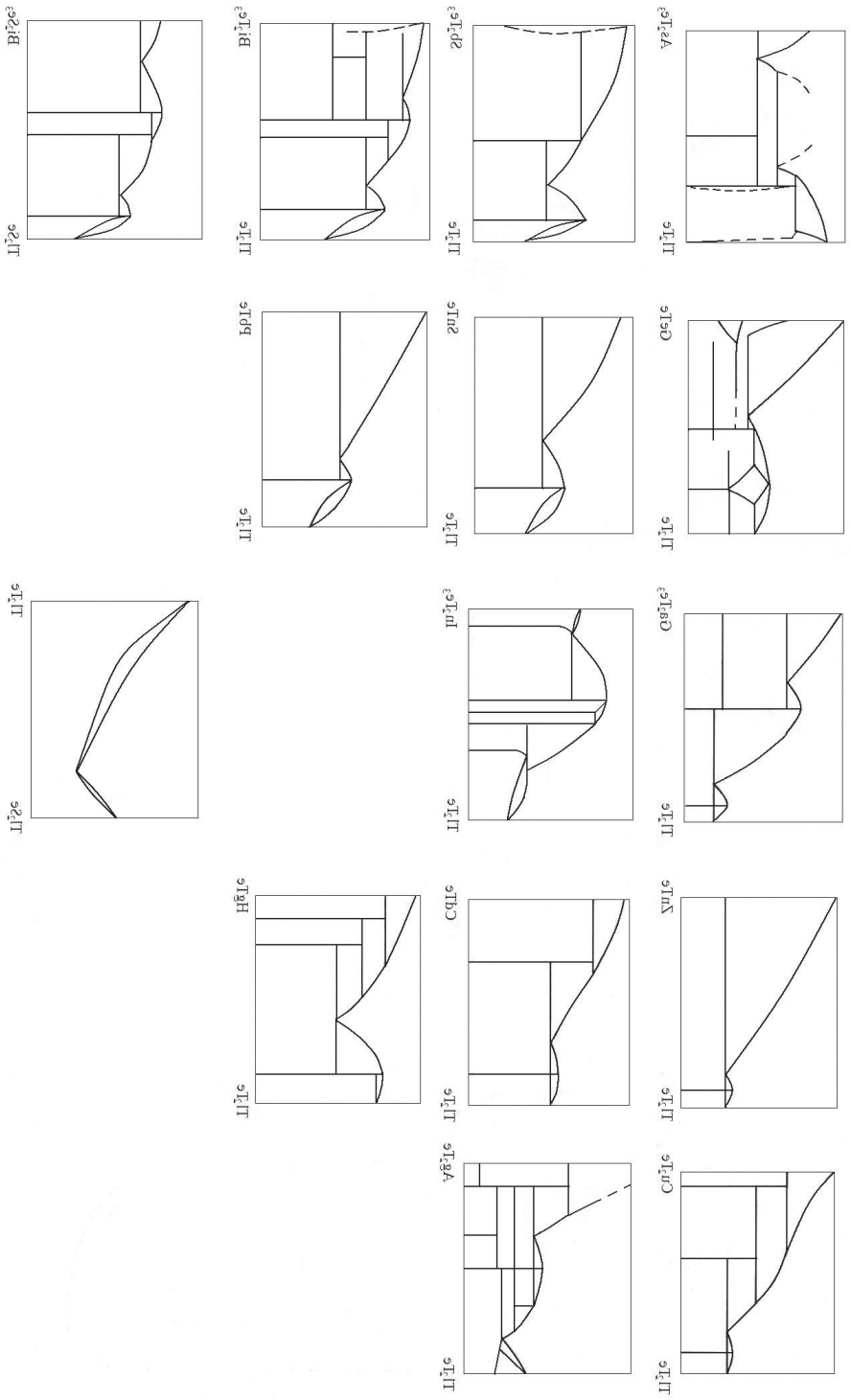
W literaturze nie opublikowano dotąd pracy poświęconej prawidłowościom w równowagach fazowych obejmujących tak dużą liczbę układów Tl-Te-M.

Należy zauważyć, że stan równowag fazowych, którego ilustracją jest wykres fazowy, zależy od tendencji do tworzenia związków chemicznych przez składniki danego układu. Wyrazem tej tendencji jest liczba związków, ich temperatury topnienia i natura ich procesu topnienia (kongruentny lub niekongruentny). Im niższa jest ta tendencja, tym mniej związków tworzy się w danym układzie. Gdy jest ona znikoma w układzie istnieje tylko prosty eutektyk, a w skrajnym przypadku – tworzy stałe ciągle.

W literaturze brak informacji o wartościach standardowych funkcji termodynamicznych znalezionych w omawianych układach związków potrójnych i dlatego nie można przeprowadzić analizy termodynamicznej.

Wobec powyższego, celem dalszych rozważań będzie poszukiwanie czynników wpływających na tendencję do tworzenia związków chemicznych.

Figure 1. Presentation of phase diagrams for $\text{Ti}_2\text{Te}-\text{M}_x\text{Te}$ systems.
 Κελευκή 1. Σειρά των διαγραμμάτων ισοϋψών $\text{Ti}_2\text{Te}-\text{M}_x\text{Te}$.



1. ZNACZENIE POŁOŻENIA PIERWIASTKA W UKŁADZIE OKRESOWYM

Dzięki zestawieniu wszystkich układów $Tl_2Te-M_xTe_y$ w sposób przedstawiony na Rysunku 1, uzyskano wyraźny obraz zależności typów równowag fazowych w tych układach od przynależności pierwiastka M do grupy i okresu.

Przed wszystkim łatwo dostrzec, że w szeregu układów, zawierających jako drugi składnik tellurki metali danej grupy układu okresowego, następuje wzrost tendencji do tworzenia związków wraz ze wzrostem liczby atomowej metalu:

- grupa 11 $Tl_2Te-(Cu_2Te \quad Ag_2Te)$ odpowiednio: 3 związki 4 związki
- grupa 12 $Tl_2Te-(ZnTe \quad CdTe \quad HgTe)$: 1 związek 2 związki 3 związki.

W przypadku tellurków Cu i Ag oraz Zn, Cd i Hg, ta prawidłowość jest najbardziej widoczna, gdyż pierwiastki te, należące do grup pobocznych (d – elektrowne), są do siebie podobne – są typowymi metalami. Tendencja ta ulega zaburzeniu w przypadku pierwiastków bloku p, niemniej jest nadal utrzymana:

- grupa 13 $Tl_2Te-(Ga_2Te_3 \quad In_2Te_3)$: 2 związki 2 związki.

Wprawdzie liczba związków pozostaje taka sama, ale ich temperatury topnienia (lub rozkładu) są wyższe: $Tl_2Te-Ga_2Te_3$ – 710 K i 1034 K, $Tl_2Te-In_2Te_3$ – 1021 K i 1045 K – co świadczy o wyższej trwałości związków w układzie $Tl_2Te-In_2Te_3$.

- grupa 14 $Tl_2Te-(GeTe \quad SnTe \quad PbTe)$: 2 związki 1 związek 1 związek.

W tym szeregu diagramów układ $Tl_2Te-GeTe$ nie był weryfikowany najbardziej wiarygodną metodą TA, jest więc prawdopodobne, że związek niekongruentny 1:1 (50% molowych) nie istnieje. Diagram fazowy tego układu jest mało wiarygodny, gdyż widać na nim trzy przemiany poniżej linii solidus, które nie mają sensu z punktu widzenia teorii równowag fazowych.

Temperatury topnienia związków kongruentnych w układach z grupy 14 wskazują na wzrost tendencji do tworzenia związków: $Tl_2Te-(GeTe \quad SnTe \quad PbTe)$: odpowiednio – 753 K 819 K 867 K.

- grupa 15 $Tl_2Te-(As_2Te_3 \quad Sb_2Te_3 \quad Bi_2Te_3)$: 2 związki 2 związki 4 związki.

Diagram układu $Tl_2Te-As_2Te_3$ również nie był weryfikowany. O tym, że tendencja do tworzenia związków rośnie także w tym szeregu, świadczą wzrastające temperatury topnienia (lub rozkładu) tych związków: odpowiednio: 543 K i 470 K 788 K i 745 K 814 K, 793 K, 818 K i 774 K.

W szeregu układów zawierających, jako drugi składnik, tellurki kolejnych metali danego okresu, nie widać żadnych korelacji między typem diagramu fazowego, a położeniem pierwiastka M w okresie. Zatem wzrost ilości powłok elektronowych w omawianych metalach, przy identycznej konfiguracji elektronów walencyjnych, powoduje wzrost tendencji do tworzenia związków potrójnych – natomiast wzrost liczby elektronów na (tej samej) powłoce zewnętrznej kolejnych pierwiastków M w danym okresie na taką tendencję nie wpływa.

2. ZNACZENIE ROZMIARÓW ATOMÓW I STRUKTUR KRYSTALICZNYCH ZWIĄZKÓW

Dyskusja przeprowadzona wyżej już zawiera odpowiedź na pytanie, jakie znaczenie dla tendencji tworzenia się związków mają rozmiary (promienie) atomów metali, których tellurki tworzą rozważany układ $Tl_2Te-M_xTe_y$. Wiadomo bowiem, że w danej grupie układu okresowego promienie kolejnych atomów są coraz większe w miarę wzrostu liczby atomowej. Zatem, im większy promień atomu pierwiastka M należącego do danej grupy układu okresowego, tym wyższe prawdopodobieństwo tworzenia związków.

Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że – niezależnie od liczby związków – w niektórych układach tellurkowych tworzą się graniczne roztwory stałe (a nawet roztwory stałe ciągłe w obszarze od Tl_2Te do najbliższego związku), a w innych – nie. To właśnie zależy od rozmiarów atomów talu i metalu M, a ściślej od względnej różnicy ich promieni ($r = |r_{Tl} - r_M|/r_{Tl}$). Zależność tę ilustruje Tabela 1.

Tabela 1. Zależność tworzenia się roztworów stałych od różnicy promieni atomowych talu i metalu drugiego składnika

Table 1. The relationship between solid solutions formation and the difference of atomic radii of thallium and second component metal

Grupa układu okresowego	Układ	Δr [%]	Roztwory stałe
11	$Tl_2Te - Cu_2Te$	12	nie
	$Tl_2Te - Ag_2Te$	1	tak
12	$Tl_2Te - ZnTe$	15	nie
	$Tl_2Te - CdTe$	4	nie*
	$Tl_2Te - HgTe$	3	nie*
13	$Tl_2Te - Ga_2Te_3$	18	nie
	$Tl_2Te - In_2Te_3$	6	tak
14	$Tl_2Te - GeTe$	21	nie
	$Tl_2Te - SnTe$	9	tak
	$Tl_2Te - PbTe$	0	tak
15	$Tl_2Te - As_2Te_3$	21	tak (?)
	$Tl_2Te - Sb_2Te_3$	8	tak
	$Tl_2Te - Bi_2Te_3$	1	tak

Z powyższej tabeli wynika, że roztwory stałe (o szerszym lub węższym zakresie egzystencji) tworzą się wtedy, gdy różnica promieni atomów talu i metalu jest mniejsza niż 10%, w stosunku do promienia atomu talu. Oczywiście tak mała różnica umożliwia zastąpienie atomu talu w stałym Tl_2Te przez atomy metalu z utworzeniem stopu jednofazowego. W przypadku układów $Tl_2Te-SnTe$ i $Tl_2Te-PbTe$, ten obszar jednofazowy stanowi ciągły szereg roztworów stałych Tl_2Te i najbliższego związku, i jest wyjątkowo szeroki – odpowiednio: 33 i 25% molowych. W układach $Tl_2Te-Sb_2Te_3$ i $Tl_2Te-Bi_2Te_3$ jego szerokość jest już mniejsza (10% molowych). Warunkiem nieograniczonej mieszalności dwóch składników jest nie tylko podobieństwo rozmiarów atomów, ale też to, aby dwa związki tworzące roztwór stały były izomor-

ficzne. Taki przypadek niewątpliwie ma miejsce w omawianych wyżej czterech układach. Kiedy do Tl_2Te dodajemy $SnTe$, to tworzy się związek $SnTl_4Te_3$ izomorficzny z Tl_2Te . Ten wzór stechiometryczny odpowiada zastąpieniu dwóch atomów talu(I) przez jeden atom cyny(II) w potrójnej cząsteczce $(Tl_2Te)_3$:

$(Tl_2Te)_3$ Tl_6Te_3 $SnTl_4Te_3$. Istnienie asocjatów $(Tl_2Te)_3$ w ciekłym tellurku talu(I) zostało udowodnione w pracy [19].

Spośród wszystkich rozpatrywanych tutaj układów dwa nie podporządkowują się tej prawidłowości, a mianowicie Tl_2Te - $CdTe$ i Tl_2Te - $HgTe$, dla których r wynosi odpowiednio 4% i 3%. Mimo tak małej różnicy promieni atomów, roztwory stałe w tych układach nie tworzą się. Przyczyną tego jest prawdopodobnie duża różnica w strukturach krystalicznych Tl_2Te oraz $CdTe$ $HgTe$. Tellurki cynkowców krystalizują w strukturze diamentu, typu sfalerytu, która zapewne różni się znacznie od struktury Tl_2Te . Niestety nie przeprowadzono dotychczas badań krystalograficznych tellurku talu(I), dlatego nie wiadomo, jaki typ sieci krystalograficznej on reprezentuje. Być może jest to typ bliski układowi regularnemu, skoro roztwory stałe ciągle o szerokim zakresie egzystencji tworzą się w układach Tl_2Te z $SnTe$ i $PbTe$, które krystalizują w sieci NaCl.

Do prawidłowości przedstawionej w Tabeli 1 (znow) nie pasuje układ Tl_2Te - As_2Te_3 , bo w nim tworzy się (co prawda bardzo wąski) roztwór stały na bazie Tl_2Te , pomimo dużej różnicy promieni atomów talu i arsenu. Jednak istnienie tego roztworu jest wątpliwe, co zaznaczono na diagramie fazowym tego układu linią przerywaną.

3. ZNACZENIE POTENCJAŁÓW JONOWYCH KATIONÓW SKŁADNIKÓW

W pracy [20] przedstawiono ilościową analizę typów diagramów fazowych binarnych układów soli o wspólnym anionie. Obliczono stosunki wartości potencjałów jonowych kationów składników (μ_1/μ_2) . Jeżeli uszeregujemy układy soli w kolejności malejących wartości μ_1/μ_2 ($\mu_i = e_i/r_i$, gdzie μ_i to potencjał jonowy składnika „i”, r_i – jego promień), to zaobserwujemy skokowe zmiany typu układu: ciągle roztwory stałe układy eutektyczne proste układy z jednym związkiem układy z czterema związkami (kongruentnymi i niekongruentnymi). Autor pracy [20] stwierdził, że ta zależność stosuje się tylko do układów soli jonowych, a w przypadku układów tellurkowych zawodzi. Obecnie jednak, dysponując większą liczbą układów Tl_2Te - M_xTe_y , których diagramy fazowe już zweryfikowano, można pokusić się o ponowne zbadanie, czy i w jakim stopniu omówiona prawidłowość jest w nich spełniona. W Tabeli 2 uszeregowano wszystkie układy Tl_2Te - M_xTe_y w kolejności malejących wartości stosunku μ_1/μ_2 (warunek: $\mu_1 < \mu_2$), tj. stosunku $\mu_{Tl^+}/\mu_{M^{n+}}$, podając w kolejnych kolumnach liczbę wszystkich związków tworzących się w odpowiednich układach i liczbę związków topiących się tylko kongruentnie.

Z Tabeli 2 wynika, że w układach tellurkowych Tl_2Te - M_xTe_y – odwrotnie niż w przypadku układów soli – nie ma żadnej zależności między liczbą wszystkich

związków, a stosunkiem potencjałów jonowych kationów składników. Jest natomiast wyraźna zależność między liczbą związków kongruentnie topliwych, a wartością stosunku μ_1/μ_2 . Widać, że w miarę zmniejszania się tej wartości tendencja do tworzenia związków kongruentnych wzrasta skokowo od jednego do dwóch po osiągnięciu wartości 0,21. Co ciekawie, w przypadku układów solnych (np. UCl_4 - MCl_4) [20], wartość 0,21 także stanowi granicę między grupą układów z jednym związkiem, a grupą układów z czterema związkami (w rodzinie układów UCl_4 - MCl_4 nie ma układów z dwoma i trzema związkami).

Tabela 2. Wartości stosunku potencjałów jonowych składników i liczba związków w układach Tl_2Te - M_xTe_y
Table 2. The values of the ionic potentials ratios of components and number of compounds formed in the Tl_2Te - M_xTe_y systems

Lp.	Układ	μ_1 / μ_2	Liczba wszystkich związków	Liczba związków kongruentnie topliwych
1.	$Tl_2Te - Ag_2Te$	0,88	4	1
2.	$Tl_2Te - Cu_2Te$	0,67	3	1
3.	$Tl_2Te - PbTe$	0,42	1	1
4.	$Tl_2Te - SnTe$	0,39	1	1
5.	$Tl_2Te - HgTe$	0,38	3	1
6.	$Tl_2Te - CdTe$	0,33	2	1
7.	$Tl_2Te - GeTe$	0,32	2	1
8.	$Tl_2Te - ZnTe$	0,26	1	1
9.	$Tl_2Te - Bi_2Te_3$	0,21	4	2
10.	$Tl_2Te - In_2Te_3$	0,19	2	2
11.	$Tl_2Te - Sb_2Te_3$	0,17	2	1
12.	$Tl_2Te - As_2Te_3$	0,16	2	0
13.	$Tl_2Te - Ga_2Te_3$	0,14	3	2

Są jednak układy, które nie pasują do prawidłowości ujawniającej się w ostatniej kolumnie Tabeli 2. Są to: Tl_2Te - Sb_2Te_3 i Tl_2Te - As_2Te_3 . Wydaje się, że ta niezgodność jest tylko pozorna, ponieważ łatwo ją wytłumaczyć. W pierwszym z tych układów tworzy się związek $SbTlTe_2$, topiący się niekongruentnie, którego skład (50% molowych Sb_2Te_3) w granicach błędu pokrywa się z punktem perytektycznym, jak to wynika z diagramu fazowego tego układu na Rysunku 1. Może więc jest to graniczny przypadek topnienia kongruentnego i związek ten powinien być uznany za kongruentnie topliwy, którego temperatura topnienia pokrywa się z temperaturą przemiany perytektycznej. Ujmując rzecz ściśle: temperatura kongruentnego topnienia tego związku jest wyższa od temperatury topnienia eutektyku po stronie Sb_2Te_3 o wartość niższą od błędu pomiaru.

Odstępstwo drugiego z „kłopotliwych” układów, tj. $Tl_2Te-As_2Te_3$, od omawianej prawidłowości najłatwiej byłoby wytłumaczyć – podobnie jak w poprzednim punkcie niniejszej dyskusji – tym, że jego wykres fazowy nie został dokładnie wyznaczony i wymaga weryfikacji. Jest jednak ryzykowne domniemanie, że w tym układzie mogą tworzyć się aż dwa związki kongruentnie topliwe. Przyczyny tego odstępstwa mogą tkwić w rodzaju struktury i wiązania chemicznego tellurku arsenu(III), o czym będzie mowa niżej.

Powstaje pytanie, dlaczego sumaryczna liczba związków tworzących się w kolejnych kwazibinarnych układach tellurkowych nie podlega prawidłowości skokowych zmian liczby związków ze zmianą stosunku μ_1/μ_2 , a liczba związków tylko kongruentnie topliwych – podlega tak samo jak w binarnych układach soli jonowych?

Tak sformułowane pytanie sugeruje odpowiedź: tworzenie się związków kongruentnie topliwych odbywa się jak w przypadku soli jonowych, a niekongruentnie topliwych – inaczej, np. jak w przypadku metali.

Już wcześniej [19] wykazano, że stopiony Tl_2Te stanowi ciecz jonową składającą się z jonów Tl^+ i Te^{2-} . Prawdopodobnie tellurki innych metali w stanie stopionym także zawierają – przynajmniej w dużym stopniu (w połowie) – jony. Intuicyjnie wydaje się, że stopione związki potrójne w układach $Tl_2Te-M_xTe_y$, w jeszcze większym stopniu powinny dysocjować na jony.

Topnienie kongruentne jakiegokolwiek związku polega na tym, że skład fazy ciekłej pojawiającej się nad fazą stałą tego związku ma dokładnie taki sam skład jak związek. Ponadto, jak dowiedziono gdzie indziej [21–23], taka ciecz posiada swoistą „pamięć” o związkach, które istniały przy określonym składzie w fazie stałej. Faza ciekła wykazuje ponadprzeciętny stopień uporządkowania przy składzie, przy którym tworzy się związek. Takie uporządkowanie jonów w stopie zależy od stosunku potencjałów jonowych kationów składników o wspólnym anionie. Przy ostygnięciu z takiego stopu wykrystalizowuje związek potrójny, który w układach tellurków metali charakteryzuje się przewagą wiązania metalicznego. Jeżeli faza ciekła będzie miała skład danego związku niekongruentnie topliwego, to przy jej ostygnięciu z cieczy będzie krystalizował związek o składzie zupełnie innym. Dopiero po osiągnięciu temperatury przemiany perytektycznej nastąpi reakcja między wykrystalizowaną już fazą stałą o wiązaniu metalicznym, a cieczą z utworzeniem danego związku niekongruentnego.

Różnica między krystalizacją związków potrójnych z ostygającej fazy ciekłej w układach soli jonowych, a krystalizacją w układach chalkogenków metali polega na tym, że w pierwszym przypadku w tym procesie biorą udział wyłącznie jony tworzące zarówno ciecz, jak i fazę stałą, a w drugim – jony biorą udział w tworzeniu tylko związku kongruentnie topliwego.

Przypuszczenie, że stopione tellurki metali omawiane w niniejszej pracy mogą tworzyć ciecze jonowe, jest uzasadnione, ponieważ różnice elektryczności między tellurem i metalami wynoszą (wg Paulinga) od 0,5 (np. $ZnTe$) do 0,2 (np. Bi_2Te_3). W przypadku tellurku arsenu(III) takie przypuszczenie już nie jest uprawnione,

gdyż różnica elektroujemności wynosi tylko 0,1, a zatem wiązanie w As₂Te₃ jest raczej typu kowalencyjnego. Pośrednim dowodem tego jest temperatura topnienia tellurku arsenu: 658 K, niższa o ponad 200 K od temperatury topnienia Bi₂Te₃ (860 K) – najniżej topiącego się ze wszystkich rozpatrywanych tellurków metali (Tabela 4). Wobec tego, w stopionym As₂Te₃ czystym i w mieszaninie z Tl₂Te raczej nie należy się spodziewać jonów As³⁺ i Te²⁻. Jest to chyba najbardziej prawdopodobne wytłumaczenie, dlaczego układ Tl₂Te-As₂Te₃ odbiega od prawidłowości skokowych zmian liczby związków kongruentnych ze zmianą stosunku μ_1/μ_2 w rodzinie układów tellurkowych Tl₂Te-M_xTe_y.

4. ZNACZENIE MOLEKULARNYCH WSPÓŁCZYNNIKÓW STABILNOŚCI

Pojęcie współczynnika stabilności (WS) zostało zdefiniowane przez Sandersona [24] jako względna gęstość elektronowa danego atomu, w stosunku do izoelektrycznego (hipotetycznego) atomu biernego:

$$WS = D/D_i$$

gdzie: D = średnia liczba elektronów przypadająca na 1 Å³, D_i = gęstość elektronowa izoelektrycznego atomu biernego obliczona przez liniową interpolację między wartościami D gazów szlachetnych położonych „wyżej” i „niżej” danego atomu.

Sanderson zaproponował, aby elektronegatywność dowolnego związku chemicznego obliczać jako średnią geometryczną współczynników stabilności wszystkich atomów wchodzących w skład tego związku, przed utworzeniem wiązań chemicznych. Tę średnią nazwał „molekularnym współczynnikiem stabilności”.

Posługując się wartościami logWS podanymi przez Sandersona dla wybranych pierwiastków obliczono wartości WS dla tellurków metali (WSM_xTe_y), a następnie wartości stosunku WSM_xTe_y/WSTl₂Te = WS₁/WS₂ dla każdego rozważanego tutaj układu, włącznie z selenkowym, tj. WSBi₂Se₃/WSTl₂Se. Wyniki obliczeń zestawiono w Tabeli 3 w kolejności malejących wartości stosunku WS₁/WS₂.

Stosunek WS₁/WS₂ jest swoistym wyrazem różnicy elektronegatywności składników 1 i 2. Z Tabeli 3 wynika, że elektronegatywności składników kolejnych układów Tl₂Te-M_xTe_y nie mają istotniejszego znaczenia dla tendencji do tworzenia związków, chociaż można dostrzec pewną słabo zaznaczoną prawidłowość. Otóż, gdy przechodzimy od wyższych wartości stosunku WS₁/WS₂ do niższych, to liczba związków maleje z dwóch do jednego, a dalej wzrasta do dwóch, trzech i czterech. Prawidłowość tę znowu zaburzają wyjątki; tym razem należą do nich układy: Tl₂Te-Bi₂Te₃, Tl₂Te-In₂Te₃ i Tl₂Te-HgTe. Spośród tych układów najbardziej wyróżnia się układ z tellurkiem bizmutu(III), w którym tworzą się aż cztery związki. Być może wiąże się to ze strukturą heksagonalną warstwicową Bi₂Te₃, który krystalizuje w postaci płytkowatych kryształów, trudnych do sproszkowania nawet w moździerzu. Im bardziej różni się strukturą krystaliczną składniki układu (jak właśnie Tl₂Te

i Bi_2Te_3), tym większe prawdopodobieństwo tworzenia związków chemicznych. W tym przypadku czynnik strukturalny przeważa nad różnicą elektronegatywności.

Tabela 3. Wartości molekularnych współczynników stabilności i stosunków WS_1/WS_2
Table 3. The values of molecular coefficients and the WS_1/WS_2 ratios

M_xTe_y	WS_1	WS_1/WS_2	Liczba związków
As_2Te_3	3,732	1,164	2
GeTe	3,606	1,125	2
Bi_2Se_3	3,775	1,116	2
Sb_2Te_3	3,524	1,097	2
Ga_2Te_3	3,460	1,079	2
Bi_2Te_3	3,428	1,069	4
SnTe	3,350	1,045	1
PbTe	3,342	1,042	1
In_2Te_3	3,296	1,028	2
HgTe	3,258	1,016	3
ZnTe	3,206	1,000	1
CdTe	3,062	0,955	2
Cu_2Te	2,780	0,867	3
Ag_2Te	2,679	0,836	4
Tl_2Te	3,206	–	
Tl_2Se	3,381	–	

Ogólny wniosek, jaki można sformułować na podstawie Tabeli 3 to ten, że im bardziej składniki układu różnią się wartościami molekularnych współczynników stabilności (WS), tym więcej związków chemicznych się w tym układzie utworzy.

5. WPŁYW ZMIANY WSPÓLNEGO ANIONU

Podjęcie badań fazowych układu $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ miało na celu sprawdzenie, jak zmiana wspólnego anionu w danym układzie wpłynie na ogólny kształt wykresu fazowego układu. Już wcześniej bowiem opublikowano diagram fazowy układu $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ [15], który okazał się interesujący ze względu na tworzące się w nim cztery związki chemiczne. Na Rys. 1 diagramy tych układów ułożono obok siebie.

Okazało się, że są one podobne do siebie, czego zresztą należało oczekiwać, gdyż te układy są analogiczne. W obu układach tworzą się po trzy związki chemiczne o takim samym wzorze sumarycznym: TlBiX_2 , Tl_9BiX_6 i $\text{Tl}_{0,83}\text{Bi}_{1,06}\text{X}_2$ (pierwszy topi się z rozkładem) oraz ciągłe roztwory stałe w obszarze $\text{Tl}_2\text{X}-\text{Tl}_9\text{BiX}_6$. Jediną istotną różnicą jest to, że w układzie $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ tworzy się dodatkowy (czwarty) związek $\text{TlBi}_7\text{Te}_{11}$ istniejący w ograniczonym przedziale temperatur. Niewątpliwie zmiana anionu (Se) na jego cięższy homolog (Te) powoduje wzrost liczby związków.

Temperatury topnienia związków TlBiX_2 i $\text{Tl}_{0,83}\text{Bi}_{1,06}\text{Te}_2$, zawierających odpowiednio 50,0 i 56,0% mol. Bi_2X_3 , utworzonych w układzie $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ są znacznie

wyższe od tych w układzie $Tl_2Te-Bi_2Te_3$, odpowiednio o 158 K i 175 K. Świadczy to o większej stabilności odpowiednich selenobizmutanów talu od tellurobizmutanów talu, co wynika prawdopodobnie z bardziej jonowego charakteru wiązania w Bi_2Se_3 (którego temperatura topnienia wynosi 974,3 K), niż w Bi_2Te_3 (temperatura topnienia = 860,7 K).

W przypadku związków Tl_3BiX_6 obserwuje się efekt odwrotny. Temperatura topnienia Tl_3BiTe_6 (o zawartości aż 90% mol. Tl_2Te) jest o 28 K wyższa niż temperatura topnienia Tl_3BiSe_6 . Jest to niewątpliwie wpływ znacznej składowej jonowej wiązania chemicznego w Tl_2Te [19]. Trwałość tellurku talu(I) jest wyższa niż selenku talu(I), o czym świadczy wyższa temperatura topnienia tego pierwszego (687,5 K) niż drugiego (652,8 K).

6. PRAWIDŁOWOŚCI W UKŁADACH CHALKOGENKOWYCH O WSPÓLNYM KATIONIE

W poszukiwaniu prawidłowości rządzących równowagami fazowymi w kwazibinarnych układach chalkogenkowych talu(I) zbadano również układ Tl_2Se-Tl_2Te . Chodziło o to, aby anionami były chalkogony sąsiadujące ze sobą w tej samej grupie układu okresowego. Okazało się, że składniki tego układu tworzą ciągły szereg rozтворów stałych w całym zakresie stężeń. Nie jest to przypadek odosobniony, gdyż w innych układach o wspólnym kationie i anionie, sąsiadujących ze sobą w grupie układu okresowego, także tworzą się ciągłe roztwory stałe, np.: $Bi_2Se_3-Bi_2Te_3$ [25], $PbSe-PbS$ [26] i $Ga_2Se_3-Ga_2S_3$ [27]. Ta prawidłowość jest spełniona również w układach chalkogenków podwójnych, jak $CdTl_2Te_4-CdTl_2Se_4$ [28].

Gdy odległość między dwoma anionami (w układzie okresowym) wzrasta aż do grupy sąsiedniej, wtedy tendencja do tworzenia związków też rośnie, co wyraża się w następujących po sobie kolejnych zmianach diagramu fazowego. Tę regularność obserwuje się w rodzinie układów typu Tl_2Te-Tl_nX , np. $Tl_2Te-(Tl_2Se-Tl_2S$ TII): ciągłe roztwory stałe [10] graniczne roztwory stałe [29] i związek [30].

Podobna prawidłowość występuje w rodzinie Tl_2S-Tl_nX , np. $Tl_2S-(Tl_2Se-Tl_2Te$ TII): szerokie graniczne roztwory stałe [29] wąskie graniczne roztwory stałe (z eutektykami) [29] i związek [30].

W konkluzji można stwierdzić, że w układach chalkogenków o wspólnym kationie, tj. typu $M_nX_m-M_aY_b$ (gdzie M = dowolny metal, X i Y = chalkogeny), z wzrostem odległości od X do Y, zmiany typu równowag chemicznych następują w kolejności: ciągłe roztwory stałe roztwory stałe graniczne szerokie roztwory stałe graniczne wąskie proste eutektyki jeden związek.

Tabela 4. Związki potrójne występujące w omawianych układach
 Table 4. The ternary compounds existing in the systems presented

Blok	Grupa	Okres	M_xTe_y	T. topn. [K]	Związek						
					Stos. mol. Tl ₂ Te: M _x Te _y	%mol. M _x Te _y	Wzór	T. topn. [K]			
D	11	4	Cu ₂ Te	1430	9:1	10	CuTl ₉ Te ₅	698k			
					2:3	60	Cu ₆ Tl ₄ Te ₅	767nk			
					1:9	90	Cu ₉ TlTe ₅	936nk			
		5	Ag ₂ Te	1230	9:5	36	Ag ₅ Tl ₉ Te ₇	716nk			
					1:1	50	AgTlTe	752k			
					1:2	67	Ag ₄ Tl ₂ Te ₃	639nk			
	12	4	ZnTe	1461	9:1	10	ZnTl ₁₈ Te ₁₀	713k			
					5	CdTe	1243	6:1	14	CdTl ₁₂ Te ₇	704k
								1:3	75	Cd ₃ Tl ₂ Te ₄	1050nk
		6	HgTe	937	5:1	17	HgTl ₁₀ Te ₆	696k			
					1:3	75	Hg ₃ Tl ₂ Te ₄	653nk			
					1:9	90	Hg ₉ Tl ₂ Te ₁₀	713nk			
P	13	4	Ga ₂ Te ₃	1065	19:1	5	GaTl ₁₉ Te ₁₁	710k			
					5:6	55	Ga ₁₂ Tl ₁₀ Te ₂₃	1034k			
		5	In ₂ Te ₃	942	4:3	43	In ₆ Tl ₈ Te ₁₃	1021nk			
					5:6	55	In ₁₂ Tl ₁₀ Te ₂₃	1045k			
	14	4	GeTe	998	4:1	20	GeTl ₈ Te ₅	753k			
					1:1	50	GeTl ₂ Te ₂	691nk			
		5	SnTe	1073	2:1	33	SnTl ₄ Te ₃	819k			
		6	PbTe	1194	3:1	25	PbTl ₆ Te ₄	867k			

Tabela 4. Ciąg dalszy
Table 4. Continuation

Blok	Grupa	Okres	M_xTe_y	T. topn. [K]	Związek						
					Stos. mol. $Tl_2Te:M_xTe_y$	%mol. M_xTe_y	Wzór	T. topn. [K]			
P	15	4	As_2Te_3	658	3:1	25	$AsTl_3Te_3$	543nk			
					1:1	50	$AsTlTe_2$	470nk			
		5	Sb_2Te_3	891	9:1	10	$SbTl_9Te_6$	788k			
					1:1	50	$SbTlTe_2$	745nk			
		6	Bi_2Te_3	860	9:1	10	$BiTl_9Te_6$	814k			
					1:1	50	$BiTlTe_2$	793nk			
					1:1,3	56	$Bi_{1,06}Tl_{0,83}Te_2$	818k			
					1:7	87,5	Bi_7TlTe_{11}	774nk			
					Układ $Tl_2Se-Bi_2Se_3$						
					Bi_2Se_3	974	9:1	10	$BiTl_9Se_6$	786k	
		1:1	50	$BiTlSe_2$			951nk				
		1:1,3	56	$Bi_{1,06}Tl_{0,83}Se_2$			992k				

k – związek topiący się kongruentnie

nk – związek topiący się niekongruentnie

Powyższy wniosek dotyczy jednak tylko tych składników, w których wartość metalu M jest taka sama w obu składnikach M_nX_m i M_aY_b .

W przeciwnym przypadku mielibyśmy do czynienia z układami $M_nX_m-M_aY_b$, gdzie M i M' są różnymi kationami, chociaż są to kationy tego samego pierwiastka.

Zestawienie wszystkich związków występujących w omawianych układach przedstawiono w Tabeli 4.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] E. Zaleska, W. Gawęł, Z. Sztuba, J. Josiak, Polish J. Chem., 1997, **71**, 1787.
- [2] Z. Sztuba, I. Mucha, W. Gawęł, *Computer Couping of Phase Diagrams and Thermochemistry CALPHAD*, 2006, **30**, 421.
- [3] W. Gawęł, E. Zaleska, Z. Sztuba, A. Sroka, Polish J. Chem., 2001, **75**, 1553.
- [4] W. Gawęł, E. Zaleska, Z. Sztuba, Mat. Sci. Eng., 2002, **A324**, 255.
- [5] Z. Sztuba, W. Gawęł, E. Zaleska, H. Madge, S. Matyjasik, J. Phase Equilibria, 2000, **21**, 447.
- [6] Z. Sztuba, W. Gawęł, E. Zaleska, A. Sroka, Polish J. Chem., 2001, **75**, 135.
- [7] E. Zaleska, Z. Sztuba, I. Mucha, W. Gawęł, 2007, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 9048.

- [8] Z. Sztuba, K. Wiglusz, I. Mucha, A. Sroka, W. Gawęł, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, CALPHAD, 2008, **32**, 106,
- [9] Z. Sztuba, K. Wiglusz, I. Mucha, W. Gawęł, *Polish J. Chem.*, 2005, **79**, 1217.
- [10] I. Mucha, Z. Sztuba, W. Gawęł, *J. Phase Equilibria*, 2003, **24**, 147.
- [11] Z. Sztuba, I. Mucha, W. Gawęł, *Polish J. Chem.*, 2004, **78**, 789.
- [12] Z. Sztuba, *Poszukiwanie prawidłowości występujących w diagramach fazowych układów potrójnych: Tl-Te(Se)-X*, praca nieopublikowana.
- [13] W. Gawęł, E. Zaleska, J. Terpiłowski, *Polish J. Chem.*, 1987, **32**, 227.
- [14] E. Zaleska, W. Gawęł, *Polish J. Chem.*, 1992, **66**, 15.
- [15] W. Gawęł, B. Fuglewicz, E. Zaleska, *Polish J. Chem.*, 1989, **63**, 93.
- [16] W. Gawęł, E. Zaleska, J. Terpiłowski, *J. Thermal. Anal.*, 1989, **35**, 59.
- [17] N.A. Kuliyeva, M.B. Babanly, *Azerb. Khim. Zhur.*, 1983, **1**, 121.
- [18] V.V. Kirilenko, V.K. Nikitina, S. Dembovskii, *Izv AN SSSR Neorg. Mater.*, 1975, **11**, 1970.
- [19] Y. Nakamura, M. Shimoji, *Trans. Faraday Soc.*, 1971, **67**, 1270.
- [20] W. Gawęł, *J. Nucl. Mat.*, 1997, **247**, 301.
- [21] E. Zaleska, Z. Sztuba, B. Fuglewicz, *J. Thermal. Anal.*, 1995, **43**, 411.
- [22] W. Gawęł, Z. Sztuba, I. Mucha, *Thermodynamics and Statistical Mechanics with Industrial Applications*, Cambridge, 2003, 37.
- [23] G. Małachowicz, E. Zaleska, *Polish J. Chem.*, 1992, **66**, 281.
- [24] R.T. Sanderson, *Prawo okresowości w chemii*, WN-T, Warszawa, 1965.
- [25] S.N. Chizheyskaya, S.N. Shelimova, L.E. Kosyakoy, V.A. Shestakov, *Neorg. Mater.*, 1997, **33**, 903.
- [26] V.I. Shtanoy, *Neorg. Mater.*, 1996, **32**, 294.
- [27] P.G. Rustamoy, Z.D. Melikoya, M.G. Safaroy, M.A. Alidzhanoy, *Izv. AN SSSR, Neorg. Mater.*, 1968, **4**, 2028.
- [28] S.K. Karimov, *Izv. AN SSSR. Neorg. Mater.*, 1981, **17**, 773.
- [29] M.M. Asadov, K.B. Babanly, A.A. Kuliev, *Izv. AN SSSR, Neorg. Mater.*, 1977, **13**, 1520.
- [30] E.Y. Peresh, V.B. Lazarov, O.I. Komiichuk, V.V. Tsigika, O.V. Petrushova, Z.Z. Jish, E.E. Sembad, *Izv. AN SSSR Neorg. Mater.*, 1993, **29**, 406.

Praca wpłynęła do Redakcji 7 czerwca 2009

BISINTERKALATORY JAKO POTENCJALNE LEKI PRZECIWNOWOTWOROWE

BISINTERCALATORS AS POTENTIAL ANTICANCER DRUGS

Andrzej Stańczak, Marta Szumilak

*Zakład Farmacji Szpitalnej Wydziału Farmaceutycznego
Uniwersytetu Medycznego w Łodzi, ul. Muszyńskiego 1, 91-151 Łódź
e-mail: andrzej.stanczak@umed.lodz.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wstęp

1. Antybiotyki z grupy echinomycyny
2. Antybiotyki bisantracyklinowe
3. Bisinterkalatory zawierające układ pirydokarbazolu
4. Bisinterkalatory zawierające układ naftalimidu
5. Bis-pochodne układu akrydyny
6. Bis-pochodne imidzoakrydonu

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab.n.farm. profesor UM Andrzej Stańczak studiował na Wydziale Farmaceutycznym Akademii Medycznej w Łodzi. Po ukończeniu studiów podjął pracę w Zakładzie Chemii Farmaceutycznej i Analizy Leków, początkowo w zespole prof. dr hab. Stefana Groszkowskiego, a następnie prof. dr hab. Wincentego Kwapińskiego. W 1987 roku obronił pracę doktorską, a w 1998 uzyskał stopień naukowy doktora habilitowanego nauk farmaceutycznych. W 2000 roku uzyskał stanowisko prof. UM, a od 2005 roku jest kierownikiem Zakładu Farmacji Szpitalnej. Jest współautorem 30 prac doświadczalnych i 70 przeglądowych i poglądowych z zakresu chemii farmaceutycznej i syntezy leków. Obecnie zajmuje się między innymi syntezą bisinterkalatorów oraz selektywnych ligandów 5-HT_{1A} z grupy pochodnych pirymido[5,4-c]chinoliny.

Mgr farm. Marta Szumilak urodziła się w Łodzi, w 1980 roku. W 2005 roku ukończyła z wyróżnieniem studia na Wydziale Farmaceutycznym Uniwersytetu Medycznego w Łodzi. Obecnie kontynuuje naukę na studiach doktoranckich pod opieką dr hab. n. farm. profesora UM Andrzeja Stańczaka. Tematyka jej pracy obejmuje badania nad otrzymywaniem i biologicznymi właściwościami potencjalnych leków przeciwnowotworowych z grupy bisinterkalatorów.

ABSTRACT

Intercalators constitute a group of compounds which interact reversibly with DNA double helix. The insertion of planar, polycyclic aromatic systems between adjacent base pairs leads to topological changes in the double helix (lengthening, unwinding) and disrupts replication, transcription and repair processes [1–4]. Some of the monointercalators e.g. doxorubicin are valuable drugs, but their clinical effectiveness is limited by their undesirable side effects, and development of multidrug resistance [12]. In order to overcome these limitations bisintercalators have been designed. Dimerization of monointercalating compounds was supposed to enhance their anticancer activity and minimize side effects [1, 7].

Many research groups have been interested in designing various groups of bisintercalating agents of diverse chemical structure and biological properties, such as echinomycin antibiotics [5, 7–10], 7*H*-pyridocarbazole derivatives [19–21], bisanthracyclines [7, 12, 16], bisnaphthalimides [7, 22–37], bisacridines [38–48] and bisimidazoacridones [50–52].

There have been a number of modifications undertaken on polyaromatic rings, and linker chains in an attempt to improve the compounds' activity.

The structure-activity relationships have been suggested. It has been discovered that introduction of small lipophilic substituents or additional heterocycles into ring systems may lead to significant changes in binding affinity and cytotoxic activity of the compounds.

It was discovered that many tumor types contained elevated polyamine levels and an active polyamine transporter for importing exogenous polyamines. Designing bisintercalators with aminoalkyl chains similar to polyamines has given a chance to improve selectivity in drug delivery to rapidly proliferating cells by utilizing the polyamine transporter. More extensive SAR studies revealed significant influence of length and rigidity of a linker binding two intercalating moieties on binding affinity and antiproliferative activity of bisintercalators.

Intercalation and topoisomerases inhibition are not the only possible modes of action of the compounds. Some of them exert cytotoxic effect through induction of apoptosis e. g. bisnaphthalimidopropylspermidine (BNIPSpd, **(29)** Fig. 9) or disrupting repair process of DNA double helix (WMC-26, **(55)** Fig. 18).

In this work we presented enormous chemical diversity of bisintercalators and depicted multiplicity of structural modification of dimeric molecules which may lead to enhanced cytotoxic activity becoming valuable anticancer drugs.

Keywords: antineoplastics, intercalators, bisintercalation, echinomycin antibiotics, anthracycline antibiotics, bisnaphthalimides, bisacridines, bisimidazoacridones

Słowa kluczowe: leki przeciwnowotworowe, interkalatory, bisinterkalacja, antybiotyki z grupy echinomycyny, antybiotyki antracyklinowe, bisnaftalimidy, bisakrydyny, bisimidazoakrydony

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

SAR	– zależność struktura-aktywność (ang. <i>sequence-activity relationship</i>)
TANDEM	– des- <i>N</i> -tetrametylotriostin, pochodna antybiotyku echinomycyny
MCF-7/VP-16	– komórki raka piersi wykazujące oporność wielolekową zależną od białka oporności wielolekowej
MRP-mediated MDR	
MCF-7	– linie komórek raka piersi
HT-29	– linie komórkowe ludzkiego gruczolakoraka jelita grubego
HL-60	– linie komórkowe ludzkiej białaczki szpikowej
K562	– linie komórek białaczkowych
L1210	– linie komórkowe mysiej białaczki
P388	– linie mysich komórek białaczkowych
Caco-2	– linie komórek raka jelita grubego
IC ₅₀	– stężenie związku (μM), które redukuje ilość komórek badanej próby do 50% próby kontrolnej
DNA	– kwas deoksyrybonukleinowy
GC	– para zasad azotowych guanina–cytozyna
AT	– para zasad azotowych adenina–tymina
WP631	– (chlorowodorek <i>N,N'</i> -1,4-metylenofenylo-bis(daunomycyny))
Flexi-Di	– chlorowodorek bis-(<i>N</i> -etylopirydynio-(3-metoksykarbazolo))-1,6-diaminoheksylowy, analog diterkaliny
LU79553	– elinafid, dimetanosulfonian <i>N,N'</i> -bis[2-(1,8-naftalimido)etylo]-1,3-diaminopropanowy
DMP-840	– dimetanosulfonian 2,2'-[1,2-etylenodi{imino(1-metylo-2,1-etyleno)}bis[5-nitro-1 <i>H</i> -benzo[de]izochinolino-1,3-(2 <i>H</i>)-dionu
MCI3335	– <i>N,N'</i> -bis[2-(4,6-diokso-5,6-dihydro-4 <i>H</i> -benzo[de]-furan[3,2- <i>g</i>]izochinolin-5-yl)etylo]-1,3-propanodiamina
DACA	– <i>N</i> -[2-(dimetyloamino)etylo]akrydyno-4-karboksyamid
BNIPPut	– bisnaftalimidopropyloputrescyna
BNIPSpd	– bisnaftalimidopropylospemidyna
BNIPSpm	– bisnaftalimidopropylospemina
BNIPOPut	– bisnaftalimidoksypropyloputrescyna
BNIPOSpd	– bisnaftalimidoksypropylospemidyna
BNIPOSpm	– bisnaftalimidoksypropylospemina
BNIPDaoct	– bisnaftalimidopropylodiaminoctan

BNIPDanon	- bisnaftalimidopropylodiaminononan
BNIPDadec	- bisnaftalimidopropylodiaminodekan
NIPDpta	- bisnaftalimidopropylodipropylotriamina
BNIPDeta	- bisnaftalimidopropylodietylotriamina
WMC-26	- 5,5'-[(metyloiminodi(3,1-propylenoimino))]bis[6H-imidazo[4,5,1-de]akrydino-6-on]
WMC-79	- 5-Nitro-2-[3-[4-[3-(6-okso-6H-imidazolo[4,5,1-de]-akrydyn-5-yloamino)propylo]piperazyn-1-ylo]propylo]benzo[de]izochinolino-1,3(2H)-dion
HKH40A	- 8-metoksyłowa pochodna WMC-79
OMe	- grupa metoksyłowa
Me	- grupa metylowa
Cl	- atom chloru
NER	- naprawa przez wycięcie nukleotydu (ang. <i>nucleotide excision repair system</i>)
Cykl komórkowy	- okres od jednego do drugiego podziału komórki, składa się z czterech faz: G ₁ (faza wzrostu 1), S (faza aktywnej syntezy DNA), G ₂ (faza wzrostu 2, między syntezą DNA, a mitozą), M (faza mitozy)
Białko p53	- czynnik transkrypcyjny o własnościach supresora nowotworowego

WSTĘP

Oddziaływanie małych cząsteczek na makromolekułę DNA jest przedmiotem intensywnych badań od momentu odkrycia jej struktury i ustalenia wpływu na najważniejsze procesy warunkujące życie każdej komórki. Wykazano, że jest ona celem dla wielu substancji egzo- i endogennych, np.: witamin, hormonów, związków cancerogennych, leków przeciwnowotworowych, antybiotyków, które modyfikują jej strukturę i funkcje na drodze interkalacji [1].

Termin „interkalacja” pochodzi od łacińskiego *intercalare* – wsuwać się i oznacza niekowalencyjne oddziaływanie związku z DNA, polegające na wnikanii płaskiej policyklicznej, najczęściej aromatycznej struktury pomiędzy sąsiadujące pary zasad nukleinowych. Powoduje to zaburzenia w strukturze DNA poprzez pionowe rozdzielanie par zasad, lokalne wydłużenie i zmianę kąta skręcenia podwójnej helisy. „Rozplecenie” łańcucha DNA następuje poprzez rotację wiązań fosfodiesterowych i zmiany konformacyjne reszt cukrowych w szkielecie cząsteczki. Zmiana kąta skręcenia podwójnej helisy następuje w granicach od 10° do 26° , w zależności od budowy i rozmiarów interkalatora. W maksymalnie rozkręconej helisie miejsce interkalacji może osiągać szerokość 8Å i długość od 12Å do 14Å [1–3].

Odwracalny kompleks ligand-DNA stabilizowany jest nakładaniem się orbitali π płaskiego układu skondensowanych pierścieni aromatycznych interkalatora (wykazujących dużą delokalizację ładunku) i struktur aromatycznych przyległych zasad azotowych (ang. *stacking*), a także wiązaniami wodorowymi, siłami elektrostatycznymi, oddziaływaniami hydrofobowymi i van der Waalsa [3–6].

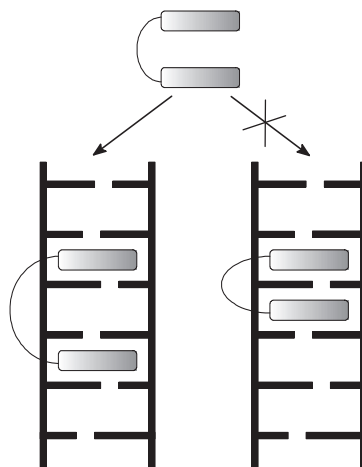
Stabilizowanie II-rzędowej struktury, przy jednoczesnym zniszczeniu jej regularności, zaburza prawidłowe funkcjonowanie enzymów wiążących się z DNA (np. polimeraz, topoizomeraz), co skutkuje hamowaniem replikacji, transkrypcji i wadliwym funkcjonowaniem mechanizmów naprawczych [4].

Interkalacja odbywa się zgodnie z zasadą wykluczenia (ang. *nearest neighbour exclusion*), która mówi, że „w DNA wysyconym cząsteczkami interkalatora co drugie potencjalne miejsce interkalacji pozostaje puste” [2, 7].

Wiele leków od lat stosowanych w leczeniu nowotworów oddziałuje z DNA na drodze interkalacji. Są to zazwyczaj monointerkalatory, np. dokсорubicyna i jej pochodne. Nieustanne badania mające na celu wzmocnienie siły ich działania, przy jednoczesnym zminimalizowaniu efektów ubocznych, doprowadziły do otrzymania bisinterkalatorów [5, 7].

Bisinterkalatory zbudowane są z dwóch płaskich układów skondensowanych pierścieni aromatycznych lub heteroaromatycznych o dużej delokalizacji ładunku, połączonych łańcuchem aminoalkilowym o różnej długości i sztywności [3, 7]. Ich jednoczesne wbudowywanie się pomiędzy zasady azotowe umożliwia zwiększenie siły wiązania cząsteczki z DNA i wzrost jej selektywności wobec określonych sekwencji zasad azotowych. W konsekwencji, w porównaniu z monointerkalatorem, może to prowadzić do nasilenia aktywności farmakologicznej, przy jednoczesnym obniżeniu dawki i osłabieniu występowania działań niepożądanych [1,7].

Aby umożliwić wsuwanie się płaskich struktur pomiędzy pary zasad azotowych z uwzględnieniem zasady wykluczenia, w zależności od rodzaju układu aromatycznego, łańcuch musi wykazywać odpowiednią długość (Rys. 1). Dla przykładu: w bisnaftalimidach optymalna długość łącznika aminoalkilowego wynosi od 9 Å do 13 Å [8].



Rysunek 1. Model bisinterkalacji uwzględniający zasadę wykluczenia
Figure 1. A bisintercalation model including nearest neighbour exclusion principle

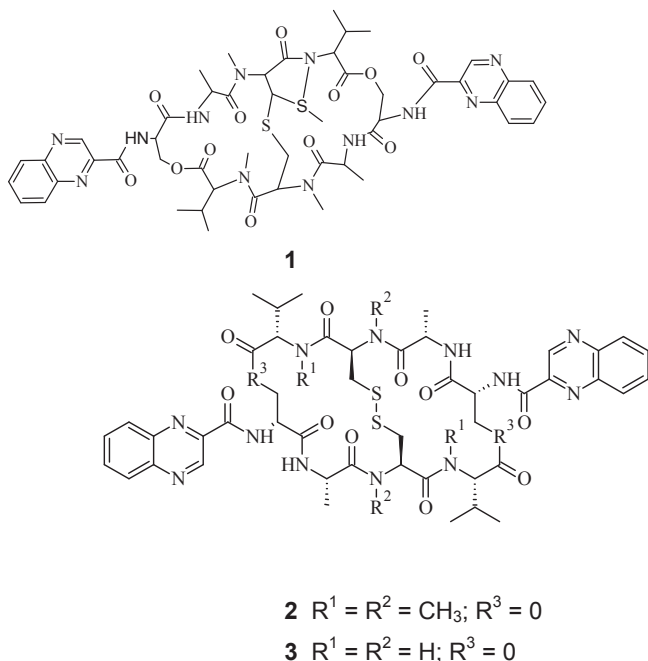
Pośród leków przeciwnowotworowych wykazujących ten mechanizm działania można wyróżnić, zależnie od budowy chemicznej, kilka podstawowych grup. Są to antybiotyki z grupy echinomycyny, pochodne zawierające układ pirydokarbazolu, antracykliny, naftalimidu, akrydyny i imidazoakrydonu.

1. ANTYBIOTYKI Z GRUPY ECHINOMYCYNY

Echinomycyna (**1**) (Rys. 2), pierwszy scharakteryzowany bisinterkalator, jest antybiotykiem wyizolowanym ze szczepów *Streptomyces echinatus* [9, 10]. Zbudowana jest z dwóch układów chinoksalinowych połączonych cyklicznym okta-depsipeptydem z wewnętrznym mostkiem tioacetalowym. Odległość pomiędzy nimi wynosi 10,2 Å i mieści dwie pary zasad azotowych. Wykazano, że echinomycyna interkaluje do DNA z selektywnością wobec obszarów bogatych w pary guaninacytozyna (GC). Wewnętrzna część okta-depsipeptydu tworzy wiązania wodorowe z dwiema parami zasad znajdującymi się w małej bruzdzie pomiędzy interkalującymi fragmentami cząsteczki. Kompleks ten jest stabilizowany głównie oddziaływaniami hydrofobowymi, ale także wiązaniami wodorowymi i oddziaływaniami van der Waalsa. Silne wiązanie antybiotyku z DNA powoduje zahamowanie procesów transkrypcji i replikacji, co czyni go aktywnym związkiem przeciwbakteryjnym

i przeciwnowotworowym [5, 7, 9, 10]. Jednak wąski indeks terapeutyczny i wysoka toksyczność bez znacznych korzyści terapeutycznych spowodowały wykluczenie echinomycyny z zaawansowanych badań klinicznych II fazy [5, 7].

Próbując przezwyciężyć ograniczenia echinomycyny zsyntetyzowano m.in. triostin A (**2**) i des-*N*-tetrametylotriostin A (TANDEM) (**3**), (Rys. 2), które charakteryzowały się potencjalną aktywnością przeciwnowotworową i antybakteryjną. Triostin A, zawierający mostek disulfidowy (tioeterowy) w obrębie pierścienia okta-depsipeptydowego, podobnie jak echinomycyna, wiązał się preferencyjnie w obszarach DNA bogatych w pary GC. Natomiast zastąpienie *N*-metyloaminokwasów aminokwasami naturalnymi, jak w przypadku syntetycznego TANDEM, skutkowało zmianą powinowactwa w kierunku obszarów bogatych w połączenia adenina-tymina (AT). Jednak modyfikacje te nie przyniosły istotnego wzrostu aktywności cytotoksycznej i obniżenia toksyczności macierzystej echinomycyny [6, 7, 11].



Rysunek 2. Wybrane pochodne echinomycyny
 Figure 2. The echinomycin derivatives

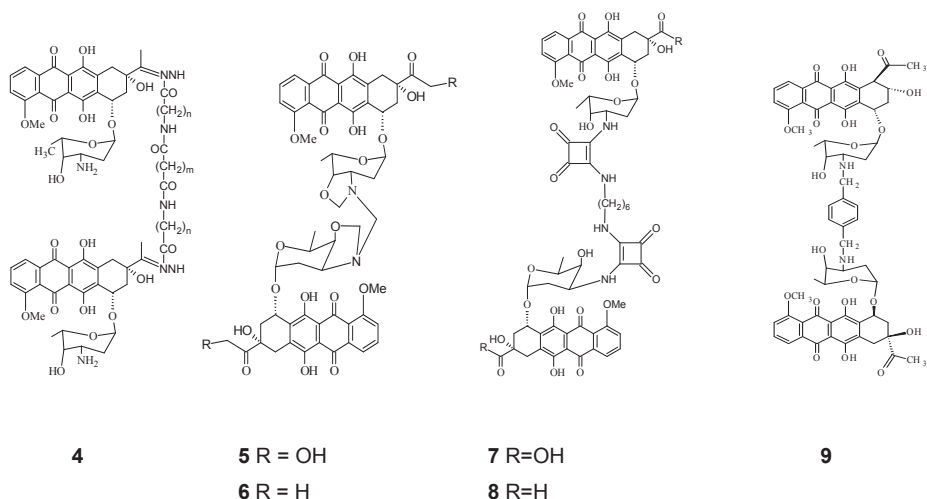
2. ANTYBIOTYKI BISANTRACYKLINOWE

Antybiotyki antracyklinowe stosuje się w lecznictwie od ponad 30 lat, ponieważ należą do najbardziej aktywnych leków przeciwnowotworowych. Jednakże ich aktywność ograniczona jest licznymi działaniami niepożądanymi, a także rozwojem się oporności komórek nowotworowych na tę grupę związków [12].

Badania krystalograficzne wykazały, że antracykliny tworzą niekowalencyjne kompleksy z DNA w stosunku 2:1 na każdy heksanukleotyd. Aglikony interkalują pomiędzy dwie pary zasad azotowych na końcach heksanukleotydu z resztami cukrowymi zorientowanymi do siebie i ułożonymi w bruzdzie mniejszej. Odległość pomiędzy terminalnymi grupami NH_2 reszt cukrowych wynosi wówczas $> 7 \text{ \AA}$ [7, 16].

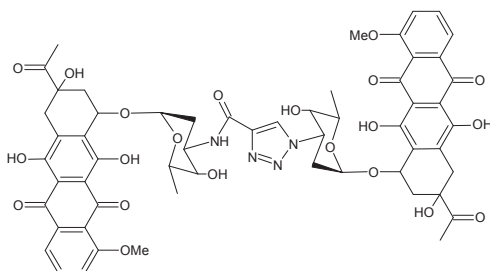
Powyższe obserwacje doprowadziły do zsyntetyzowania bis-pochodnych, w których dwa interkalujące pierścienie antracyklinowe zostały połączone kowalencyjnie łańcuchem o długości ok. 7 \AA (układającym się w bruzdzie mniejszej), zwiększającym powinowactwo i specyficzność oddziaływania cząsteczki z DNA. W zależności od budowy fragmentu łączącego układy interkalujące, otrzymano następujące typy bisantracyklin (Rys. 3) [12]:

1. BA1 (4) – zbudowane z dwóch monomerów daunorubicyny połączonych przez atomy węgla C13 lub C14, wykazujące od 1,2 do 7,5 razy większą cytotoxycznosc od macierzystego monomeru [13],
2. DOXOFORM (bis(3'-N-(3'-N-4'-O-metylenodoxorubicynylo))metan) (5) i DAUNO-FORM (bis(3'-N-(3'-N-4'-O-metylenodaunorubicynylo))metan) (6) – zbudowane z dwóch cząsteczek odpowiednio doksorubicyny i daunorubicyny połączonych grupą metylenową poprzez atom 3' azotu reszty cukrowej, otrzymane na drodze kondensacji dwóch cząsteczek związku macierzystego z formaldehydem w środowisku wodnym. Wykazują wyższą toksycznosc także wobec komórek nowotworowych opornych na doksorubicynę, prawdopodobnie ze względu na wyższą lipofilowosc i zdolnosc uwalniania formaldehydu [14],
3. Symetryczne dimery doksorubicyny (7) i daunorubicyny (8), w których dwie cząsteczki odpowiedniego monomeru połączono łącznikiem o unikalnej budowie, określanym przez autorów jako „amid kwasu kwadratowego” (ang. *squaric acid amide*), wykazujące niższą cytotoxycznosc w porównaniu z monomerami (7) [15],
4. WP631 (chlorowodorek N,N'-1,4-metylenofenylo-bis(daunomycyny) (9) – otrzymany na drodze kondensacji dwóch cząsteczek chlorowodoru daunorubicyny z α,α' -dibromo-p-ksylenem, w obecności węgla sodu. Badania potwierdziły, że WP631 oddziałuje z DNA na drodze bisinterkalacji. Jego cytotoxycznosc porównywano z aktywnością doksorubicyny na liniach komórkowych ludzkiego raka sutka, wrażliwych i niewrażliwych na doksorubicynę (odpowiednio MCF-7-sensitive, MCF-7/VP-16 MRP-mediated MDR). Wykazano, że WP631 jest mniej toksyczny wobec linii komórkowych wrażliwych na doksorubicynę, ale znacznie bardziej cytotoxyczny wobec komórek opornych na ten antybiotyk [7, 16].



Rysunek 3. Wybrane antybiotyki bisanttrycynowe
 Figure 3. Bisanthracycline antibiotics

Aby zbadać wpływ łącznika na aktywność bis-pochodnych daunorubicyny, zsyntetyzowano serię siedmiu dimerów zróżnicowanych pod względem jego długości i sztywności, wykorzystując metodę 1,3-dipolarnej cykloaddycji odpowiedniego azydku z alkinem katalizowanej przez CuI (cykloaddycja azydkowo-alkinowa Huisgena). Związki z krótszym łańcuchem łączącym cząsteczki daunorubicyny okazały się bardziej cytotoksyczne. Natomiast zwiększanie długości i elastyczności łącznika prowadziło do utraty aktywności. Najwyższą cytotoksyczność ($IC_{50} = 20 \mu\text{M}$ wobec linii komórek białaczki K562) wykazywał 1-(daunorubicyn-3'-ylo)-4-daunorubicyn-3'-*N*-ylo-karbonylo[1,2,3]triazol (**10**) (Rys. 4). Był on jednak mniej aktywny od macierzystego monomeru, daunorubicyny, co wskazuje, że konwersja grupy aminowej w pozycji 3' w amid niekorzystnie wpływa na aktywność przeciwnowotworową tej grupy związków [12].



10

Rysunek 4. Bis-pochodna daunorubicyny
 Figure 4. The bisdaunorubicin derivative

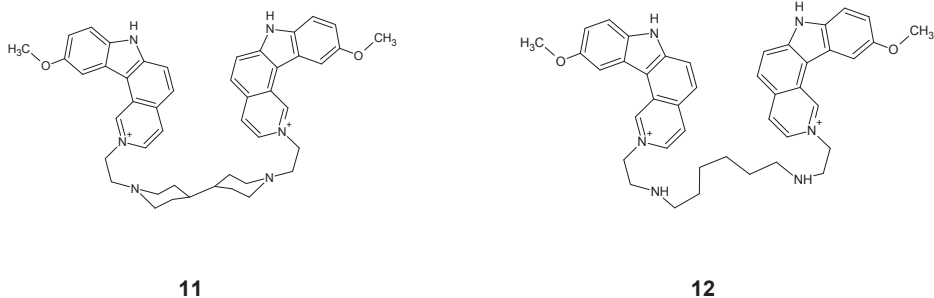
Jednak pomimo nieustannych poszukiwań nowych, aktywnych przeciwnowotworowo bis-pochodnych antybiotyków antracyklinowych, do dziś żadna z nich nie została wprowadzona do lecznictwa [17].

3. BISINTERKALATORY ZAWIERAJĄCE UKŁAD PIRYDOKARBAZOLU

Przedstawicielem tej grupy związków jest diterkalina (NSC 335153), dichlorowodorek bis(2-((4-piperidylo)-1-ylid-1-etyleno-10-metoksy-7*H*-pirydo(4,3-*c*)karbazoliniowy)) (**11**) (Rys. 5), zbudowana z dwóch układów 7*H*-pirydo[4,3-*c*]karbazolowych, połączonych sztywnym łącznikiem dietylopiperydynowym, otrzymana w reakcji kondensacji 10-metoksy-7*H*-pirydo[4,3-*c*]karbazolu z 1,1'-di(2-chloroetylo)-4,4'-dipiperydyną w gorącym dimetyloformamidzie [18]. Wykazuje ona większe powinowactwo do regionów DNA bogatych w sekwencje GC, a kompleks diterkaliny z helisą DNA jest asymetryczny. Dwa ugrupowania pirydokarbazolowe wbudowują się pomiędzy pary zasad azotowych, podczas gdy sztywny łańcuch łączący układu się w bruzdzie większej DNA. Następuje rozkręcenie helisy o 36° i poszerzenie obu bruzd, przy czym sztywność linkera powoduje odgięcie osi pionowej helisy o 15° ku bruzdzie mniejszej. Kompleks diterkalina – DNA jest rozpoznawany przez mechanizmy naprawcze komórki, jednak zmiany konformacyjne w obrębie łącznika bisetylopiperydynowego zakłócają proces naprawczy i prowadzą do letalnych uszkodzeń DNA [19, 20].

Badania cytotoksyczności diterkaliny wykazały wysoką aktywność wobec mysich komórek białaczki (L1210). Jednak wysoka hepatotoksyczność (wynikająca z nieodwracalnych zmian wewnątrzkomórkowych, będących skutkiem interakcji z mitochondrialnym difosfatydyloglicerolem) uniemożliwiła kontynuację badań klinicznych z udziałem tego związku [20].

Analog diterkaliny – Flexi-Di, chlorowodorek (bis-(*N*-etylopiperydynio-(3-metoksykarbazolo))-1,6-diaminoheksylowy) (**12**) (Rys. 5), zbudowany z dwóch układów 7-*H*-pirydo[4,3-*c*]karbazolowych, połączonych elastycznym łańcuchem o tej samej długości i rozkładzie ładunków jak linker diterkalinowy, tworzy symetryczny, statyczny kompleks z DNA o minimalnej energii i jest całkowicie nieaktywny. Z powyższego wynika, że unikalna aktywność diterkaliny wynika ze sztywności łącznika bisetylopiperydynowego, umożliwiającego tworzenie dynamicznego, zmiennego konformacyjnie kompleksu z DNA [21].



Rysunek 5. Bisinterkalatory zawierające układ pirydokarbazolu
 Figure 5. Bisintercalators with 7-*H*-pyridocarbazole ring

4. BISINTERKALATORY ZAWIERAJĄCE UKŁAD NAFTALIMIDU

W latach 80. ubiegłego wieku zespół prof. Brany, zainteresowany wzmocnieniem siły wiązania interkalatorów naftalimidowych z DNA, zaprojektował serię bisnaftalimidów zakładając, że dimery będą silniej oddziaływały z DNA niż odpowiednie monomery. Związki te zbudowane były z dwóch układów 1*H*-benzo[de]izochinolino-1,3(2*H*)-dionu podstawionych m.in. grupą nitrową, aminową, (pochodne z tymi podstawnikami wykazywały największą aktywność w grupie monointerkalatorów) oraz aminoacetylową (głównym metabolitem amonafidu była pochodna acetylowa), połączonych łącznikiem aminoalkilowym zawierającym przynajmniej jedną grupę aminową. Dimery otrzymano w reakcji kondensacji bezwodnika kwasu 1,8-naftalimidowego (podstawionego w pozycji 5) z odpowiednimi poliaminami [7, 22].

Cytotoksyczność związków badano względem linii komórkowych ludzkiego gruczolakoraka jelita grubego (HT-29), wykazując większą aktywność bisnaftalimidów, w porównaniu z macierzystymi monomerami (amonafidem, 5-amino-2-[2-(dimetyloamino)etylo]-1*H*-benzo[de]izochinolino-1,3(2*H*)-dionem i mitonafidem, 5-nitro-2-[2-(dimetyloamino)etylo]-1*H*-benzo[de]izochinolino-1,3(2*H*)-dionem). Dla związków o tym samym łańcuchu łączącym reszty naftalimidowe aktywność cytotoksyczna zmieniała się w zależności od rodzaju podstawnika w układzie interkalującym ($\text{CH}_3\text{CONH} < \text{NH}_2 < \text{H} < \text{NO}_2$) [22].

Najbardziej aktywnym związkiem okazał się elinafid (LU79553) dimetanosulfonian *N,N'*-bis[2-(1,8-naftalimido)etylo]-1,3-diaminopropanowy (13) (Rys. 6). W badaniach przedklinicznych wykazywał aktywność wobec ksenoprzeszczepów ludzkich guzów litych (płuc, piersi, jajnika, jelita grubego) na myszy bezgrasicze. W przeciwieństwie do niewielkiej aktywności monomeru – amonafidu, elinafid nie tylko hamował wzrost, ale także powodował całkowitą regresję i zanikanie tkanki nowotworowej w miejscu wszczepienia nowotworu [7, 22]. Interesujący wydaje się fakt, że elinafid, podobnie jak inne związki o zbliżonej budowie, wykazywał niewielką aktywność wobec mysich linii komórek białaczkowych (P388), co sugeruje,

że związki te charakteryzuje pewna selektywność wobec ludzkich komórek nowotworowych [22]. Elinafid okazał się także aktywny wobec linii komórek nowotworowych wykazujących oporność wielolekową. Hamował aktywność topoizomerazy II w sposób zależny od dawki ($IC_{50} = 18 \mu M$), niestety cytotoksyczność nie korelowała ze zdolnością inhibicji tego enzymu [7, 22, 23].

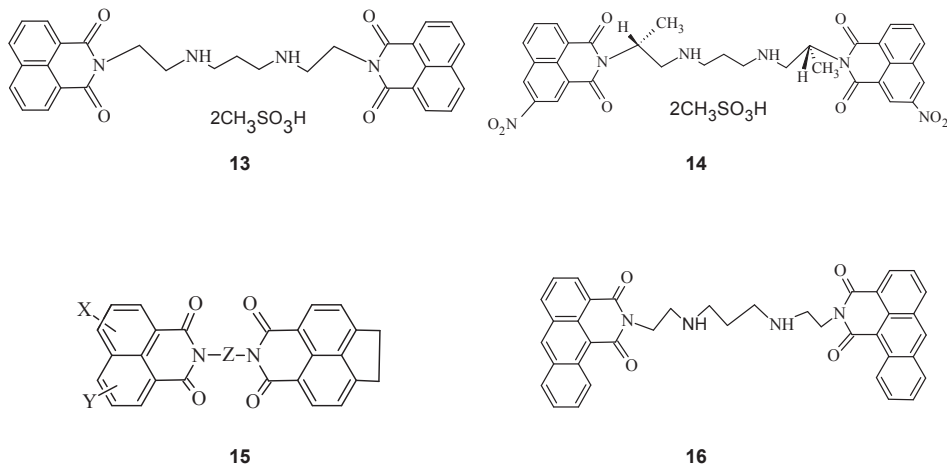
Innym obiecującym związkiem z grupy symetrycznych bisnaftalimidów był DMP-840 dimetanosulfonian 2,2'-[1,2-etylenodi{imino(1-metylo-2,1-etyleno) bis[5-nitro-1*H*-benzo[de]izochinolino-1,3-(2*H*)-dionu] (14) (Rys. 6), zsyntetyzowany przez grupę badaczy Du Pont Merck Pharmaceuticals. Charakteryzował się on wysokim powinowactwem do DNA i selektywnością wobec obszarów bogatych w pary GC. Miał zdolność stabilizowania rozszczepialnego kompleksu DNA z topoizomerazą II. *In vitro* hamował proliferację ludzkich i mysich linii komórek nowotworowych. Wykazywał cechy oporności krzyżowej wobec linii komórek nowotworowych opornych na doksorubicynę, choć nie tak nasilonej jak w przypadku doksorubicyny. *In vivo* DMP-840 wykazywał selektywną cytotoksyczność wobec ksenoprzeszczepów nowotworów ludzkich na myszy bezgranicze [7, 24–26].

Bisnaftalimidy symetryczne okazały się związkami trudno rozpuszczalnymi w wodzie, więc zsyntetyzowano niesymetryczne analogi bisnaftalimidów (15) (Rys. 6), w których jeden układ naftalimidowy zastąpiono molekułą acenaftenu (1,8-etylenonaftalenu), zakładając, że mostek etylenowy pomiędzy 4 i 5 atomem węgla w cząsteczce naftalenu podwyższy rozpuszczalność związku w wodzie. W badaniach zależności pomiędzy strukturą a aktywnością w tej grupie pochodnych wykazano, że związki zawierające podstawnik w pozycji C3 reszty naftalimidowej były bardziej aktywne od związków, w których podstawnik znajdował się przy C4 (porównując związki o tym samym łańcuchu aminoalkilowym). Obserwacje te były zgodne z wynikiem dla mononaftalimidów, gdzie maksymalną aktywność obserwowano, gdy grupa nitrowa zajmowała pozycję meta. Zapewniało to bowiem koplanarną konfigurację z pierścieniem monoimidu, która umożliwia silniejsze oddziaływanie cząsteczki z parami zasad azotowych. W przypadku podstawienia reszty naftalimidowej w pozycji *orto*, aktywność cytotoksyczna zanikała [27].

Niesymetryczne bisnaftalimidy zawierające układ acenaftenu, przebadane na liniach komórkowych ludzkiego gruczolaka jelita grubego (HT-29), okazały się mniej cytotoksyczne od bisnaftalimidów symetrycznych. Nie uzyskano także lepszej rozpuszczalności w wodzie, co zadecydowało o zaprzestaniu badań nad tymi związkami [7, 27].

Dalsze modyfikacje grupy naftalimidowej doprowadziły do otrzymania pochodnych bis(1,2-dihydro-3*H*-dibenzo[de,h]izochinolino-1,3-dionu), w których pierścień naftalenu zastąpiono pierścieniem antracenu. Pochodne z łańcuchem o budowie $-(CH_2)_nNH(CH_2)_nNH(CH_2)_n-$ gdzie $n = 2-5$, wykazywały optymalną cytotoksyczność ($IC_{50} \sim 10 \text{ nM}$). Największą aktywnością charakteryzował się bibe-nolid (*N,N'*-bis[2-(1,2-dihydro-1,3-diokso-3*H*-dibenzo[de,h]izochinoloin-2-yl)etylo]-1,3-diaminopropan) (16) (Rys. 6) o łączniku $-(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH(CH_2)_2-$,

który *in vitro* hamował aktywność topoiizomerazy I i II w stężeniu 5 μM . Okazał się on także wyjątkowo aktywny wobec komórek czerniaka *in vivo* [7, 28].



Rysunek 6. Wybrane pochodne bisnaftalimidu
Figure 6. Bisnaphthalimide derivatives

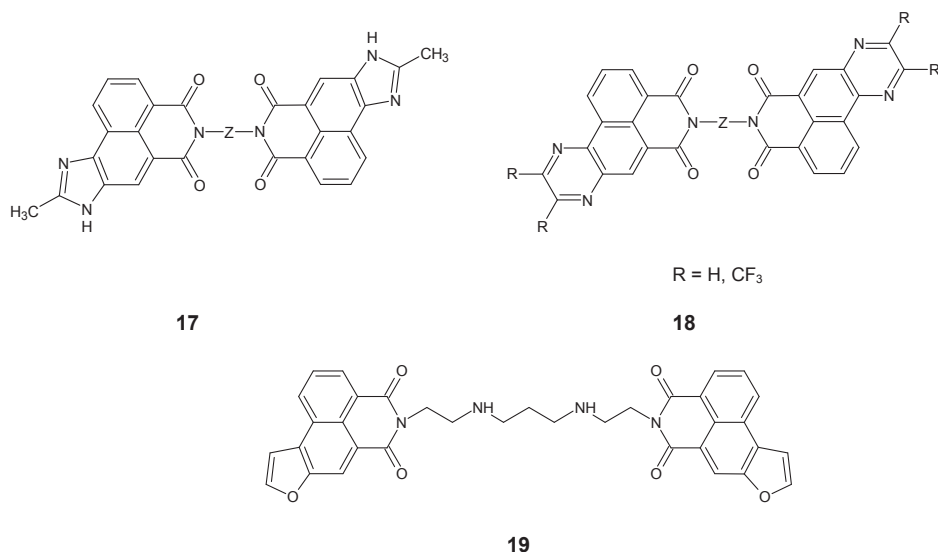
Dalsze badania nad grupą bis-pochodnych naftalimidu obejmowały modyfikacje cząsteczki polegające na wprowadzeniu do układu pierścieni heteroaromatycznych tj. imidazolu, pirazyny, furanu i tiofenu [8, 29–31].

Bisinterkalatory (bisimidazonaftalimidy) otrzymane w wyniku reakcji kondensacji odpowiedniej poliaminy z bezwodnikiem 2-metylo-3*H*-nafto[1,2-*d*]imidazolo-5,6-dikarboksylovym (17) (Rys. 7) nie wykazywały istotnie zwiększonej cytotoxycznosci, w porównaniu z monomerami. Badania na poziomie molekularnym wykazały, że w przypadku tej grupy związków łańcuch aminoalkilowy o budowie $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2-$ był zbyt krótki, aby związki mogły tworzyć stabilne kompleksy z DNA. Wydłużenie go o jedną grupę metylenową zwiększyło stabilność kompleksu, ale nie przyniosło oczekiwanego wzrostu aktywności przeciwnowotworowej [29].

Zastąpienie pierścienia imidazolu pierścieniem pirazyny doprowadziło do otrzymania bis-pochodnych 4*H*-izochinolino[6,5,4-*fg*]chinoksalino-4,6(5*H*)-dionu o cytotoxycznosci zbliżonej do elinafidu (18) (Rys. 7). Wyjątek stanowiły pochodne zawierające dwie grupy trifluorometylowe w pierścieniu pirazyny, które ze względu na zawadę przestrzenną spowodowaną dużą objętością tych grup, wykazywały znaczne obniżenie cytotoxycznosci. Bis-pochodne silniej stabilizowały podwójną helisę niż monomery. Dimery charakteryzowały się także wyższym powinowactwem do DNA niż odpowiednie monomery, ale nie wykazywały zdolności stabilizowania kompleksów DNA z topoiizomerazą I i II [30].

W 2003 roku Bailly i współpracownicy otrzymali związek dimeryczny MCI3335, *N,N'*-bis[2-(4,6-diokso-5,6-dihydro-4*H*-benzo[*de*]furano[3,2-*g*]izochinolin-5-yl)

etylo]-1,3-propanodiaminę, (**19**) (Rys. 7) w reakcji dwóch cząsteczek 4*H*,6*H*-benzo[de]furan[2,3-*g*]izochromeno-4,6-dionu z *N,N'*-bis(2-aminoetylo)-1,3-propanodiaminą. Dimeryzacja systemu furanonaftalimidowego istotnie wzmocniła siłę wiązania z DNA, w porównaniu z odpowiednim monomerem. Ciekawym zjawiskiem okazało się też większe powinowactwo dimeru MCI3335 (**19**) (Rys. 7) do miejsc bogatych w pary GC, w porównaniu z elinafidem, co wskazuje, że obecność pierścienia furanu odgrywa istotną rolę w zwiększonej selektywności tego związku względem określonych sekwencji zasad azotowych w DNA. Podobnie jak bis-pochodne pirazyfuranimidu, MIC3335 (**19**) (Rys. 7) nie miał zdolności inhibicji topoizomerazy II, co sugeruje, że obecność dodatkowego pierścienia heterocyklicznego w pozycji 3 lub 4 układu naftalenu znosi tę aktywność [8].

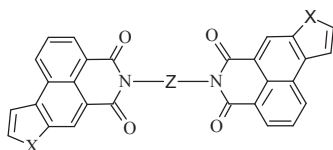


Rysunek 7. Pochodne bisnaftalimidu z dokondensowanym pierścieniem imidazolu (**17**), pirazyfuranu (**18**) i furanu (**19**)

Figure 7. The Bisnaphthalimides with additional imidazole (**17**), pyrazine (**18**) and furan (**19**) rings

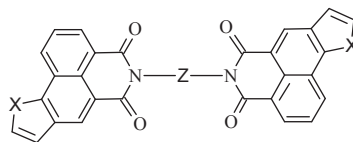
Rok później w laboratorium prof. Brany otrzymano kolejną grupę bis-pochodnych naftalimidu z dokondensowanym pięcioczłonowym układem heterocyklicznym. Badano wpływ orientacji pierścienia heterocyklicznego na aktywność cytotoksyczną. W wyniku reakcji bezwodnika nafto[1,2-*b*]furan-5,6-dikarboksylowego z odpowiednimi poliaminami otrzymano związki w których pierścień furanu zorientowany był do środka molekuly (**20**, **21**) (Rys. 8), co prowadziło do istotnego wzrostu aktywności cytotoksycznej wobec linii komórkowych HT-29, w porównaniu z odpowiednimi monomerami. Natomiast dimeryzacja bezwodnika nafto[2,1-*b*]furan-5,6-dikarboksylowego z pierścieniem furanu zwróconym na zewnątrz cząsteczki (**22**, **23**) (Rys. 8) nie przyniosła wzrostu aktywności, co jest sprzeczne z poprzednimi wynikami dla MCI3335 (**19**) (Rys. 7) [8, 31].

W przypadku dimerów zawierających pierścieni tiofenu (**24–27**) (Rys. 8), zależność aktywności cytotoksycznej od orientacji układu heterocyklicznego wobec środka cząsteczki przedstawiała się odmiennie. Przykładowo, cytotoksyczność *N,N'*-bis[2-(4,6-dioksa-5,6-dihydro-4*H*-benzo[de]tiofeno[3,2-*g*]izochinolin-5-yl)etylo]-1,3-propanodiaminy (**24**) (Rys. 8) z pierścieniem tiofenu zorientowanym na zewnątrz cząsteczki, była 25-krotnie wyższa niż odpowiedniego monomeru, zaś dimer *N,N'*-bis[2-(4,6-dioksa-5,6-dihydro-4*H*-benzo[de]tiofeno[2,3-*g*]izochinolin-5-yl)etylo]-1,3-propanodiamina (**26**) (Rys. 8) z pierścieniem tiofenu zwróconym do wnętrza molekuly wykazywał aktywność cytotoksyczną zbliżoną do odpowiedniego monomeru [31].



- 20** X = O, Z = (CH₂)₂NH(CH₂)₃NH(CH₂)₂
21 X = O, Z = (CH₂)₂NCH₃(CH₂)₃NCH₃(CH₂)₂

- 24** X = S, Z = (CH₂)₂NH(CH₂)₃NH(CH₂)₂
25 X = S, Z = (CH₂)₂NCH₃(CH₂)₃NCH₃(CH₂)₂



- 22** X = O, Z = (CH₂)₂NH(CH₂)₃NH(CH₂)₂
23 X = O, Z = (CH₂)₂NCH₃(CH₂)₃NCH₃(CH₂)₂

- 26** X = S, Z = (CH₂)₂NH(CH₂)₃NH(CH₂)₂
27 X = S, Z = (CH₂)₂NCH₃(CH₂)₃NCH₃(CH₂)₂

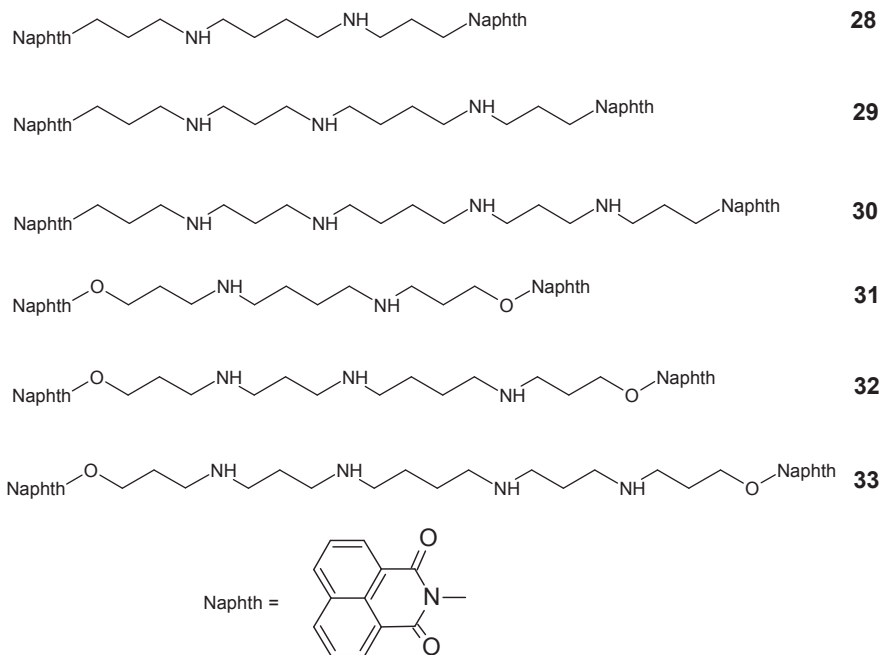
Rysunek 8. Pochodne bisnaftalimidu z dokondensowanym pierścieniem furanu (**20–23**) i tiofenu (**24–27**)

Figure 8. Bisnaphthalimides with additional furan (**20–23**) and thiophene (**24–27**) ring

Poszukiwanie aktywnych przeciwnowotworowo pochodnych bisinterkalatorów naftalimidowych obejmowało także modyfikacje w obrębie łańcucha aminoalkilowego. Bisnaftalimidy z linkerem zawierającym dwa atomy azotu okazały się aktywne przeciwnowotworowo, ale wykazywały niską rozpuszczalność w środowisku wodnym, co ograniczało ich zastosowanie. Jedną ze strategii zwiększania rozpuszczalności było wprowadzenie do łańcucha większej liczby heteroatomów (azotu, tlenu). Zsyntetyzowano serię związków, które mogą być określane także jako *N*-terminalne bisnaftalimidopropyl- i bisoksynaftalimidopropyl- pochodne naturalnych poliamin: *N*-(3-aminopropyl)-1,4-diaminobutanu (spermidyny), *N,N'*-bis(3-amino-propyl)butano-1,4-diaminy (sperminy) i ich prekursora 1,4-diaminobutanu (put-rescyny): bisnaftalimidopropylputrescyna, BNIPPut (**28**); bisnaftalimidopropylspermidyna, BNIPSpd (**29**); bisnaftalimidopropylspermina, BNIPSpm (**30**); bisoksynaftalimidopropylputrescyna, BNIPOPut (**31**); bisoksynaftalimidopropylspermidyna, BNIPOSpd (**32**); bisoksynaftalimidopropylspermina, BNIPOSpm (**33**) (Rys. 9) [32–34, 36].

Wstępne skryningowe badania cytotoksyczności tych związków, przeprowadzone na 10 liniach ludzkich komórek nowotworowych (białaczki, czerniaka, niedrobnokomórkowego raka płuca, raka jelita grubego, ośrodkowego układu nerwowego, jajnika, nerki, prostaty, piersi) wykazały, że najbardziej aktywną pochodną była BNIPPut (**28**) (Rys. 9) z dwoma atomami azotu w łańcuchu łączącym grupy

naftalimidowe. Jednakże związek ten wykazywał niską rozpuszczalność w środowisku wodnym. Pochodne z trzema i czterema atomami azotu w łańcuchu (odpowiednio BNIPSpd (**29**), BNIPSpm (**30**) (Rys. 9)) wykazywały lepszą rozpuszczalność bez znaczącego spadku aktywności cytotoksycznej. Dlatego związki te, wraz z pochodną BNIPOSpm (**33**) (Rys. 9), zostały wybrane do dalszych badań na komórkach raka piersi MCF-7 [32]. Najbardziej aktywna okazała się BNIPSpd (**29**) (Rys. 9) ($IC_{50} = 1,38 \mu M$) z najkrótszym łańcuchem poliaminowym. Zwiększenie długości łańcucha (BNIPSpm (**30**)) (Rys. 9) prowadziło do spadku aktywności cytotoksycznej względem komórek MCF-7 ($IC_{50} = 2,91 \mu M$). Wydłużenie łańcucha i wprowadzenie dodatkowego atomu tlenu (BNIPOSpm (**33**)) (Rys. 9)) spowodowało natomiast dalsze obniżenie cytotoksyczności ($IC_{50} = 8,45 \mu M$). Warto zauważyć, że pochodna BNIPOSpm (**33**) (Rys. 9) wykazywała największe powinowactwo do DNA i najsilniej stabilizowała podwójną helisę, co może wynikać z obecności dwóch atomów tlenu, które generowały dodatkowe oddziaływania elektrostatyczne stabilizujące kompleks ligand-DNA [32].

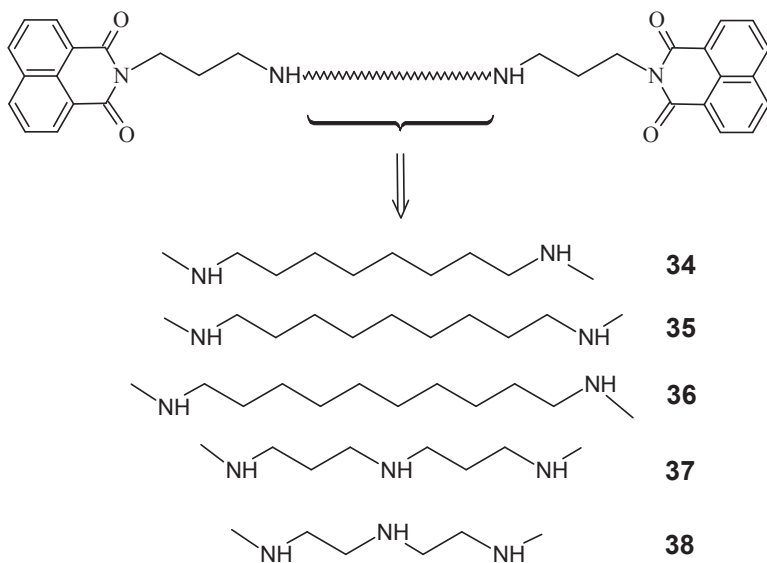


Rysunek 9. *N*-terminalne bisnaftalimidopropyl- i bisoksynaftalimidopropylpochodne naturalnych poliamin
Figure 9. *N*-terminal bisnaphthalimidopropyl and bisoxynaphthalimidopropyl substituted polyamine derivatives

Dalsze badania najbardziej aktywnych pochodnych BNIPSpd (**29**) i BNIPSpm (**30**) (Rys. 9), na komórkach ludzkiej białaczki szpikowej (HL-60), wykazały ich aktywność proapoptotyczną. 24-godzinna inkubacja komórek nowotworowych z w/w związkami w stężeniu odpowiednio $5 \mu M$ i $10 \mu M$ generowała zmiany

w wielkości i granulacji komórek, zwiększenie poziomu kaspazy-3 i defragmentację DNA. Odpowiedź komórki była zależna od czasu ekspozycji i dawki. Wyższą aktywność cytotoksyczną wykazywała pochodna BNIPSpd (**29**) (Rys. 9) [34]. Właściwości proapoptotyczne tego związku potwierdzono w dalszych badaniach, wykazując również jego wpływ na obniżenie stężenia naturalnych poliamin w komórce [35].

Wprowadzenie atomów tlenu w pozycję *alfa* do pierścienia naftalimidowego (bisoksynaftalimidopoliaminy: BNIPOPuT (**31**), BNIPOSpd (**32**), BNIPOSpm (**33**), Rys. 9) prowadziło do zwiększenia rozpuszczalności tych pochodnych w środowisku wodnym, ale znacznie obniżyło ich aktywność cytotoksyczną. Niska cytotoksyczność była prawdopodobnie wynikiem nieefektywnego wnikania związków do komórki, w porównaniu z macierzystymi bisnaftalimidopoliaminami, niezawierającymi atomów tlenu w łączniku, co wskazuje, że nawet subtelna zmiana w jego budowie, np. zamiana atomu azotu na atom tlenu powodowała, że cząsteczka nie była rozpoznawana przez transporter poliaminowy i nie mogła być aktywnie dostarczana do wnętrza komórki. Wnikanie cząsteczek do komórki inną drogą, np. poprzez bierną dyfuzję, skutkowało opóźnioną i znacznie obniżoną aktywnością cytotoksyczną [36].



Rysunek 10. *N*-terminalne bisnaftalimidopropyl pochodne poliamin wg Oliveiry

Figure 10. *N*-terminal bisnaphthalimidopropyl substituted polyamine derivatives (Oliveira)

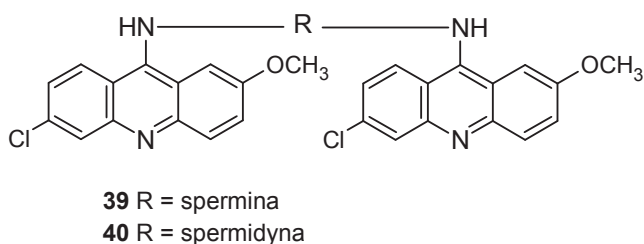
W 2007 roku zespół Oliveiry zsyntetyzował serię pochodnych BNIPSpd: bisnaftalimidopropylodiaminoctan, BNIPDaoct (**34**); bisnaftalimidopropylodiaminononan, BNIPDanon (**35**); bisnaftalimidopropylodiaminodekan, BNIPDadec (**36**); bisnaftalimidopropylodipropylotriamina, BNIPDpta (**37**); bisnaftalimidopropyl-

dietylotriamina, BNIPDeta (**38**) (Rys. 10). Obejmowała ona modyfikację łącznika centralnego, polegającą na inkorporowaniu łańcuchów alkilowych o różnej długości, zawierających dwa lub trzy atomy azotu (modulacja ilości dodatnio naładowanych grup w cząsteczce), pomiędzy dwie grupy *N*-propylonaftalimidowe. Cytotoksyczność tych związków względem komórek raka jelita grubego (Caco-2) manifestowała się wartościami IC_{50} w granicach od 0,3 do 22 μ M. Najbardziej aktywny okazał się BNIPDadec (**36**) (Rys. 10) [37].

Z dostępnego piśmiennictwa wynika, że tylko dwie pochodne bisnaftalimidu: elinafid (**13**) i DMP-480 (**14**) (Rys. 6) poddano badaniom klinicznym I i II fazy [7, 22, 30].

5. BISINTERKALATORY ZAWIERAJĄCE UKŁAD AKRYDYNY

Badania nad dimerycznymi akrydynami rozpoczął Le Pecq syntetyzując serię związków, w których dwie cząsteczki akrydyny połączone były cząsteczką sperminy (**39**) lub spermidyny (**40**) (Rys. 11). Pierwsza faza badań miała na celu określenie modelu interkalacji oraz wpływu samego łańcucha łączącego na siłę wiązania cząsteczek z DNA. Wykazano, że interkalacja miała miejsce tylko w obrębie jednej, podwójnej nici DNA. Związek, w którym długość łańcucha wynosiła 9,9 Å, zachowywał się jak monointerkalator (rozkreślał helisę DNA o kąt 17°), natomiast związki o długości linkera 16,1 Å i 11,2 Å rozkręcały helisę o kąt 36° powodując dwukrotne jej wydłużenie w porównaniu z monomerem. Długość łańcucha większa niż 10,1 Å (czyli długość dwóch par zasad azotowych mierzona wzdłuż osi helisy) pozwalała na jednoczesne wbudowanie się pierścieni akrydyny do DNA z zachowaniem zasady wykluczenia. Związek o najkrótszym linkerze nie spełniał tego warunku i dlatego wbudowywał się do DNA jak monointerkalator [38, 39].

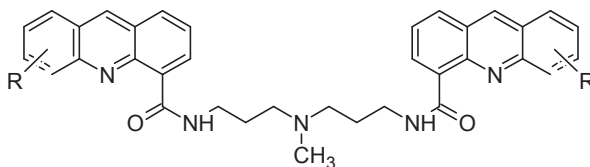


Rysunek 11. Bis-pochodne akrydyny

Figure 11. Bisacridine derivatives

Zespół prof. W.A. Denny'ego z Nowej Zelandii otrzymał grupę dimerycznych związków, pochodnych akrydyny (o ogólnej budowie jak na Rys. 12) w reakcji kondensacji równomolowych ilości kwasów akrydyno-4-karboksylowych z odpowiednimi diaminiami wobec 1,1'-karbonyldiimidazolu jako czynnika sprzęgającego [41].

Badania wykazały, że bis(akrydyno-4-karboksamid), w których dwa układy akrydyno-4-karboksamidowe były połączone za pośrednictwem łańcucha o budowie $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3-$ wykazywały znacznie większą cytotoxycznosc niż wyjściowy analog monomeryczny *N*-[2-(dimetyloamino)etylo]akrydyno-4-karboksamid (DACA). Zależność między budową a aktywnością bisinterkalatorów, pochodnych DACA, była podobna do tej, jaka występuje w obrębie monointerkalatorów. Najwyższą aktywność cytotoxyczną wykazywały związki z małymi podstawnikami (Me, Cl) w pozycji 5 pierścienia akrydyny (IC_{50} poniżej 2 nM wobec komórek raka płuca Lewis'a). Duże podstawniki obecne w układzie akrydyny wpływały niekorzystnie na aktywność cytotoxyczną, prawdopodobnie przez obniżenie zdolności wiązania cząsteczek z DNA (ang. *binding affinity*). W przeciwieństwie do monointerkalatorów, bis-pochodne wykazywały wyższą cytotoxycznosc wobec linii komórkowych opornych na doksorubicynę i amsakrynę, ale były średnio 10-krotnie mniej cytotoxyczne wobec linii komórkowych cechujących się nadekspresją glikoproteiny P. Wykazywały także pewną selektywność w odniesieniu do komórek raka okrężnicy. W modelu *in vivo* najbardziej aktywne okazały się związki *N,N*-bis[3-(5-bromoakrydyno-4-karboksamido)propylo]-metyloamina (**41**) i *N,N*-bis[3-(5-metyloakrydyno-4-karboksamido)propylo]-metyloamina (**42**) (Rys. 12) [40–42].



41 R = 5-Br

42 R = 5-Me

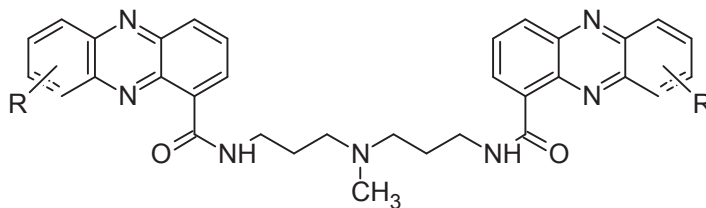
Rysunek 12. Bis(akrydyno-4-karboksamid)

Figure 12. Bis(acridine-4-carboxamides)

Dalsze badania obejmowały zsyntetyzowanie bis(fenazyyno-1-karboksamidów), w których dwa układy fenazyyno-1-akrydynowe połączone były łańcuchem aminoalkilowym o budowie $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3-$, (Rys. 13). Zależność pomiędzy strukturą i aktywnością w obrębie tej grupy związków była w wielu aspektach zgodna z wynikami otrzymanymi dla bis-pochodnych DACA. Małe lipofilowe podstawniki (Me, Cl) w pozycji 9 (*para* do atomu azotu w układzie fenazyyny) istotnie wzmacniały aktywność cytotoxyczną. Wykazano, że związki te były średnio aktywne wobec komórek cechujących się nadekspresją glikoproteiny P, ale wysoko cytotoxyczne preferencyjnie wobec linii komórkowych raka okrężnicy [40, 43].

Najaktywniejszym związkiem tej grupy okazała się pochodna 9-metylowa bis[3-(9-metylofenazyyno-1-karboksamido)propylo]metyloamina (**43**) (Rys. 13), wiążąca się z DNA w obszarze bogatym w pary GC, z łańcuchem aminoalkilowym

zlokalizowanym w bruzdzie większej, będąca inhibitorem i „trucizną” topoiizome-razy I i II [43, 44].



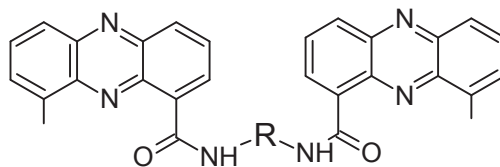
43 R = 5-Me

Rysunek 13. Bis(fenazyno-1-akrydyny)

Figure 13. Bis(phenazine-1-acridines)

Dalsze badania nad grupą bis(fenazyno-1-karboksyamidów) obejmowały określenie wpływu budowy łańcucha łączącego na aktywność cytotoksyczną. Układ bis(fenazyno-1-karboksyamidu) podstawiony w pozycji 9 grupą metylową (**43**) (Rys. 13) stał się podstawą do zsyntetyzowania serii bis-pochodnych zróżnicowanych pod względem budowy łącznika (długości, sztywności, gęstości ładunku). Wykazano, że cytotoksyczność w tej grupie pochodnych była wprost proporcjonalna do jego długości i zależała od rodzaju podstawników przy atomach azotu. Analogi z łańcuchem o budowie $-(\text{CH}_2)_2\text{NR}(\text{CH}_2)_2\text{NR}(\text{CH}_2)_2-$ (**44–47**) (Rys. 14) były silnymi cytotoksynami z selektywnością wobec ludzkich linii komórkowych, ale ich aktywność spadała w szeregu $\text{R} = \text{H} > \text{R} = \text{CH}_3 > \text{R} = \text{C}_2\text{H}_5 > \text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$. W serii z łącznikiem o budowie $-(\text{CH}_2)_2\text{NR}(\text{CH}_2)_3\text{NR}(\text{CH}_2)_2-$ najwyższą cytotoksyczność wykazywała pochodna z atomami azotu w łańcuchu podstawionymi grupą metylową ($\text{R} = \text{Me}$) (**48**) (Rys. 14) [44].

Związki reprezentatywne dla tej serii podane dootrzewnowo wykazywały znaczącą, choć skromną aktywność *in vivo*, co dowodzi, że ich wysoka aktywność *in vitro* w porównaniu z monomerami nie przekładała się na podobną *in vivo* [44].



44 R = $(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2$

45 R = $(\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$

46 R = $(\text{CH}_2)_2\text{NC}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NC}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_2$

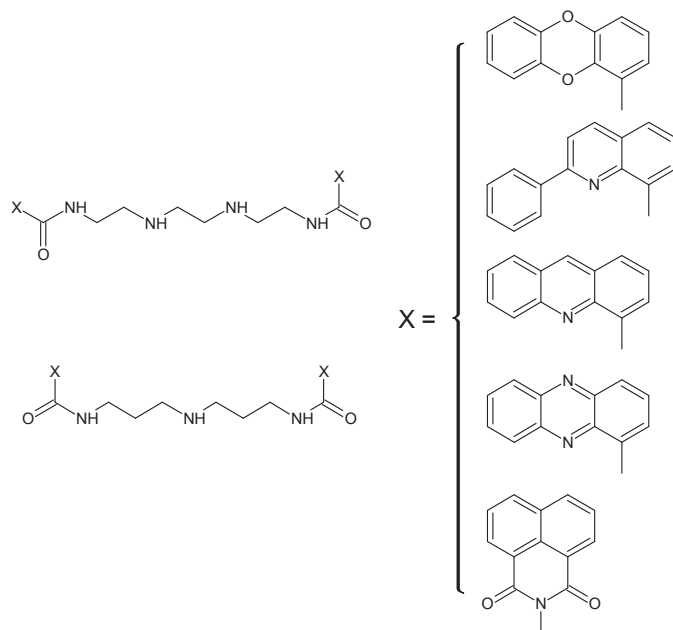
47 R = $(\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7(\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7(\text{CH}_2)_2$

48 R = $(\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2$

Rysunek 14. Bis(9-metylofenazyno-1-karboksyamidy)

Figure 14. Bis(9-methylphenazine-1-carboxamides)

Kolejny etap prac nad potencjalnymi bisinterkalatorami przeciwnowotworowymi obejmował zsyntetyzowanie niesymetrycznych bis(arylokarboksamidów) zawierających układy: naftalimidowy, akrydynowy, fenazynowy, oksantrenowy, 2-fenylochinolinowy połączone łącznikami mono- lub dwukationowymi, (Rys. 15). Związki, w których dwa układy aromatyczne połączone były za pośrednictwem łańcucha dwukationowego, charakteryzowała ok. 30-krotnie wyższa aktywność, w porównaniu z odpowiednimi dimerami monokationowymi, niezależnie od natury ugrupowań interkalujących [45].



Rysunek 15. Niesymetryczne bis(arylokarboksamidy)
Figure 15. Unsymmetrical bis(arylcarboxamides)

Aktywność dimerów symetrycznych wyraźnie korespondowała z aktywnością odpowiednich monomerów. Najmniej cytotoksyczne okazały się dimery fenylochinoliny i najmniej aromatycznego oksantrenu, które najsłabiej oddziaływały z DNA. Najwyższą aktywnością charakteryzowały się symetryczne bisnaftalimidy, bisakrydyny i bisfenazyny. Aktywność cytotoksyczna dimerów niesymetrycznych mieściła się pomiędzy aktywnością odpowiednich dimerów symetrycznych [45].

Serię interesujących pochodnych stanowią bis(akrydyno-4-karboksamidy), zsyntetyzowane w 2004 roku, w których układem interkalującym był 9-akrydon, (seria A (**49**), A' (**50**)) lub akrydyna, (seria B (**51**), B' (**52**)) (Rys. 16) [46, 47].

Dla serii bis(akrydyno-4-karboksamidów) z łańcuchem o ogólnej budowie $Z = -(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_n-$ dowiedziono, że:

- a) związki, w których $n = 3$, charakteryzowały się większą siłą wiązania z DNA niż pochodne, gdzie $n = 2$. Największe powinowactwo wykazywały związki

z najdłuższym łącznikiem niezależnie od tego, czy łączył ugrupowania interkalujące poprzez pozycje 1, 1' czy 4, 4'.

- b) substytucja w pozycji 7, 7' zmieniała powinowactwo związków do DNA w następujący sposób:

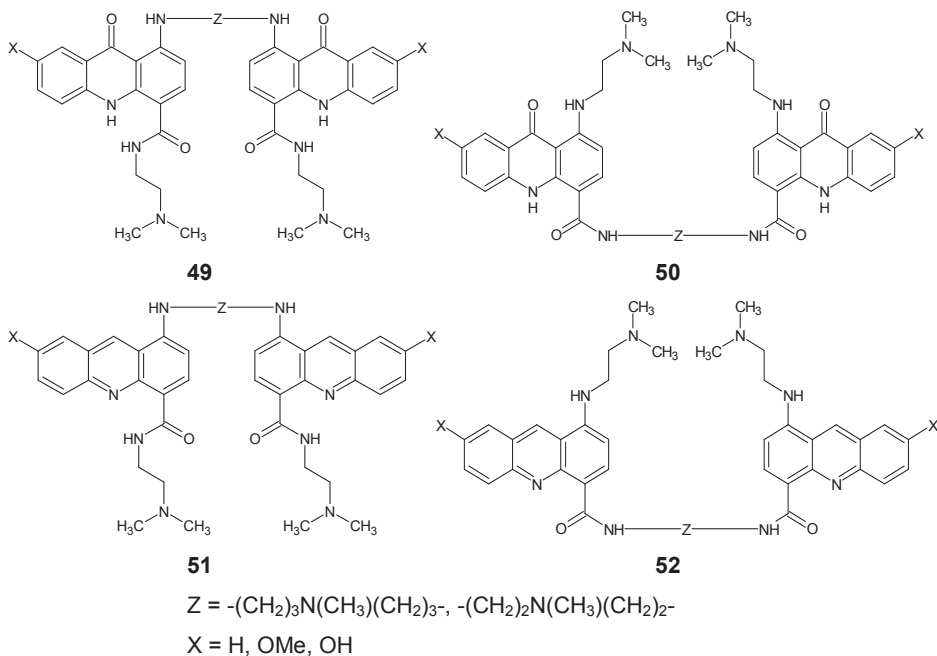
$X=OMe > X=H > X=OH$ dla serii A i B

$X=OH > X=H > X=OMe$ dla serii A' i B'

- c) odpowiednie monomery wykazywały większe powinowactwo do DNA w porównaniu z serią dimerów $n = 2$, ale mniejsze w odniesieniu do dimerów serii $n = 3$.

Badania cytotoksyczności tej grupy związków na liniach komórkowych HT-29 wykazały, że:

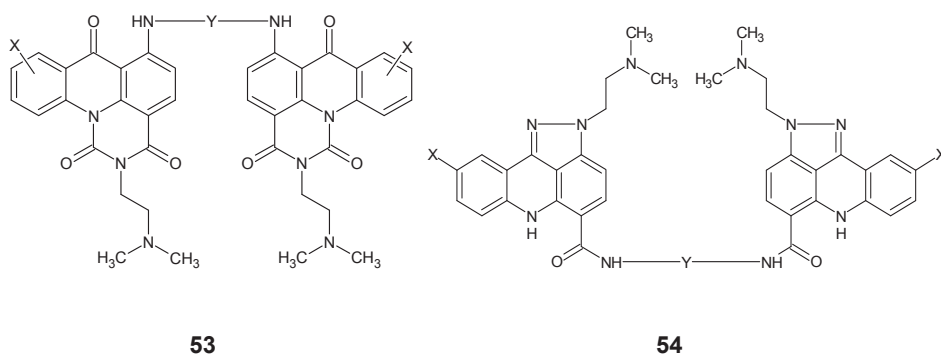
- a) najbardziej cytotoksyczne były dimery z łańcuchem łączącym o budowie $Z-(CH_2)_3N(CH_3)(CH_2)_3-$, niezależnie, czy łączył układy interkalujące w pozycji 1,1', czy 4, 4',
- b) dla par homologicznych, gdzie $X=H$ dimery 1,1' były bardziej cytotoksyczne niż dimery 4, 4'. Dla serii $X=OH$ i $X=OMe$ zależność ta była odwrotna,
- c) substytucja w pozycji 7, 7' istotnie wpływała na aktywność cytotoksyczną. Hydroksypochoodne były najmniej cytotoksyczne, co wskazuje, że nie tylko siła wiązania z DNA decyduje o aktywności w obrębie tej grupy pochodnych. Najbardziej cytotoksyczny okazał się związek z grupą nitrową w pozycji 7, 7'.



Rysunek 16. Pochodne bis(akrydyno-4-karboksamidu)

Figure 16. Bis(acridine-4-carboxamide) derivatives

W następnym etapie badań zsyntetyzowano serie bis(piryrido[5,6,1-de]akrydyn, (**53**) (Rys. 17), które mogą być rozważane jako cykliczne pochodne bis(akrydyno-4-karboksyamidów) serii A (**49**) (Rys. 16) oraz bis(pirazolo[3,4,5-kl]akrydyno-5-karboksyamidów) (**54**) (Rys. 17), jako pochodnych serii A' (**50**) (Rys. 16). Badania wykazały, że otrzymane związki wiążą się z DNA silniej niż bromek etydyny, lecz słabiej niż mitoksantron, a także, że bis-pochodne mają większe stałe wiązania niż odpowiednie monomery i wykazują zwiększoną cytotoksyczność, w porównaniu z odpowiednimi bis(akrydynokarboksyamidami). W obydwu seriach daje się zauważyć preferencje wiązania z fragmentami DNA bogatymi w pary AT. Najlepszym łącznikiem dla tego typu bis-pochodnych okazał się $Y = -(CH_2)_3N(CH_3)$ (CH_2)₃- [48].



Rysunek 17. Bis(piryrido[5,6,1-de]akrydyny (**53**), bis(pirazolo[3,4,5-kl]akrydyno-5-karboksyamidów) (**54**)
 Figure 17. Bis(pyrimido[5,6,1-de]acridines (**53**), bis[pyrazolo[3,4,5-kl]acridine-5-carboxamides) (**54**)

Pomimo obiecujących wyników badań aktywności przeciwnowotworowej przeprowadzonych na zwierzętach, w dostępnym piśmiennictwie brakuje doniesień na temat oceny klinicznej bis-pochodnych zawierających układ akrydyny [38–48].

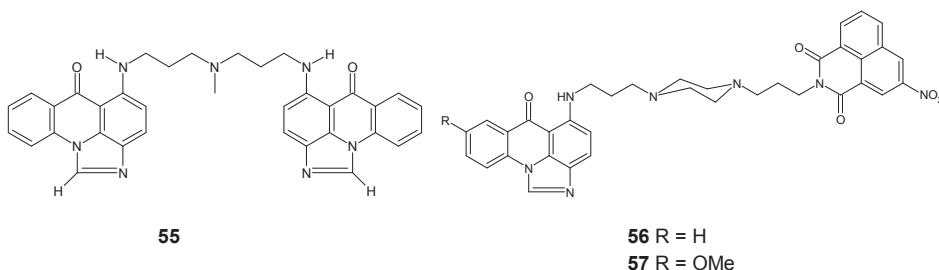
6. BIS-POCHODNE IMIDAZOAKRYDONU

Bisimidazoakrydony są bifunkcyjnymi związkami przeciwnowotworowymi, zbudowanymi z dwóch układów imidazoakrydonowych połączonych łańcuchem aminoalkilowym o różnej długości i sztywności. Zostały zaprojektowane jako potencjalne bisinterkalatory, ale badania wskazywały na udział innych mechanizmów decydujących o wysokiej cytotoksyczności tych związków *in vivo* i *in vitro*. Działanie antyproliferacyjne było wypadkową oddziaływania na wiele organelli komórkowych, a w szczególności na mitochondria. Przedstawiciel tej grupy związków – WMC-26, 5,5'-[(metyloiminodi(3,1-propylenoimino)]bis[6*H*-imidazo[4,5,1-de]akrydyno-6-on] (**55**) (Rys. 18), wykazywał 1000-krotnie wyższą aktywność wobec komórek raka jelita grubego z aktywnym systemem NER (ang. *nucleotide excision repair system*) niż wobec komórek *Xeroderma pigmentosum*, które nie miały zdol-

ności naprawy uszkodzeń DNA spowodowanych promieniowaniem UV. WMC-26 lokalizował się w cytoplazmie komórki, wykazując wysokie powinowactwo do mitochondrialnego DNA. Indukował zmiany konformacyjne w obrębie podwójnej helisy, rozpoznawane przez enzymy naprawcze. Jednak proces naprawy nie przebiegał prawidłowo, co prowadziło do degradacji DNA, a w konsekwencji zahamowania wzrostu i śmierci komórek. Zdolność hamowania cyklu komórkowego w różnych fazach (S, G₁-G₀, G₂-M), czyniło WMC-26 efektywnym wobec populacji komórek nowotworowych, będących w różnych fazach wzrostu, i istotnie nasilało jego cytotoksyczność [49, 50].

Ciekawym związkiem bifunkcyjnym, o potencjalnej aktywności przeciwnowotworowej jest asymetryczny WMC-79, 5-Nitro-2-[3-[4-[3-(6-okso-6*H*-imidazolo[4,5,1-*de*]akrydyn-5-ylamino)propylo]piperazyn-1-yl]propylo]benzo[*de*]izochinolino-1,3(2*H*)-dion (56), (Rys. 18), zbudowany z dwóch różnych układów: 3-nitronaftalimidowego i imidazoakrydonowego, połączonych łącznikiem 1,4-bispropanopiperazynowym. Wykazuje on wysoką cytotoksyczność wobec wielu linii komórek nowotworowych. Kompleks WMC-79-DNA jest rozpoznawany jako uszkodzenie DNA, którego nie da się „naprawić”, co skutkuje aktywacją białka p53 i indukcją procesu apoptozy [51].

Optymalizacja struktury WMC-79 (56), polegająca na wprowadzeniu grupy metoksylowej w pozycji 8 układu imidazoakrydyny, zaowocowała zsyntetyzowaniem pochodnej HKH40A (57) (Rys. 18). Związek ten charakteryzuje się lepszą rozpuszczalnością w środowisku wodnym i większą aktywnością cytotoksyczną *in vivo* i *in vitro* (także wobec komórek cechujących się niską ekspresją białka p53), w porównaniu z macierzystym WMC-79 (56). Trwają prace nad wprowadzeniem go do badań klinicznych [52].



Rysunek 18. Wybrane pochodne imidazoakrydonu
Figure 18. Selected bisimidazoacridone derivatives

PODSUMOWANIE

Leczenie nowotworów jest ogromnym wyzwaniem współczesnej medycyny, a bisinterkalatory stanowią bardzo ważną grupą potencjalnych leków przeciwnowotworowych. Zsyntetyzowanie ogromnej liczby dimerycznych pochodnych (zarówno

symetrycznych, jak i niesymetrycznych) o bardzo zróżnicowanej budowie chemicznej pozwoliło na dokładniejsze zbadanie zależności pomiędzy ich budową, a aktywnością cytotoksyczną.

Wspólną cechą opisanych powyżej grup związków jest ich oddziaływanie z DNA na drodze interkalacji. Bez względu na przynależność chemiczną, związki te charakteryzuje obecność dwóch płaskich, policyklicznych układów aromatycznych o dużej delokalizacji ładunku, połączonych łącznikiem aminoalkilowym. Dodatkowo, niektóre z nich (bisakrydyny, bisfenazyny, bisnaftalimidy) wpływają hamująco na aktywność topoizomeraz I i II, czyli enzymów odpowiedzialnych za kontrolę zmian topologicznych DNA. Bisinterkalacja i inhibicja aktywności topoizomeraz nie są jedynymi mechanizmami działania cytotoksycznego. Wskazuje się również na istotną rolę aktywacji szlaku apoptozy oraz na upośledzenie funkcjonowania mechanizmów naprawczych DNA [34, 49–52].

Dimeryzacja związków monointerkalujących w większości przypadków doprowadziła do istotnego wzmocnienia siły działania przeciwnowotworowego (bisnaftalimidy, bisakrydyny, bisfenazyny). Jednak bisinterkalatory niesymetryczne zarówno bisnaftalimidy zawierające układ acenaftenu (**15**) (Rys. 6), jak i bis(arylokarboksamidami) zawierające układy: naftalimidowy, akrydynowy, fenazynowy, oksantrenowy, 2-fenylochinolinowy (Rys. 15), okazały się mniej aktywne przeciwnowotworowo niż analogiczne cząsteczki symetryczne [7, 27, 45]. Wyjątek stanowiły tu niesymetryczne pochodne imidazoakrydonu: WMC-79 (**56**) i HKH40A (**57**) (Rys. 18), które nie ustępowały cytotoksycznością symetrycznemu WMC-26 [51, 52].

Podstawowym elementem decydującym o aktywności cytotoksycznej jest planarny układ aromatyczny, który ma zdolność do wsuwania się pomiędzy pary zasad azotowych DNA (interkalacja). Jednak rozbudowanie go o dodatkowe pierścienie heterocykliczne, np. furanu czy pirazyny, skutkuje niekiedy (jak w przypadku bisnaftalimidów) utratą zdolności inhibicji topoizomerazy II [8].

Podjęto także próbę określenia zależności struktura–aktywność w grupie bis(akrydino-4-karboksamidów) i bis(fenazyno-1-karboksamidów), manipulując rozmiarem i lipofilowością podstawników w układzie aromatycznym. Zmiany te skutkowały zazwyczaj wzrostem aktywności biologicznej, przy czym najkorzystniejszą modyfikacją było wprowadzenie podstawnika metylowego w pozycję 5 układu bis(akrydino-4-karboksamidu) oraz w pozycję 9 układu bis(fenazyno-1-karboksamidu) [40–43].

W prowadzonych badaniach wykazano także, że na siłę oddziaływania bisinterkalatorów z DNA, a co za tym idzie na ich aktywność cytotoksyczną wpływa budowa łańcucha poliaminowego łączącego dwa ugrupowania interkalujące. Jest to związane z faktem, że wiele typów nowotworów charakteryzuje obecność aktywnego transportera poliaminowego, a wbudowanie łącznika aminoalkilowego w cząsteczkę bisinterkalatora (o budowie zbliżonej do poliamin endogennych) pozwala na usprawnienie selektywnego wychwytu tych związków przez szybko dzielące się komórki nowotworowe.

Łączniki to aminoalkilowe łańcuchy o zróżnicowanej długości i sztywności, zawierające zazwyczaj od 2–4 atomów azotu, a także – jak to ma miejsce w przypadku bisoksynaftalimidopoliamin – atomy tlenu. Obecność atomów azotu w łączniku wpływa korzystnie na aktywność cytotoksyczną związku, zaś wprowadzenie atomów tlenu zazwyczaj prowadzi do obniżenia jego aktywności. Dla przykładu: bisoksynaftalimidopoliaminy BNIPOPu (31), BNIPOSpd (32), BNIPOSpm (33) (Rys. 9) z atomami tlenu w pozycji *alfa* do pierścienia naftalimidowego charakteryzuje niska cytotoksyczność (w porównaniu z macierzystymi bisnaftalimidopoliaminami), co jest prawdopodobnie wynikiem nieefektywnego wnikania związków do komórki (nie są one rozpoznawane przez transporter poliaminowy) [32].

Chociaż płaski wielopierścieniowy układ aromatyczny jest podstawowym warunkiem interkalacji, to nie mniej istotna rola przypada strukturze samego łącznika, którego długość musi być nie mniejsza niż 10,1 Å (czyli długość dwóch par zasad azotowych mierzona wzdłuż osi helisy), aby umożliwić jednoczesne wbudowanie się układów aromatycznych do DNA z zachowaniem zasady wykluczenia [2, 7, 38].

Bisinterkalatory są stosunkowo młodą grupą aktywnych biologicznie pochodnych, podlegającą ciągle intensywnym badaniom biologicznym. Wprawdzie, jak dotąd, żaden z nich nie został wprowadzony do leczenia, ale biorąc pod uwagę długoletniość prac rozwojowych nad lekami oraz utrudniony dostęp do wyników badań klinicznych, stanowiących często tajemnice firm farmaceutycznych, należy przypuszczać, że już w niedalekiej przyszłości mogą stanowić nową, wartościową grupę leków przeciwnowotworowych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L.B. Hendry, V.B., Mahesh, E.D. Bransome Jr, D.E. Ewing, *Mutation Res.*, 2007, **623**, 53.
- [2] L. Strekowski, B. Wilson, *Mutation Res.*, 2007, **623**, 3.
- [3] T. Leszczyński., H. Duński, *Zeszyty naukowe Politechniki Łódzkiej, Chemia Spożywcza i Biotechnologia*, 2006, **984**, 65.
- [4] R.B. Silverman, *Chemia organiczna w projektowaniu leków*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2004.
- [5] C. Avendano, C. J. Menendez, *Medicinal Chemistry of Anticancer Drugs*, 2008, Elsevier B.V.
- [6] R. Martínez, L. Chacón-García, *Curr. Med. Chem.*, 2005, **12**, 127.
- [7] M.F. Brana, M. Cacho, A. Gradillas, B. de Pascual-Teresa, A. Ramos, *Curr. Pharm. Des.*, 2001, **7**, 1745.
- [8] Ch. Bailly, C. Carrasco, A. Joubert, Ch. Bal, N. Wattez, M-P. Hildebrand, A. Lansiaux, P. Colson, C. Houssier, M. Cacho, A. Ramos, M.F. Brana, *Biochemistry*, 2003, **42**, 4136.
- [9] Y.D. Tseng, H. Ge, X. Wang, J.M. Edwardson, M.J. Waring, W.J. Fitzgerald, R.M. Henderson, *J. Mol. Biol.*, 2005, **345**, 745.
- [10] L.P.G. Wakelin, M.J. Waring, *Biochem J.*, 1976, **157**, 721.
- [11] C.M. L. Low, R.K. Olsentand, M.J. Waring, *FEBS Lett.*, 1984, **176**, 414.
- [12] G. Zhang, L. Fang, L. Zhu, D. Sun, P.G. Wang, *Bioorg Med. Chem.*, 2006, **14**, 426.
- [13] L.P.G. Wakelin, *Med. Res. Rev.*, 1986, **6**, 275.

- [14] D.J. Fenick, D.J. Taatjes, T.H. Koch, *J. Med. Chem.*, 1997, **40**, 2452.
- [15] A. Tevyashova, F. Sztaricskai, G. Batta, P. Herczegh, A. Jeney, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2004, **14**, 4783.
- [16] B.J. Chaires, F. Leng, T. Przewloka, I. Fokt, Y.H. Ling, R. Perez-Soler, W. Priebe, *J. Med. Chem.*, 1997, **40**, 261.
- [17] Martindale: The Complete Drug Reference. Stan na dzień 01 kwietnia 2009.
<http://www.medicinescomplete.com/mc/martindale/current/>.
- [18] D. Pelaprat, R. Oberlin, I. Le Guen, B.P. Roques, *J. Med. Chem.*, 1980, **23**, 1330.
- [19] Q. Gao, L.D. Williams, M. Egli, D. Rabinovich, S.L. Chen, G.J. Quigley, A. Rich, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1991, **88**, 2422.
- [20] T. Berge, N.S. Jenkins, R.B. Hopkirk, M.J. Waring, J.M. Edwardson, R.M. Henderson, *Nucl. Acids Res.*, 2002, **30**, 2980.
- [21] M.E. Peek, L.A. Lipscomb, J. Haseltine, Q. Gao, B.P. Roques, Ch. Garbay-Jaureguiberry, L.D. Williams, *Bioorg. Med. Chem.*, 1995, **3**, 693.
- [22] B.A. Teicher, *Cancer therapeutics. Experimental and clinical agents*, 1997, Humana Press.
- [23] P.F. Bousquet, M.F. Brana, D. Conlon, K.M. Fitzgerald, D. Perron, C. Cocchiario, R. Miller, M. Moran, J. George, X.D. Qian, G. Keilhauer, C.A. Romerdahl, *Cancer Res.* 1995, **55**, 1176.
- [24] M.R. Kirshenbaum, S.-F. Chen, C. H. Behrens, L.M. Papp, M.M. Stafford, J.-H. Sun, D.L. Behrens, J.R. Fredericks, S.T. Polkus, P. Sipple, A.D. Patten, D. Dexter, S.P. Seitz, J.L. Gross, *Cancer Res.*, 1994, **54**, 2199.
- [25] R.J. Mc Ripley, P.E. Burns-Horwitz, P.M. Czerniak, R.J. Diamond, M.A. Diamond, J.L.D. Miller, R.J. Page, D.L. Dexter, S-F. Chen, J-H. Sun, C.H. Behrens, S.P. Seitz, J.L. Gross, *Cancer Res.*, 1994, **54**, 159.
- [26] R.J. Cherney, S.G. Swartz, A.D. Pattern, E. Akamike, J-H. Sun, R.F. Kaltenbach III, S.P. Seitz, C.H. Behrens, Z. Getahun, G.L. Trainor, M. Vavala, M.R. Kirshenbaum, L.M. Papp, M. P. Stafford, P.M. Czerniak, R.J. Diamond, R.J. McRipley, R.J. Page, J.L. Gross, *Bioorg.Med.Chem.Lett.*, 1997, **7**, 163.
- [27] M.F. Brana, J.M. Castellano, M. Moran, M.J. Perez de Vega, X.D. Qian, C.A. Romerdahl, G. Keilhauer, *Eur. J. Med. Chem.*, 1995, **30**, 235.
- [28] M.F. Brana, J.M. Castellano, D. Perron, C. Maher, D. Conlon, P.F. Bousquet, J. George, X.-D. Qian, S.P. Robinson, *J. Med. Chem.* 1997, **40**, 449.
- [29] M.F. Brana, M. Cacho, M.A. Garcia, B. de Pascual-Teresa, A. Ramos, N. Acero, F. Llinares, D. Munoz-Mingarro, C. Abradelo, M.F. Rey-Stolle, M. Yuste, *J. Med. Chem.*, 2002, **45**, 5813.
- [30] M.F. Brana, M. Cacho, A. Ramos, M.T. Dominguez, J.M. Pozuelo, C. Abradelo, M.F. Rey-Stolle, M. Yuste, C. Carrasco, Ch. Bailly, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**, 648.
- [31] M.F. Brana, M. Cacho, M.A. Garcia, B. de Pascual-Teresa, A. Ramos, M.T. Dominguez, J.M. Pozuelo, C. Abradelo, M.F. Rey-Stolle, M. Yuste, M. Banez-Coronel, J.C. Lacal, *J. Med. Chem.*, 2004, **47**, 1391.
- [32] P. Kong Thoo Lin, V. Pavlov, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2000, **10**, 1609.
- [33] V. Pavlov, P. Kong Thoo Lin, V. Rodilla, *Chem.Biol.Interact.*, 2001, **137**, 15.
- [34] L.D. Ralton, Ch. S. Bestwick, L. Milne, S. Duthie, P. Kong Thoo Linn, *Chem. Biol.Interact.*, 2009, **177**, 1.
- [35] A.-M. Dance, L. Ralton, Z. Fuller, L. Milne, S. Duthie, Ch. S. Bestwick, P. Kong Thoo Linn, *Biochem. Pharmacol.*, 2005, **69**, 19.
- [36] P. Kong Thoo Lin, A.-M. Dance, Ch. S. Bestwick, L. Milne, *Biochem. Soc. Trans.*, 2003, **31**, 407.
- [37] J. Oliveira, L. Ralton, J. Tavares, A. Codeiro-da-Silva, Ch. S. Bestwick, A. McPerson, P. Kong Thoo Lin, *Bioorg. Med. Chem.*, 2007, **15**, 541.
- [38] J.-B. Le Pecq, M. Le Bret, J. Barbet, B. Roques, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1975, **72**, 2915.

- [39] G.P. Moloney, D.P. Kelly, P. Mack, *Molecules*, 2001, **6**, 230.
- [40] J.A. Spicer, S.A. Gamage, G.J. Finlay, B.C. Baguley, W.A. Denny, *Anti-Cancer Drug. Des.*, 1999, **14**, 281.
- [41] S.A. Gamage, J.A. Spicer, G.J. Atwell, G.J. Finlay, B.C. Baguley, W.A. Denny, *J. Med. Chem.*, 1999, **42**, 2383.
- [42] M. Demeunynck, F. Charmantray, A. Martelli, *Curr. Pharm. Des.*, 2001, **7**, 1703.
- [43] J.A. Spicer, S.A. Gamage, G.W. Rewcastle, G.J. Finlay, D.J.A. Bridewell, B.C. Baguley, W.A. Denny, *J. Med. Chem.*, 2000, **43**, 1350.
- [44] S.A. Gamage, J.A. Spicer, G.J. Finlay, A.J. Stewart, P. Charlton, B.C. Baguley, W.A. Denny, *J. Med. Chem.*, 2001, **44**, 1407.
- [45] J.A. Spicer, S.A. Gamage, G.J. Finlay, W.A. Denny, *Bioorg.Med.Chem.*, 2002, **10**, 19.
- [46] I. Antonini, *Med. Chem. Rev.*, 2004, **1**, 267.
- [47] I. Antonini, *Curr. Med. Chem.*, 2002, **9**, 1701.
- [48] I. Antonini, P. Polucci, A. Magnano, S. Sparapani, S. Martelli, *J. Med. Chem.*, 2004, **47**, 5244.
- [49] W.M. Cholody, L. Hernandez, L. Hassner, D.A. Scudiero, D.B. Djurickovic, Ch.J. Michejda, *J. Med. Chem.*, 1995, **38**, 3043.
- [50] L. Hernandez, W.M. Cholody, E.A. Hudson, J.H. Resau, G. Pauly, Ch. J. Michejda, *Cancer Res.*, 1995, **55**, 2338.
- [51] T. Kosakowska-Cholody, W.M. Cholody, A. Monks, B.A. Woynarowska, Ch. J. Michejda, *Mol. Cancer Ther.*, 2005, **4**, 1617.
- [52] H.K. Hariprakash, T. Kosakowska-Cholody, C. Meyer, W.M. Cholody, S. F. Stinson, N.I. Tarasova, Ch.J. Michejda, *J. Med. Chem.*, 2007, **50**, 5557.

Praca wpłynęła do Redakcji 7 kwietnia 2009

Z BIEŻĄCYCH PRAC CHEMIKÓW POLSKICH

**SYNTEZA, WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE
I ELEKTRYCZNE NANOKRYSTALICZNYCH
MATERIAŁÓW $BaTiO_3$ DOMIESZKOWANYCH
JONAMI ZIEM RZADKICH**

SYNTHESIS, OPTICAL AND ELECTRICAL
PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE $BaTiO_3$
DOPED WITH RARE EARTH IONS

Robert Pązik^{1,2}, Wiesław Stręk¹, Karol Nitsch³

¹ *Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk,
ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław*

² *Department of Chemistry, SLU, Box 7015, SE-75007, Uppsala, Sweden*

³ *Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, Politechnika Wrocławska,
ul. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław*

Abstract

Wprowadzenie

1. Przygotowanie materiałów i metody badawcze; 1.1. Otrzymywanie czystego i domieszkowanego jonami ziem rzadkich $BaTiO_3$ metodą zol-żelową; 1.2. Wytwarzanie nanoceramik $BaTiO_3$ w procesie LTHP; 1.3. Badania strukturalne XRD i spektroskopia ramanowska; 1.4. Transmisyjna i skaningowa mikroskopia elektronowa; 1.5. Analiza TGA i DTA; 1.6. Badania luminescencji; 1.7. Badania elektryczne – spektroskopia impedancyjna
2. Wyniki badań; 2.1. Właściwości fizykochemiczne nanokrystalicznych proszków $BaTiO_3$; 2.1.1. Właściwości strukturalne, analiza TGA i DTA oraz morfologia proszków $BaTiO_3$ otrzymanych metodą zol-żelową; 2.1.2. Właściwości luminescencyjne Eu^{3+} : $BaTiO_3$; 2.1.3. Właściwości luminescencyjne Yb^{3+} : $BaTiO_3$; 2.2. Właściwości fizykochemiczne nanoceramik $BaTiO_3$; 2.2.1. Właściwości strukturalne oraz morfologia nanoceramik $BaTiO_3$; 2.2.2. Właściwości elektryczne nanoceramiki $BaTiO_3$; 2.2.2.1. Analiza przewodnictwa elektrycznego nanoceramiki $BaTiO_3$; 2.2.2.2. Analiza właściwości dielektrycznych nanoceramiki $BaTiO_3$

Wnioski

Piśmiennictwo cytowane



Robert Pażik ukończył studia magisterskie na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Opolskiego broniąc w 2002 r. pracy magisterskiej „Synteza i optyczne badania wytworzonych metodą zol-żelową materiałów ferroelektrycznych domieszkowanych jonami europu(III)”, wyróżnionej przez Polskie Towarzystwo Chemiczne. W 2008 roku w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu obronił pracę doktorską „Synteza i zbadanie własności optycznych i elektrycznych nanokrystalicznych materiałów BaTiO_3 domieszkowanych jonami ziem rzadkich” i obecnie przebywa na stażu naukowym w Szwecji. Jest autorem i współautorem kilkunastu publikacji naukowych z zakresu nanotechnologii. Głównie zainteresowania badawcze to przede wszystkim otrzymywanie materiałów i ceramiki nanokrystalicznych oraz właściwości luminescencyjne i elektryczne tlenków domieszkowanych jonami RE^{3+} .



Wiesław Stręk (1948) fizyk, absolwent Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (1971). Po ukończeniu studiów podjął pracę w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, w Zakładzie Chemii Strukturalnej, kierowanym przez prof. dr hab. Bogusławę-Trzebiatowską, która była promotorem jego rozprawy doktorskiej (1979). Habilitację z zakresu fizyki chemicznej uzyskał w 1983 r. W 1971 r. został mianowany profesorem. Staże badawcze odbywał w Danii, Francji, Finlandii, Izraelu, Niemczech, Rosji, Białorusi, Brazylii. Tematyka pracy badawczej obejmuje zagadnienia relaksacji elektronowej jonów ziem rzadkich i metali przejściowych, spektroskopii materiałów laserowych, optyki laserowej, technologii zol-żel, nanotechnologii, biotechnologii. Członek komitetów redakcyjnych czasopism: *Journal Alloys and Compounds*, *Materials Science*, *Acta Biooptica et Informatica Medica*. Autor i współautor ponad 350 prac i wielu rozwiązań patentowych.



Karol Nitsch jest absolwentem Wydziału Elektroniki Politechniki Wrocławskiej z 1968 r. Pracę doktorską, obejmującą badania elektrycznych właściwości struktur grubowarstwowych w zakresie bardzo małych częstotliwości, wykonał w 1974, pod kierownictwem prof. Benedykta Licznarskiego. W 1999 roku uzyskał stopień doktora habilitowanego, a w 2009 tytuł profesora nauk technicznych. Od 2002 roku pracuje na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej na stanowisku profesora nadzwyczajnego.

Jego zainteresowania naukowe związane są z badaniami elektrycznych właściwości materiałów i struktur dla potrzeb elektroniki i optoelektroniki oraz mikrosystemów i systemów czujnikowych. Koncentrują się m.in. na pomiarach i analizie danych eksperymentalnych, konstruowaniu modeli matematycznych i fizycznych, automatyzacji stało- i zmiennoprądowych metod pomiaru właściwości elektrycznych różnych materiałów oraz zastosowaniu spektroskopii impedancyjnej

w badaniach obiektów technicznych i biologicznych.

Jest autorem lub współautorem 157 publikacji naukowych i 9 patentów. Jego prace były zamieszczone m.in. w *J. Electrochemical Society*, *Corrosion Science*, *Philosophical Magazine B*, *Biomaterials*, *Thin Solid Films*, *Measurement Science and Technology*, *Solid State Ionics*, *Sensors and Actuators* oraz *Surface & Coating Technology*.

ABSTRACT

The main goals of the presented paper were focused on synthesis of nanocrystalline BaTiO₃ materials doped with chosen rare earth ions (Eu³⁺ and Yb³⁺) utilizing sol-gel technique. Structure, morphology, optical and electrical properties were characterized. Size effects and their influence on the mentioned physicochemical properties were discussed. Strong effect of the dopant concentration on the structure of BaTiO₃ was found. In case of the Eu³⁺ ions doping results in stabilization of tetragonal phase of BaTiO₃, whereas addition of the Yb³⁺ ions favors formation of the cubic structure. Besides that all introduced ions could be considered as inhibitors for the grain growth process. Moreover resulted powders showed co-existence of the tetragonal (ferroelectric) and cubic (paraelectric) phases. The amount of the tetragonal phase depends on the heat treatment temperature and concentration of the incorporated rare earth ions.

The structural changes of a matrix were studied using the Eu³⁺ and Yb³⁺ ions as optical probes. Their luminescence properties were dependent on the sintering temperature. In case of the Eu³⁺ ions we have found that the intensities of ⁵D₀ → ⁷F₂ transitions increased with the increasing temperature. It means higher Eu³⁺ ions symmetry associates with higher temperature [1–4]. On the other hand in nano-crystals doped with Yb³⁺ ions a higher intensity of SHG (second harmonic generation) was observed in the tetragonal phase, whereas the isotropic cubic phase was detected by the absence of a SHG signal. Cooperative emission, indicating the presence of Yb³⁺ ion pairs, was easily detected in the cubic phase and not seen in the ferroelectric tetragonal structure [5].

BaTiO₃ nanoceramics were fabricated from the nanopowders using LTHP (low-temperature high pressure) sintering process [6, 7]. The impedance spectra indicated the complex nature of the effects appearing in the analyzed BaTiO₃ nanoceramics. Four types of physical mechanisms contributing to the overall conductivity were found, namely hopping, diffusion, two relaxation mechanisms and the dc conduction. The studied samples show a ferroelectric-paraelectric phase transition observed for the higher frequency regions.

Keywords: nanomaterials, barium titanate, sol-gel technique, doping, optical and electric properties

Słowa kluczowe: nanomateriały, tytanian baru, technika zol-żel, domieszkowanie, właściwości optyczne i elektryczne

WPROWADZENIE

Błyskawicznie rozwijające się technologie otrzymywania materiałów nanostrukturalnych oraz rosnące wymagania rynków technologicznych wymuszają nowe kierunki poszukiwań produktów o precyzyjnie zaprojektowanych właściwościach fizycznych. Jednym z nowych trendów jest uzyskiwanie materiałów zbudowanych z ziaren nanokrystalicznych. Materiały nanofazowe i nanostrukturalne tworzą nową grupę związków o bardzo interesujących właściwościach wynikających z roli procesów fizycznych zachodzących w obrębie granic ziaren oraz rozwiniętej powierzchni właściwej. Ciekawy i szeroko opisywany w literaturze jest również efekt zależności od rozmiaru cząstek (ang. *size effect*), bezpośrednio wpływający na pojawianie się nowych, niespotykanych dla danej rodziny związków, właściwości elektrycznych [1–5], magnetycznych [6–9] i optycznych [10–17]. W konsekwencji obserwuje się nowe i nietypowe właściwości lub też ich znaczącą poprawę, np. wzrost przewodnictwa elektrycznego, polepszenie właściwości mechanicznych, wzmocnienie efektu PTCR (ang. *positive temperature coefficient of resistivity*) i wiele innych [18–31]. Unikalne właściwości nanomateriałów wynikają z rozmiaru ziaren, struktury powierzchni i oddziaływań międzycząsteczkowych. Rola rozmiaru ziarna jest bardzo istotna z punktu widzenia projektowania nowych urządzeń i możliwości kontrolowania właściwości materiału [32, 33].

Nanomateriały zostały sklasyfikowane jako materiały nanostrukturalne i nanocząstki. Pierwsza klasyfikacja odnosi się do materiałów objętościowych zbudowanych z ziaren o rozmiarach poniżej 100 nm. Natomiast druga zazwyczaj dotyczy nanocząstek zdyspergowanych w konkretnym ośrodku. O skali nano zwykle się mówi w kontekście rozmiaru cząstek, ziaren lub aglomeratów poniżej 200–100 nm. W celu odróżnienia nanomateriałów od faz objętościowych i monokryształów, niezwykle ważne jest pokazanie ich unikalnych właściwości i potencjalnego wpływu na dalszy rozwój nauki i technologii.

Z punktu widzenia nanotechnologii, istotnym parametrem jest stosunek powierzchni ziarna i/lub pojedynczej cząstki do jej objętości. Atomy znajdujące się bezpośrednio przy powierzchni są przyczyną wielu zjawisk wykazujących zależność od rozmiaru cząstek [34–36]. Jednym z szerzej opisywanych jest efekt ograniczenia kwantowego (ang. *quantum confinement*). Skończony rozmiar pojedynczej cząstki ogranicza przestrzenną dystrybucję elektronów, prowadząc do kwantowania poziomów energetycznych, właśnie ze względu na *size effect* [37–39]. Sferyczny kształt cząstek nanokrystalitów powoduje powstawanie naprężeń na ich powierzchni prowadzących do procesów relaksacji komórki (kontrakcja lub rozszerzanie) i zmiany parametrów sieci [40–43]. Następstwem tych zjawisk są zmiany w strukturze pasmowej i energii pasma wzbronionego [44]. Efekt ten znalazł zastosowanie w technologii półprzewodników, optoelektronice oraz w optyce nieliniowej.

Zarodkowanie i wzrost są jednymi z najważniejszych procesów w syntezie wszystkich materiałów krystalicznych. Proces zarodkowania, związany z tworze-

niem aglomeratów atomów, jest pierwszym etapem tworzenia faz krystalicznych, zatem badania poświęcone nanokryształom i wpływowi rozmiaru ziarna na strukturę odgrywają kluczową rolę w zrozumieniu mechanizmów zarodkowania i wzrostu kryształów [45–50].

Nanomateriały otworzyły również całkiem nowy rozdział w katalizie. Najważniejszą zaletą redukcji rozmiaru do skali nano jest zwiększenie ilości atomów powierzchniowych, a więc zwiększenie aktywności katalitycznej katalizatora. Ponadto do zalet należy również zaliczyć unikalną strukturę powierzchni, jej rozwinięcie i pojawienie się dodatkowych stanów elektronowych, niezbędnych do stymulacji i promowania reakcji chemicznych [51–53].

Wyjątkowe właściwości nanomateriałów, w porównaniu z ich odpowiednikami o znacznie większych rozmiarach ziaren, powodują ciągły wzrost zainteresowania grup badawczych. Dla przykładu: właściwości magnetyczne nanocząstek są znacząco odmienne niż monokryształów i materiałów krystalicznych o wielkościach cząstek powyżej rozmiarów submikronowych. Cząstki ferromagnetyku o dużych rozmiarach charakteryzują się występowaniem kompleksowej struktury domen złożonych z wielu rodzajów ścian. W miarę redukcji rozmiarów następuje stopniowe zmniejszenie liczby typów ścian domenowych, najpierw jednego rodzaju, a potem kolejnych. Kilka nanocząstek ferromagnetyku tworzy pojedyncze domeny. W przypadku takiej cząstki, traktowanej jako pojedyncza domena, obserwuje się superparamagnetyzm, w którym dystrybucja magnetyzacji jest całkowicie przypadkowa, a jej orientacja odbywa się wyłącznie pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego [54, 55]. Cechą charakterystyczną takich układów jest również to, iż porządkowanie zanika zaraz po usunięciu działającego pola magnetycznego. Zjawisko to wykorzystywane jest w szczególności w ultrakompaktowych nośnikach pamięci, gdzie rozmiar domeny determinuje pojemność pamięci [56]. Do innych, równie ciekawych i ważnych zastosowań magnetyków nanokrystalicznych należą ferrofluidy [57, 58], czujniki [59] i inne.

Nanomateriały są stosowane w konstrukcji nanourządzeń [60–63]. Bardzo dobrym przykładem jest wykorzystanie wielowarstwowych heterostruktur półprzewodnikowych o grubości mniejszej niż średnia swobodna droga elektronu, tworzących układ o strukturze studni kwantowej. Jednakże głównym problemem jest sposób manipulowania heterostrukturami w trakcie montażu urządzenia kwantowego, wynikający z konieczności poruszania się w skali nano. Wielowarstwowe układy półprzewodnikowe wykorzystywane są już w konstrukcji fonicznych i elektro-nicznych nanourządzeń [64].

Kolejnym, istotnym zastosowaniem tych materiałów są kropki kwantowe [65, 66]. Podstawą wykorzystania ich w optyce nieliniowej jest zjawisko *quantum confinement*. Ograniczenie kwantowe może powodować zamianę gęstości stanów nośników na układ dyskretnych poziomów kwantowych, co ma ogromne znaczenie praktyczne w przypadku zastosowań nanomateriałów w technice laserów półprzewodnikowych [67, 68].

W przypadku zastosowania ich w technologiach optycznych na szeroką skalę bada się nanoluminofory nieorganiczne [69–75]. Wykorzystuje się fakt, że wydajność oraz monochromatyczność emisji zależy od rozmiarów ziarna [76]. Bardzo obiecujące stają się również ceramiczne materiały luminoforowe zbudowane z ziaren nanokrystalicznych [77–80]. Tego typu nanoceramiki, ze względu na swoje charakterystyczne właściwości fizykochemiczne, staną się w najbliższej przyszłości nową klasą materiałów nie tylko do aplikacji luminescencyjnych.

Równie ciekawe są właściwości elektryczne nanomateriałów. Okazuje się, iż redukcja rozmiarów krystalitów do poziomu dziesiątek i pojedynczych nanometrów powoduje zwiększenie udziału granic ziaren (ang. *grain boundary*). Wielkość ta znacząco wpływa na kształtowanie się parametrów elektrycznych danego materiału, a w szczególności na wzrost przewodnictwa elektrycznego, związanego bardziej z dyfuzją powierzchniową niż dyfuzją sieciową. Efekty uwidaczniają się dla ziaren mniejszych od 100 nm. Szacuje się, że koncentracja cząstek w fazie międzyziarnej gwałtownie wzrasta, aż do osiągnięcia 70% dla krystalitów o wymiarach rzędu 2 nm [35]. W materiałach nanokrystalicznych, dzięki rozwinięciu powierzchni fazy międzyziarnej, obserwuje się efekty niewystępujące w materiałach o dużych krystalitach (powyżej 1 μm). Chodzi o poszerzenie przerwy energetycznej [81], efekty segregacji domieszek między fazę objętościową i granice ziaren [82], obniżenie entropii tworzenia defektów sieci [83]. Wszystkie wymienione efekty mają bezpośredni wpływ na charakter transportu elektrycznego [84]. Zmiana parametrów elektrycznych materiałów i możliwość ich kontrolowania w skali nano znalazła zastosowanie w rozwijającej się ostatnio technologii ogniw paliwowych SOFC (ang. *solid oxide fuel cells*) [85, 86].

Interesujący jest także wpływ rozmiaru krystalitów na właściwości ferroelektryczne [18, 28, 31, 87–90]. Kryształy ferroelektryczne zbudowane są z ruchomych ścian domenowych, czego obrazem jest histereza ferroelektryczna. Dla cząstek o dużych rozmiarach charakterystyczne jest występowanie struktury domenowej złożonej z wielu rodzajów ścian. W zależności od rozmiarów, cząstki ferroelektryczne mogą znajdować się w jednym z czterech stanów: multidomenowym, monodomenowym, superparaelektrycznym oraz paraelektrycznym [91]. Zmiany właściwości ferroelektrycznych zależne od rozmiarów krystalitów są w przypadku tytanianu baru (BaTiO_3) efektem tetragonalnego zniekształcenia sieci krystalicznej, spowodowanego dużymi naprężeniami pojedynczych ziaren. Prowadzi to do dość skomplikowanej struktury domenowej, wpływającej na przenikalność elektryczną (ϵ'). Zazwyczaj obserwowano jej wzrost wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru ziarna [92–94] do pewnego krytycznego rozmiaru, a następnie spadek przy dalszej redukcji rozmiaru [95, 96]. Anomalny wzrost ϵ' przy malejących rozmiarach ziarna może wynikać zarówno ze zwiększenia gęstości ścian domenowych (dla ziaren o rozmiarach do $\sim 1 \mu\text{m}$), jak i wzrostu wewnętrznych naprężeń mechanicznych. Dla BaTiO_3 zmniejszenie rozmiarów ziarna powoduje przesunięcie punktu Curie w kierunku niższych temperatur oraz rozmycie przejścia fazowego, a nawet jego brak [97].

Tematyka badań przedstawionych w tej pracy dotyczy syntezy nanokrystalicznych materiałów BaTiO₃, domieszkowanych wybranymi jonami ziem rzadkich, z wykorzystaniem technologii zol-żelowej. Uzyskane układy nanokrystalicznych proszków BaTiO₃ pozwoliły na wytworzenie nowej klasy materiałów, jakimi są ceramiki nanostrukturalne. Głównym celem pracy jest opis właściwości fizykochemicznych otrzymanych nanoproszków i nanoceramik BaTiO₃, z punktu widzenia efektów związanych z rozmiarami ziaren i ich wpływem na właściwości optyczne oraz elektryczne. Wprowadzanie do materiału ferroelektrycznego domieszek w postaci aktywnych optycznie jonów lantanowców pozwoli wyjaśnić istnienie wymiarowego ograniczenia zjawiska ferroelektryczności. Istnieje wiele przykładów modyfikacji właściwości wyjściowego materiału poprzez jego domieszkowanie. Domieszka może spowodować zmiany charakteru materiału z izolatora w półprzewodnik, przewodnik a nawet nadprzewodnik, może też zmienić charakter przewodnictwa z jonowego na elektronowy, co ma znaczenie w przypadku konstrukcji nowoczesnych urządzeń do pozyskiwania energii (SOFC) [34, 84].

1. PRZYGOTOWANIE MATERIAŁÓW I METODY BADAWCZE

Do otrzymywania BaTiO₃ w przeszłości wykorzystywano metodę polegającą na reakcji w stanie stałym pomiędzy BaCO₃ i TiO₂, w temperaturze powyżej 900°C [98]. Dziś istnieją inne metody otrzymywania kryształitów tytanianu baru pozwalające na osiągnięcie założonych właściwości końcowego produktu; są to współstrącanie [99–103], metody hydrotermalne [104–110], kondensacja z fazy gazowej [111–113], termiczna dekompozycja [114–116] oraz techniki zol-żelowe [117–128]. W badaniach wykorzystano zol-żelową technikę wytwarzania nanokrystalicznych materiałów opartych o BaTiO₃.

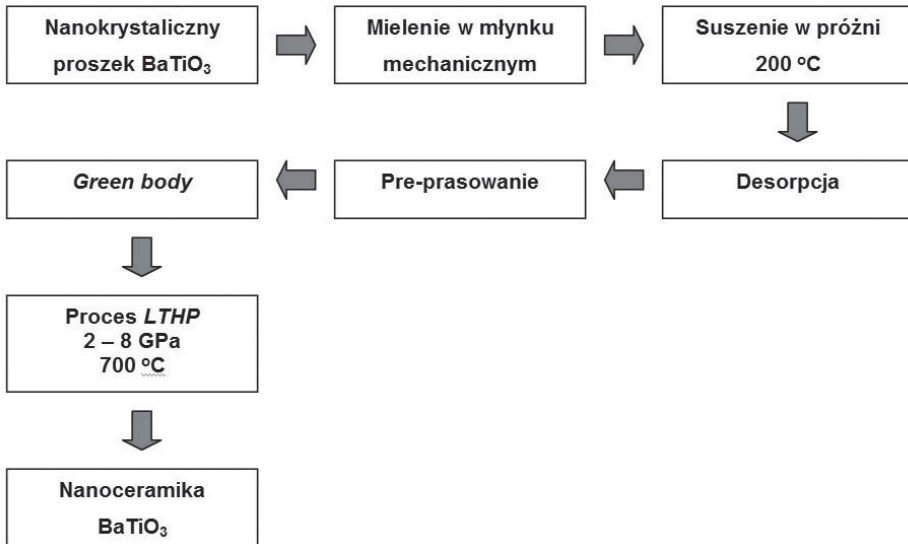
1.1. OTRZYMYWANIE CZYSTEGO I DOMIESZKOWANEGO JONAMI ZIEM RZADKICH BaTiO₃ METODĄ ZOL-ŻELOWĄ

Substratami w preparatyce czystego i domieszkowanego jonami lantanowców (Eu³⁺ i Yb³⁺) BaTiO₃ są octan baru Ba(CH₃COO)₂ oraz tetrabutoksytytan Ti(OC₄H₉)₄. Kwas octowy CH₃COOH oraz wodę destylowaną wykorzystano jako rozpuszczalniki, natomiast acetyloaceton CH₃COCH₂COCH₃ posłużył jako czynnik kompleksujący tytan w prekursorze i jednocześnie zabezpieczający układ przed niepożądanym wytrącaniem tlenku tytanu, TiO₂. Katalizatorem reakcji hydrolizy prekursora tytanowego był kwas azotowy HNO₃. Stosunki molowe wykorzystanych odczynników chemicznych były następujące: 1 mol Ba(CH₃COO)₂ : 1 mol Ti(OC₄H₉)₄ : 6 moli CH₃COOH : 1 mol C₅H₈O₂. Źródłem lantanowca był jego tlenek typu Ln₂O₃ (Eu₂O₃ i Yb₂O₃), którego stechiometryczna ilość została przed użyciem do syntezy roztworzona do postaci rozpuszczalnej w wodzie soli azotanu lantanowca.

1.2. WYTWARZANIE NANOCERAMIK BaTiO_3 W PROCESIE *LTHP*

Jedną z technik wytwarzania ceramiek złożonych z ziaren nanokrystalicznych jest metoda *LTHP* (ang. *low temperature high pressure*), w której spiekanie próbki odbywa się w niskich temperaturach (450–800°C) i przy użyciu wysokich ciśnień (1–8 GPa).

Schematycznie proces uzyskiwania nanoceramik BaTiO_3 przedstawiono na Rysunku 1. W pierwszym etapie są wytwarzane nanokrystaliczne proszki BaTiO_3 . W tym celu próbki gotowych materiałów uzyskanych w technologii zol-żelowej wykorzystano do formowania czystych i domieszkowanych jonami Eu^{3+} nanoceramik BaTiO_3 . Przygotowane proszki zostały zmielone w młynku mechanicznym. Następnie wysuszono je w próżni, w temperaturze 200°C, w ciągu 2 h i poddano desorpcji w atmosferze gazowego helu, celem oczyszczenia z zaadsorbowanych zanieczyszczeń i wilgoci. Następnie próbki zagęszczono za pomocą prasy hydraulicznej, w próżni, pod ciśnieniem 0,8 GPa, do postaci pastylek (*green body*) o wymiarach $\phi = 4$ mm i wysokości 2 mm. Otrzymaną pre-wypraskę umieszczano w toroidalnej celce do prasowania wysokociśnieniowego, wykonanej z węgla wapnia, CaCO_3 . Całość umieszczono pomiędzy kowadłami prasy wytwarzającej pseudoizostatyczne warunki prasowania, w zakresie ciśnień od 2 do 8 GPa, w temperaturze spiekania 700°C, w czasie 1 min. Tak otrzymano nanoceramiczne próbki czystego oraz domieszkowanego jonami lantanowców BaTiO_3 .



Rysunek 1. Proces spiekania nanoceramik BaTiO_3 za pomocą techniki *LTHP*
 Figure 1. Scheme of BaTiO_3 nanoceramic fabrication using *LTHP* technique

1.3. BADANIA STRUKTURALNE XRD I SPEKTROSKOPIA RAMANOWSKA

Proszkowa dyfraktometria rentgenowska XRD

Metodę proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej XRD (ang. *X-ray Diffraction*) wykorzystuje się do określenia lub weryfikacji struktury krystalograficznej materiałów proszkowych oraz ceramicznych. Jest jedną z najbardziej popularnych technik badania strukturalnych właściwości materiałów. Oprócz możliwości zbadania struktury, metoda XRD umożliwia również wyznaczenie z otrzymanych dyfraktogramów rentgenowskich średniego rozmiaru ziarna nanokrystalitów, parametrów sieciowych, wskaźników (*hkl*), składu fazowego oraz przeprowadzenie analizy ilościowej faz i naprężeń [129]. Najczęściej wykorzystywanym źródłem promieniowania rentgenowskiego są lampy Cu ($\lambda = 0,1544$ nm), Cr ($\lambda = 0,229$ nm), Fe ($\lambda = 0,194$ nm), Co ($\lambda = 0,179$ nm) lub też Mo ($\lambda = 0,071$ nm). Dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego rejestruje się za pomocą odpowiednich liczników np. Geigera-Müllera lub scyntylacyjnego. Efektem jest dyfraktogram przedstawiający refleksy o różnym natężeniu i położeniu, które odpowiadają określonym płaszczyznom o wskaźnikach (*hkl*) [130]. W przypadku badań krystalitów o rozmiarach poniżej 100 nm, w diagramie dyfrakcyjnym widać charakterystyczne poszerzenie linii dyfrakcyjnej. Parametrem, który je charakteryzuje, jest szerokość linii β w połowie jej wysokości, skorygowana o szerokość wynikającą z apertury przyrządu. Bardzo prosta metoda szacowania średniego rozmiaru krystalitów, opracowana przez Scherrera, jest oparta o następujące równanie:

$$D = \frac{k\lambda}{\cos\Theta\sqrt{\beta^2 - \beta_0^2}}, \quad (1)$$

gdzie D to rozmiar ziarna; β_0 – stała aparaturowa; β – szerokość połówkowa; Θ – wartość kąta, k stała $\approx 0,9$, a λ to długość fali [129].

Niestety, ze względu na zawarte uproszczenia, szacunkowe rezultaty nie zawsze bywają zgodne ze stanem rzeczywistym, i np. w przypadku proszków o szerokim rozkładzie rozmiarów ziaren, równanie się nie sprawdza [131]. Innym niebezpieczeństwem błędnego oszacowania rozmiaru jest wpływ występujących w nanokrystalitach defektów powierzchniowych i naprężeń mechanicznych na poszerzenie refleksów dyfrakcyjnych [131–133]. Wynik szacowania średniego rozmiaru krystalitów musi być zawsze konfrontowany z rezultatami badań transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej.

Spektroskopia ramanowska

Jedną z podstawowych technik spektroskopii optycznej, umożliwiających analizę zmian zachodzących w nanomateriałach, jest spektroskopia ramanowska. Widma ramanowskie oprócz informacji strukturalnej, pozwalają na uzyskanie dodatkowych informacji o jednorodności chemicznej i strukturalnej uzyskanych produktów, w przypadku gdy ilość zanieczyszczeń w postaci obcych faz jest poniżej wykrywalności metodami XRD.

1.4. TRANSMISYJNA I SKANINGOWA MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA

Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Istotnych informacji o morfologii materiałów (kształt i rozmiar cząstek) dostarcza transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM (ang. *transmission electron microscopy*) oraz jej nowocześniejsza odmiana – wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa HRTEM (ang. *high resolution transmission electron microscopy*). Technika TEM i HRTEM bada się obiekty zarówno krystaliczne, jak i amorficzne, a informacje uzyskuje się nie tylko z powierzchni, ale też z objętości próbki, co oznacza, że badany materiał może mieć złożoną strukturę przestrzenną. Istotną wadą tej techniki jest konieczność przygotowywania próbek w postaci cienkich warstw, rzędu kilkuset nanometrów, przezroczystych dla wiązki elektronów, ale podatnych na uszkodzenie pod działaniem wysokoenergetycznej wiązki elektronów. Wadą jest także stosunkowo droga aparatura [134].

Skaningowa mikroskopia elektronowa

Bardzo przydatną metodą badania powierzchni, rozmiarów i kształtu ziarna jest skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *scanning electron microscopy*). Z uwagi na niezbyt duże powiększenia daje ona możliwość badania tylko szeroko rozumianej powierzchni próbki. Zastosowanie specjalnych mikroskopów z emisją polową znacząco poprawia zdolności rozdzielcze urządzenia i pozwala obserwować krystality o rozmiarach mniejszych od 20 nm.

1.5. ANALIZA TGA I DTA

Analiza termogravimetryczna TGA (ang. *thermogravimetric analysis*) oraz różnicowo-termogravimetryczna DTA (ang. *differential thermogravimetric analysis*) służy do badań zachowania się próbek w funkcji temperatury, głównie w analizie do charakterystyki ilościowej i jakościowej różnych materiałów. TGA i DTA

pozwalają na zbadanie wielu procesów fizykochemicznych zachodzących w próbce w trakcie procesu ich obróbki termicznej, a więc na głębsze poznanie mechanizmów tworzenia końcowego materiału, określenie procesów dehydratacji, dekompozycji, krystalizacji faz i strukturalnych przejść fazowych. Główne zalety technik analizy termicznej to przede wszystkim: możliwość badania próbek w szerokim zakresie temperatur; stosowania próbek w praktycznie każdej postaci (ciało stałe, ciecz, żel) i w różnego typu naczyniach pomiarowych, używania niewielkiej ilości materiału do analizy (0,1 µg–10 mg), mierzenia w dowolnych atmosferach gazów, w różnych czasach (od kilku minut do kilkunastu godzin) i przy dość niskich kosztach aparatury pomiarowej [135].

1.6. BADANIA LUMINESCENCJI

Do badań właściwości luminescencyjnych otrzymanych materiałów aktywowanych optycznie za pomocą wybranych jonów lantanowców (Eu³⁺ i Yb³⁺) wykorzystano spektroskopię luminescencyjną (widma emisji oraz kinetyka luminescencji). Widma emisyjne próbek rejestrowano w szerokim zakresie temperatur (77–423 K) spektrofotometrem Jobin-Yvon (THR 1000), wyposażonym w fotopowielacz Hamamatsu R928 dla zakresu widzialnego oraz R406 dla bliskiej podczerwieni. Źródłem promieniowania był laser Nd:YAG emitujący wiązkę o długości fali $\lambda = 532$ nm (druga harmoniczna) oraz dioda podczerwona o $\lambda = 963$ nm. Czasy życia luminescencji rejestrowano przy wzbudzaniu laserem ekscymerowym 308 nm, oraz Ti:Al₂O₃ o $\lambda = 532$ i 963 nm za pomocą cyfrowego oscyloskopu Lecroy (Wave Surfer 452 500 MHz).

1.7. BADANIA ELEKTRYCZNE – SPEKTROSKOPIA IMPEDANCYJNA

Spektroskopia impedancyjna (ang. *Impedance Spectroscopy*, IS) pozwala na wyznaczenie wielu właściwości elektrycznych różnych materiałów oraz ich połączeń z przewodzącymi elektrodami. Umożliwia badanie zachowania się nośników ładunku w całej objętości lub w strefach międzypowierzchniowych niejednorodnego materiału. Służy do badań materiałów jonowych, półprzewodnikowych, jonowo-elektronowych, a nawet izolatorów bądź dielektryków [136]. Spektroskopia impedancyjna polega na mierzeniu liniowej elektrycznej odpowiedzi badanego materiału na pobudzenie małym sygnałem elektromagnetycznym w szerokim paśmie częstotliwości i analizie tej odpowiedzi pod kątem fizykochemicznych właściwości badanego obiektu i wpływu na charakterystyki częstotliwościowe czynników zewnętrznych, takich jak temperatura, ciśnienie, przyłożone pole elektryczne bądź prąd. Pomiar odbywa się najczęściej w powietrzu, próżni, azocie lub argonie. Pod wpływem wyżej wymienionych czynników, w badanym materiale występuje wiele mikroskopowych zjawisk decydujących o jego elektrycznej odpowiedzi. Przepływ prądu zależy od

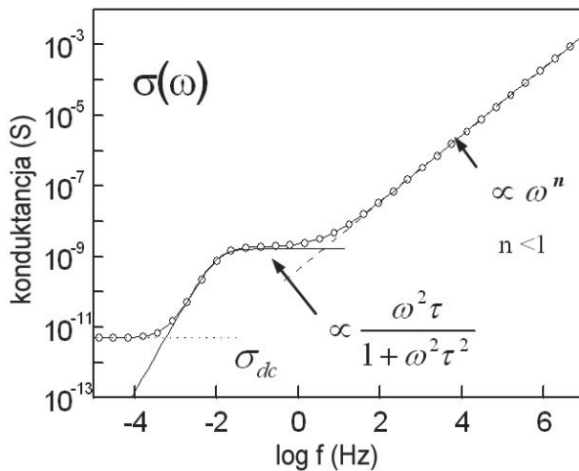
rezystancji połączeń elektrod z elementem badanym, anomalii struktury pasmowej na granicach ziaren oraz od ilości i rodzaju defektów w objętości materiału [136, 137].

Podczas pomiarów przewodnictwa najważniejszymi charakterystykami są zależności przewodności od częstotliwości. W przypadku niejednorodnych układów ceramicznych, w których wyraźnie można wyróżnić krystaliczne obszary objętościowe, granice ziaren i ich powierzchnię, przewodnictwo można określić następującym równaniem:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A \frac{\omega \tau_1^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + C \omega^n, \quad (2)$$

gdzie kolejne wyrazy reprezentują wkład w całkowite przewodnictwo elektryczne kompozytu: wyraz σ_{dc} opisuje przewodnictwo stałoprądowe, a człon związany z relaksacją dielektryczną ($A \frac{\omega \tau_1^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2}$) opisuje prawdopodobieństwo transportu

ładunku pomiędzy stanami zlokalizowanymi pasma przewodnictwa i walencyjnego w dielektryku. Z kolei wyrażenie $C \omega^n$ związane jest z przewodnictwem hoppingowym ($\sigma_{ac} \propto \omega^n$, $0,6 < n < 1$) i mechanizmem dyfuzji ($\sigma_{ac} \propto \omega^{0,5}$) [138]. Przebieg konduktancji kompozytów grubowarstwowych (Rys. 2), w których występują wszystkie z wymienionych procesów, opisane zostały przez Licznarskiego, Nitscha i Rzęsę [139].



Rysunek 2. Charakterystyka częstotliwościowa konduktancji dielektryka [276]

Figure 2. Frequency dependence of conductance of typical dielectric material [276]

Metodę tę wykorzystano do zbadania właściwości układów nanoceramicznych opartych o ferroelektryczny BaTiO_3 . Dzięki znajomości wpływu temperatury oraz

częstotliwości na odpowiedź materiału o charakterze impedancyjnym, możliwe jest wyznaczenie jego właściwości dielektrycznych oraz mechanizmów przewodnictwa występujących w materiale [137].

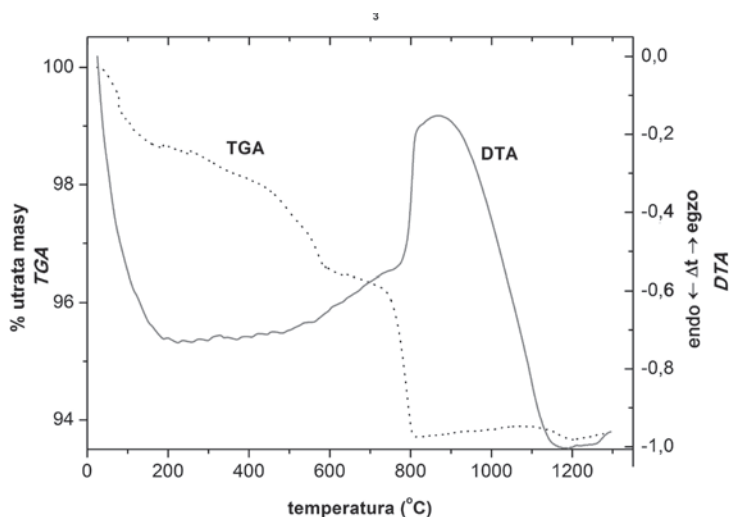
2. WYNIKI BADAŃ

2.1. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE NANOKRYSTALICZNYCH PROSZKÓW BaTiO_3

2.1.1. Właściwości strukturalne, analiza TGA i DTA oraz morfologia proszków BaTiO_3 otrzymanych metodą zol-żelową

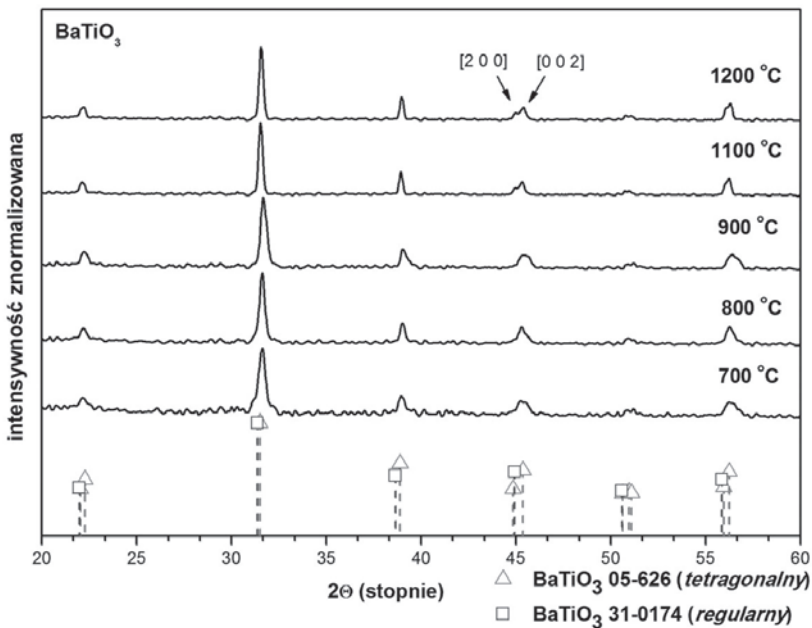
Ponieważ w syntezie zol-żelowej jako półprodukt powstają popękane brązowo-żółte żele, pierwszymi pomiarami, jakie należało przeprowadzić, były analiza termograwimetryczna (TGA) i różnicowo-termograwimetryczna (DTA). Pozwoliły one określić procesy zachodzące w trakcie rozkładu termicznego półproduktu do finalnego materiału oraz temperaturę krystalizacji BaTiO_3 .

Wyniki analizy TGA oraz DTA dla próbki czystego BaTiO_3 , przedstawiono na Rysunku 3. Wszystkie próbki BaTiO_3 , niedomieszkowanego i domieszkowanego jonami ziem rzadkich, analizowano metodą XRD. Wyniki badań w zależności od temperatury wygrzewania oraz koncentracji lantanowca przedstawiono na Rysunkach 4–7.



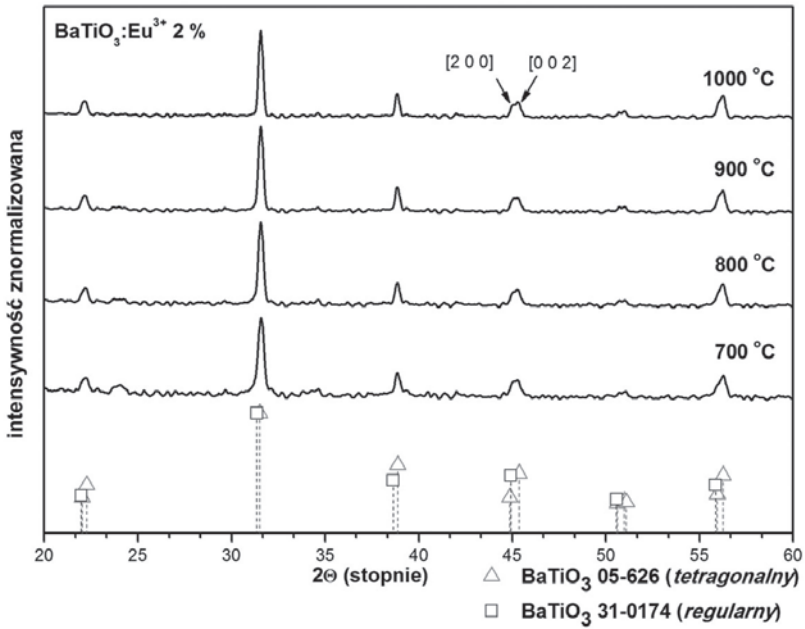
Rysunek 3. Przebieg krzywych TGA i DTA dla próbki czystego BaTiO_3
 Figure 3. TGA and DTA curves of pure BaTiO_3 sample

Dla wszystkich próbek BaTiO_3 obserwuje się dobrze wykształcone i intensywne linie refleksów braggowskich, świadczące o wysokim stopniu krystalizacji otrzymanych materiałów. Cechą wspólną próbek wygrzewanych w różnych temperaturach (Rys. 4, 5) jest stopniowe poszerzanie się linii dyfrakcyjnych w miarę redukcji temperatury obróbki termicznej, związane z efektem zmniejszania rozmiarów ziarna. Wszystkie pojawiające się w widmie dyfrakcyjnym linie zostały przypisane krystalicznym fazom BaTiO_3 , zgodnym z wzorcami krystalograficznymi dla tetragonalnego lub regularnego BaTiO_3 . Nie można jednoznacznie przypisać konkretnej struktury krystalicznej, tetragonalnej bądź regularnej, w szczególności próbkom wygrzewanym w temperaturach poniżej 1000°C . Brak charakterystycznego rozszczepienia pików przy $2\theta \approx 45^\circ$ i stosunkowo szeroki jego zakres spowodowany nakładaniem się pików odpowiadających różnym fazom krystalicznym (bardzo niewielkie różnice w położeniu pików dla struktury tetragonalnej i regularnej) sugerowałoby, iż fazę krystaliczną materiałów wygrzewanych w temperaturach niższych od 1000°C można by przybliżyć strukturą regularną, ale z uwagi na możliwość koegzystencji z fazą tetragonalną, właściwsze będzie przypisanie jej struktury pseudo-regularnej. Owa trudność znajduje również odbicie w obliczonej średniej wielkości ziarna. Rozwiązaniem jest wybranie pików, dla których nie obserwuje się dodatkowych rozszczepień ani dla struktury regularnej, ani tetragonalnej, lub też ostateczne jego potwierdzenie za pomocą zdjęć mikroskopowych TEM oraz SEM.



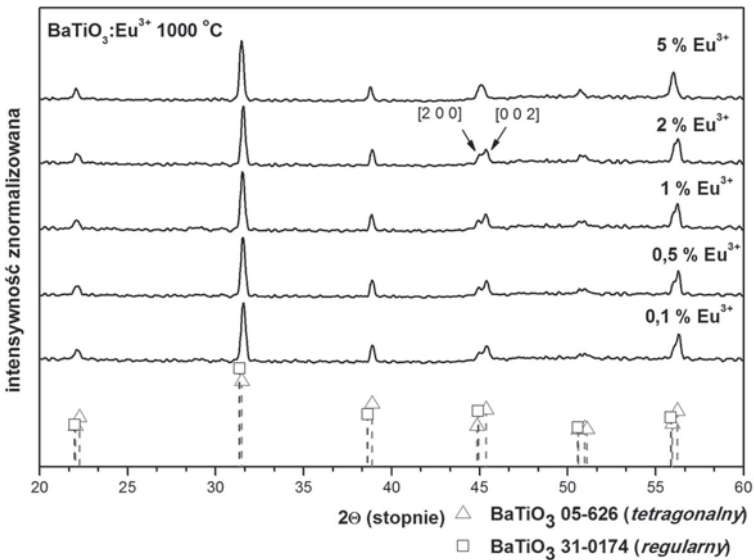
Rysunek 4. Dyfraktogramy XRD dla otrzymanego metodą zol-żelową BaTiO_3 i wygrzewanego w różnych temperaturach

Figure 4. XRD patterns of pure BaTiO_3 as function of the temperature prepared using sol-gel method



Rysunek 5. Dyfraktogramy XRD dla BaTiO₃ domieszkowanego jonami Eu³⁺ otrzymanego metodą zol-żelową i wygrzewanego w różnych temperaturach

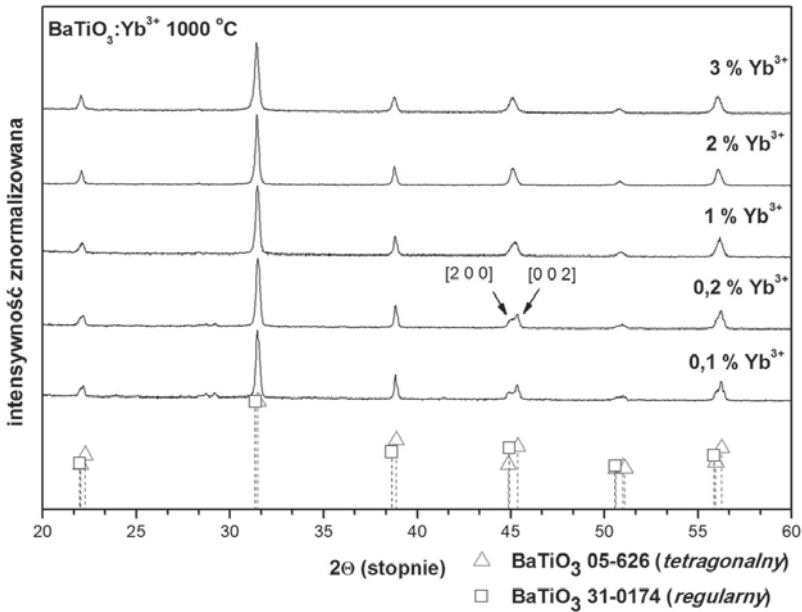
Figure 5. XRD patterns of Eu³⁺ doped BaTiO₃ as function of the temperature prepared using sol-gel method



Rysunek 6. Dyfraktogramy XRD dla domieszkowanego różnymi ilościami jonów Eu³⁺ BaTiO₃ otrzymanego metodą zol-żelową i wygrzewanego w 1000°C

Figure 6. XRD patterns of Eu³⁺ doped BaTiO₃ as function of the dopant concentration sintered at 1000°C prepared by sol-gel method

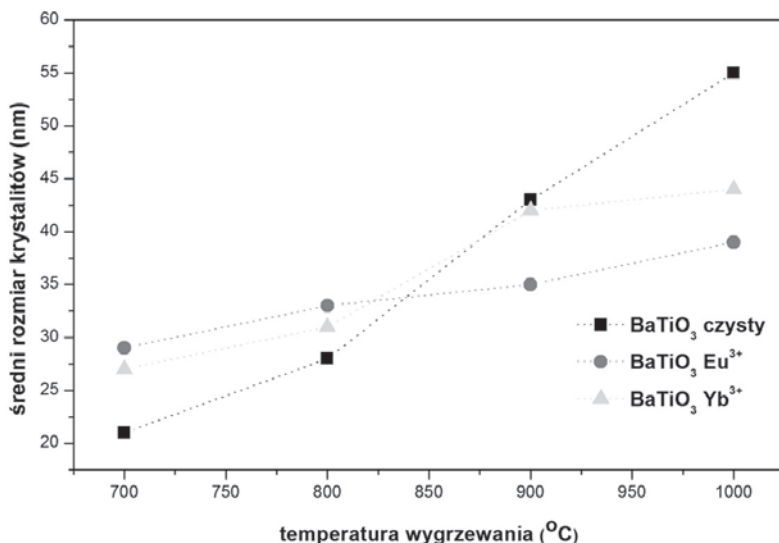
W przypadku próbek domieszkowanych jonami Eu^{3+} i Yb^{3+} (Rys. 6, 7) ciekawym zagadnieniem jest wpływ domieszki na strukturę BaTiO_3 . Przy domieszkowaniu jonami Eu^{3+} zaobserwowano stabilizację fazy tetragonalnej aż do 2% zawartości tego jonu. Natomiast dodatek jonów Yb^{3+} utrwała strukturę regularną BaTiO_3 przy koncentracjach już od 1% molowego.



Rysunek 7. Dyfraktogramy XRD dla domieszkowanego różnymi ilościami jonów Yb^{3+} BaTiO_3 otrzymanego metodą zol-żelową i wygrzewanego w 1000°C

Figure 7. XRD patterns of Yb^{3+} doped BaTiO_3 as function of the dopant concentration sintered at 1000°C prepared by sol-gel method

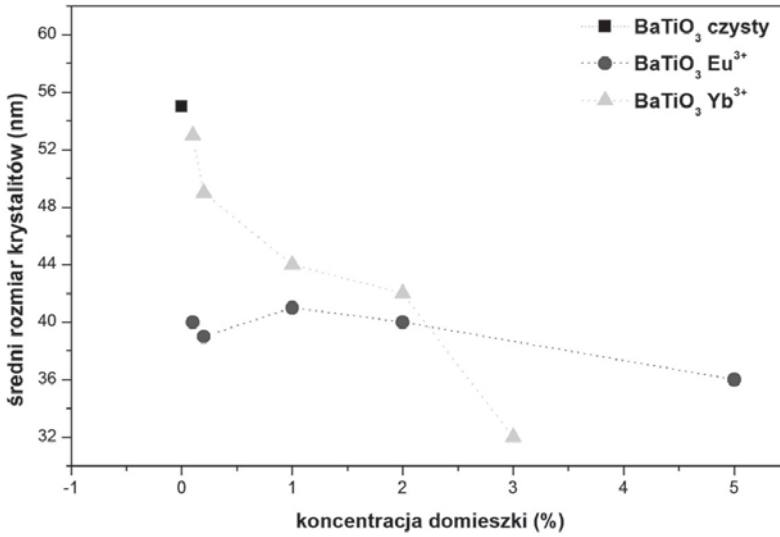
Wyznaczono średni rozmiar ziarna dla czystego i domieszkowanego jonami lantanowców(III) BaTiO_3 wykorzystując poszerzenia linii refleksów i formułę Scherrer'a. Wpływ temperatury oraz koncentracji domieszki na wielkość ziarna przedstawiono na Rysunkach 8, 9. Rozpatrując wpływ temperatury na wzrost ziarna stwierdzono, że naturalnym zachowaniem jest jego zwiększanie się wraz z rosnącą temperaturą wygrzewania materiału (Rys. 8).



Rysunek 8. Zależność średniego rozmiaru ziarna od temperatury wygrzewania dla czystego i domieszkowanego 1% Eu^{3+} i Yb^{3+} BaTiO_3 otrzymanego metodą zol-żelową

Figure 8. Dependence of the average grain size on the sintering temperature of the pure and doped with 1% Eu^{3+} , Yb^{3+} BaTiO_3 prepared via sol-gel method

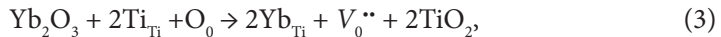
Dla materiałów domieszkowanych jonami lantanowców (Rys. 9) widać stopniową redukcję rozmiarów ziarna wraz ze wzrostem koncentracji domieszki, przy czym w przypadku Eu^{3+} efekt jest znacznie mniejszy niż w przypadku Yb^{3+} . Ponieważ jony lantanowców są większe od Ti^{4+} , a mniejsze od Ba^{2+} , można założyć, że podstawienie w sieci krystalicznej BaTiO_3 powinno zachodzić poprzez wymianę lantanowca z Ba^{2+} (podsieć A). Stąd też istotną konsekwencją substytucji jest rozszerzanie się podsieci B (podsieć tytanu) przy podstawieniu za Ti^{4+} i jej kurczenie się w przypadku substytucji w podsieci A. Jednakże, zgodnie z danymi Tsura [140] i Buscagli [141], jon Yb^{3+} powinien zajmować pozycję w podsieci B, natomiast w przypadku Eu^{3+} sytuacja nie jest do końca jasna i może on znajdować się w sieci BaTiO_3 i w podsieci A i B.



Rysunek 9. Zależność średniego rozmiaru ziarna od koncentracji dla BaTiO₃ domieszkowanego Eu³⁺ i Yb³⁺ otrzymanego metodą zol-żelową

Figure 9. Dependence of the average grain size on the dopant concentration of BaTiO₃ prepared *via* sol-gel method

Osobnym zagadnieniem do przedyskutowania jest mechanizm kompensacji ładunku, wynikający z podstawienia jonem 3+ albo pozycji zajmowanej przez kation 2+ lub też kation 4+. W przypadku Yb³⁺ jako domieszki, podstawienie będzie zachodzić tylko i wyłącznie w podsieci B za Ti⁴⁺, a więc kompensacja ładunku zajdzie zgodnie z równaniem:



gdzie $V_0^{\bullet\bullet}$ to luka tlenowa.

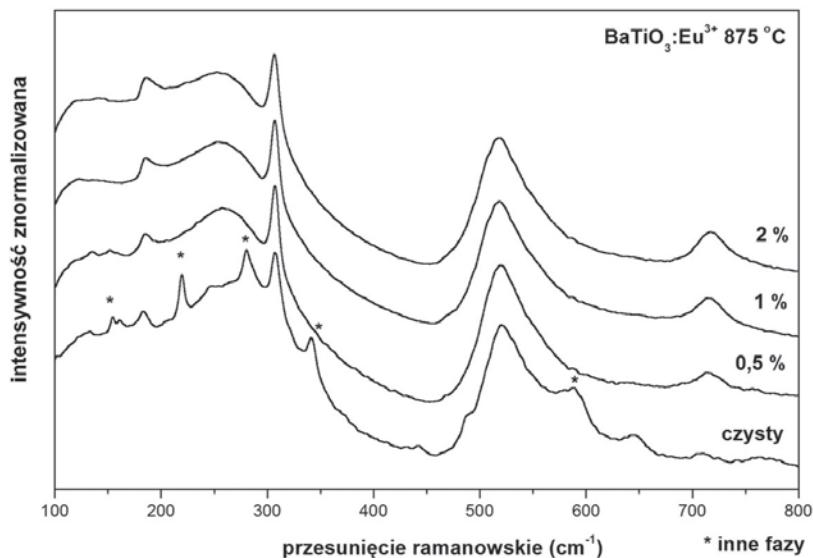
Natomiast, gdy domieszkę stanowi Eu³⁺, ulegający substytucji w obu podsieciach, wtedy kompensacja ładunku opisywana jest następującym równaniem:



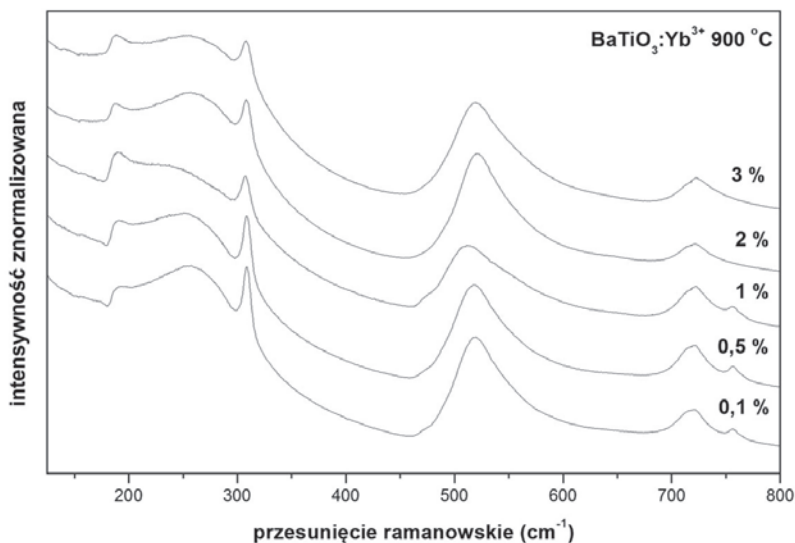
Jedną z przyczyn obserwowanego zmniejszania się rozmiarów ziarna wraz ze wzrostem zawartości domieszki jest jej inhibicyjny wpływ na procesy wzrostu ziarna [141].

Wpływ domieszki na zmniejszanie się rozmiarów ziarna jest jedną z przyczyn obserwowanych efektów rozmiarowych związanych ze strukturą BaTiO₃. Poprzez dobór domieszki i jej koncentrację można w prosty sposób zmieniać strukturę końcowego produktu, co w przypadku BaTiO₃ ma istotne znaczenie dla właściwości ferroelektrycznych.

W rozstrzygnięciu problemu współistnienia fazy tetragonalnej z regularną pomocnym okazał się pomiar widm ramanowskich. W tym celu wykonano serię pomiarów próbek BaTiO_3 domieszkowanych jonami Eu^{3+} i Yb^{3+} , w funkcji ich koncentracji. Wyniki przedstawiono na Rysunkach 10 i 11.



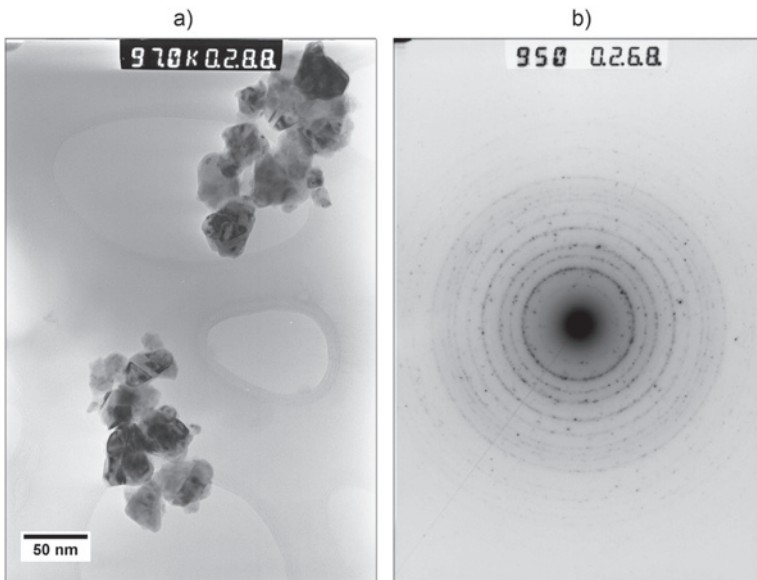
Rysunek 10. Widma ramanowskie próbek zol-żelowych $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ w funkcji koncentracji domieszki
Figure 10. Raman spectra of the sol-gel samples of $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ as function of the dopant concentration



Rysunek 11. Widma ramanowskie próbek zol-żelowych $\text{BaTiO}_3:\text{Yb}^{3+}$ w funkcji koncentracji domieszki
Figure 11. Raman spectra of the sol-gel samples of $\text{BaTiO}_3:\text{Yb}^{3+}$ as function of the dopant concentration

Wszystkie zarejestrowane widma zawierają charakterystyczne dla BaTiO_3 pasma drgań przy 184 cm^{-1} , 250 cm^{-1} , 307 cm^{-1} , 472 cm^{-1} , 530 cm^{-1} i 718 cm^{-1} . Pasma 250 cm^{-1} oraz 530 cm^{-1} przypisano strukturze regularnej [142], natomiast pasma 307 cm^{-1} i 718 cm^{-1} nazywano pasmami tetragonalnymi [29]. Dodatkowo w widmie pojawiają się piki przy 153 cm^{-1} i 640 cm^{-1} , które Eror przypisał fazie heksagonalnego BaTiO_3 [143]. We wszystkich widmach ramanowskich widać oba silne pasma tetragonalne, co potwierdza słuszność założenia koegzystencji tych dwóch faz w próbkach wygrzewanych poniżej 1000°C . Intensywność pasm tetragonalnych rośnie ze wzrostem koncentracji Eu^{3+} a maleje ze wzrostem zawartości Yb^{3+} , zgodnie z przyjętą tezą wpływu substytucji jonów w sieci krystalicznej BaTiO_3 na jego zmiany strukturalne. Stwierdzone poszerzenie się pasm drgań ramanowskich wskazuje na zmniejszanie się rozmiaru ziarna materiału i na wzrost oddziaływań sprzężenia elektron-fonon, które według doniesień literaturowych występuje dla ziaren mniejszych od 50 nm [144].

Dla potwierdzenia poprawności obliczeń średniego rozmiaru ziarna za pomocą metody Scherrera oraz zbadania morfologii czystego i domieszkowanego lantanowcami BaTiO_3 , wykonano zdjęcia techniką TEM oraz SEM (Rys. 12, 13)).

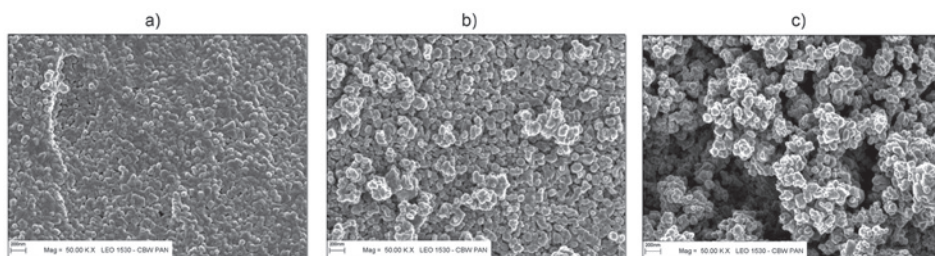


Rysunek 12. Zdjęcia TEM (a) oraz SAED (b) próbki czystego BaTiO_3 otrzymanego metodą zol-żelową i wygrzewanego w 800°C

Figure 12. TEM images (a) and SAED (b) of pure BaTiO_3 sample sintered at 800°C prepared by sol-gel method

Zdjęcia TEM potwierdzają nano-metryczny charakter ziaren BaTiO₃ oraz ich relatywnie niski stopień aglomeracji dla próbek wygrzewanych w temperaturze 800°C. Ziarna charakteryzują się dobrze zdefiniowanymi i regularnymi kształtami, a zdjęcia dyfrakcji elektronowej SAED potwierdzają czystość fazową materiału. W przypadku próbek BaTiO₃ wygrzewanych w wyższych temperaturach, można zauważyć tendencję do tworzenia większych skupisk aglomeratów o rozmiarach submikronowych. Główną wadą metod wytwarzania materiałów wykorzystujących wysokotemperaturową obróbkę cieplną są niepożądane procesy nadmiernego wzrostu ziarna, tworzenia dużych aglomeratów oraz spiekanie ziaren.

Wyniki badań SEM dla wybranych niedomieszkowanych i domieszkowanych jonami Eu³⁺ i Yb³⁺ nanokrystalicznych proszków BaTiO₃, wygrzewanych w temperaturze 800°C, przedstawiono na Rysunku 13. Analiza wyników potwierdza jednorodność próbek uzyskanych w tej temperaturze.



Rysunek 13. Zdjęcia SEM a) czystego BaTiO₃; b) BaTiO₃:Eu³⁺; c) BaTiO₃:Yb³⁺ otrzymanych techniką zol-żelową i wygrzewanych w 800°C

Figure 13. SEM images a) pure BaTiO₃; b) BaTiO₃:Eu³⁺; c) BaTiO₃:Yb³⁺ prepared by sol-gel method and sintered at 800°C

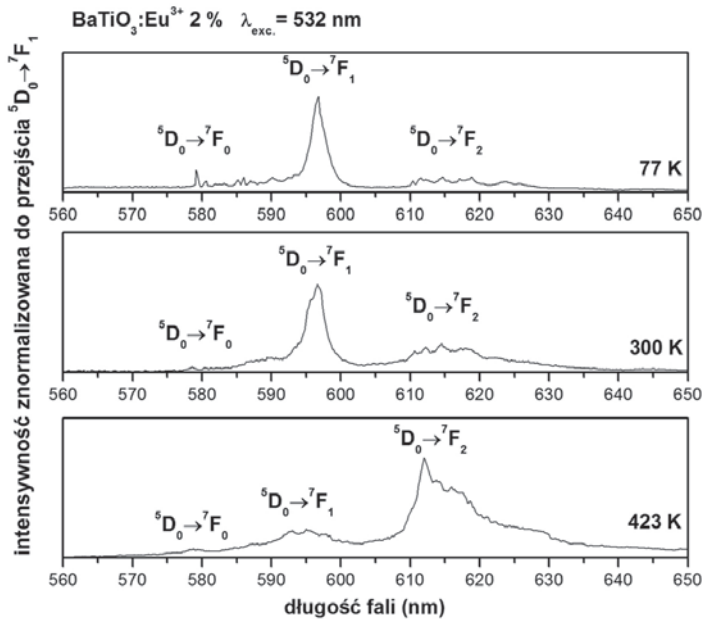
Z przeprowadzonych badań strukturalnych i morfologicznych wynika, że próbki otrzymanych nanoproszków charakteryzują się niewielkimi rozmiarami (30–50 nm), zależnymi od temperatury wygrzewania oraz ilości domieszki. Wszystkie nanoproszki BaTiO₃ charakteryzują się koegzystencją fazy tetragonalnej (ferroelektrycznej) oraz regularnej (paraelektrycznej), która zależy od ilości domieszki oraz temperatury wygrzewania finalnego produktu. Dla próbek domieszkowanych jonami Eu³⁺, w szerokim zakresie stężeń, ich wpływ na strukturę BaTiO₃ jest najmniejszy. Dlatego też układ ten wydaje się najbardziej odpowiedni do badań przejść fazowych w otrzymanych nanokrystalach zależnych od temperatury i rozmiaru ziarna. Z kolei próbki domieszkowane Yb³⁺ wykazują stabilizację struktury regularnej niemalże w całym zakresie koncentracji i są dobrymi kandydatami do badań wpływu rozmiaru krystalitów na właściwości luminescencyjne.

2.1.2. Właściwości luminescencyjne Eu³⁺:BaTiO₃

Pomiary widm emisyjnych próbek BaTiO₃ domieszkowanych różnymi ilościami Eu³⁺ (odpowiednio 0,1%, 0,5%, 1%, 2% i 5%) oraz wygrzewanych w różnych

reżimach temperaturowych, od 750°C do 1100°C, przeprowadzono w następujących warunkach pomiarowych: 77 K, 300 K oraz 423 K (dla próbki domieszkowanej 2% Eu^{3+}). Rejestrację widm wykonano w zakresie długości fali od 560 nm do 650 nm, wykorzystując jako źródło wzbudzenia (λ_{exc}) laser YAG: Nd^{3+} emitujący wiązkę promieniowania o długości 532 nm (druga harmoniczna). Celem przeprowadzonych badań było zbadanie zachodzących zmian strukturalnych na podstawie właściwości emisyjnych jonu Eu^{3+} oraz wyznaczenie rozmiaru ziarna BaTiO_3 , dla którego zmiany te są mierzalne.

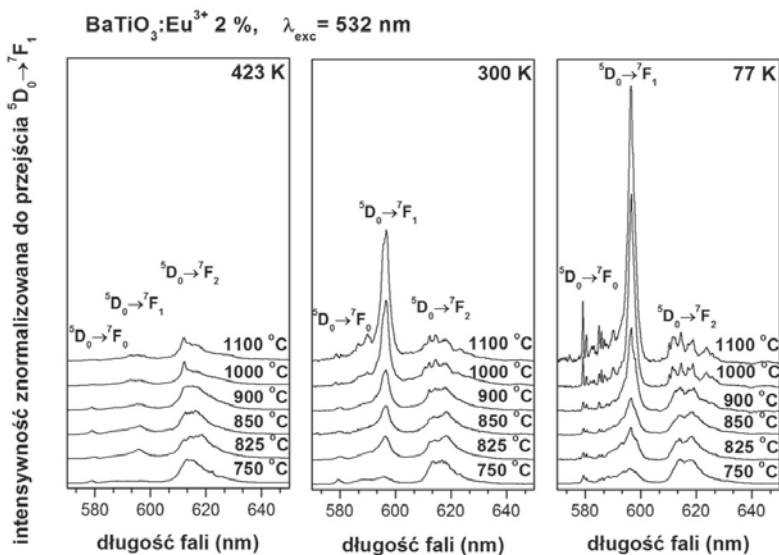
Rysunek 14 przedstawia zarejestrowane w różnych temperaturach (77 K, 300 K i 423 K) widma emisyjne próbki $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2%) wygrzewanej w 1100°C. Pojawiające się w widmach pasma emisyjne jonu Eu^{3+} przyporządkowano odpowiednim przejściom elektronowym, zgodnie z przyjętym modelem energetycznym [145]: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($J = 0, 1, 2$). Wszystkie piki zostały znormalizowane względem przejścia ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, co pozwala na jakościowe porównanie wyników pomiaru. Pasma pojawiające się we wszystkich widmach przy długości fali 577 nm ($17\,331\text{ cm}^{-1}$) odpowiadają przejściu elektronowemu ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, pasmo przy 596 nm ($16\,778\text{ cm}^{-1}$) zostało przypisane przejściu elektronowemu związanemu z inwersją symetrii ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, a pasmo przy 616 nm ($16\,233\text{ cm}^{-1}$) odpowiada nadczułowemu przejściu elektronowemu ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.



Rysunek 14. Widma emisyjne próbki $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 2% wygrzewanej w temperaturze 1100°C zmierzonej dla trzech różnych temperatur pomiaru (77 K, 300 K, 423 K)

Figure 14. Emission spectra of $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 2% sample sintered at 1100°C measured at three different temperatures (77 K, 300 K, 423 K)

Wybrane temperatury pomiarowe odpowiadają różnym strukturom krystalograficznym, charakterystycznym dla czystego BaTiO₃ (77 K – ferroelektryczna faza trygonalna; 300 K – ferroelektryczna faza tetragonalna oraz 423 K – paraelektryczna faza regularna). Rysunek 15 przedstawia wyniki pomiarów emisji dla próbek BaTiO₃ domieszkowanych 2% Eu³⁺ i wygrzewanych w różnych temperaturach (750°C–1100°C). Pomiar realizowany w ten sposób pozwolił odpowiedzieć na dwa pytania – po pierwsze: czy można za pomocą optycznie aktywnego jonu Eu³⁺ monitorować przejścia fazowe w ferroelektrycznej matrycy i po drugie: przy jakim najmniejszym rozmiarze ziarna, a więc, dla jakiej najniższej temperatury wygrzewania efekt ten jest jeszcze mierzalny.



Rysunek 15. Widma luminescencyjne BaTiO₃:Eu³⁺ 2% dla trzech temperatur pomiarowych w funkcji temperatury wygrzewania

Figure 15. Emission spectra of BaTiO₃:Eu³⁺ 2% measured at three temperatures as function of sintering

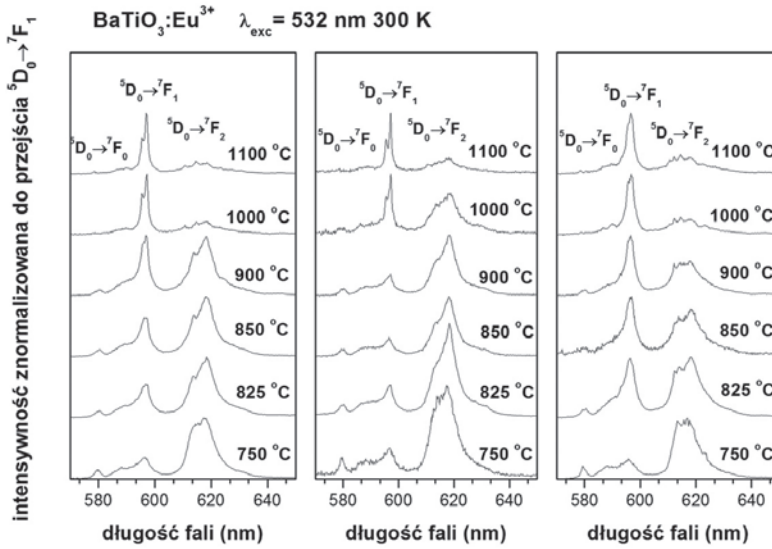
Analizując wyniki pomiarów widać, że widma te różnią się od siebie, w szczególności dla próbek uzyskanych w temperaturach wyższych od 900°C. W temperaturze pomiaru 423 K (powyżej punktu Curie dla BaTiO₃ – struktura regularna) dominuje przejście nadcząste ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Przy pomiarze w temperaturze 300 K (dla struktury tetragonalnej) następuje odwrócenie intensywności pasm, a przejściem o maksymalnej intensywności jest przejście związane z dipolem magnetycznym ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Dalsze obniżanie temperatury pomiaru do 77 K (struktura romboedryczna) ujawnia w widmie bardzo silny charakter przejścia ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Tak wyraźne różnice luminescencyjnych właściwości jonu Eu³⁺ spowodowane są strukturalnymi zmianami zachodzącymi w ferroelektrycznej matrycy, które poprzez zmianę symetrii komórki elementarnej wymuszają zmiany w lokalnym otoczeniu Eu³⁺. Dla pró-

bek wygrzewanych w temperaturach poniżej 900°C różnice są znacznie mniejsze. W porównaniu z materiałami wygrzewanymi w wysokich temperaturach, pasma emisyjne tych próbek zmierzone w 77 K są stosunkowo szerokie, co wskazuje na mniejszy stopień uporządkowania struktury. Tego typu zachowanie powoduje zwiększenie intensywności przejścia nadczułego ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Dodatkowo w widmie rejestrowanym w 77 K pojawia się przejście ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, które może być potraktowane jako wskaźnik obecności innych możliwych położeń Eu^{3+} w sieci krystalicznej badanej matrycy. Przejście to w materiałach, w których jon Eu^{3+} zajmuje tylko jedno położenie sieciowe, występuje jako pojedyncze pasmo. W przypadku obecności większej liczby pasm odpowiadających temu zakresowi pomiarowemu, można z dużym prawdopodobieństwem założyć, że Eu^{3+} podstawia się w sieci krystalicznej w miejscach o odmiennej symetrii [140, 141]. Jednakże należy również pamiętać, że materiał ten charakteryzuje się koegzystencją faz tetragonalnej i regularnej, co w konsekwencji powoduje pojawienie się dodatkowej linii ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

Zbadano także wpływ jonów Eu^{3+} na strukturę BaTiO_3 na podstawie zmian właściwości luminescencyjnych tego jonu, w zależności od jego koncentracji (Rys. 16). W analizie tej bardzo pomocne okazało się wyznaczenie parametru asymetrii R definiowanego jako:

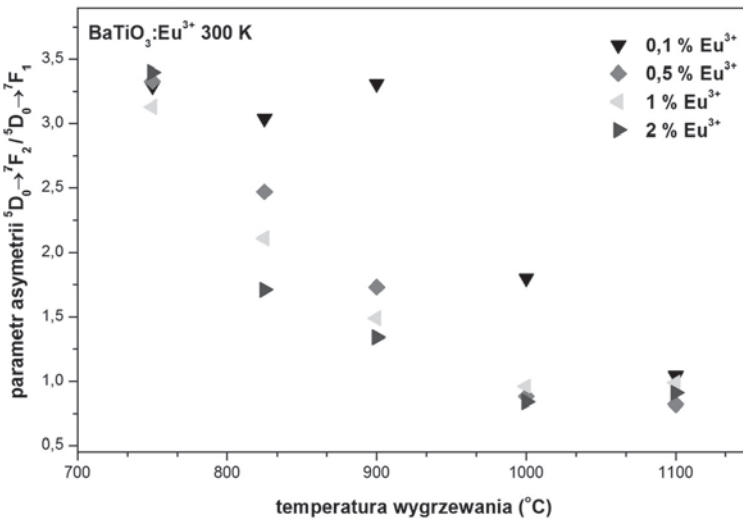
$$R = \frac{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)}{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)}, \quad (5)$$

gdzie I – odpowiednio intensywności integralne przejść ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ oraz ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Stosunek intensywności integralnych tych przejść może być traktowany jak wskaźnik asymetrii otoczenia jonu Eu^{3+} [146]. Wyniki obliczeń, dla temperatury pomiaru 300 K i 77 K przedstawiono na Rysunkach 17, 18. Widać, że stosunek intensywności przejść ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ oraz ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ maleje wraz z temperaturą wygrzewania oraz koncentracją lantanowca. Sam efekt koncentracji lantanowca świadczy o wzroście liczby położeń jonu Eu^{3+} z inwersją symetrii, a więc wzroście intensywności przejścia ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, co wiąże się ze wzrostem frakcji fazy tetragonalnej BaTiO_3 . Wynik ten potwierdza również analiza widm ramanowskich, w których obserwowano wzrost intensywności pasma przypisywanego fazie tetragonalnej BaTiO_3 wraz ze wzrostem koncentracji Eu^{3+} . Dodatkowym czynnikiem wpływającym na wzrost liczby położeń z inwersją symetrii jest temperatura wygrzewania, która powoduje wzrost zawartości fazy tetragonalnej BaTiO_3 i, w konsekwencji, zmniejszanie się parametru asymetrii R . Mamy więc do czynienia z dwoma głównymi czynnikami stabilizującymi fazę tetragonalną, którymi są jednocześnie – temperatura wygrzewania oraz zawartość domieszki Eu^{3+} .



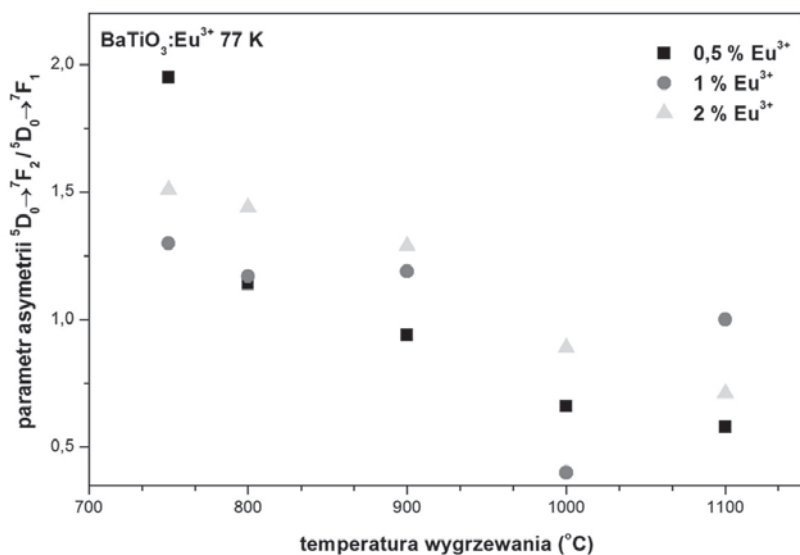
Rysunek 16. Widma luminescencji próbek BaTiO₃:Eu³⁺ w funkcji temperatury wygrzewania i koncentracji domieszki zmierzone w temperaturze 300 K

Figure 16. Emission spectra of BaTiO₃:Eu³⁺ as function of the sintering temperature and dopant concentration measured at 300 K



Rysunek 17. Parametr asymetrii R dla próbek BaTiO₃ domieszkowanych jonami Eu³⁺ w funkcji koncentracji i temperatury wygrzewania wyznaczony dla temperatury pomiaru 300 K

Figure 17. Asymmetry parameter R of BaTiO₃ doped with Eu³⁺ ions as function of the dopant concentration and sintering temperature (calculated for the temperature of 300 K)



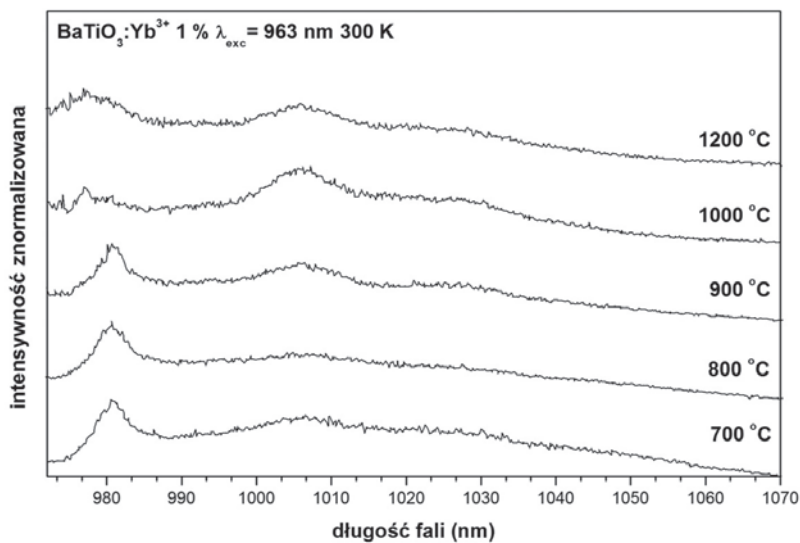
Rysunek 18. Parametr asymetrii R dla próbek BaTiO_3 domieszkowanych jonami Eu^{3+} w funkcji koncentracji i temperatury wygrzewania wyznaczony dla temperatury pomiaru 77 K

Figure 18. Asymmetry parameter R of BaTiO_3 doped with Eu^{3+} ions as function of the dopant concentration and sintering temperature (calculated for the temperature of 77 K)

Zmierzono czasy zaniku luminescencji przejścia ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, w zależności od temperatury wygrzewania materiałów. Stwierdzono wydłużanie czasu zaniku luminescencji wraz ze zwiększaniem temperatury wygrzewania, co może być spowodowane usuwaniem grup OH przyczyniających się do wygaszania luminescencji Eu^{3+} .

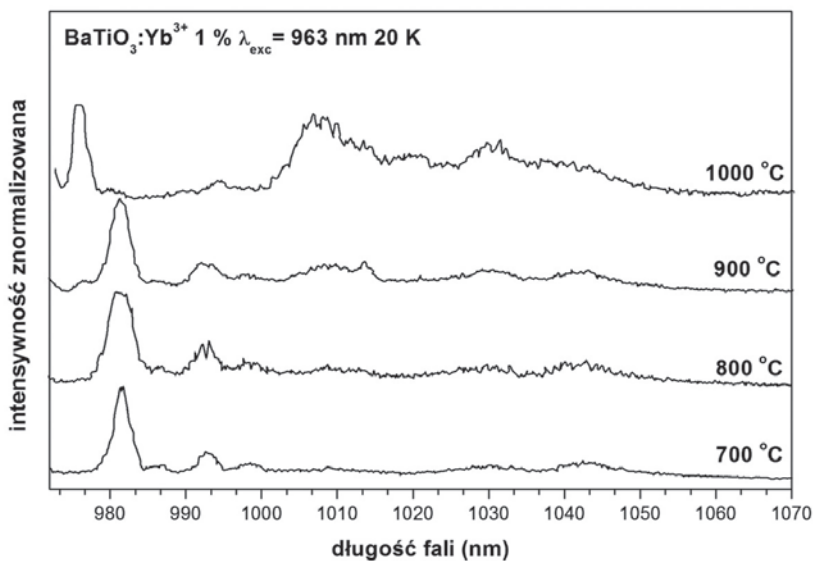
2.1.3. Właściwości luminescencyjne $\text{Yb}^{3+}:\text{BaTiO}_3$

Widma emisji jonu Yb^{3+} w matrycy BaTiO_3 , zmierzone w 300 K i 12 K, w zależności od temperatury wygrzewania materiału, przedstawiono na Rysunkach 19, 20. Po wzbudzeniu obserwuje się emisję Yb^{3+} z poziomu wzbudzonego ${}^2F_{5/2}$ na poziom podstawowy ${}^2F_{7/2}$ i emisję promieniowania w zakresie od 970 do 1020 nm ($10\,000\text{ cm}^{-1}$ – $9\,800\text{ cm}^{-1}$). Obserwowana emisja odpowiada przejściu ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ z bardzo dobrze widocznym przejściem rezonansowym (zero-fononowym), zachodzącym ze składowych starkowskich $5 \rightarrow 1$ przy około 980 nm. Widma zmierzone w funkcji temperatury wygrzewania końcowego materiału, a więc w funkcji rozmiaru ziarna, wykazują istotne różnice w charakterystyce emisyjnej. Mianowicie: dla próbek wygrzewanych w temperaturze powyżej 900°C obserwuje się silne przesunięcie linii przejścia rezonansowego z 981 nm do 977 nm, związane ze zmianą struktury materiału z fazy regularnej do tetragonalnej. Pik przy 993 nm i drugi słabszy przy 998 nm mogą być przypisane fazie regularnej BaTiO_3 .



Rysunek 19. Widma luminescencji próbek BaTiO₃:Yb³⁺ (1%) zmierzone w temperaturze 300 K w funkcji temperatury wygrzewania

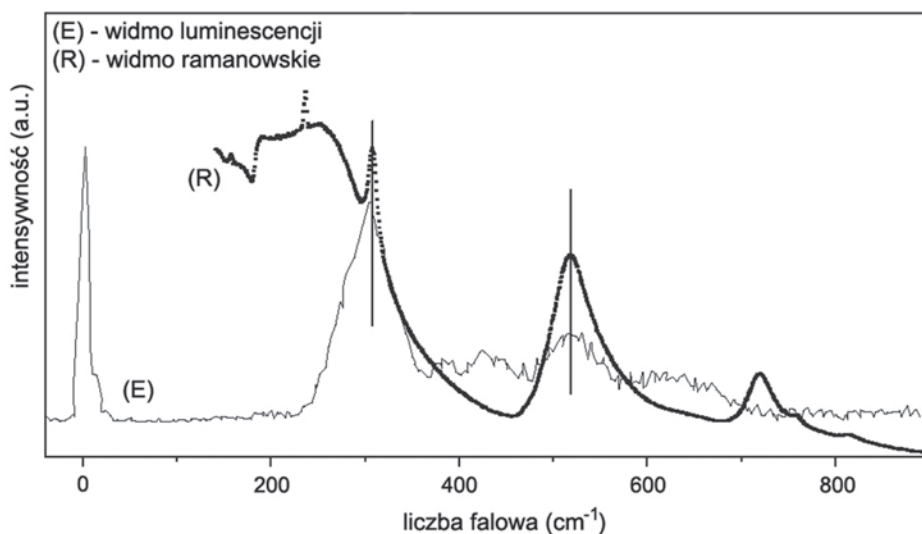
Figure 19. Emission spectra of BaTiO₃:Yb³⁺ (1%) measured at 300 K as function of the sintering temperature



Rysunek 20. Widma luminescencji próbek BaTiO₃:Yb³⁺ (1%) zmierzone w temperaturze 12 K w funkcji temperatury wygrzewania

Figure 20. Emission spectra of BaTiO₃:Yb³⁺ (1%) measured at 12 K as function of the sintering temperature

Ze względu na silne oddziaływania sieci krystalicznej matrycy z fononami i możliwy rezonans pomiędzy poziomami Starkowskimi a fononami, istnieje możliwość pojawiania się w widmie pasm przejść wibronowych. Zjawisko to może spowodować błędne przypisanie przejść elektronowych. Interpretację i przypisanie przejść wibronowych ułatwia zestawienie widma ramanowskiego z widmem emisyjnym (Rys. 21). Dla próbek wygrzewanych w wysokich temperaturach (1200°C) i krystalizujących w strukturze tetragonalnej obserwuje się dwa intensywne pasma w widmie emisji przy 1006 nm i 1029 nm, które odpowiadają tetragonalnym przejściom ramanowskim przy 305 cm^{-1} oraz 720 cm^{-1} . Z kolei linie, które nie pokrywają się z obserwowanymi przejściami ramanowskimi, przy 1014 nm, 1020 nm oraz 1038 nm, można przypisać następującym przejściom pomiędzy poziomami Starkowskimi – $5 \rightarrow 2$, $5 \rightarrow 3$ oraz $5 \rightarrow 4$.



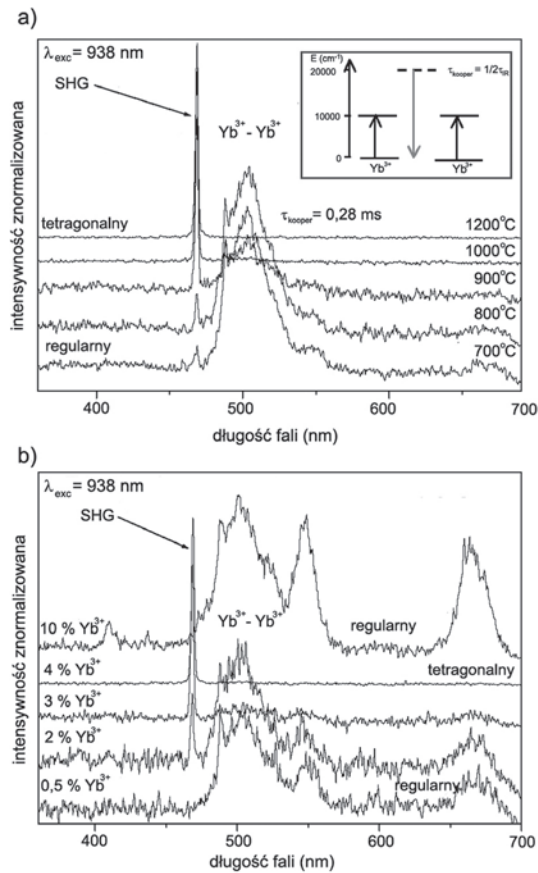
Rysunek 21. Interpretacja przejść wibronowych dla nanokryształów BaTiO_3 domieszkowanych jonami Yb^{3+} (1%) za pomocą widma emisji IR i widma ramanowskiego (pomiar w 12 K)

Figure 21. Interpretation of the vibronic transitions for nanocrystalline BaTiO_3 doped with Yb^{3+} (1%) using IR emission spectra and Raman spectra at 12 K

Wpływ rozmiaru ziarna otrzymanych próbek BaTiO_3 , domieszkowanych jonami Yb^{3+} , na ich właściwości spektroskopowe, a w szczególności na zdolność do generacji drugiej harmonicznej linii wzbudzenia lasera (ang. *second harmonic generation*, SHG), charakterystycznej dla materiałów nieliniowych, oraz emisję kooperatywną par Yb^{3+} – Yb^{3+} , przedstawiono na Rysunku 22. Głównym wymogiem, jaki muszą spełnić kryształy zdolne do generowania drugiej harmonicznej, jest brak inwersji symetrii komórki elementarnej, który w przypadku BaTiO_3 jest spełniony, gdy materiał ten krystalizuje w fazie tetragonalnej [13, 147]. Wyraźnie widać, że intensywność generowanego sygnału SHG zależy od temperatury wygrzewania materiału i jego struktury. Sygnał ten (odpowiednio dla wzbudzenia $\lambda_{\text{exc}} = 938$ oraz

976 nm uzyskuje się SHG dla $\lambda = 469$ i 488 nm) widoczny jest dla wszystkich próbek BaTiO₃, jednakże największą jego intensywność obserwuje się dla próbek wygrzewanych powyżej 900°C, którym odpowiada faza tetragonalna. Obecność sygnału dla próbek wygrzewanych w niższych temperaturach potwierdza występowanie pewnej ilości fazy tetragonalnej i jej koegzystencję z paraelektryczną fazą regularną BaTiO₃, co wykazano wcześniej innymi metodami. Znaczący wzrost intensywności SHG dla próbek wygrzewanych powyżej 1000°C i domieszkowanych 4% Yb³⁺ wskazuje na występowanie przejścia z regularnej na tetragonalną, a także potwierdza nieliniowe właściwości optyczne BaTiO₃.

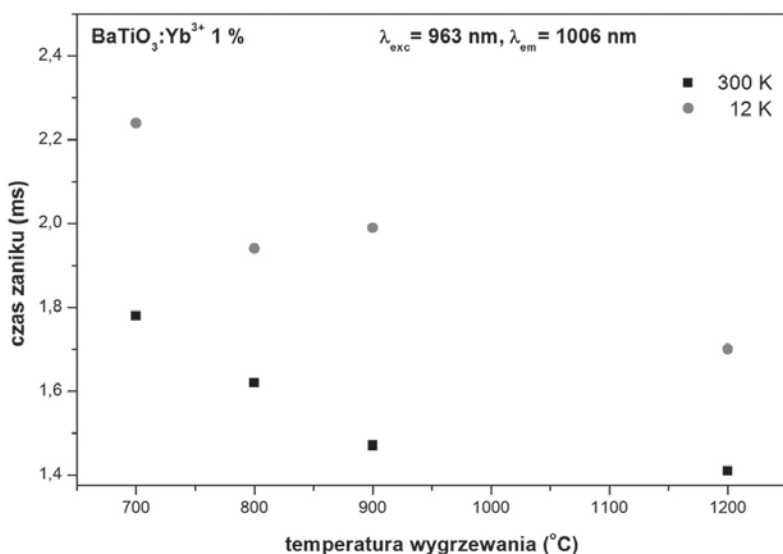
Innym zjawiskiem obserwowanym w uzyskanych materiałach BaTiO₃ domieszkowanych Yb³⁺, w zależności od rozmiaru ziarna, jest emisja kooperatywna. Proces ten zachodzi w parach jonowych Yb³⁺-Yb³⁺ (Rys. 22) i jest rejestrowany w zakresie spektralnym od 450 nm do 550 nm.



Rysunek 22. Generacja drugiej harmonicznej (SHG) i widmo emisji kooperatywnej w nanoproszkach BaTiO₃ domieszkowanych jonami Yb³⁺, (a) próbki BaTiO₃ domieszkowane 1% Yb³⁺ w funkcji temperatury wygrzewania, (b) próbki BaTiO₃ wygrzewane w 900°C w funkcji koncentracji Yb³⁺

Figure 22. Second harmonic generation (SHG) and cooperativ emission of BaTiO₃ doped with Yb³⁺, (a) as function of sintering temperature, (b) as function of the Yb³⁺ concentration

Najsilniejszy sygnał emisji kooperatywnej wykazują próbki otrzymane w niskich temperaturach (700°C) i dla materiałów domieszkowanych poniżej 2% Yb³⁺. Dla próbek BaTiO₃ wygrzewanych w temperaturze 1000°C i zawierających 3–4% domieszki praktycznie nie można zarejestrować emisji kooperatywnej. Prawdopodobnie w materiale o strukturze tetragonalnej takie zachowanie wynika ze wzrastającej odległości pomiędzy parami jonowymi Yb³⁺ z 3,99 Å w fazie regularnej do 4,018 Å dla fazy tetragonalnej. Wzrost koncentracji Yb³⁺ powyżej 4% i pojawienie się emisji kooperatywnej w BaTiO₃ dla próbek wysoko domieszkowanych jest przypisywany tworzeniu klasterów Yb³⁺ przez jednoczesne obsadzenie pozycji jonów Ba²⁺ i Ti⁴⁺ w podsieci A i B. Podsumowując, podobnie jak w przypadku jonu Eu³⁺, również jony Yb³⁺ mogą być wykorzystywane (przez pomiar generacji drugiej harmonicznej) jako sondy optyczne do badań przejść fazowych w nanopróbkach BaTiO₃.



Rysunek 23. Zależność czasu zaniku emisji Yb³⁺ próbek BaTiO₃ wygrzewanych w różnych temperaturach i zarejestrowanych dla 300 K oraz 12 K

Figure 23. Temperature dependence of the emission lifetimes of the Yb³⁺:BaTiO₃ measured at 300 K and 12 K

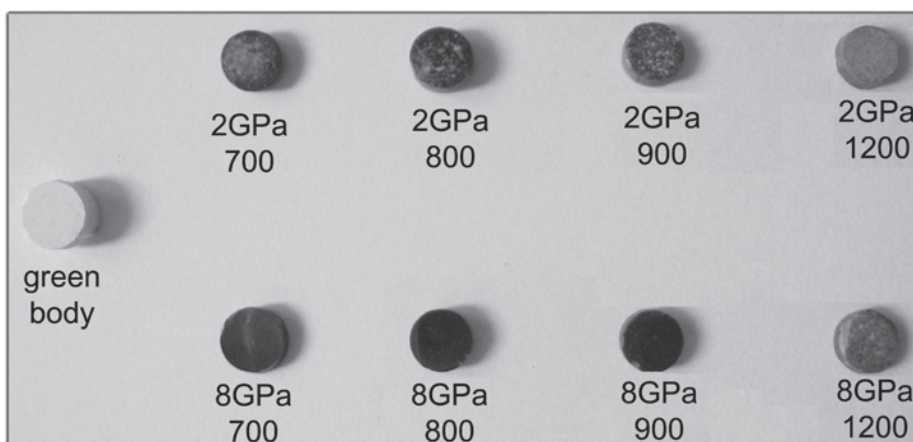
Zmierzono także czasy zaniku luminescencji Yb³⁺ dla przejścia $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ oraz wyznaczono ich zależność od temperatury wygrzewania (Rys. 23). Krzywe zaniku mają dwójaki charakter – dla próbki wygrzewanej w 1200°C zanik jest monoeksponencjalny, natomiast dla materiałów wygrzewanych poniżej tej temperatury obserwuje się odstępstwo od monoeksponencjalności. Może to wynikać z omawianych wcześniej zniekształceń struktury, będących skutkiem substytucji jonów Ba²⁺ i Ti⁴⁺ przez jony Yb³⁺ i niedopasowania ich promieni jonowych. Powoduje to zajmowanie nierównoważnych pozycji krystalograficznych domieszki i, w konsekwencji, wyga-

szanie luminescencji wskutek nieradiacyjnych transferów energii pomiędzy jonami Yb³⁺. Poza tym wkład do wygaszania może mieć relatywnie wysoka koncentracja Yb³⁺, która prowadzi do tworzenia klastrów Yb³⁺ i migracji energii między sąsiednimi jonami. Istnienie defektów sieciowych w sieci krystalicznej BaTiO₃ może również wpływać na prawdopodobieństwo strat nieradiacyjnych [148].

2.2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE NANOCERAMIK BaTiO₃

2.2.1. Właściwości strukturalne oraz morfologia nanoceramik BaTiO₃

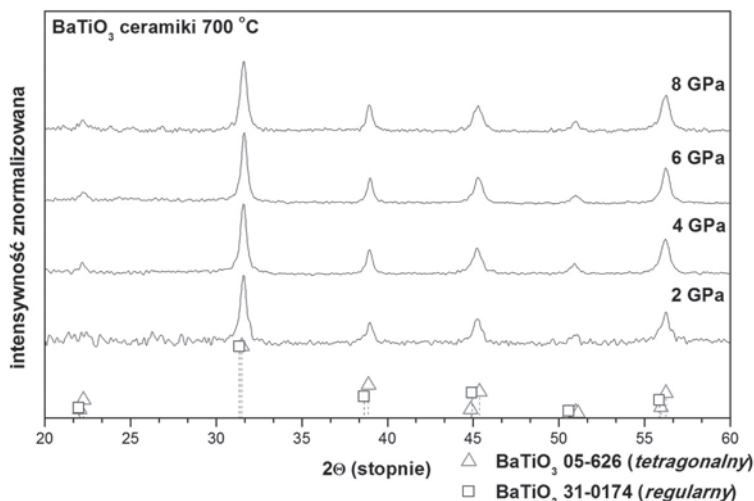
Nanoceramiki BaTiO₃ są wytwarzane w oparciu o proces wysokociśnieniowego prasowania i niskotemperaturowego spiekania (Rys. 24). Materiały te uzyskano wykorzystując jako substrat proszki otrzymane za pomocą syntezy zol-żelowej, których charakterystyka została przedstawiona wyżej.



Rysunek 24. Seria próbek nanoceramik BaTiO₃ i pre-wypraski (*green body*) dla różnych warunków procesu LTHP

Figure 24. Nanoceramic samples of BaTiO₃ and green body obtained at different fabrication parameters

Wyniki pomiarów strukturalnych nanoceramik BaTiO₃ za pomocą refleksyjnej rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej, w zależności od przyłożonego ciśnienia, w procesie spiekania i dla dwóch skrajnych rozmiarów ziarna (30 nm i 100 nm) przedstawiono na Rysunkach 25, 26. Wszystkie pojawiające się w widmie piki przypisano zgodnie z dostępnymi wzorcami dyfraktogramów proszkowych fazom BaTiO₃. Nie stwierdzono obecności żadnych dodatkowych faz pośrednich ani innych zanieczyszczeń.



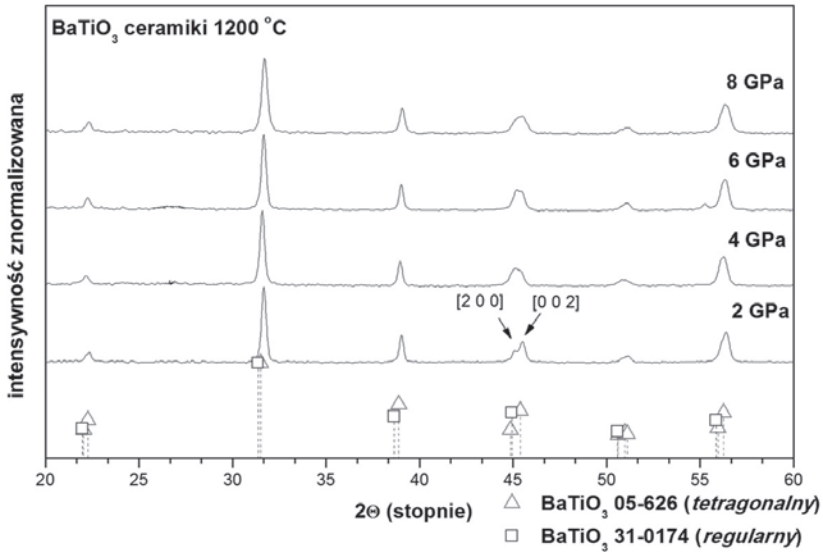
Rysunek 25. Dyfraktogramy XRD dla nanoceramik BaTiO_3 , przygotowanych z wyjściowych proszków BaTiO_3 , otrzymanych w 700°C w zależności od ciśnienia procesu *LTHP*

Figure 25. XRD patterns of nanoceramic BaTiO_3 obtained from powders sintered at 700°C as function of the applied pressure during *LTHP* process

Dla próbek nanoceramik otrzymanych z proszków wygrzewanych w temperaturze 700°C nie obserwuje się charakterystycznego dla fazy tetragonalnej rozszczepienia pików przy $2\theta \approx 45^\circ$. Jednakże kształt tego pików i jego asymetria może wskazywać, podobnie jak w przypadku proszków BaTiO_3 , na koegzystencję fazy tetragonalnej i regularnej. Natomiast dla ceramiek BaTiO_3 przygotowanych z proszków wygrzewanych w 1200°C , a więc o największym rozmiarze ziarna, rozszczepienie to jest widoczne dla próbki prasowanej pod niskim ciśnieniem, natomiast zanika dla wyższych ciśnień (Rys. 26). Wykonano porównawczy pomiar XRD dla wyjściowego proszku wygrzewanego w 700°C i uzyskanej z niego nanoceramiki sprasowanej pod ciśnieniem 4 GPa, z wykorzystaniem jako źródła promieniowania rentgenowskiego lampy molibdenowej ($\lambda = 0,071 \text{ nm}$) (Rys. 27). Analiza porównawcza wykazała, że zarówno próbka proszku, jak i nanoceramiki odpowiadają strukturze regularnej BaTiO_3 . Różnice widoczne w postaci poszerzeń refleksów dla nanoceramiki mogą być spowodowane naprężeniami [77] oraz amorfizacją materiału [149, 150] prowadzącą do redukcji rozmiaru ziarna. Oba procesy są indukowane przez wysokie ciśnienie stosowane w procesie *LTHP*. Za pomocą prostego modelu *core-shell* [151], można wyznaczyć stopień amorfizacji próbki. W modelu tym przyjmuje się, że pojedyncza nanocząstka jest zbudowana z rdzenia krystalicznego (*core*) oraz amorficznej otoczki (*shell*), obu traktowanych jako odmienne fazy. Stopień amorfizacji ziarna β_{am} można wyznaczyć z następującego równania:

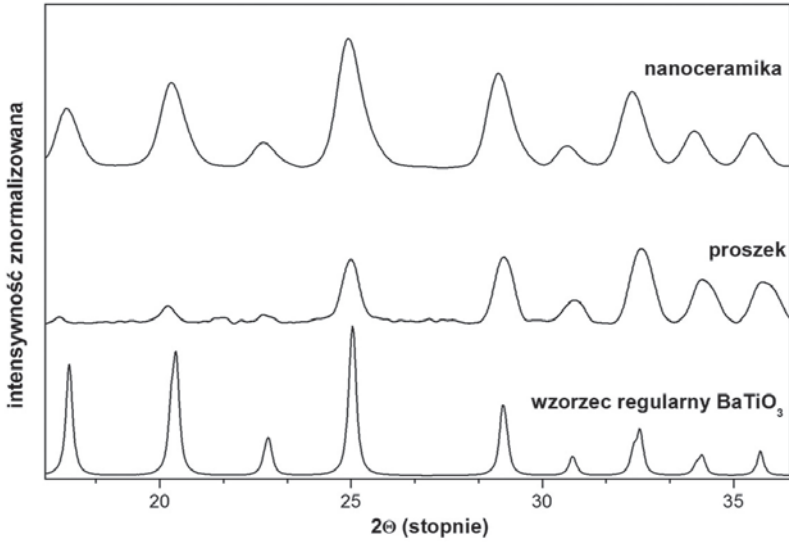
$$\beta_{am} = V_{am}/V_c = (d_{mp}/d_{nc})^3, \quad (6)$$

gdzie V_{am} i V_c – odpowiednio objętość fazy amorficznej i krystalicznej, a d_{mp} i d_{nc} to rozmiar ziarna nanoproszku i nanoceramiki [6]. Wyniki obliczeń przedstawiono na Rysunku 28. Jak można zauważyć, stopień amorfizacji ziarna silnie zależy od rozmiaru wyjściowego materiału – jest on największy dla próbek wygrzewanych w najwyższych temperaturach, a więc dla materiałów o dużym ziarnie. Rozpatrując wpływ ciśnienia na amorfizację, największy efekt w tworzeniu fazy bezpostaciowej obserwuje się dla ciśnień rzędu 8 GPa.



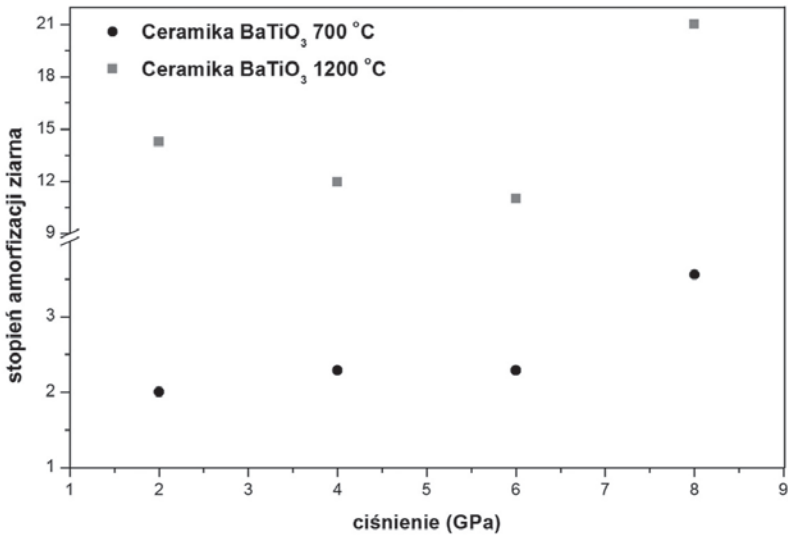
Rysunek 26. Dyfraktogramy XRD dla nanoceramik BaTiO₃, przygotowanych z wyjściowych proszków BaTiO₃, otrzymanych w 1200°C w zależności od ciśnienia procesu LTHP

Figure 26. XRD patterns of nanoceramic BaTiO₃ obtained from powders sintered at 1200°C as function of the applied pressure during LTHP process



Rysunek 27. Porównanie struktury proszku BaTiO₃ wygrzewanego w 700°C z nanoceramiką BaTiO₃ uzyskaną pod ciśnieniem 4 GPa

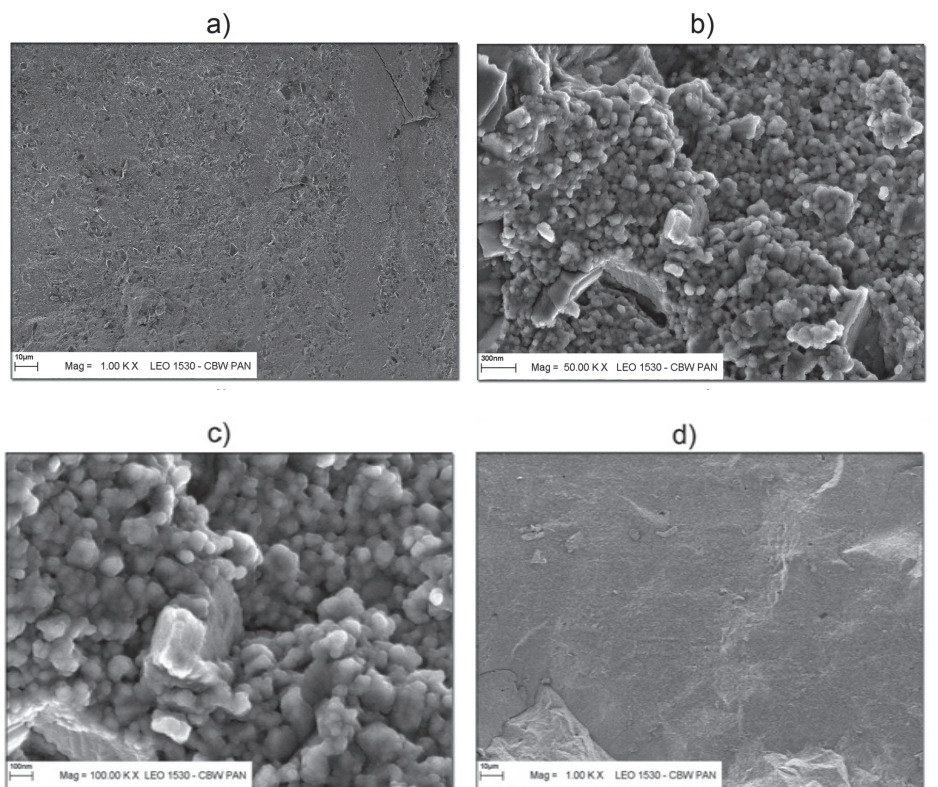
Figure 27. Structure comparison of BaTiO₃ powder sintered at 700°C and nanoceramic BaTiO₃ fabricated at 4 GPa



Rysunek 28. Wpływ ciśnienia i temperatury wygrzewania na stopień amorfizacji próbek nanoceramik BaTiO₃

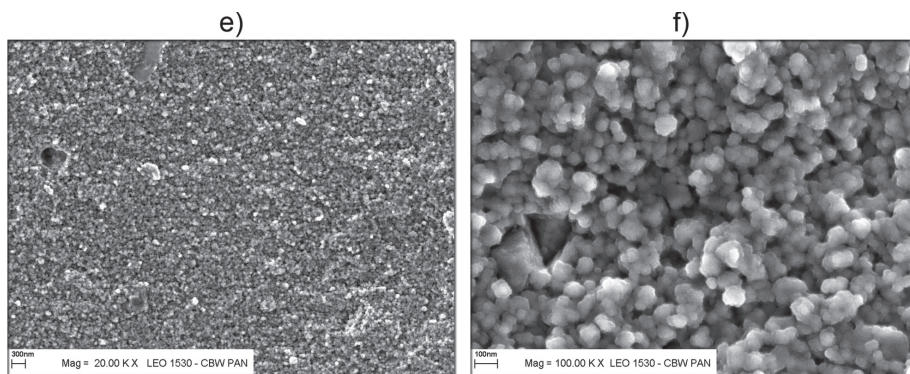
Figure 28. Effect of the applied pressure and sintering temperature on the amorphization process of BaTiO₃ nanoceramic

Rysunek 29 przedstawia wyniki pomiarów SEM nanoceramicznych próbek BaTiO₃, otrzymanych z proszków wygrzewanych w 700°C i prasowanych pod ciśnieniem 4 i 6 GPa. Na Rysunku 30 porównano morfologię wyjściowych proszków i uzyskanej ceramiki. Stwierdzono, że ziarna proszków BaTiO₃ przed procesem formowania ceramiki posiadają regularne kształty, natomiast po uformowaniu przybierają kształt kulek. Obserwacja zmian morfologii ziarna może również świadczyć o postępującym procesie amorfizacji materiału i słuszności modelu *core-shell* założonego do oceny skali tego zjawiska. Wyznaczona (metodą piknometryczną) gęstość wytworzonych materiałów wynosiła 96% teoretycznej gęstości dla monokryształu BaTiO₃.



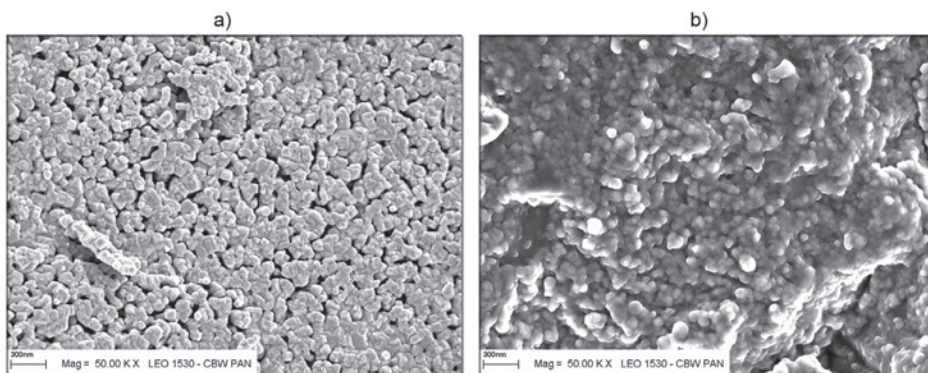
Rysunek 29. Zdjęcia SEM spieków nanoceramicznych a), b), c) BaTiO₃ (700°C, 4 GPa); d), e), f) BaTiO₃ (700°C, 6 GPa)

Figure 29. SEM images of the nanoceramic samples a), b), c) BaTiO₃ (700°C, 4 GPa); d), e), f) BaTiO₃ (700°C, 6 GPa)



Rysunek 29. Ciąg dalszy

Figure 29. Continuation

Rysunek 30. Porównanie morfologii próbek BaTiO₃: a) nanoproszek, b) nanoceramikaFigure 30. Morphology comparison of BaTiO₃ samples: a) nanopowder and b) nanoceramic

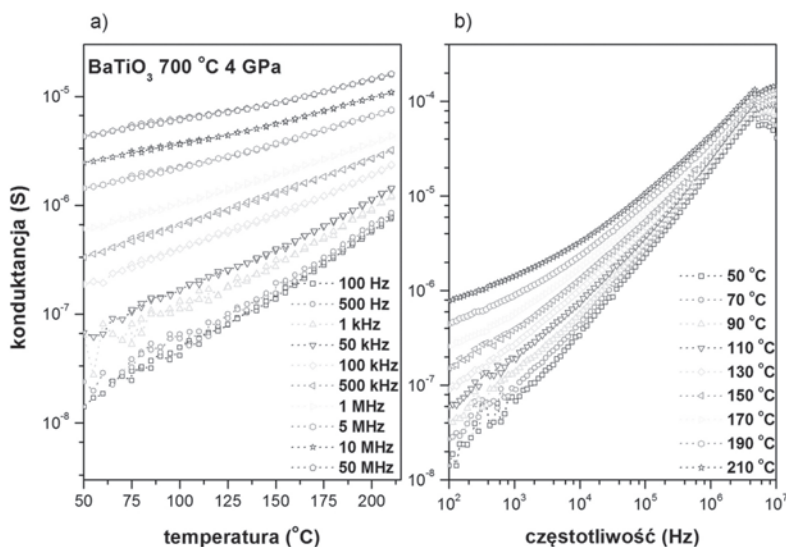
2.2.2. Właściwości elektryczne nanoceramiki BaTiO₃

2.2.2.1. Analiza przewodnictwa elektrycznego nanoceramiki BaTiO₃

W kontekście analizy mechanizmów przewodnictwa badanego materiału, najbardziej interesującym parametrem jest jego konduktywność elektryczna. W spektroskopii impedancyjnej konduktywność jest proporcjonalna do rzeczywistej składowej funkcji admitancji – konduktancji definiowanej jako:

$$Y = G + jB = Y' + jY'' \quad (7)$$

Drugą składową funkcji admitancji Y jest susceptancja B (Y''), proporcjonalna do składowej urojonej przewodności. Rysunek 31 przedstawia typowy przebieg konduktancji w funkcji temperatury otoczenia i częstotliwości pola elektrycznego dla wybranej próbki nanoceramiki BaTiO₃, otrzymanej w procesie *LTHP*. Charakterystyczną cechą konduktancji badanych próbek jest jej sukcesywny wzrost wraz ze wzrostem temperatury (rośnie ilość nośników ładunku) i częstotliwości pola elektrycznego (rośnie ruchliwość nośników i prawdopodobieństwo przeskoku pomiędzy stanami zlokalizowanymi wskutek wzrostu energii pola). Zachowanie to sugeruje efektywność mechanizmów przewodnictwa podobnych do tych, które występują w materiałach półprzewodnikowych. W badanych zakresach temperatur oraz częstotliwości, przebiegi konduktancji są praktycznie monotoniczne. Widoczne zniekształcenia przebiegów powyżej kilku MHz spowodowane są rezystancją i indukcyjnością doprowadzeń w układzie pomiarowym.

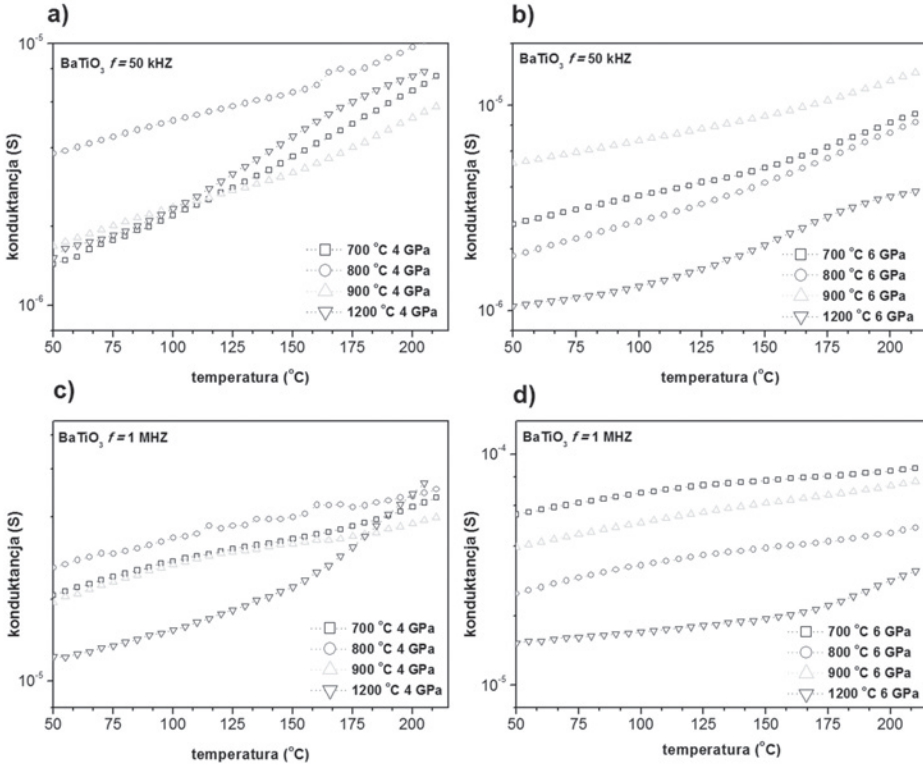


Rysunek 31. Konduktancja nanoceramiki BaTiO₃ (700°C/4 GPa) w zależności od temperatury (a) i częstotliwości pola elektrycznego (b)

Figure 31. Conductance of nanoceramic BaTiO₃ (700°C/4 GPa) as function of the temperature (a) and frequency of the electric field (b)

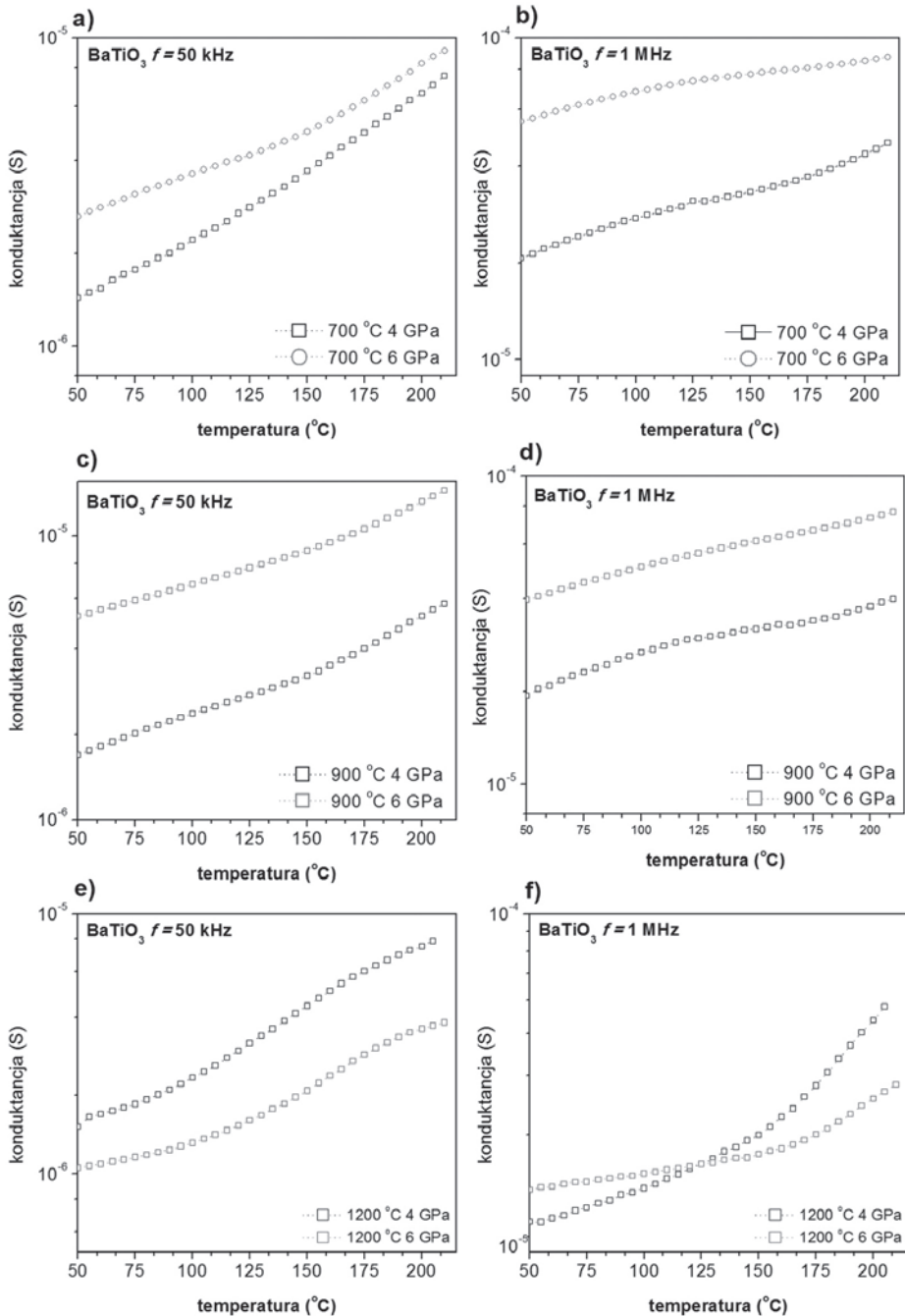
Przedstawiony na Rysunku 31a przebieg konduktancji próbki w funkcji temperatury jest podobny do przedstawionego przez Lunkenheimera [152] przebiegu konduktancji perowskitów typu La_{1,2}Sr_{2,7}BO_{7,33} (B – Ru lub Ir). Na Rysunku 31b przedstawiono wpływ temperatury na przebieg konduktancji nanoceramik wraz z rosnącą częstotliwością. Stwierdzono, że w zakresie dużych częstotliwości (powyżej 3 MHz) badane próbki wykazują podobny poziom konduktancji, niezależnie od temperatury otoczenia próbki. Natomiast w zakresie niższych częstotliwości wpływ temperatury na wartość konduktancji jest znacznie większy niż w zakresie

wysokich temperatur pomiaru. Zbadano także wpływ temperatury wygrzewania wyjściowych nanoproszków BaTiO_3 , z których wykonano nanoceramiczne próbki, oraz ciśnienia procesu *LTHP* na temperaturową charakterystykę konduktancji dla wybranych częstotliwości pola elektrycznego (Rys. 32, 33).



Rysunek 32. Wpływ temperatury wygrzewania na temperaturową charakterystykę konduktancji nanoceramik BaTiO_3 dla częstotliwości 50 kHz (a), (c), (d) oraz 1 MHz (b), (d) oraz (f)

Figure 32. Effect of the sintering temperature on the temperature characteristic of the conductance of nanoceramic BaTiO_3 at 50 kHz (a), (c), (d), and 1 MHz (b), (d) and (f)



Rysunek 33. Wpływ ciśnienia procesu *LTHP* na temperaturową charakterystykę konduktancji nanoceramik BaTiO₃ dla częstotliwości 50 kHz (a), (c), (d) oraz MHz (b), (d) i (f) przygotowanych z proszków wygrzewanych w różnych temperaturach

Figure 33. Effect of the applied pressure on the temperature characteristic of the conductance of nanoceramic BaTiO₃ at 50 kHz (a), (c), (d), and 1 MHz (b), (d) and (f)

Widać, że dla próbek prasowanych pod ciśnieniem 4 i 6 GPa charakterystyki konduktancji zależą od temperatury wygrzewania wyjściowych nanoprošków. Największą konduktancję wykazują nanoceramiki wytworzone z proszków wygrzewanych poniżej temperatury 1000°C, a najmniejszą w temperaturze 1200°C. Ciekawe zachowanie konduktancji od ciśnienia procesu *LTHP* zaobserwowano dla próbek wytworzonych z proszków BaTiO₃ wygrzewanych w 1200°C, a więc cechujących się największymi rozmiarami ziarna. W odróżnieniu od pozostałych materiałów, konduktancja w zakresie niskich częstotliwości pola elektrycznego tworzywa prasowanego pod ciśnieniem 4 GPa jest większa od konduktancji tworzywa prasowanego pod ciśnieniem 6 GPa, natomiast przy wysokich częstotliwościach pola elektrycznego obserwuje się charakterystyczne przecięcie przebiegów konduktancji w pobliżu temperatury Curie (125°C). Różnice te, w stosunku do pozostałych próbek, mogą być wynikiem występowania dużej ilości fazy bezpostaciowej (lub zdefektowanej) w omawianej ceramice. Poza tym ceramika otrzymana z proszków wygrzewanych w 1200°C jest zbudowana z ziaren o większych rozmiarach niż otrzymana z proszków wygrzewanych poniżej 1000°C, co skutkować może wzrostem odległości pomiędzy stanami zlokalizowanymi, wzrostem rezystancji i spadkiem konduktancji dla największych ziaren. Innym czynnikiem wpływającym na zachowanie materiałów wygrzewanych powyżej 1000°C może być wzrost ilości fazy tetragonalnej posiadającej właściwości ferroelektryczne, w stosunku do paraelektrycznej fazy regularnej. Obecność struktury tetragonalnej powoduje wzrost przenikalności elektrycznej i spadek konduktancji ceramiki. Podobieństwo zachowania próbek wygrzewanych poniżej temperatury 1000°C, a następnie prasowanych pod różnymi ciśnieniami, wynika z podobnego stopnia amorfizacji materiału i zawartości fazy bezpostaciowej.

Wyniki pomiarów impedancji umożliwiły wyznaczenie energii aktywacji przewodnictwa zmiennoprądowego nanoceramik BaTiO₃ prasowanych pod ciśnieniem 4 i 6 GPa. Niezależnie od mechanizmu przewodnictwa, do przeskoku elektronu z jednego stanu do drugiego potrzebne jest dostarczenie energii. Spośród wielu mechanizmów aktywacji najprostsze to aktywacja termiczna poprzez fonony oraz aktywacja optyczna przez fotony. Podstawową zależność między konduktywnością a energią aktywacji procesu przewodnictwa można opisać równaniem:

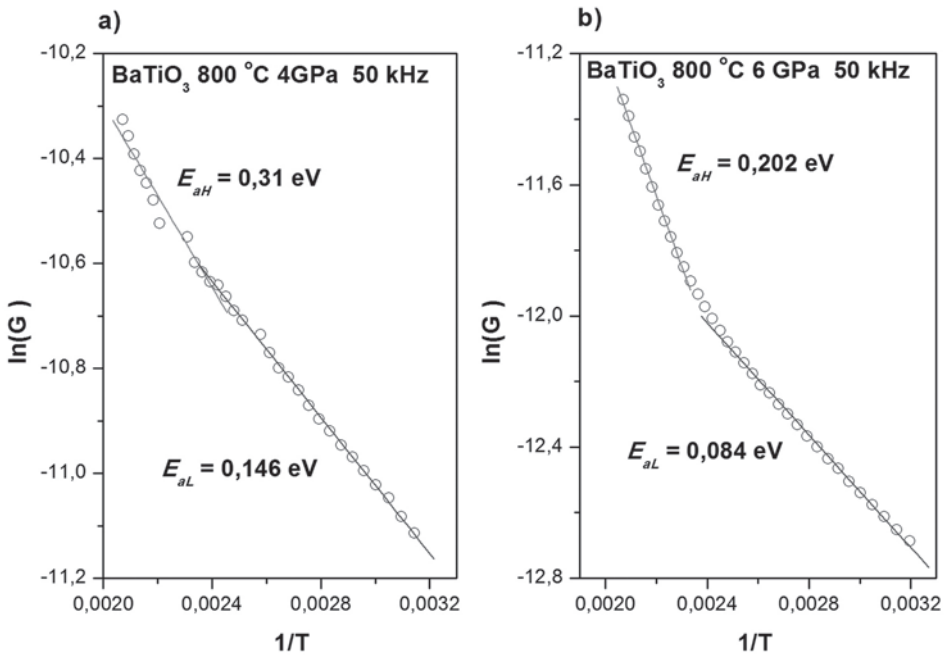
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right), \quad (8)$$

gdzie $k = \frac{R_0}{N_A} = 8,617343 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ jest stałą Boltzmanna (R_0 – stała gazowa,

N_A – liczba Avogadro). Proste przekształcenie pozwala na wyznaczenie energii aktywacji przewodnictwa z nachylenia charakterystyki na wykresie Arrheniusa:

$$\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = -\frac{E_a}{k} \frac{1}{T}, \quad (9)$$

gdzie nachylenie E_a to szukana energia aktywacji [136]. Na wykresach Arrheniusa (Rys. 34) widoczne są co najmniej dwa nachylenia prostej konduktancji i każde z nich opisuje inny proces aktywacji. W zakresie niskich częstotliwości występują głównie procesy aktywowane termicznie, co uwiadcza się dużymi wartościami energii aktywacji. Energie aktywacji nanoceramik otrzymanych z nanoproszków wygrzewanych w temperaturze poniżej 1000°C, dla próbek prasowanych pod ciśnieniami 4 i 6 GPa, zawierają się dla zakresu wysokotemperaturowego w przedziale od 300 do 431 meV, a dla zakresu niskotemperaturowego – od 150 meV do 240 meV. Największe zmiany widoczne są dla materiałów otrzymanych z proszków o największych rozmiarach ziarna, z dużą zawartością fazy amorficznej i o strukturze ferroelektrycznej. Cechą wyróżniającą te ceramiki jest występowanie trzech różnych energii aktywacji dla zakresu wysoko-, średnio- i nisko-temperaturowego.

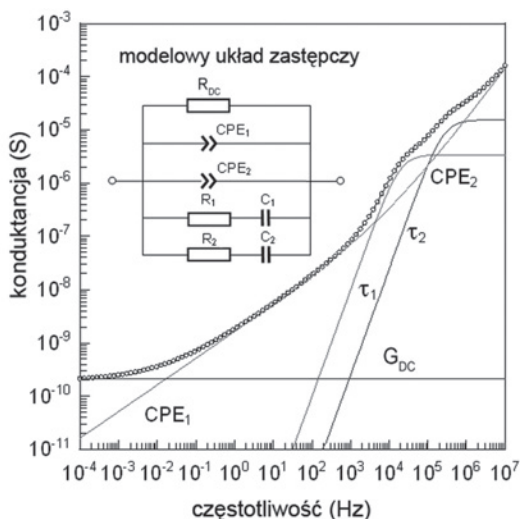


Rysunek 34. Wykresy Arrheniusa dla nanoceramiki BaTiO₃ (800°C, 4 GPa i 6 GPa)

Figure 34. Arrhenius plots of BaTiO₃ nanoceramic fabricated at 800°C, 4 GPa and 6 GPa

Rysunek 33 przedstawia częstotliwościowe widmo konduktancji dla nanoceramiki BaTiO₃, otrzymanej z proszku wygrzewanego w 900°C i sprasowanej pod ciśnieniem 6 GPa w procesie *LTHP*. Wskazuje ono na złożoną naturę efektów mających wpływ na całkowite przewodnictwo nanoceramik. Aproxymację charakterys-

tyk doświadczalnych i analizę zjawisk fizycznych zachodzących w materiale przeprowadzono w oparciu o elektryczny model równoważny [137]. Charakterystykę konduktancji, wyznaczoną na jego podstawie oraz jej składowe, przedstawiono na Rysunku 35. Przykładowe wartości parametrów modelu zastępczego dla temperatury pomiarowej 50°C zaprezentowano w Tabeli 1.



Rysunek 35. Widmo konduktancji nanoceramiki BaTiO₃ (900°C/ 6 GPa) i jej model równoważny
Figure 35. Conductance spectra and electric equivalent model of the BaTiO₃ nanoceramic (900°C/ 6 GPa)

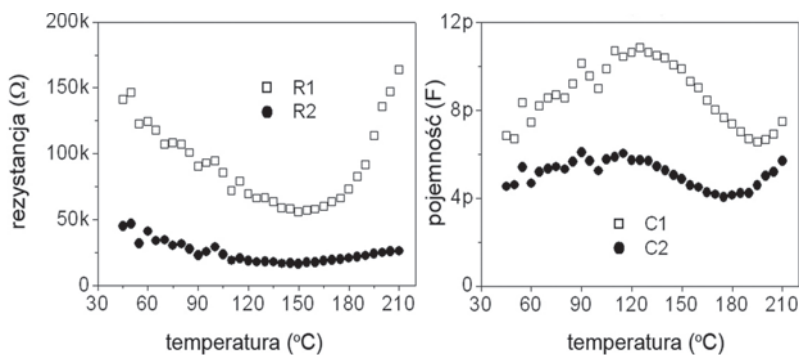
Tabela 1. Parametry modelu równoważnego otrzymane dla temperatury pomiaru 50°C charakteryzujące nanoceramikę BaTiO₃ 900°C/ 6 GPa

Table 1. Electric equivalent circuit parameters of BaTiO₃ 900°C/ 6 GPa at 50°C

$R_{dc} (\Omega)$	CPE ₁		CPE ₂		$C_1 (F)$	$R_1 (\Omega)$	$C_2 (F)$	$R_2 (\Omega)$
	$Q_1 (S \cdot s^{n_1})$	n_1	$Q_2 (S \cdot s^{n_2})$	n_2				
$3,75 \cdot 10^{10}$	$4,64 \cdot 10^{10}$	0,5	$9,70 \cdot 10^{11}$	0,94	$8,43 \cdot 10^{12}$	$1,26 \cdot 10^5$	$5,59 \cdot 10^{12}$	$3,07 \cdot 10^4$

Analizując przebieg konduktancji nanoceramiki BaTiO₃ w funkcji częstotliwości, widać podobieństwa do charakterystyki zaprezentowanej na Rysunku 2 z dodatkową modyfikacją w postaci nie jednego a dwóch procesów relaksacji dielektrycznej wpływających na całkowite przewodnictwo próbki. W zakresie wysokich częstotliwości pola elektrycznego można zauważyć, że decydującym mechanizmem przewodnictwa jest *hopping*. W przypadku fazy amorficznej, transport nośników ładunku odbywa się wyłącznie w paśmie wzbronionym, a krytycznym parametrem opisującym przewodnictwo *hoppingowe* jest gęstość stanów donorowych i akcep-

torowych, które pojawiają się jako naturalna konsekwencja amorfizacji materiału. Za przewodnictwem *hoppingowym* przemawiają również wartości energii aktywacji E_{al} dla zakresu niskich temperatur (50–70 meV). Zjawisko *hoppingu* zostało opisane w pracach Motta [153, 154]. Dla niskich częstotliwości dominującym mechanizmem przewodnictwa jest dyfuzja sieciowa, związana bezpośrednio z krystaliczną fazą objętościową materiału. Zaproponowano dwa elementy stało-fazowe, CPE1 oraz CPE2, przypisane obecności w fazie objętościowej materiału dwóch różnych mechanizmów dyspersji, spośród których jeden dominuje w zakresie niskich częstotliwości, a drugi (o mniejszej dyspersji) pojawia się dla wyższych częstotliwości pola elektrycznego. Dodatkowo konduktancja maleje wraz ze spadkiem częstotliwości, aż do osiągnięcia *plateau*. Ekstrapolacja konduktancji w tym zakresie pozwala na wyznaczenie przewodnictwa stałoprądowego σ_{dc} . Im wyższa temperatura próbki, tym szybciej występuje *plateau*. Oznacza to, że składowa stałoprądowa konduktancji jest duża, co ma swoje uzasadnienie w istocie termicznie aktywowanego przewodnictwa stałoprądowego. Dwa piki wysokoczęstotliwościowe widoczne w widmie impedancyjnym przypisano dwóm różnym procesom relaksacji dielektrycznej, które prawdopodobnie odpowiadają dwóm obszarom próbki ferroelektrycznej i paraelektrycznej, a opisywane są dwoma stałymi czasowymi $\tau_1 = R_1C_1$ oraz $\tau_2 = R_2C_2$. Rysunek 36 przedstawia temperaturowe zależności parametrów opisujących obszary ferroelektryczne oraz paraelektryczne próbki. Na wykresach wyraźnie widać strukturalne przejście fazy tetragonalnej – w regularną BaTiO₃, w temperaturze Curie (150°C). Zachowanie się pojemności wskazuje na ferroelektryczny charakter struktur nanoceramicznych. Poniżej temperatury Curie widać sukcesywny spadek rezystancji wraz z temperaturą, co jest charakterystyczną cechą materiałów półprzewodnikowych. Powyżej temperatury Curie rezystancja gwałtownie rośnie i BaTiO₃, zmieniając symetrię na regularną, znajduje się w fazie paraelektrycznej, tracąc właściwości ferroelektryczne. Gwałtowny wzrost rezystancji po przejściu przez punkt przemiany fazowej przypisywany jest w literaturze szeroko opisywanemu efektowi PTCR (ang. *positive temperature coefficient of resistivity*) [155–158].



Rysunek 36. Zależność rezystancji i pojemności od temperatury dla nanoceramiki BaTiO₃ (900°C/ 6 GPa)

Figure 36. Temperature dependence of the resistance and capacitance for the BaTiO₃ nanoceramic (900°C/ 6 GPa)

2.2.2.2. Analiza właściwości dielektrycznych nanoceramiki BaTiO₃

Dokładne zbadanie charakteru pojemnościowego nanoceramiki BaTiO₃ wymaga analizy zmian parametrów dielektrycznych, takich jak przenikalność elektryczna (ϵ' , ϵ'') oraz współczynnik strat elektrycznych, reprezentowany przez $\tan\delta$ lub D . Najważniejszym parametrem opisującym właściwości dielektryczne materiału jest jego przenikalność elektryczna ϵ , którą w przypadku spektroskopii impedancyjnej wyraża się wielkością zespoloną:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (10)$$

gdzie ϵ' to część rzeczywista przenikalności elektrycznej, reprezentująca zjawiska dyspersji w badanym materiale, ϵ'' to składowa urojona przenikalności elektrycznej, opisująca jednocześnie zjawiska absorpcji [137].

Wykorzystywany do analizy wyników pomiarowych program *ZView* umożliwia wyznaczenie względnej przenikalności elektrycznej oraz względnego współczynnika strat z mierzonych składowych pojemności zespolonej. Wartości te są przeliczane z wartości pojemności badanego materiału w równoległym układzie równoważnym C_p oraz pojemności geometrycznej:

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{d}, \quad (11)$$

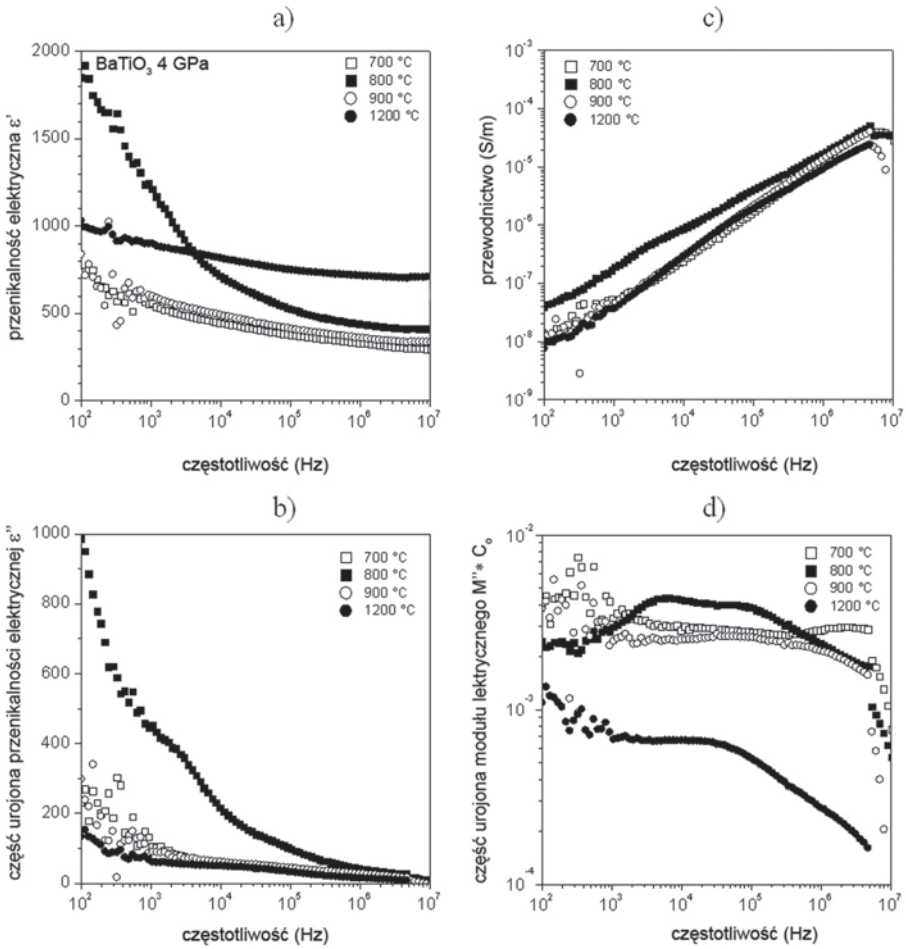
gdzie ϵ_0 to przenikalność próżni, S pole powierzchni próbki, a d to grubość próbki.

Wyniki pomiarów geometrii próbek oraz wartości C_0 zestawiono w Tabeli 2. Temperaturowa i częstotliwościowa zależność podstawowych parametrów dielektrycznych nanoceramik BaTiO₃, prasowanych pod ciśnieniem 4 i 6 GPa, przedstawiono na Rysunkach 37, 38.

Tabela 2. Wymiary elementów mierzonych
 Table 2. Dimensions of the measured elements

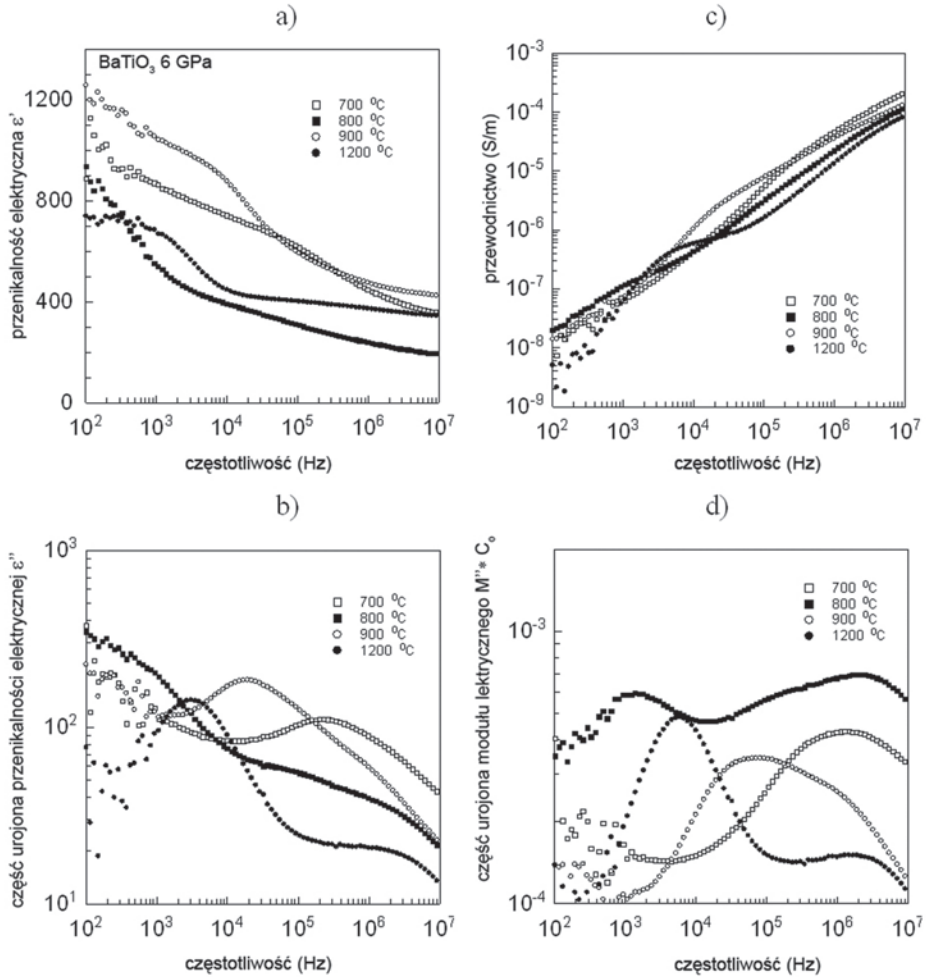
Element	φ (mm)	δ (mm)	C_0 (fF)
700°C 4 GPa	5,00	1,80	96,54
700°C 6 GPa	4,75	1,85	84,77
800°C 4 GPa	4,85	1,80	90,83
800°C 6 GPa	5,00	1,90	91,47
900°C 4 GPa	4,85	1,65	99,09
900°C 6 GPa	4,85	1,65	99,09
1200°C 4 GPa	5,00	1,55	112,11
1200°C 6 GPa	5,00	1,65	105,31

Jak można zauważyć, parametry elektryczne silnie zależą od częstotliwości pola elektrycznego i temperatury wygrzewania, a więc rozmiaru ziarna oraz ciśnienia procesu *LTHP*. Wartość rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej rośnie z temperaturą wygrzewania, a maleje z częstotliwością pomiarową. W zakresie wyższych częstotliwości wpływ temperatury jest mniejszy dla obu grup materiałów prasowanych pod różnym ciśnieniem. Współczynnik strat D , podobnie jak względny współczynnik strat ε'' , maleje z częstotliwością i rośnie z temperaturą. Wartości ε' są zbliżone; dla 100 Hz ε' przyjmują wartości od 800 do 1200, w przypadku ceramiek prasowanych pod ciśnieniem 6 GPa, i 500 do 2000 dla ceramiek prasowanych pod ciśnieniem 4 GPa. Jednakże przebiegi urojonej części modułu elektrycznego wskazują na istotne różnice w zachowaniu się nanoceramik BaTiO₃, w zależności od rozmiaru ziarna oraz ciśnienia procesu prasowania. Z przebiegu względnego współczynnika strat, przedstawionego na Rysunku 37b, 38b, wynika, że dla ceramiki BaTiO₃ (1200°C), prasowanej pod ciśnieniem 4 i 6 GPa, występuje dodatkowa relaksacja w zakresie częstotliwości 10³–10⁴ Hz, która może odpowiadać relaksacji typu Maxwella–Wagnera na granicy ziaren i fazy amorficznej znajdującej się w obszarach międzyziarnowych. Stąd też do opisu mechanizmów fizycznych w modelu teoretycznym zastosowano dwa elementy stałofazowe CPE [136].



Rysunek 37. Parametry elektryczne nanoceramiki BaTiO₃ prasowanej pod ciśnieniem 6 GPa w zależności od temperatury wygrzewania

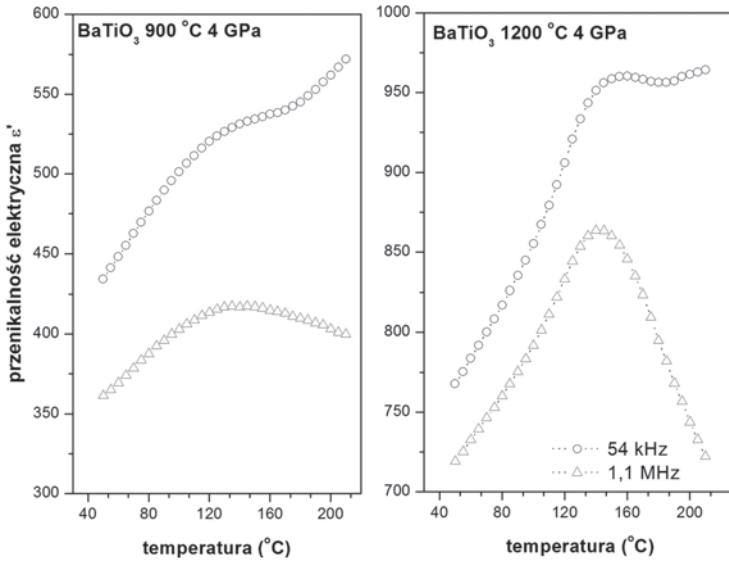
Figure 37. Electric parameters of BaTiO₃ nanoceramic pressed at 4 GPa as function of the sintering temperature



Rysunek 38. Parametry elektryczne nanoceramiki BaTiO₃ prasowanej pod ciśnieniem 6 GPa w zależności od temperatury wygrzewania

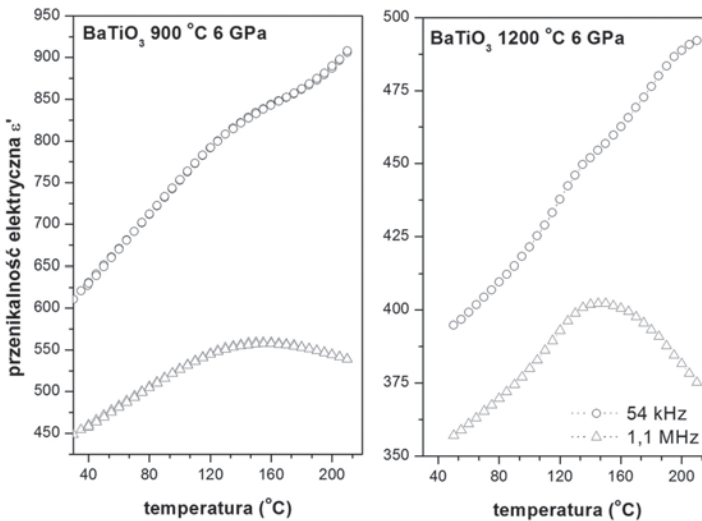
Figure 38. Electric parameters of BaTiO₃ nanoceramic pressed at 6 GPa as function of the sintering temperature

W badaniach materiałów opartych o BaTiO₃ najczęściej prezentowana jest zależność temperaturowa przenikalności elektrycznej, która bezpośrednio pozwala na wyznaczenie temperatury Curie przejścia fazowego ferroelektryk–paraelektryk (zmiana struktury z tetragonalnej na regularną). Na Rysunkach 39, 40 przedstawiono tę zależność dla nanoceramik BaTiO₃, sprasowanych pod ciśnieniem 4 i 6 GPa. Jak można zauważyć, wartości przenikalności elektrycznej silnie zależą od częstotliwości pola elektrycznego. Przejście fazowe tetragonalny – regularny BaTiO₃ następuje tylko przy częstotliwościach większych od 1 MHz. Głównym powodem jest nakładanie się różnych procesów związanych z przewodnictwem i polaryzacją elektryczną próbki, które dla zakresu częstotliwości poniżej 1 MHz maskują przejście fazowe ferroelektryk–paraelektryk.



Rysunek 39. Zależność względnej przenikalności elektrycznej próbek nanoceramiki BaTiO_3 sprasowanej pod ciśnieniem 4 GPa od temperatury wygrzewania. Parametrem jest częstotliwość pola elektrycznego

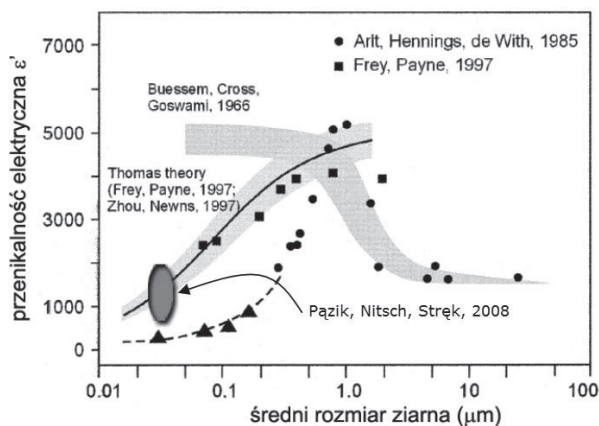
Figure 39. Dependence of the electric permittivity of BaTiO_3 nanoceramic fabricated at 4 GPa on the sintering temperature. Parameter – frequency of the electric field



Rysunek 40. Zależność względnej przenikalności elektrycznej próbek nanoceramiki BaTiO_3 sprasowanej pod ciśnieniem 6 GPa od temperatury wygrzewania. Parametrem jest częstotliwość pola elektrycznego

Figure 40. Dependence of the electric permittivity of BaTiO_3 nanoceramic fabricated at 6 GPa on the sintering temperature. Parameter – frequency of the electric field

Bardzo ciekawe jest również zachowanie się próbek w zależności od rozmiaru ziarna i ciśnienia prasowania (Rys. 39 a i b oraz 40 a i b). Dla materiałów wygrzewanych powyżej temperatury 1000°C i prasowanych pod ciśnieniem 4 GPa, a więc charakteryzujących się największymi rozmiarami ziaren, widać dość ostre przejście fazowe w temperaturze 150°C dla częstotliwości 1 MHz. Natomiast przejście fazowe próbek wygrzewanych w niższych temperaturach, prasowanych pod tym samym ciśnieniem, jest bardziej rozmyte. Zachowanie to związane jest z efektem wymiarowego ograniczenia zjawiska ferroelektrycznego [18, 28, 29, 31, 49, 87–91, 97, 159–162]. Wynika ono z pojawiania się fazy regularnej paraelektrycznej dla ziaren mniejszych od 30 nm i możliwej koegzystencji dwóch faz w próbce badanego materiału, przy czym ilość frakcji regularnej, nieposiadającej właściwości ferroelektrycznych, rośnie ze zmniejszaniem się wielkości ziarna i maleje wraz z jej wzrostem. Poza tym następuje wzrost przenikalności elektrycznej i pojemnościowego charakteru nanoceramik prasowanych pod ciśnieniem 4 GPa wraz ze zwiększaniem się rozmiaru ziarna, co bezpośrednio wskazuje na wzrost ilości frakcji fazy tetragonalnej. W przypadku materiałów prasowanych pod ciśnieniem 6 GPa, wykazana amorfizacja materiału, a więc występowanie dodatkowych regionów bezpostaciowych, deformacja ziarna i zmniejszanie się udziału frakcji tetragonalnej powodują drastyczny spadek przenikalności elektrycznej i rozmycie przejścia fazowego ferroelektryk – paraelektryk (Rys. 40).



Rysunek 41. Wpływ rozmiarów ziaren na wartość przenikalności elektrycznej ceramiki BaTiO_3 [278]
Figure 41. Effect of the grain size on the value of the electrical permittivity of BaTiO_3 ceramics [278]

Porównując uzyskane wyniki badań metodą spektroskopii impedancyjnej z danymi literaturowymi, dotyczącymi badań materiałów ferroelektrycznych, można sformułować kilka wniosków. Przedstawianie tylko i wyłącznie wyników pomiarów charakterystyk częstotliwościowych w zakresie kHz może prowadzić do błędnych wniosków odnośnie określenia przejścia fazowego dla materiałów zbudowanych z ziaren nanokrystalicznych, gdyż jest maskowane przez procesy związane

z przewodnictwem i relaksacją elektryczną. Większość autorów ograniczając zakres pomiarowy [30, 31, 163, 164] twierdzi, że dla ziaren o rozmiarach mniejszych od 30 nm nie następuje przejście fazowe, właśnie ze względu na wymiarowe ograniczenie zjawiska ferroelektrycznego. Rozszerzenie górnego zakresu częstotliwości pomiarowych pozwala na eliminację procesów maskujących przejście fazowe i wykazanie właściwości ferroelektrycznych nanoceramiki BaTiO_3 o wielkości ziarna poniżej 30 nm. Odnosząc wartości względne przenikalności elektrycznych uzyskane dla próbek nanoceramik do wyników teoretycznych rozważań Settera [165] (Rys. 41) widać, że zawierają się one w zakresach przewidywanych przez autora.

WNIOSKI

Tematyka badań przedstawionych w niniejszej pracy dotyczy syntezy nanokrystalicznych materiałów BaTiO_3 , domieszkowanych wybranymi jonami ziem rzadkich, z wykorzystaniem technologii zol-żelowej. Scharakteryzowano morfologię, właściwości strukturalne, optyczne i elektryczne wybranych nanoproszków oraz nanoceramik opartych o BaTiO_3 , pod kątem efektów związanych z rozmiarami ziaren i ich wpływem na wymienione właściwości. Opracowano optymalizację techniki zol-żelowego otrzymywania nanokrystalicznych proszków BaTiO_3 zarówno czystych, jak i domieszkowanych wybranymi jonami ziem rzadkich (Eu^{3+} i Yb^{3+}). Wykazano istotny wpływ domieszki na strukturę BaTiO_3 . Domieszkowanie jonami Eu^{3+} stabilizuje strukturę tetragonalną aż do 2% zawartości tego jonu, natomiast Yb^{3+} utrwała paraelektryczną fazę regularną BaTiO_3 dla zawartości powyżej 0,5%. Poza tym, domieszkowanie jonami ziem rzadkich powoduje redukcję rozmiaru ziarna, indukowaną przez kompensację ładunków i zdefekowanie sieci krystalicznej. Zaobserwowano inhibicyjny wpływ domieszek na proces wzrostu ziarna. Wykazano koegzystencję ferroelektrycznej fazy tetragonalnej i paraelektrycznej regularnej, praktycznie dla wszystkich materiałów nanokrystalicznych opartych o BaTiO_3 , przy czym udziały tych frakcji zależą od temperatury wygrzewania oraz poziomu domieszkowania. Zaproponowano alternatywny sposób badania przejść fazowych w nanokrystalicznych materiałach BaTiO_3 , na podstawie analizy zmian właściwości luminescencyjnych jonów Eu^{3+} oraz Yb^{3+} . Zoptymalizowano techniki *LTHP* wytwarzania materiałów nanoceramicznych opartych o BaTiO_3 . Wykazano zmiany strukturalne nanoceramiki BaTiO_3 tetragonalny – regularny oraz proces amorfizacji materiału indukowanych wysokim ciśnieniem procesu prasowania. Zaproponowano równoważny model elektryczny dla doświadczalnych charakterystyk elektrycznych nanoceramik BaTiO_3 , w którym każdy z elementów modelu reprezentuje osobny wkład do zarejestrowanych wartości parametrów elektrycznych. Wykazano występowanie czterech mechanizmów mających wpływ na całkowite przewodnictwo nanoceramik BaTiO_3 – mechanizmu hoppingowego, dyfuzyjnego, przewodnictwa stałoprądowego oraz dwóch mechanizmów relaksacji elektrycznej. Stwierdzono właściwości ferroelektryczne nanoceramik o rozmiarach poniżej 30 nm oraz wyka-

zakończono konieczność rozszerzenia zakresu pomiarów częstotliwościowych dla ferroelektrycznych nanomateriałów, w celu „wyłączenia” procesów maskujących przejście fazowe.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] I. Kosacki, C.M. Rouleau, P.F. Becher, J. Bentley, D.H. Lowndes, *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 1319.
- [2] I. Kosacki, C.M. Rouleau, P.F. Becher, J. Bentley, D.H. Lowndes, *Electrochem. Solid State*, 2004, **7**, A459.
- [3] T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson, *Solid State Ionics*, 2002, **151**, 111.
- [4] P. Nemeč, P. Maly, M. Nikl, K. Nitsch, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**, 2850.
- [5] D. Hreniak, W. Stręk, J. Chmielowiec, G. Pasciak, R. Pazik, S. Gierlotka, W. Lojkowski, *J. Alloy. Compd.*, 2006, **408**, 637.
- [6] A.J. Zaleski, M. Nyk, W. Stręk, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 42511.
- [7] H.X. Shun, F.J. Wei, Y.L. Long, J.L. Xin, *Mat. Chem. Phys.*, 2007, **106**, 82.
- [8] P. De Padova, L. Favre, I. Berbezier, B. Olivieri, A. Generosi, B. Paci, V.R. Albertini, P. Perfetti, C. Quaresima, J.M. Mariot, I.A. Taleb, M.C. Richter, O. Heckmann, F. D’Orazio, F. Lucari, K. Hricovini, *Surf. Sci.*, 2007, **601**, 4370.
- [9] M.E. McHenry, D.E. Laughlin, *Acta Mater.*, 2000, **48**, 223.
- [10] D. Hreniak, A. Speghini, M. Bettinelli, W. Stręk, *J. Lumin.*, 2006, **119–120**, 219.
- [11] X. Yu, P. Zhou, L. Yang, S. Yang, W. Gao, *J. Lumin.*, 2007, **124**, 241.
- [12] P.J. Deren, M.A. Węglarowicz, P. Mazur, W. Stręk, *J. Lumin.*, 2007, **122**, 780.
- [13] J. Amami, D. Hreniak, Y. Guyot, R. Pazik, W. Stręk, C. Goutaudier, G. Boulon, *J. Phys. Condens. Mat.*, 2007, **19**, 14.
- [14] J. Trojan-Piegza, E. Zych, D. Hreniak, W. Stręk, *J. Alloy. Compd.*, 2004, **380**, 123.
- [15] M. Nyk, D. Hreniak, W. Stręk, J. Misiewicz, E. Zych, *Opt. Mater.*, 2004, **26**, 129.
- [16] M. Nyk, R. Kudrawiec, W. Stręk, J. Misiewicz, *Opt. Mater.*, 2006, **28**, 767.
- [17] P.J. Dereń, R. Pazik, W. Stręk, Ph. Boutinaud, R. Mahiou, *J. Alloy. Compd.*, 2008, **451**, 595.
- [18] A. Rudiger, R. Waser, *J. Alloy. Compd.*, 2008, **449**, 2.
- [19] F. Michael, C. Gonzales, V. Mujica, M. Marquez, M.A. Ratner, *Phys. Rev. B.*, 2007, **76**, 224409.
- [20] Th. Michael, S. Trimper, J.M. Wesselinowa, *Phys. Rev. B*, 2006, **74**, 214113.
- [21] R. Kudrawiec, M. Nyk, M. Syperek, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, W. Stręk, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 181916.
- [22] C. Clavero, B. Sepulveda, G. Armelles, Z. Konstantinovic, M.G. del Muro, A. Labarta, X. Batlle, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 074320.
- [23] C. Jian, H. Zhu, Z. Jue, *Compos. Sci. Technol.*, 2007, **67**, 2990.
- [24] A.Z. Simoes, C.S. Riccardi, L.S. Cavalcante, A.H.M. Gonzalez, E. Longo, J.A. Varela, *Mater. Res. Bull.*, 2008, **43**, 158.
- [25] C.C. Yi, M.C. Jin, H.H. Yue, R.L. Yu, H.C. Shih, *Surf. Coat. Tech.*, 2007, **202**, 1313.
- [26] H.L. Quang, Q.C. He, *J. Mech. Phys. Solids*, 2007, **55**, 1899.
- [27] R.A. Rocha, E.N.S. Muccillo, *J. Alloy. Compd.*, 2007, **443**, 149.
- [28] Y. Kobayashi, A. Nishikata, T. Tanase, M. Konno, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2004, **29**, 49.
- [29] M.H. Frey, D.A. Payne, *Ferroelectrics*, 1998, **206–207**, 337.
- [30] C.J. Xiao, W.W. Zhang, Z.H. Chi, F.Y. Li, S.M. Feng, C.Q. Jin, X.H. Wang, L.T. Li, R.Z. Chen, *Phys. Status Solidi A*, 2007, **204**, 874.

- [31] Z. Zhao, V. Buscalia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, T. Mitosieru, A. Testino, M. Nygren, M. Johnson, P. Nanni, *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 024107.
- [32] Z.L. Wang, *Characterization of Nanophase Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH 2000.
- [33] G. Cao, *Nanostructures and nanomaterials*, Imperial College Press, London 2004.
- [34] I. Kosacki, *160 lat Ogniw paliwowych – niemożliwe staje się możliwe, Ogniw paliwowe nowe kierunki rozwoju*, Wiadomości Chemiczne, Wrocław 2005.
- [35] I. Kosacki, H.U. Anderson, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science Ltd., New York 2001.
- [36] X.F. Zhang, X.L. Dong, H. Huang, B. Lu, X.G. Zhu, J.P. Lei, S. Ma, W. Liu, Z.D. Zhang, *Acta Mater.*, 2007, **55**, 3727.
- [37] V. Sverdlov, E. Ungersboeck, H. Kosina, S. Selberherr, *Mater. Sci. Eng. R*, 2008, **58**, 228.
- [38] O. Ehlert, A. Tiwari, T. Nann, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 074314.
- [39] V. Rinnerbauer, K. Hingerl, M. Kovalenko, W. Heiss, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **254**, 291.
- [40] P. Patsalas, S. Logothetidis, L. Sygellou, S. Kennou, *Phys. Rev. B*, 2003, **68**, 351041.
- [41] M. Suleiman, N.M. Jisrawi, O. Dankert, M.T. Reetz, C. Bahtz, R. Kirchheim, A. Pundt, *J. Alloy. Compd.*, 2003, **356–357**, 644.
- [42] W.H. Qi, M.P. Wang, Y.C. Su, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2002, **21**, 877.
- [43] C. Solliard, M. Flueli, *Surf. Sci.*, 1985, **156**, 487.
- [44] Q. Li, L. Gao, D. Yan, *Mater. Chem. Phys.*, 2000, **64**, 41.
- [45] J.G. Lee, H. Mori, *Diff. Defect Data Part B*, 2007, **127**, 135.
- [46] W.K. Kwan, H.L. Bo, S. Moonsub, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 6357.
- [47] V.V. Levdanski, J. Smolik, P. Moravec, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, 2006, **79**, 217.
- [48] Y.S. Kwon, P.P. Choi, J.S. Kim, D.H. Kwon, K.B. Gerasimov, *Diff. Defect Data Part B*, 2006, **188**, 651.
- [49] S. Weian, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 83503.
- [50] J. Schmidt, W. Vogelsberger, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 3955.
- [51] N. Manaswita, B. Pratyay, S.V. Manorama, *Mater. Res. Bull.*, 2007, **42**, 1691.
- [52] M. Zawadzki, *J. Alloy. Compd.*, 2007, **439**, 312.
- [53] H. Wei-In, L. Ya-Shiuan, C. Yu-Chie, L. Chi-Shen, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **441**, 294.
- [54] X. Gang, H.M. Zhen, *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**, 519.
- [55] X. Gang, X. Ming, Zhenhong M., *Solid State Commun.*, 2001, **118**, 53.
- [56] J.Y. Lee, K.S. Lee, S.K. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 122513.
- [57] F. Dobrich, A. Michels, R. Birringer, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, **316**, e779.
- [58] C.R. Alves, R. Aquino, J. Depeyrot, F.A. Tourinho, E. Dubois, R. Perzynski, *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**, 2297.
- [59] J. Lee, D. Suess, T. Schrefl, K.H. Oh, J. Fidler, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, **310**, 2445.
- [60] M.A. Islam, R.T. Geiger, K. Jaekyun, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 6.
- [61] J.M. Shieh, Y.F. Lai, W.X. Ni, H.C. Kuo, C.Y. Fang, J.Y. Huang, C.L. Pan, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 51105.
- [62] W. Mathis, *Int. Conf. on Signals and Electronic Systems Conference Proceedings*, 2006, 57.
- [63] Y. Liu, H. Jiang, T. Egawa, B. Zhang, H. Ishikawa, *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**, 123702.
- [64] H. Ouyang, C.C. Striemer, P.M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 163108.
- [65] L. Guo-Yu, L. Yang-Wei, H. Yu-Fen, C. Huan-Tsung, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 2661.
- [66] X. Zianni, A.G. Nassiopoulou, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 074312.
- [67] A. Podhorodecki, J. Andrzejewski, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, J. Wojcik, B.J. Robinson, T. Roschuk, D.A. Thompson, P. Mascher, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 13111.

- [68] A.G. Kuzmenkov, V.M. Ustinov, G.S. Sokolovskii, N.A. Maleev, S.A. Blokhin, A.G. Deryagin, S.V. Chumak, A.S. Shulenkov, S.S. Mikhlin, A.R. Kovsh, A.D. McRobbie, W. Sibbett, M.A. Cataluna, E.U. Rafailov, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 121106.
- [69] R. Pazik, D. Hreniak, W. Strek, A. Speghini, M. Bettinelli, *Opt. Mater.*, 2006, **28**, 1284.
- [70] D. Hreniak, P. Gluchowski, W. Stręk, M. Bettinelli, A. Kozłowska, M. Kozłowski, *Mater. Sci.*, 2006, **24**, 405.
- [71] D. Hreniak, J. Holsa, M. Lastusaari, W. Stręk, *J. Lumin.*, 2007, **122–123**, 91.
- [72] D. Son, J. Dae-Ryong, K. Jongmin, M. Taeho, K. Chunjoong, P. Byungwoo, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 101910.
- [73] L. Feng, M. En, C. Daqin, Y. Yunlong, W. Yuansheng, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 20843.
- [74] T. Isobe, *Phys. Status Solidi A*, 2006, **203**, 2686.
- [75] G.A. Appleby, A. Edgar, G.V.M. Williams, A.J.J. Bos, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 101902.
- [76] Z. Wei, L. Sun, C. Liao, J. Yin, X. Jiang, C. Yan, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 10610.
- [77] R. Fedyk, D. Hreniak, W. Łojkowski, W. Stręk, H. Matysiak, E. Grzanka, S. Gierlotka, P. Mazur, *Opt. Mater.*, 2007, **29**, 1252.
- [78] D. Hreniak, R. Fedyk, A. Bednarkiewicz, W. Stręk, W. Łojkowski, *Opt. Mater.*, 2007, **29**, 1244.
- [79] W. Stręk, A. Bednarkiewicz, D. Hreniak, P. Mazur, W. Łojkowski, *J. Lumin.*, 2007, **122–123**, 70.
- [80] D. Hreniak, S. Gierlotka, W. Łojkowski, W. Stręk, P. Mazur, R. Fedyk, *Diff. Defect Data Part B*, 2005, **106**, 17.
- [81] I. Kosacki, V. Petrovsky, H.U. Anderson, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**, 341.
- [82] M. Aoki, Y.M. Chiang, I. Kosacki, L.J.R. Lee, H. Tuller, L. Yaping, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**, 1169.
- [83] T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**, 1492.
- [84] Y.M. Chiang, E.B. Lavik, I. Kosacki, H.L. Tuller, J.Y. Ying, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**, 185.
- [85] T. Omata, Y. Goto, Y.M.S. Otsuka, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2007, **8**, 524.
- [86] Z. Qingshan, F. Baoan, *Solid State Ionics Diff. Reactions*, 2005, **176**, 889.
- [87] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 698.
- [88] L. Mitoseriu, V. Buscaglia, M.T. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, V. Trefiletti, P. Piaggio, I. Gregora, T. Ostapchuk, J. Pokorny, J. Petzelt, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**, 2889.
- [89] Th. Michael, S. Trimper, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 094107.
- [90] T. Takeuchi, M. Tabuchi, K. Ado, K. Honjo, O. Nakamura, Y. Suyama, N. Ohtori, M. Nagasawa, *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**, 4053.
- [91] M.P. McNeal, S.-J. Jang, R.E. Newnham, *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**, 3288.
- [92] Y. Park, H.G. Kim, *Ceram. Int.*, 1997, **23**, 329.
- [93] M. Takagi, T. Ishidate, *Solid State Commun.*, 2000, **113**, 423.
- [94] C. Miot, C. Proust, E. Husson, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, **15**, 1163.
- [95] L. Mitoseriu, V. Tura, C. Papusoi, D. Ricinchi, C. Harnagea, *Mater. Lett.*, 1996, **29**, 25.
- [96] E. Brzozowski, M.S. Castro, *Ceram. Int.*, 2000, **26**, 265.
- [97] R. Bottcher, C. Klimm, D. Michel, H.-C. Semmelhack, G. Volkel, *Phys. Rev. B*, 2000, **62**, 2085.
- [98] J.C. Niepce, G. Thomas, *Solid State Ionics*, 1990, **43**, 69.
- [99] F. Guangneng, H. Lixia, H. Xueguang, *J. Cryst. Growth*, 2005, **279**, 489.
- [100] Z.G. Shen, J.F. Chen, J. Yun, *J. Cryst. Growth*, 2004, **267**, 325.
- [101] W. Lu, M. Quilitz, H. Schmidt, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**, 3149.
- [102] Y. Songhak, B. Sunggi, G.K. Min, S. Namsoo, K. Insung, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**, 311.
- [103] W. Xiaohui, L. Xiaolin, Y. Tao, C. Jianfeng, *Key Eng. Mater.*, 2007, **336–338**, 2293.
- [104] W. Sun, C. Li, J. Li, W. Liu, *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **97**, 481.
- [105] Y. Hotta, K. Tsunekawa, C. Duran, K. Sato, T. Nagaoka, K. Watari, *Mater. Sci. Eng. A*, 2008, **475**, 57.

- [106] Z. Xinhua, Z. Jianmin, Z. Shunhua, L. Zhiguo, M. Naiben, J. Cryst. Growth, 2008, **310**, 434.
- [107] Y.V. Kolen'ko, K.A. Kovnir, I.S. Neira, T. Taniguchi, T. Ishigaki, T. Watanabe, N. Sakamoto, M. Yoshimura, J. Phys.-Chem. C, 2007, **111**, 7306.
- [108] S.M. Moon, L. Chongmu, N.H. Cho, J. Electroceram., 2006, **17**, 841.
- [109] S. Weian, L. Junqing, L. Wen, L. Chuiha, J. Am. Ceram. Soc., 2006, **89**, 118.
- [110] K. Tokita, S. Sato, Key Eng. Mater., 2006, **301**, 219.
- [111] H.P. Sun, X.Q. Pan, J.H. Haeni, D.G. Schlom, Appl. Phys. Lett., 2004, **85**, 1967.
- [112] H.P. Sun, W. Tian, X.Q. Pan, J.H. Haeni, D.G. Schlom, Appl. Phys. Lett., 2004, **84**, 3298.
- [113] Y. Yoneda, K. Sakaue, H. Terauchi, Surf. Sci., 2003, **529**, 283.
- [114] K.S. Martirosyan, D. Nawarathna, J.R. Claycomb, J.H. Miller, D. Luss, J. Phys. D, 2006, **39**, 3689.
- [115] L. Shaohua, Zilong T., Y. Weihua, Z. Zhongtai, Microelectronic Eng., 2003, **66**, 147.
- [116] T.V. Anuradha, S. Ranganathan, T. Mimani, K.C. Patil, Scripta Mater., 2001, **44**, 2237.
- [117] H.P. Beck, W. Eiser, R. Haberkorn, J. Eur. Ceram. Soc., 2001, **21**, 687.
- [118] U.Y. Hwang, H.S. Park, K.K. Koo, J. Am. Ceram. Soc., 2004, **87**, 2168.
- [119] Y. Pengfei, C. Bin, S. Qizhen, Mater. Sci. Eng. A, 2008, **473**, 34.
- [120] S. Sannian, Z. Jiwei, Y. Xi, Mater. Sci. Eng. B, 2007, **145**, 28.
- [121] T. Makino, M. Arimura, K. Fujiyoshi, Y. Yamashita, Key Eng. Mater., 2007, **350**, 31.
- [122] Y. Pengfei, W. Xue, C. Bin, Scripta Mater., 2007, **57**, 623.
- [123] J. Azadmanjiri, H.K. Salehani, H.A. Dehghan, M. Sadeghi, Diff. Defect Data B, 2007, **121–123**, 53.
- [124] M. Cernea, O. Monnereau, P. Llewellyn, L. Tortet, C. Galassi, J. Eur. Ceram. Soc., 2006, **26**, 3241.
- [125] O.A. Harazinov, Mater. Lett., 1998, **34**, 232.
- [126] M.N. Kamalasanan, N. Deepak Kumar, S. Chandra, J. Appl. Phys., 1993, **74**, 5679.
- [127] J.L. Woodhead, P. Groves, USA Patent 5,091,348.
- [128] U. Varshney, A.I. Kingon, USA Patent 5,626,670.
- [129] W. Romanowski, *Metale w stanie wysokiej dyspersji*, PWN, Warszawa 1979.
- [130] P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedure*, Wiley, New York, 1996.
- [131] A.L. Patterson, Phys. Rev., 1939, **56**, 978.
- [132] R. Pielaszek, Dyfrakcyjne badania mikrostruktury nanokryształów poddawanych działaniu wysokiego ciśnienia, Praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, Warszawa 2003.
- [133] B. Pałosz, E. Grzanka, S. Gierlotka, S. Stelmakh, R. Pielaszek, U. Bismayer, J. Neuefeind, H.P. Weber, S. Werner, W. Pałosz, Acta Phys. Polon. A, 2002, **102**, 57.
- [134] L. Kępiński, L. Krajczyk, *Nanomateriały*, Wiadomości Chemiczne, Wrocław 2004.
- [135] T. Hatakeyama, F.X. Quinn, *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*, Wiley, New York, 1999.
- [136] E. Barsoukov, Ross Macdonald J., *Impedance spectroscopy – theory, experiment and applications*, Wiley, New Jersey 2005.
- [137] K. Nitsch, *Zastosowanie spektroskopii impedancyjnej w badaniach materiałów elektronicznych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1999.
- [138] L. Golonka, K. Nitsch, Thin Solid Films, 1981, **76**, L25.
- [139] B. Licznerski, K. Nitsch, B. Rząsa, Electrocomp. Sci. Technol., 1977, **4**, 1.
- [140] Y. Tsur, T.D. Dunbar, C.L. Randall, J. Electroceram., 2001 25.
- [141] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, M. Hanuskova, J. Eur. Ceram. Soc., 2000, **20**, 1997.
- [142] B. Jiang, J.L. Peng, L.A. Bursill, T.L. Ren, P.L. Zhang, W.L. Zhong, Phys. B, 2000, **291**, 203.
- [143] N.G. Eror, T.M. Loehr, B.C. Cornilsen, Ferroelectrics, 1980, **28**, 321.
- [144] M. Mączka, J. Hanuza, W. Stręk, *Nanomateriały*, Wiadomości Chemiczne, Wrocław 2004.
- [145] W.T. Carnall, *Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃*, Argonne, Illinois.

- [146] E.W.J.L. Oomen, J. van Dongen, *J. Non-Cryst Solids*, 1989, **111**, 205.
- [147] J. Amami, D. Hreniak, Y. Guyot, R. Pązik, C. Goutadier, G. Boulon, M. Ayadi, W. Stręk, *J. Lumin.*, 2006, **119–120**, 383.
- [148] F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne, G. Boulon, *Opt. Mater.*, 2003, **24**, 103.
- [149] G.D. Mukherjee, A.S. Karandikar, V. Vijayakumar, B.K. Godwal, S.N. Achary, A.K. Tyagi, A. Lausi, E. Busetto, *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, **69**, 35.
- [150] H. Kobayashi, J. Umemura, Y. Kazekami, N. Sakai, D. Alfe, Y. Ohishi, Y. Yoda, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 134108.
- [151] B. Palosz, E. Grzanka, S. Gierlotka, S. Stełmakh, R. Pielaszek, W. Lojkowski, U. Bismayer, J. Neuefeind, H.-P. Weber, W. Palosz, *Phase Transit.*, 2003, **76**, 171.
- [152] P. Lunkenheimer, T. Götzfried, R. Fichtl, S. Weber, T. Rudolf, A. Loidl, A. Reller, S.G. Ebbinghaus, *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**, 3965.
- [153] N.F. Mott, E.A. Davies, *Philos. Mag.*, 1970, **22**, 903.
- [154] N.F. Mott, E.A. Davis, R.A. Street, *Philos. Mag.*, 1975, **23**, 961.
- [155] J.S. Capurro, W.A. Schultze, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**, 337.
- [156] S. Chatterjee, B.D. Stojanovic, H.S. Maiti, *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **78**, 702.
- [157] J.G. Kim, W.P. Tai, K.J. Lee, W.S. Cho, *Ceram. Int.*, 2004, **30**, 2223.
- [158] J. Qi, W. Chen, H. Wang, Y. Wang, L. Li, H.L.W. Chan, *Sensor. Actuator. A*, 2004, **116**, 215.
- [159] Y. Park, K. Cho, H-G. Kim, *Mater. Res. Bull.*, 1997, **32**, 1484.
- [160] Y. Park, S.A. Song, *Mater. Sci. Eng. B*, 1997, **47**, 28.
- [161] M.H. Frey, D.A. Payne, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 3158.
- [162] Y.G. Wang, W.L. Zhong, P.L. Zhang, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 8.
- [163] X. Wang, X. Deng, H. Wen, L. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 162902.
- [164] X. Deng, X. Wang, H. Wen, L. Chen, L. Chen, L. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 252905.
- [165] N. Setter, R. Waser, *Acta Mater.*, 2000, **48**, 151.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 kwietnia 2009

FELIETON NAUKOWY



OKRUCHY. XIII. O CHEMII I ALCHEMII W POLSCE ŻŁOTEGO WIEKU

Ignacy Z. Siemion

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski,
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*



Ignacy Z. Siemion, urodzony w 1932 r., ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Moskiewskim w 1955 r. Doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej – 1964. Doktor habilitowany nauk chemicznych – 1968. Profesor nadzwyczajny – 1974, profesor zwyczajny – 1981. Był kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Własne zainteresowania badawcze: chemia i stereochemia peptydów i białek. Wypromował 23 doktorów chemii, z których trzech się habilitowało. Autor 8 książek, 275 prac oryginalnych i ponad 120

artykułów przeglądowych oraz dotyczących historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych”. Obecnie opiekun Gabinetu Historii Chemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.

Złotym Wiekiem w historii naszego kraju zwykło się nazywać wiek XVI, czasy królów Zygmunatów. Takim był też w historii chemii i technologii chemicznych w Polsce, co wynika chociażby z wieloletnich badań profesora Włodzimierza Hubickiego, podsumowanych w zbiorczym tomie pt. „Z dziejów chemii i alchemii” [1]. Już w XV wieku rozpoczęły się w Polsce liczne prace nad poszukiwaniem surowców górniczych, zwłaszcza złóż rud metali. U Hubickiego znajdziemy obfite przykłady takich prac. W roku 1448 dwaj mieszczanie, Mikołaj Sobolewski z Kleparza i Mikołaj Siemion z Krakowa, uzyskali od króla Kazimierza przywilej na poszukiwanie złota, srebra i miedzi w całym kraju. Mikołaj Siemion – to imię i nazwisko naszego ojca. Jeśli tu o tym wspominam, to nie dlatego, by dociekać jakichkolwiek rodzinnych paranteli z owym średniowiecznym jego – imiennikiem, ale nie ukrywam, że przyjemnie mi było stwierdzić, że nasze nazwisko rodowe ma tak dawną metrykę w Polsce.

W kolejnych latach podobne przywileje uzyskało trzech Mikołajów z Biecza, Stanisław i Dominik ze Żmigrodu, (1456), Jan Turzo (1479) i Adam z Bochni (1496) [2]. Zwróćmy uwagę na przywilej, jaki uzyskał Jan Turzo. Wrócimy jeszcze do tego nazwiska.

W pierwszym dziesięcioleciu XVI wieku król nadał szereg dalszych takich przywilejów. W roku 1502 przywilej na poszukiwania górnicze w Tatrach otrzymał Heinrich Szlakier, a w 1594 na poszukiwania w całym kraju – Georg Manth. Równocześnie rozbudowywano zakłady hutniczego przerobu rud.

Pominiemy tutaj kwestie hutnictwa żelaza, które koncentrowało się w Świętokrzyskim Zagłębiu Staropolskim, ale wspomnijmy przynajmniej, że około roku 1500 pracowało w Polsce, według Bocheńskiego [3], pomijając teren Śląska, 289 pieców hutnictwa żelaza. Pod koniec zaś XVI wieku pojawiły się wielkie piece. Stawiał je w starostwie krzepickim Mikołaj Wolski, a w Samsonowie (1598), sprowadzony do nas przez kardynała Jerzego Radziwiłła Włoch, Jan Hieronim Coccei.

W samym tylko okręgu krakowskim działało, według obliczeń Zientary, 25 kuźnic i 68 kół kuźniczych. W roku 1577 pracowało tam 209 robotników [4].

Tutaj, w Krakowskiem, powstał też silny ośrodek produkcji metali kolorowych. W roku 1502 krakowianin Kacper Rizinger zbudował w Rabsztynie hutę ołowiu. Trzy lata później przywilej na otwarcie zakładów w Pomorzanach koło Rabsztyna otrzymał Paweł Kaufman, rajca krakowski, a w roku 1522 nawet burmistrz tego stołecznego miasta. Założył on później w Starczynowie pod Olkuszem wytwórnę blachy miedzianej i drutu (*fabrica seu officina ad trahendum aurichalcum ac ferrum alias droth*).

Najczynniejszym działaczem na tym polu był jednak wymieniony wyżej Jan Turzo. Był on protoplastą osiadłego w Krakowie rodu. Pochodził z terenów dzisiejszej Słowacji, gdzie miał jakiś udział w kopalnictwie rud miedzi. Urodzony w Lewoczy na Spiszu, w 1437 roku, jako młodzieniec udał się do Wenecji, gdzie udając człowieka przygłupiego pracował w tamtejszych zakładach metalurgicznych i podglądał sekrety przetwórstwa miedzi, a zwłaszcza sposoby wydobywania z miedzi surowej zawartego w niej srebra. Był więc Turzo agentem, można by rzec, wywiadu

gospodarczego. W roku 1464 uzyskał prawo zamieszkania w Krakowie, a w 1477 został wybrany rajcą miejskim. Piastował tę godność aż do roku 1507.

W Mogile pod Krakowem założył hutę miedzi. Jak pisał współczesny kronikarz, jej piece dymiły jak Etna. Inny polski kronikarz, Marcin Bielski, tak scharakteryzował to przedsięwzięcie: „Najpierw jął odganiać srebro od ołowiu przez miedź, z czego bardzo zubożył z chudego pachotka” [5].



Rysunek 1. Piec rynowy do odtapiania ołowiu wraz z domieszkami srebra od stopu z miedzią

Nie jest to wprawdzie zapis dokładny, ale można zrozumieć, o co tu właściwie chodziło. Turzo najwidoczniej użył do oddzielenia srebra zawartego w tak zwanej „czarnej miedzi”, sprowadzanej z Węgier, sposobu znanego podobno już w starożytności i nazywanego likwacją. Do prowadzenia tego procesu niezbędny był ołów, a ten

był pod ręką w kopalniach olkuskich. To wyjaśnia, dlaczego Turzo wybrał Kraków dla lokalizacji swojego przedsięwzięcia. Proces likwacji dokładnie opisał J. Piaskowski [6] w artykule o metalurgii XVI wieku. Surową miedź stapiano z ołowiem, a jego zawartość w stopie zwiększano, gdy wzrastała ilość zawartego w miedzi srebra. Przy zawartości srebra wynoszącej 0,50–0,56% przygotowywano stop zawierający 72,7% ołowiu. Jeśli zaś zawartość srebra w miedzi wynosiła 0,82–0,87%, udział ołowiu w stopie zwiększano do 80%. Stop taki nadtapiano w specjalnym piecu rynnowym (Rys. 1). Ołów wyciekał z niego wraz ze srebrem, w piecu zaś pozostawał trudnotopliwy stop zawierający już tylko 33% ołowiu. Dalej postępowano zgodnie ze znanymi procedurami kupelacyjnymi. Stop ołowiu ze srebrem przerabiano w piecu kupelacyjnym zwanym też piecem trybowym (Rys. 2). Ołów utleniał się do glejty i można go było odzielić od srebra. Proces prowadzono aż do momentu nazywanego „błyskiem srebra”, kiedy na powierzchni kąpieli zajaśniała lśniąca plama stopionego srebra. Powstające w toku procesu odpady, zawierające miedź i ołów, troskliwie zbierano i poddawano dalszej przeróbce, regenerując wprowadzone do procesu metale.

Poznanie tajemnicy tego procesu stało się źródłem fortuny Turzonów. Na jej bazie Turzonowie podjęli szereg inicjatyw gospodarczych.



Rysunek 2. Polsko-węgierski piec kupelacyjny. Literą D oznaczono otwór do zdejmowania glejty

Pod koniec XV wieku Jan Turzo wraz z Maciejem Przyjacielem i Jerzym Felczerem założyli spółkę poszukiwawczą. W roku 1524 powstała szersza spółka mieszczańsko-szlachecka. Tworzyli ją między innymi tacy mieszczaństwo, jak Kacper Ber, Paweł Kaufman i Michał Spisz, a spośród szlachty Krzysztof Szydłowiecki, hetman Jan Tarnowski, dziekan krakowski Piotr Wapowski. Ten ostatni to stryj

Bernarda Wapowskiego, uczonego – geografa, przyjaciela Kopernika. Spółka ta w roku 1525 powiększyła się o dalszych krakowskich udziałowców: między innymi o Szymona Bonera. W roku 1538 pracami spółki zarządzał Kacper Ber, o którym jeszcze usłyszymy [7].

Przebywając w Krakowie Jan Turzo nie zaniedbywał swoich interesów węgierskich i z czasem sięgnął po nadzór nad wszystkimi państwowymi kopalniami Węgier, a król Władysław powołał go na urząd wielkorządcy górnictwa węgierskiego. Turzo zmarł w 1508 roku. Pochowano go w rodzinnej Lewoczy na Spiszu.

Z dwóch kolejnych żon miał Jan Turzo pięciu synów. Dwaj z nich zostali biskupami: Jan we Wrocławiu, a Stanisław w Ołomuńcu. Oni to koronowali na króla Węgier i Czech Ludwika, nieletniego syna Władysława. Pozostali synowie, Jerzy i Jan młodszy, kierowali w Krakowie przedsięwzięciem ojca. Wspomnijmy, że Jan młodszy otrzymał w latach 1517–1524 prawem zastawu miasta śląskie: Ścinawę, Wołów i Rudną. Księżę legnicko-brzeski, Fryderyk II, wykupił je za sumę 44 tys. dukatów [8].

Hutnictwo metali, a zwłaszcza produkcja srebra, wymagało rozwoju sztuki probierczej, tej pierwociny chemii analitycznej. O powstaniu w Polsce takich potrzeb świadczy utworzenie, na podstawie decyzji króla Zygmunta, pierwszego na naszych ziemiach państwowego laboratorium analitycznego. Nosiło ono nazwę *Camera Separatoria*. Jej zwierzchnikiem był znany już nam Kasper Ber, wspólnik Jana Turzona. Jego umiejętności analityczne były szeroko znane. Przyjeżdżali do niego na naukę sztuki probierczej uczniowie z całej centralnej Europy. Jego syn Krzysztof zarządzał hutami na Śląsku i kopalnią złota w Złotym Stoku. Drugi syn Marcin, opat klasztoru w Czerwonym Klasztorze, był autorem pism alchemicznych, co niewątpliwie przyczyniło się do złej sławy, jaka potem otaczała klasztor słynący sztuką czarnoksiężką [9].

Uczniem Kaspra Bera był między innymi mistrz probierczy Mateusz Schilling. Kiedy w roku 1528 Toruń uzyskał prawo bicia monety, wyłoniła się konieczność wykonywania tam analiz stopów menniczych. Do dziś zachował się w Toruniu zbiór 140 protokołów takich analiz. Obejmują one analizy 170 próbek stopów srebra i miedzi. Analizy te wykonał Schilling. Obok protokołów zachowały się też próbki odpowiednich stopów. Spośród nich profesor Hubicki wybrał „na chybił-trafił” 17 obiektów i wykonał ich analizy, używając współczesnych metod. Wyniki okazały się zdumiewająco zbieżne z wynikami Schillinga [10].

W gruncie rzeczy szeroko, jak widzimy, rozwinięta w XVI-wiecznej Polsce sztuka probiercza dowodzi, że ówczesni nasi rodacy musieli dość sceptycznie przyjmować alchemiczne mrzonki o transmutacji metali. Przekonanie o obiektywnej wartości danych analitycznych przenosiło się zaś na zupełnie inne sfery ludzkiego działania. Na choćby myśl ekonomiczną i teorię wartości pieniądza, rozwijaną przez Mikołaja Kopernika. Zwróćmy uwagę, że pisząc swe rozprawy o „psuciu monety” Kopernik wielokrotnie odnosi się do danych analitycznych, co więcej – na nich opiera swoje wywody. Ze sztuką probierczą mógł się zaznajomić jeszcze w domu swojego ojca, który handlował przecież miedzią w Krakowie, a potem w Toruniu.

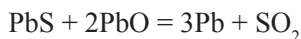
W trzech swoich traktatach (*Tractatus de monetis*, *Monetae cudendae ratio* i *Modus cudendae monetae*) Kopernik wielokrotnie przywołuje dane analityczne. Jedynie pisząc o stopie używanym za rządów Konrada von Jungingen powołuje się na dawne zapisy, dokumenty. We wszystkich innych przypadkach, wyraźnie sięga do wyników analiz. Za czasów Konrada von Jungingen stop zawierał trzy części srebra i jedną miedzi. Solidy Henryka zawierały już tylko 3/5 srebra. Za czasów Michała i Rudolfa składały się po połowie ze srebra i miedzi. Współczesne Kopernikowi „małe grzywny” – zawierały tylko czwartą część srebra. „Gdy miastom – odnotował uczony – pozwolono bić monetę (...), zaczęto do piątej części srebra dodawać przysady cztery części miedzi” [11]. O tym, że Kopernik mógł dysponować wynikami analiz, dobitnie świadczy takie oto zdanie: „Osiem grzywnien naszych solidów, licząc po 60 solidów, zawierały funt czystego srebra, **o czym się łatwo przekonać z ich stopu**, składają się bowiem w połowie z miedzi i w połowie ze srebra” [12].

Wywody Kopernika w sprawie psucia monety w znacznej mierze opierały się więc na chemicznej analizie stopów monetarnych.

Z Janem Turzonem związany też był blisko Szwajpold Fiol (zm. w Krakowie około 1526 roku). Był on z zawodu hafciarzem i złotnikiem. Pochodził z Frankonii, obywatelstwo Krakowa uzyskał w roku 1479. Tutaj wślawił się uruchomieniem warsztatu drukującego cyrylicą ruskie księgi liturgiczne. Ta jego rola jest szeroko znana i badana naukowo. Drukowaniu ksiąg prawosławnych sprzeciwiła się kuria gnieźnieńska. Sam Fiol oskarżony o kacerstwo wyjechał z Krakowa i został nadwornym górmistrzem ksiąząt ziebickich. Kierował kopalnią złota w Złotym Stoku, należąca do tego księstwa. Ze sprawami górniczymi był Fiol zaznajomiony już wcześniej. Był projektodawcą nowego sposobu odwadniania kopalń olkuskich. Nie wiadomo, na czym dokładnie polegał projekt Fiola, pewne jest to, że na przełomie XV i XVI wieków w kopalniach olkuskich wprowadzono do ich odwadniania kieraty konne. Możliwe, że właśnie na tym polegała innowacja Fiola. Po kilku latach wrócił Fiol do Krakowa, gdzie też zmarł.

Polska Złotego Wieku prezentuje się więc jako kraj wysoko rozwiniętych technik metalurgicznych. Na dobrym poziomie stała też tu sztuka probiercza. Georg Agricola (1494–1555), autor niezwykle cenionego dzieła *De re metallica*, wydanego w Bazylei, w roku 1556, opisał w nim przynajmniej dwie czysto polskie techniki metalurgiczne. Obydwie omówił Krupkowski w artykule o polskich sposobach wytwarzania metali w XVI wieku [13]. Pierwszy opis Agricoli dotyczy polskiego sposobu wytopu ołowiu z galeny. Wyglądał on następująco: „Polacy posługują się ogniskiem na 4 stopy wysokim, sporządzonym z gliny, wyłożonym ceglami, które opada na obie strony. Na górnej płaskiej powierzchni ogniska kładą oni duże bierwiona, na to mniejsze kawalki, a poszczególne części spajają gliną; na to przychodzą cienkie wióry, a na to znowu czysta ruda ołowiana, którą nakrywają grubymi warstwami drewna. Po zapaleniu tychże wytapia się ruda i spływa na niżej umieszczone drewno, skoro i ono z kolei przez ogień zostanie strawione, zbierają oni masę zawierającą metal. Jeśli trzeba, masę tę przetapia się jeszcze raz lub więcej razy w podobny sposób”. (Tekst ten podaję w tłumaczeniu A. Krupkowskiego).

W procesie tym siarczkowa ruda ołowiu była częściowo przekształcana w tlenek ołowiu, po czym następowała reakcja:



Sposób taki miał zastosowanie do bogatych rud ołowiowych.

Agricola omówił także „polski” sposób wzbogacania rudy ołowiu, polegający na jej płukaniu w specjalnych rowach, przez które przepływała woda, unosząca zanieczyszczenia. Opisał też „polski i węgierski wypalak”, to jest piec kupelacyjny służący do wyodrębnienia z ołowiu zawartego w nim srebra. Jest on „u góry sklepiony palonymi ceglami, podobnie jak piec piekarski; posiada on u dołu masywną podstawę bez kanałów do odprowadzania pary wodnej, natomiast w miejsce kanału odciągowego znajduje się między ścianą boczną a podstawą ogniska uliczka u góry pokryta żelaznymi sztabami, których odległość od ściany ogniska sięga do 2 palców”. Darujmy już sobie szczegóły prowadzenia procesu kupelacyjnego w tym piecu.

Obok rozwiniętej sztuki probierczej, której znaczenia dla rozwoju chemii nie można nie doceniać, rozpowszechnione były w XVI-wiecznej Polsce liczne prace alchemiczne, dokumentowane wcale obfitym piśmiennictwem. Stosunek Polaków do tych prac był, jak się wydaje, dość sceptyczny. Wybitny pisarz tego czasu, Mikołaj Rej, ganiąc przywary współobywateli, tak o nich pisał: „A cóż dopiero powiedzieć o obżarstwie, opilstwie, których każde jest prawy alchemista na ukrócenie szlachetnego klejnotu żywota człowieczego” [14]. A więc alchemik, zdaniem Reja, swoimi lekami skraca życie człowieka. Z takim sceptycznym stosunkiem do alchemii zdaje się polemizować alchemik krakowski, Adam Schröter. Przybył on do Krakowa około roku 1522. Zamiłowania alchemiczne zbliżyły go do wyznawcy Paracelsusa, wojewody sieradzkiego Olbrachta Łaskiego. Paracelsus pozostawił po sobie, obok pamięci swoich wędrowek po Europie, w tym i do Polski, szereg pism naukowych. Ale pisał je po niemiecku, a więc w języku mało dostępnym dla uczonego świata. Schröter podjął się tłumaczenia dwóch podstawowych dzieł Paracelsusa (*Archidoxae* i *De preparationibus*) na łacinę i wydał je w Krakowie drukiem. Krakowowi więc przypadła ważna rola wprowadzenia ksiąg Paracelsusa do powszechnego obiegu. Druk tych dzieł sfinansował wojewoda Łaski.

Profesor Hubicki zwrócił uwagę na wartość przypisów, jakimi Schröter opatrzył swoje tłumaczenie. Przytoczmy tutaj chociaż kilka zdań z tych przypisów, przetłumaczonych z łaciny przez W. Hubickiego [15]:

„Ażeby więc wszyscy zwolennicy medycyny wiedzieli, co to jest alchemia i jakie jej prawdziwe i prawne użycie, i co mówi o tym książka *De preparationibus* – musimy o tym coś powiedzieć. A więc alchemia nie jest wcale, jak to plotą liczni idioci, umiejętnością o przemianie niedoskonałych metali w srebro i złoto..., lecz pewną sztuką i wiedzą, która przez ogień tajemną siłą Natury wydobywa, wydelać i pomnaża skuteczność tej siły. Ona oddziela czyste od nieczystego, ciężkie od lekkiego, zewnętrzne od wewnętrznego, służy do okazania tego, co ukryte, i do ukrycia tego, co jest widoczne. Dlatego, od łączenia ogniem i oddzielania przeń

ogień, jest nazywana „Spagyrica” i jest jedyną nauką, która naśladuje boskie stworzenie świata.”

I dalej: „Prawdziwe zastosowanie alchemii: badać z jej pomocą tajemnice natury, wydobywać ukryte właściwości rzeczy i naocznie dociekać wyznawanej wszechmocy Boga i dotykać jej rękami”. W ujęciu Schrötera, alchemia zbliża się więc charakterem do nauki eksperymentalnej badającej strukturę Świata.

Wśród wydawanych wtedy w Krakowie dzieł nie brakło i starej literatury alchemicznej. I tak na przykład, w roku 1586, zakonnik Hannibal Roselli wydał księgę przypisywaną praojcu alchemii, Hermesowi Trismegistosowi, „*Poimander Mercuri Trismegisti... libri V; de elementis et descriptione totius orbis*”. Dzieła XVI-wiecznych polskich alchemików były szeroko znane i cytowane w Europie. Zwłaszcza te, które wyszły z rąk dwóch niezwykle głośnych uczonych mężów: Aleksandra Zuchty (Suchten; około 1520–1695) i Michała Sędziwoja (1566–1636).

Rozwijane przez alchemików poglądy na materię opierały się bez reszty na fizyce arystotelesowskiej. Teoria czterech żywiołów, uzupełniona o trzy początki Paracelsusa, panowała w nich niepodzielnie. A przecież starożytność stworzyła i alternatywny pogląd; atomistykę Demokryta i Epikura. Atomistyka starożytnych nie miała jednak żadnego odniesienia do prac alchemicznych. Ale była znana, istniała nieprzerwanie w świadomości ludzi wykształconych. W swoim czasie zwróciłem uwagę na atomistyczne poglądy Mikołaja Kopernika [16]. Już bardzo dawno pisał o nich A. Birkenmajer, a niedawno żona wskazała mi atomistyczny fragment u Jana Kochanowskiego. W jego Elegiach pojawia się wers: *Nec mundurs ex atomies condo, Epicure tuis. (Nie buduję świata z twoich atomów, Epikurze)* [17]. I nie jest tu dla nas ważne, czy sam Kochanowski podzielał, czy też nie podzielał poglądów atomistycznych. Istotne jest stwierdzenie, że jako człowiek wykształcony znał te poglądy, (jest to zresztą jedyne miejsce w twórczości Kochanowskiego, gdzie się one pojawiają).

Podobnie było też w dawnych wiekach. Znajomość poglądów atomistycznych była właściwa ówczesnym ludziom wykształconym. Profesor Janina Ławińska-Tyszkowska przekazała mi nie tak dawno własne tłumaczenie niewielkiej fraszki Lukilliosa [18], satyryka z czasów Nerona, gdzie czytamy:

Uczył niegdyś Epikur, że świat się składa z atomów,
Sądził bowiem, Alkimie, że jest to cząstka najmniejsza.
Gdyby żył wówczas Diofant, uznał by, że z diofantów,
Znacznie bowiem diofant jest mniejszy od atomu.
Mógłby też przyznać, że owszem, świat jest złożony z atomów,
A diofantes, Alkimie, jest częścią składową atomu.

Kiedy atomistyka trafia do ulotnych utworów satyrycznych, to oznacza, że jako filozoficzny pogląd, jest właściwie powszechnie znana. I choć nie ma odniesienia do współczesnych prac, w tym alchemicznych, to jako element świadomości kulturowej tkwi w niej i na początku XIX wieku wyłania się w postaci atomistyki Daltona.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] W. Hubicki, *Z dziejów chemii i alchemii*, WTN, Warszawa 1991.
- [2] W. Hubicki, *Zapomniane karty z dziejów chemii polskiej*, [w:] dzieło cyt. wyżej, s. 36.
- [3] A. Bocheński, *Wędrowki po dziejach przemysłu polskiego*, Warszawa 1966.
- [4] K. Lepszy, *Podłoże społeczno-gospodarcze Odrodzenia w Polsce*, Kraków 1954.
- [5] Cytuje za: A. Bocheński, dz. cyt.
- [6] J. Piaszkowski, *Metalurgia w XVI w. w świetle dzieła Agricoli „De re metallica”*, [w:] *Georgius Agricola (1494–1555), metalurg, chemik, lekarz*. Wrocław 1957, s. 155–168.
- [7] Dane te zaczerpnąłem z cytowanej wyżej pracy K. Lepszego oraz z publikacji W. Hubickiego, *Chemie und Alchemie des 16. Jahrhunderts in Polen*, [w:] *Z dziejów*, s. 106–136.
- [8] Patrz: L. Lepszy, *Turzonowie w Polsce*. Kraków 1890.
- [9] W. Hubicki, patrz praca cytowana w odsyłaczu [7].
- [10] W. Hubicki, *Chemische Analyse in 16. Jahrhundert in Polen*, [w:] *Z dziejów*. s. 136–142.
- [11] *Mikołaja Kopernika rozprawy o monecie i inne prace ekonomiczne*, Warszawa 1923, s. 83.
- [12] Jak wyżej, s. 59–60.
- [13] A. Krupkowski, *Polskie metody wydobywania metali w XVI wieku w świetle Georgiusa Agricoli*, [w:] *Georgius Agricola...*, s. 201–210.
- [14] Cytuję za: A. Giedroyć, *Poglądy lekarskie Reja 1505–1905*, Warszawa 1905, s. 12.
- [15] Patrz: W. Hubicki, *Alchemia Cracoviae, A.D. 1569*, [w:] *Z dziejów...*, 178–181.
- [16] I.Z. Siemion, *Na 200-lecie atomistyki chemicznej Jana Daltona*, [w:] *Viridarium chymicum, czyli Notatek chaotycznych część druga*, Warszawa 2007, s. 111–120.
- [17] J. Kochanowski, *Utwory łacińskie, Elegie II*, 10. w. 22.
- [18] *Antologia Palatyńska*, XI, 103.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 września 2009

NOWE WYDAWNICTWA



Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren i Peter Wothers, *Chemia organiczna Część I*. WNT, Warszawa 2009. Tłumaczenie zbiorowe z języka angielskiego (Dominika Bał, Ewa Mironiuk-Puchalska, Tadeusz Mizerski, Janusz Stepiński). ISBN 83-204-3506-1. Stron 388, oprawa miękka, lakierowana, cena 99 PLN.

Tytuł oryginału: *Organic Chemistry*® Oxford University Press 2001.

„*Chemia organiczna*” autorstwa Claydena i innych jest nowoczesnym i pełnym inwencji podręcznikiem chemii organicznej polecanym przez wykładowców z wielu uczelni całego świata. Treści merytoryczne w recenzowanej książce omawia się w innej niż zazwyczaj kolejności, co wyróżnia ją spośród tradycyjnych podręczników chemii organicznej. Celem autorów było umożliwienie czytelnikowi szybkiego zrozumienia różnorodnych aspektów chemii organicznej, a nie uczenia się zbioru faktów bez świadomości ich przydatności. Niewątpliwie cel ten został osiągnięty i podręcznik spełnia wszystkie wymagania stawiane takim opracowaniom.

Przedstawiona mi do oceny książka jest pierwszą z czterech części cyklu. W przeciwieństwie do klasycznych podręczników chemii organicznej, nie rozpoczęto go od omawiania węglowodorów, a później pozostałych związków organicznych. Zamiast tego, w pierwszych rozdziałach zapoznaje się czytelnika z prawidłowym rysowaniem struktur chemicznych, po czym omawia metody spektroskopowe stosowane w chemii organicznej. Następne rozdziały poświęcono zrozumieniu i ćwiczeniu umiejętności zapisu mechanizmów reakcji chemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem stosowania tzw. wygiętych strzałek. Z uznaniem odnoszę się do tej części podręcznika, gdyż jako nauczyciel chemii organicznej, wielokrotnie obserwowałem u studentów poważne trudności w zrozumieniu mechanizmów reakcji organicznych oraz ich oznaczania.

Dalsze rozdziały dotyczą reakcji addycji nukleofilowej do grupy karbonylowej, delokalizacji i sprzężeń, problemów związanych z kwasowością i zasadowością, syntezy organicznej z udziałem związków metaloorganicznych, addycji sprzężonej, substytucji nukleofilowej w grupie karbonylowej, w tym z utratą karbonylowego atomu tlenu. Jeden z rozdziałów poświęcono też kinetyce reakcji. Kolejne dotyczą zastosowania metod spektroskopowych do badania związków chemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem NMR.

Przy okazji omawiania mechanizmów reakcji i zagadnień spektroskopowych, autorzy wprowadzają czytelnika w „klasyczne” zagadnienia związane z budową poszczególnych grup chemicznych, łącząc wszystkie zagadnienia w logiczną całość. Uważam, że taka organizacja podręcznika, chociaż bardzo niekonwencjonalna, jest dobrze zaplanowana, spójna i logiczna, i w konsekwencji ułatwi studentom szybkie zrozumienie coraz bardziej złożonych problemów chemii organicznej.

Każdy rozdział rozpoczyna się od przedstawienia trzech „powiązań tematycznych”:

1. *Na czym bazujemy*. Zawiera ono krótkie wskazanie wcześniej omówionych zagadnień, których znajomość jest niezbędna do zrozumienia treści bieżącego rozdziału.
2. *Co omawiamy*. Przedstawiono w nim listę tematów omawianych w tym rozdziale.
3. *Gdzie wykorzystamy*. Zawiera tematy i rozdziały, w których zostanie wykorzystana znajomość bieżącego rozdziału. Ta część „powiązań” uświadamia czytelnikowi, że wiedza z zakresu chemii biologicznej stanowi łańcuch wzajemnie powiązanych treści, których dogłębne zrozumienie wymaga systematycznego uczenia się.

Silną stroną podręcznika są trafnie dobrane *zadania* umieszczone na końcu każdego rozdziału. Zadania są zróżnicowane pod względem stopnia trudności, a wiele z nich zmusza do twórczego zastosowania nabytej wiedzy.

Wszystkie omawiane zagadnienia są przedstawione bardzo przystępnie i atrakcyjnie. Dzięki licznym barwnym schematom, podręcznik zyskał na przejrzystości. Racjonalnie i konsekwentnie użyte kolory we wzorach chemicznych ułatwiają czytelnikowi śledzenie zmian struktur chemicznych na schematach reakcji. Pomagają też wskazać poszczególne grupy chemiczne we wzorach i odpowiadające im fragmenty nazw lub sygnały na widmach spektroskopowych.

Atrakcją książki są wybrane zagadnienia umieszczone w żółtych polach. Przedstawiono w nich liczne ciekawostki i przykłady zastosowania tematyki omawianego działu chemii organicznej w naszym życiu codziennym, a także podczas rozwiązywania problemów naukowych. W polach pomarańczowych znajdują się podsumowania lub bardzo istotne informacje, a w różowych dodatkowe objaśnienia. Konsekwentne stosowanie kolorów tych pól ułatwia uczenie się.

Z uznaniem należy ocenić polski przekład podręcznika, będący dziełem zespołu pracowników naukowych Politechniki Warszawskiej. Tłumaczenie jest na ogół poprawne, z zastosowaniem obowiązującego polskiego nazewnictwa. Dobry poziom stylistyczny przekładu sprawia, że podręcznik czyta się łatwo. Czasami może jednak razić zbyt dosłowne tłumaczenie tekstu angielskiego oraz odbieganie od zasad redagowania polskich tekstów. I tak, autorzy zwracają się do czytelnika jak do chłopca, np. „*powinieneś poznać...*” zamiast „*powinniście poznać*”. Na str. 42 zwrócono uwagę na częste stosowanie w chemii organicznej skrótów nazw związków chemicznych. Niektóre powszechnie stosowane akronimy wyjaśniono, lecz podano wyłącznie polskie nazwy związków. Dlatego kuriozalnie brzmią tłumaczenia pochodzenia niektórych skrótów, np. DMSO z dimetylosulfotlenku (z podkreśleniem litery t). Reguły w tym przypadku wymagają przytoczenia angielskiej nazwy (z podkreśleniem odpowiednich liter) i podania polskiego odpowiednika, już bez podkreśleń. Pomimo tych drobnych uwag, sądzę, że w polskim tłumaczeniu zachowano duże walory dydaktyczne oryginału. Dlatego opiniowany podręcznik Claydena, Greevesa, Warrena i Wothersa gorąco polecam studentom kierunków chemicznych, przyrodniczych i medycznych, którzy mają dobre podstawy z chemii organicznej wyniesione ze szkoły średniej. Z podręcznika mogą korzystać zarówno studenci uczestniczący w kursie podstawowym chemii organicznej, jak i kursie zaawansowanym. Będzie też przydatny nauczycielom akademickim poszukującym nowych metod nauczania chemii organicznej.

Podręcznik był wprawdzie dotowany przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, lecz jego cena (99 PLN za pierwszy z czterech tomów) jest chyba zbyt wysoka na studencką kieszeń. Jeżeli pozostałe tomy będą równie drogie, to za komplet trzeba będzie zapłacić blisko 400 PLN. Należy podkreślić, że anglojęzyczne wydanie kompletu jest znacznie tańsze*. Dlatego będę nadal polecał moim studentom angielskie wydanie tego podręcznika.

* W sklepach internetowych znalazłem następujące oferty z ceną £33.99:

<http://ukcatalogue.oup.com/product/9780198503460.do>

<http://www.amazon.co.uk/Organic-Chemistry-Jonathan-Clayden/dp/0198503466>

Ponadto przekazana mi do oceny książka była nieudolnie sklejona i, pomimo ostrożnego przewracania kartek, rozleciała się w ciągu kilku dni. Tak drogi podręcznik powinien jednak być solidnie wykonany. Uważam, że Wydawnictwo Naukowo-Techniczne powinno wyciągnąć z tego wnioski i zadbać o stronę techniczną kolejnych tomów.

Obawiam się, że wbrew niewątpliwym walorom samego podręcznika Claydena i współautorów, jego polskie wydanie nie stanie się popularnym podręcznikiem chemii organicznej w Polsce, chociażby z powodu wysokiej ceny.

Zbigniew Szewczuk

Zygfryd Witkiewicz, Jacek Hepter, *Chromatografia gazowa (wydanie drugie)*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2009, s. 254, rys. 76, tab. 20, oprawa miękka, cena 43,00 PLN

Właśnie ukazała się druga edycja książki Z. Witkiewicza i J. Heptera *Chromatografia gazowa*. Nie trzeba nikogo przekonywać, że metody chromatograficzne należą do najczęściej stosowanych metod analizy złożonych mieszanin. Nowoczesne laboratorium bez chromatografów trudno sobie w chwili obecnej wyobrazić. Koniecznością staje się zatem znajomość metod chromatograficznych, i to w wielu dziedzinach życia. Stale rośnie też grono osób zainteresowanych chromatografią. Postęp wynikający z nowych technologii, nowych materiałów, coraz lepszych i sprawniejszych komputerów oraz oprogramowania sprawia, że chromatografia się zmienia. Od pierwszego wydania *Chromatografii gazowej* minęło osiem lat i w tym czasie na rynku polskim nie ukazała się żadna nowa pozycja dotycząca tej metody. Trzeba być zatem wdzięcznym autorom, że podjęli trud i przedstawili czytelnikom poprawioną i uzupełnioną wersję swojej książki.

W porównaniu z pierwszym wydaniem, przybyło 50 stron. Dodano dwa nowe rozdziały dotyczące szybkiej chromatografii gazowej i chromatografii dwuwymiarowej. Poszerzono rozdział dotyczący kolumn kapilarnych i metod przygotowania próbek do analizy. Na końcu przedstawiono wykaz terminów polskich i ich angielskich odpowiedników stosowanych w chromatografii. Autorzy dołożyli starań, aby tekst nowego wydania był w pełni poprawny. Pozwolę sobie jednak na kilka uwag, które nie mają wpływu na moją bardzo dobrą ocenę prezentowanego podręcznika, ale być może w przyszłości, zaowocują jeszcze doskonalszą wersją *Chromatografii gazowej*.

Na str. 54 można znaleźć stwierdzenie, że na fazach stacjonarnych polarnych, polarne substancje są eluowane w kolejności rosnących temperatur wrzenia, z czym trudno się zgodzić. Autorom zapewne chodziło o substancje niepolarne lub o substancje polarne będące członami szeregu homologicznego.

W rozdziale 6.6 poświęconym kolumnom kapilarnym, w opisie niektórych faz można przeczytać, że do ich przemywania stosuje się rozpuszczalniki lub zwykle rozpuszczalniki. Takie stwierdzenie wydaje mi się bardzo mało precyzyjne i należałoby je uściślić. Z korzyścią dla czytelników byłoby również umieszczenie w tym rozdziale zestawienia równoważnych kolumn kapilarnych dostępnych w handlu, a wytwarzanych przez różne firmy.

W rozdziale 7 poświęconym detektorom brakuje informacji o współczesnych detektorach TCD, które stosuje się do kolumn kapilarnych i przy pracy z narostem temperatury (z pojedynczą celką pomiarową). Kończący rozdział rysunek pozwala porównać detektory pod względem ich wykrywalności, nie uwzględnia on jednak trzech omawianych wcześniej detektorów: helowego, argonowego i jonizacyjno-wyładowczego. Zawiera natomiast dane dotyczące detektora elektrolitycznego (ELCD), o którym autorzy wcześniej nawet nie wspomnieli. Czytelnik nie znajdzie też nic na jego temat w części poświęconej terminom stosowanym w chromatografii gazowej.

Część 10 poświęcono podstawowym wielkościom termodynamicznym i retencyjnym. Pewne wątpliwości może budzić stwierdzenie, że do wyznaczania t_M w chromatografii podziałowej służą najczęs-

kiej powietrze i metan. Nie jest ono do końca precyzyjne, gdyż nie uwzględnia rodzaju stosowanego detektora.

Rozdział 11 dotyczy sprawności i rozdzielczości kolumn chromatograficznych. Został zmieniony i wzbogacony o bardzo czytelne i praktyczne zestawienie, pozwalające ocenić wpływ poszczególnych parametrów chromatografowania na czas retencji i szerokość piku.

Rozdział 14 poświęcono szybkiej chromatografii gazowej, która obejmuje techniki umożliwiające skrócenie czasu analizy. Jest to jeden z kierunków rozwoju tej metody wynikający z coraz bardziej powszechnego jej stosowania. Zalety systemów zapewniających bardzo szybkie nagrzewanie kolumn przedstawiono w postaci chromatogramów mieszaniny MEG, DEG, TEG i TTEG. Przez nieuwagę zapomniano wyjaśnić, o jakie związki tu chodzi. Podobnie stało się w przypadku mieszaniny substancji BTEX, ale tu ważny czytelnik znajdzie wyjaśnienie znaczenia tego skrótu w rozdziale 16.

Rozdział 17, poświęcony zastosowaniu chromatografii gazowej, ilustrowany jest wieloma przykładowymi chromatografami, w opisie których czasami brakuje informacji dotyczącej zastosowanego detektora.

Podręcznik głównie zajmuje się aspektami analitycznymi chromatografii gazowej, ale w rozdziale 17.5, sygnalizuje również, że jest to metoda stosowana z powodzeniem do pomiarów fizykochemicznych. Wydaje mi się jednak, że w opisie wyznaczania izoterm adsorpcji metodą czołową, podobnie jak dla metody elucyjnej, należałoby podać dokładniejszy sposób obliczania ilości adsorbowanego związku w oparciu o zamieszczony chromatogram.

Czas na podsumowanie. Prezentowany podręcznik, trochę zmieniony w porównaniu z pierwszym wydaniem, w sposób nowoczesny i kompleksowy zajmuje się chromatografią gazową. Poleciłabym go przede wszystkim studentom, jako podstawowy podręcznik z tego zakresu w języku polskim, ale również pracownikom uczelni i tych wszystkich instytucji, którzy z racji wykonywanego zawodu, zajmują się pomiarami chromatograficznymi lub też korzystają z ich wyników.

Katarzyna Wajda-Hermanowicz

INFORMACJE

1.

UWAGA!!

CENY PRENUMERATY NA ROK 2010

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2010 r. wynosi **150 zł** (+ koszty wysyłki – 18 zł za komplet 6 kolejnych numerów w ilości 1 egz.) dla instytucji i niezrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz **60 zł** (+ koszty wysyłki – 18 zł za komplet 6 kolejnych numerów w ilości 1 egz.) dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

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

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

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2010 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi **70 zł** (składka – 50 zł, prenumerata – 20 zł);
- emeryci, doktoranci oraz studenci płacą **35 zł** (składka – 15 zł, prenumerata – 20 zł); a nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą **40 zł** (składka – 20 zł, prenumerata – 20 zł).

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

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

INFORMACJA REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

2. Redakcja „Wiadomości Chemiczne” w porozumieniu z Radą Redakcyjną kontynuuje inicjatywę podjętą na konferencji Dziekanów Wydziałów Chemicznych, która odbyła się w czerwcu 2009 roku w Krakowie.

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

Redakcja bardzo dziękuje za dotychczasowe wsparcie i jednocześnie informuje, że w 2008 roku pozytywnie na apel Redakcji odpowiedziały niżej wymienione ośrodki chemiczne:

1.	Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej w Gliwicach
2.	Wydział Inż. i Techn. Chem. Politechniki Krakowskiej w Krakowie
3.	Wydział Chemii Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu
4.	Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska
5.	Instytut Niskich Temp. i Badań Strukturalnych, PAN Wrocław
6.	Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański
7.	Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej
8.	Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu
9.	Zakład Działalności Pomocniczej PAN, Wrocław
10.	Rektor Politechniki Rzeszowskiej

Szczególne podziękowanie składamy p. Dziekanowi Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego za udostępnienie lokalu dla Redakcji.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Praca zbiorowa, *Nanomateriały*, red. D. Hreniak, W. Łojkowski, W. 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.

Od substancji prostych do życia. Świat RNA – początki życia na Ziemi, Zdzisław Chilmonczyk, cena 18 zł.

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

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

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

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

REGULAMIN DLA AUTORÓW

„Wiadomości Chemiczne” publikują artykuły przeglądowe, dotyczące wszystkich dziedzin chemii i wcześniej niedrukowane w innych czasopismach. Prace raz opublikowane w „Wiadomościach Chemicznych”, bez zgody Redakcji, nie mogą być wydane gdzie indziej.

Treść artykułów powinna odpowiadać aktualnemu stanowi wiedzy i uwzględniać najnowsze osiągnięcia z dziedziny, której artykuł dotyczy.

„Wiadomości Chemiczne” nie przyjmują do druku oryginalnych prac własnych. W wyjątkowych przypadkach mogą zostać wydane prace przeglądowe dotyczące dorobku własnego autora (np. nowo mianowanego profesora lub laureata ważnej nagrody) albo prace podsumujące dorobek Instytutu, Wydziału itp. Zamiar złożenia takiego artykułu do druku powinien być jednak wcześniej uzgodniony z Redakcją.

Ponadto w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych” publikowane są prace, będące z założenia dłuższymi artykułami przeglądowymi lub monografiami poświęconymi ważnym i aktualnym problemom współczesnej chemii. Autorzy, którzy chcieliby dla „Wiadomości Chemicznych” taki artykuł napisać, powinni wcześniej skontaktować się z Redakcją i przesłać pocztą elektroniczną (**e-mail: wchem@wchuwr.pl**) lub zwykłą informacją zawierającą tytuł przygotowywanej publikacji oraz przybliżoną liczbę stron, tabel i rysunków itp.

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

Prace należy przysyłać do Redakcji pocztą elektroniczną (**e-mail: wchem@wchuwr.pl**) oraz **równoległe** – pocztą zwykłą (na adres: Redaktor Naczelny/Sekretarz Redakcji „Wiadomości Chemicznych”; ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław), dwa egzemplarze jednostronnego wydruku komputerowego publikacji z dołączoną płytą CD, zawierającą tekst, tabele i ilustracje.

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

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

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

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

Rysunki (mogą być kolorowe, ale trzeba się liczyć z dopłatą do druku) w formie wydruku należy przesłać w dwóch egzemplarzach. Muszą mieć odpowiednią formę graficzną, by w razie potrzeby nadawały się do reprodukcji. Na odwrocie należy wpisać ołówkiem nazwisko autora i numer rysunku – ten sam, który w odpowiednim miejscu został wpisany w manuskrypcie. Na osobnej stronie dołączyć podpisy pod rysunki w języku polskim i angielskim. Osobno należy dołą-

czyć ponadto jeden komplet wzorów i schematów, narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji. W wersji elektronicznej rysunki czarno-białe należy zapisać w formacie .doc, .cdr, .jpg, .tif, .pdf, natomiast rysunki kolorowe – w formacie .jpg lub .tif. Rozdzielczość rysunków ≥ 300 dpi. Każdy z rysunków zapisać w oddzielnym pliku.

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

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

O **przyjęciu** pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny. Przed podjęciem decyzji wszystkie prace są przesyłane recenzentom. Artykuły niezakwalifikowane do druku Redakcja zwraca, zachowując kopię maszynopisu.

Autorzy zobowiązani są do wykonania jednej korekty tekstu.

Autorzy wydrukowanych prac otrzymują bezpłatnie 20 odbitek.

Redakcja
„Wiadomości Chemicznych”

SPIS TREŚCI

Bogdan BURCZYK: Biorafinerie: ile w nich chemii?	739	
Wioletta OCHĘDZAN-SIODŁAK: Ciecze jonowe w oligomeryzacji i polimeryzacji olefin	777	
Zbigniew SZTUBA: Prawidłowości występujące w diagramach fazowych układów potrójnych: Tl–Te–M	803	
Teresa KOLEK, Alina ŚWIZDOR, Anna PANEK: Enzymatyczne ultenianie typu Baeyera-Villigera	819	
Andrzej STAŃCZAK, Marta SZUMILAK: Bisinterkalatory jako potencjalne leki przeciwnowotworowe	847	
Z bieżących prac chemików polskich		
Robert PAŹIK, Wiesław STREK, Karol NITCZ: Synteza, właściwości optyczne i elektryczne nanokrystalicznych materiałów BaTiO ₃ domieszkowanych jonami ziem rzadkich	877	
Felieton naukowy		
Ignacy Z. SIEMION: Okruchy. XIII. O chemii i alchemii w Polsce złotego wieku . . .	933	
Nowe wydawnictwa		943
Informacje		947

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

- Agnieszka BUKOWSKA, Wiktor BUKOWSKI: Reaktywne żywice polimerowe do szybkiego oczyszczania produktów reakcji
- Rafał GŁOWACKI: Wykorzystanie derywatywacji w analizie próbek biologicznych na zawartość aminotiolu techniką wysokosprawną chromatografii cieczowej z detekcją UV–VIS
- Krystyna DZIERZBICKA, Karol SAĞOL, Anna WARDOWSKA, Piotr TRZONKOWSKI: Desmurylopeptydy – struktura i aktywność biologiczna

Felieton naukowy

Ignacy Z. SIEMION: Okruchy. XIV.