

WIADOMOŚCI *chemiczne*



2017

(71)

5-6

(839-840)



CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez MNiSW

RADA REDAKCYJNA

RYSZARD ADAMIAK, IRENA BARANOWSKA, ANDRZEJ BARAŃSKI,
BOGUSŁAW BUSZEWSKI (PRZEWODNICZĄCY), TADEUSZ GORECKI,
MIETEK JARONIEC, ANATOL KOJŁO, TADEUSZ M. KRYGOWSKI,
JERZY LESZCZYNSKI, KRZYSZTOF MATYJASZEWSKI, PIOTR PANETH,
JANUSZ PAWLISZYN, K. MICHAŁ PIETRUSEWICZ, DARIUSZ POGOCKI,
MAREK POTRZEBOWSKI, SŁAWOMIR RUBINSZTAJN, GRZEGORZ SCHROEDER,
ANDRZEJ W. SOKALSKI, ARTUR P. TERZYK

KOMITET REDAKCYJNY

MARCIN DRĄG, ADAM JEZIERSKI, LESZEK KĘPIŃSKI,
LUDWIK KOMOROWSKI, WITOLD RYBA-ROMANOWSKI, SŁAWOMIR SZAFERT,
ANDRZEJ TROCHIMCZUK, KAZIMIERA WILK

REDAKTOR NACZELNY

ZDZISŁAW LATAJKA

SEKRETARZ REDAKCJI

BEATA ŚWIĄTEK-TRAN
BARBARA LATKO (FINANSE)
KAZIMIERA LUKJAN (KOLPORTAŻ)

Korespondencję należy kierować pod adresem:
Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel.: 71 375 73 89, tel./fax: 71 322 14 06
e-mail: wchem@wchuwr.pl

INTERNET

<http://www.wchuwr.pl/wiadchem.htm> (English abstracts)
<http://wwwdbc.wroc.pl> (pełne teksty publikacji od roku 2006)

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

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2017
pISSN 0043-5104
eISSN 2300-0295

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w maju-lipcu 2017

Przygotowanie do druku i druk:
Firma Wydawnicza K2, e-mail: k2@druk-k2.pl

OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNE SIECI METALOORGANICZNYCH

SYNTHESIS AND ADSORPTION PROPERTIES OF METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

Sylwia Szeligowska¹, Jerzy Choma¹, Mietek Jaroniec²

¹ Wojskowa Akademia Techniczna
ul. Gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
e-mail: jerzy.choma@wat.edu.pl

² Department of Chemistry and Biochemistry
Kent State University, Kent 44-242 OH, USA
e-mail: jaroniec@kent.edu

Abstract

Wprowadzenie

1. Materiały MOF – nazewnictwo, budowa i podstawowa charakterystyka
 2. Otrzymywanie i modyfikacja materiałów MOF
 3. Właściwości adsorpcyjne MOF
 - 3.1. Adsorpcaja CO₂
 - 3.2. Adsorpcaja H₂
 4. Zastosowanie
- Podsumowanie
- Piśmiennictwo cytowane



mgr inż. Sylwia Szeligowska urodziła się w 1992 r. W latach 2011–16 studiowała chemię na Wydziale Nowych Technologii i Chemii, Wojskowej Akademii Technicznej, gdzie obroniła pracę magisterską pt. „Usuwanie 4-chlorofenolu z roztworów wodnych za pomocą żywicy polimerowej Amberlite XAD-4”. Obecnie na tymże wydziale jest doktorantką I-go roku studiów doktoranckich, gdzie pod opieką naukową prof. dr hab. inż. Jerzego Chomy przygotowuje swoją pracę. Jej zainteresowania koncentrują się wokół syntezy nowych sieci metalo-organicznych i ich właściwości adsorpcyjnych.



Prof. dr hab. inż. Jerzy Choma urodził się w 1952 r. w Lublinie. Studiował chemię w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Stopień doktora i doktora habilitowanego uzyskał odpowiednio w 1981 i 1985 r., a tytuł profesora w 1993 r. Aktualnie jest zatrudniony na stanowisku profesora zwyczajnego w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie i równocześnie pełni obowiązki dyrektora tego instytutu. W latach 2002–2012 pracował także na Uniwersytecie Jana Kochanowskiego w Kielcach. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą teoretycznego opisu adsorpcji pojedynczych gazów na mikro i mezoporowatych adsorbentach, eksperymentalnego charakteryzowania równowag adsorpcyjnych na granicy faz ciało stałe–gaz i ciało stałe–ciecz, otrzymywania i modyfikacji impregnowanych węgli aktywnych, otrzymywania i adsorpcyjnej charakterystyki właściwości strukturalnych i powierzchniowych nanoporowatych uporządkowanych adsorbentów krzemionkowych (MCM-41, MCM-48, SBA-15), otrzymywania i charakterystyki właściwości adsorpcyjnych uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem „twardych” i „miękkich” matryc. Specjalizuje się również w otrzymywaniu i charakteryzacji fizykochemicznych właściwości nanostruktur typu rdzeń–otoczka (core–shell) składających się z węglowego lub krzemionkowego rdzenia i złotej lub srebrnej otoczki. Ostatnio jego grupa badawcza zajmuje się otrzymywaniem i charakteryzacją fizykochemicznych właściwości, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości adsorpcyjnych względem CO_2 , CH_4 , H_2 i C_6H_6 nanoporowatych materiałów węglowych otrzymanych z prekursorów polimerowych (projekt Narodowego Centrum Nauki 2014–2017) oraz nanoporowatych materiałów grafenowych i sieci metaloorganicznych (projekt Narodowego Centrum Nauki 2017–2020). Jest autorem i współautorem ponad 350 artykułów naukowych i blisko 150 komunikatów i referatów na konferencjach oraz współautorem dwóch monografii i kilku obszernych artykułów monograficznych. Jego 161 prac (według bazy Web of Science) było cytowanych łącznie ponad 1700 razy. H-index wynosi 23. Od 1986 r. ściśle współpracuje naukowo z prof. Mieczysławem Jaroniekiem z Kent State University, Kent, Ohio, USA.



Prof. dr hab. Mieczysław Jaroniec pracuje obecnie w Zakładzie Chemii i Biochemii, Kent State University, Ohio, USA. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą chemii zjawisk powierzchniowych, w szczególności adsorpcji na granicy faz gaz/ciało stałe i ciecz/ciało stałe oraz chemii materiałów nanoporowatych ze szczególnym uwzględnieniem nanomateriałów o uporządkowanych i hierarchicznych strukturach do zastosowań w ochronie środowiska (np. usuwanie jonów metali ciężkich, fotokatalityczna degradacja toksycznych związków organicznych, adsorpcja dwutlenku węgla) i do magazynowania/wytwarzania energii (kondensatory, baterie). Obecnie grupa Prof. Jarońca koncentruje się na syntezie, modyfikacji i charakterystyce różnorodnych materiałów o uporządkowanych strukturach nanoporowatych, w szczególności krzemionkach, krzemionkach z grupami organicznymi, tlenkach metali (np. glinu, tytanu), żywicach fenolowych, węglach oraz materiałach kompozytowych. Prof.

Jaroniec jest autorem i współautorem ponad 1000 artykułów naukowych, współautorem monografii nt. fizycznej adsorpcji na powierzchniach niejednorodnych oraz wielu obszernych artykułów monograficznych. Należy do najczęściej cytowanych chemików w zakresie chemii nanomateriałów. Ponadto jest lub był członkiem komitetów redakcyjnych w wielu czasopismach, oraz otrzymał wiele nagród i wyróżnień, między innymi tytuł Profesora Honorowego Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie oraz doktoraty honoris causa Uniwersytetu im. Mikołaja Kopernika w Toruniu oraz Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie.

ABSTRACT

MOF materials or metal-organic frameworks are compounds consisting of metal ions or clusters (metal junctions) and organic ligands (bridging groups) connected via coordination bonds. Since a variety of organic ligands and metal junctions is available, metal-organic frameworks of desired composition and structures can be synthesized. These compounds are relatively new, intensively studied, their number is continuously growing from year to year. Metalorganic frameworks may also possess elastic properties due to the presence of coordination bonds in their structure. A distinct feature of MOF materials, which differentiates them from other sorbents, is the possibility of changing their pore structure under influence of external stimuli and the ability of adjusting their pore size to the dimensions of the adsorbed molecules. An interesting phenomenon observed in these materials is the so-called “breathing” effect that is manifested by drastic changes in the pore volume upon external stimuli such as temperature, pressure, type of adsorbate, presence of solvent.

There are numerous methods for the preparation of MOF materials: solvothermal, electrochemical, mechanochemical, sonochemical and microwave-assisted syntheses. An additional activation of these materials is often required to remove the remaining solvents from pores and consequently, increase their adsorption capacity. The latter can be also increased by additional modifications that can be used to tune their physicochemical properties, and especially porosity.

Due to the excellent adsorption properties of MOF, especially very high BET specific surface area (up to $6200\text{ m}^2/\text{g}$) and large pore volume, these materials have been intensively studied for capture or storage of various gases such as CO_2 , H_2 and CH_4 .

Applications of metal-organic frameworks are continuously growing and range from gas storage, chemical sensors and phosphors to medicine, where they are used as drug carriers.

Keywords: metal-organic frameworks (MOF), synthesis of MOF materials, CO_2 adsorption, H_2 adsorption

Słowa kluczowe: sieci metaloorganiczne (MOF), synteza materiałów MOF, adsorpcja CO_2 , adsorpcja H_2

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

bPy	- 4,4'-bipirydyna
CCS	- przechwytywanie i przechowywanie (ang. <i>Capture and Storage</i>)
DABCO	- 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan
HCPy	- 3-karboksypyrydyna
H ₂ BDC	- kwas 1,4-benzenodikarboksylowy
H ₃ BTB	- kwas 1,3,5-tri(4-karboksyfeno)benzenowy
H ₃ BTC	- kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy
H ₃ CycHex	- kwas 1,3,5-trikarbiksycloheksanowy
H ₄ DOBDC	- kwas 2,5-dihydroksy-1,4-benzenodikarboksylowy
HKUST	- ang. <i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
INA	- izonikotynian
IRMOF	- ang. <i>isorecticural metal organic-framework</i>
IRMOF-1	- MOF składający się z kationu cynku oraz anionu kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego
IRMOF-11	- MOF zbudowany z kationu cynku oraz anionu kwasu 4,5,9,10-tetrahydropireno-2,7-dikarboksylowego
MIL	- ang. <i>Materials of Institute Lavoisier</i>
MIL-101(Cr)	- MOF zbudowany z kationu chromu i anionu kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego
MIL-53(Al)	- MOF składający się z kationu glinu oraz anionu kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego
MIL-96(Al)	- MOF zbudowany z kationu glinu oraz anionu kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego
MOCN	- sieci koordynacyjne metaloorganicze (ang. <i>metal-organic coordination networks</i>)
MOF	- sieci metaloorganicze (ang. <i>metal organic-framework</i>)
MOF-177	- MOF składający się z kationu cynku oraz anionu kwasu 1,3,5-tri(4-karboksyfeno)benzenowego
MOF-200	- MOF złożony z anionu kwasu 1,3,5-tri(4'-karboksy-[1,1'-bifenylo]-4-yl)benzenu oraz kationu cynku
MOF-210	- MOF zbudowany z kationu cynku oraz anionu 1,3,5-trikarboksyfenoetylobenzenu i anionu kwasu 2,2'-diaminobifenylo-4,4'-dikarboksylowego
MOF-5	- MOF składający się z kationu cynku oraz anionu kwasu 1,4benzenodikarboksylowego
MOF-505	- materiał MOF składający się z kationu miedzi oraz anionu kwasu bifenylol-3,3',5,5'-tetrakarboksylowego
MOF-74(Mg)	- MOF zbudowany z kationu magnezu oraz anionu kwasu 2,5-dihydroksy-1,4-benzenodikarboksylowego
MOH	- hybrydy metaloorganicze (ang. <i>metal-organic hybrids</i>)

MOM	- materiały metaloorganicze (ang. <i>metal-organic materials</i>)
NOAA	- ang. <i>National Oceanic and Atmospheric Agency</i>
PC	- polimer koordynacyjny (ang. <i>coordination polymer</i>)
PCP	- porowaty polimer koordynacyjny (ang. <i>porous coordination polymer</i>)
PSM	- modyfikacje po skończonej syntezie (ang. <i>post-synthesis modification</i>)
Pz	- pirazyna
rGO	- zredukowany tlenek grafenu
UMCM	- ang. <i>University of Michigan Crystalline Material</i>
UMCM-1	- MOF złożony z kationu cynku oraz anionu kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego i anionu 1,3,5-tri(4-karboksyfeno)benzenu
ZIF	- ang. <i>zeolitic imidazolate framework</i>
ZIF-8	- MOF składający się z kationu cynku oraz anionu 2-metyloimidazolu
ZIF-95	- MOF złożony z kationu cynku oraz anionu 5-chlorobenzenoimidazolu

WPROWADZENIE

Materiały MOF (ang. *metal-organic frameworks*) czyli sieci metaloorganiczne, są związkami zbudowanymi z jonu metalu (węzła metalicznego) oraz ligandów organicznych (łączników/mostków) połączonych wiązaniem koordynacyjnym [1]. Są to związki stosunkowo nowe, intensywnie badane, przy czym ilość otrzymywanych hybryd organiczno-nieorganicznych (MOF) rośnie z roku na rok [2]. Ze względu na bardzo dobre właściwości adsorpcyjne, rekordowo duże powierzchnie właściwe BET (sięgające nawet $6200\text{ m}^2/\text{g}$) i duże objętości porów (nawet do $2\text{ cm}^3/\text{g}$) [3], związki te są intensywnie badane; miedzy innymi jako sorbenty do usuwania bądź magazynowania gazów, np. CO_2 , H_2 czy CH_4 [4–6]. Cechą odróżniającą materiały MOF od innych adsorbentów jest możliwa zmiana ich struktury porowej pod wpływem bodźców zewnętrznych oraz możliwość dopasowania wymiarów porów do wymiarów adsorbowanej cząsteczki [1, 7].

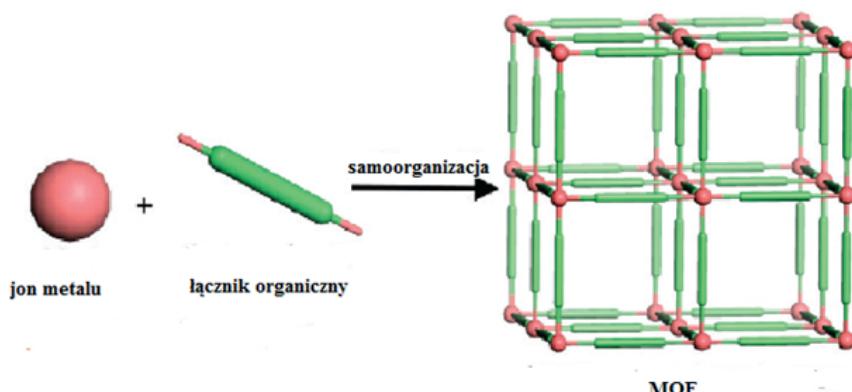
Znanych jest wiele różnych metod otrzymywania materiałów MOF, spośród których można wyróżnić metodę solwotermalną, reakcje wspomagane promieniowaniem mikrofalowym czy ultradźwiękami, syntezę trybochemiczną oraz elektrochemiczną [8].

W celu zwiększenia pojemności adsorpcyjnej, sieci metaloorganiczne, poddawane są często aktywacji, polegającej na usunięciu cząsteczek rozpuszczalnika, pozostałego po syntezie w porach. Zwiększenie adsorpcji na MOF-ach można też osiągnąć poprzez modyfikację tych materiałów (w trakcie syntezy lub po syntezie), która umożliwia kontrolę ich właściwości fizykochemicznych, ale przede wszystkim optymalizację struktury porowej [1].

Spektrum zastosowań związków metaloorganicznych ciągle się rozszerza i obejmuje różne dziedziny, począwszy od magazynowania lub usuwania gazów do wykorzystywania tych materiałów do budowy czujników chemicznych oraz lumenoforów [9], także do stosowania ich w medycynie jako nośników leków [10].

1. MATERIAŁY MOF – NAZEWNICTWO, BUDOWA I PODSTAWOWA CHARAKTERYZACJA

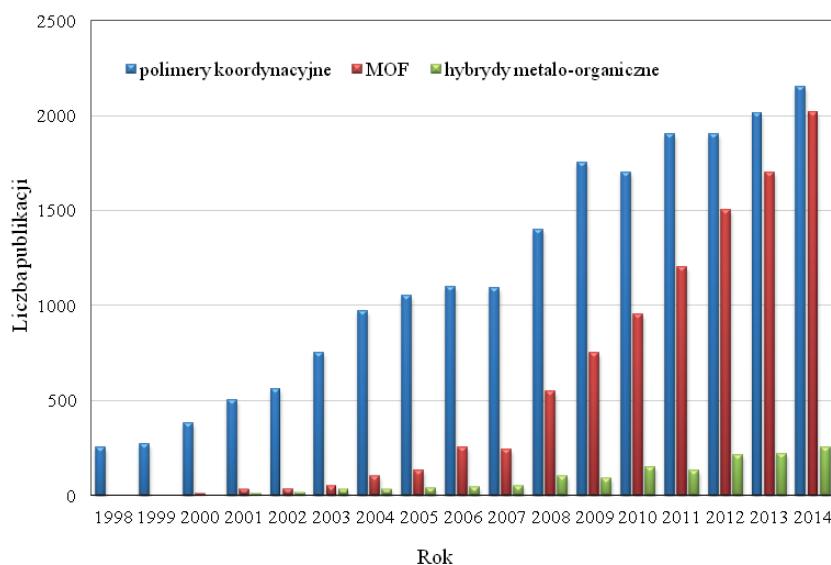
Materiały określane akronimem MOF (ang. *metal-organic frameworks*) czyli sieci metaloorganiczne, są związkami zbudowanymi z jonu metalu (tzw. węzła metalicznego) oraz ligandów organicznych (tzw. łączników/mostków) połączonych wiązaniem koordynacyjnym, nadając im krystaliczną strukturę trójwymiarową o uporządkowanym układzie porów [1, 11]. Na Rysunku 1 przedstawiono przykładową budowę sieci metaloorganicznej (MOF).



Rysunek 1. Budowa przykładowego materiału MOF. Na podstawie zezwolenia, wykorzystano rysunek z pracy [12]. Prawa autorskie[®] 2011 należą do American Chemical Society

Figure 1. Exemplary construction of a MOF material. Adapted with permission from ref. [12]. Copyright[®] 2011, American Chemical Society

Sieci metaloorganiczne cieszą się dużym zainteresowaniem badaczy, o czym świadczy bardzo duża liczba publikacji, np. w 2014 roku wynosiła ona ponad 2000 [2]. Wzrastającą liczbę publikacji poświęconych tym materiałom, choć różnie nazywanym: sieciami metaloorganicznymi, polimerami koordynacyjnymi lub hybrydami metaloorganicznymi w latach 1998-2014 pokazano na Rysunku 2.



Rysunek 2. Liczba publikacji związanych z materiałami MOF. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [13]. Prawa autorskie[®] 2015 należą do Sigma-NOT

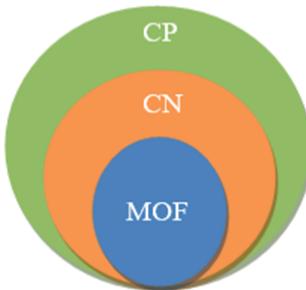
Figure 2. The number of publications related to MOF materials. Adapted with permission from ref. [13]. Copyright[®] 2015, Sigma NOT

W miarę pojawiania się nowych struktur nieorganiczno-organicznych przypisywano im różne nazwy. Niewątpliwie najczęściej używaną nazwą jest MOF. Pochodzi ona od angielskiego określenia metal-organic framework [13]. Niektórzy badacze uważają, że dla tego typu materiałów lepsza jest nazwa „polimer koordynacyjny” oznaczany jako PC, bądź bardziej precyzyjnie „porowaty polimer koordynacyjny” – PCP. Inne stosowane określenia to np. materiały metaloorganiczne MOM (ang. *metal-organic materials*), sieci koordynacyjne metaloorganiczne MOCN (ang. *metal-organic coordination networks*) czy hybrydy metaloorganiczne MOH (ang. *metal-organic hybrids*) [13]. Różne nazewnictwo tych materiałów powoduje ogólne zamieszanie i sprawia pewne trudności w znalezieniu informacji na ich temat, szczególnie początkującym badaczom. Dzięki IUPAC wprowadzono pewien porządek w nazewnictwie tej grupy materiałów. Momentem przełomowym była publikacja Battena i in., w której usystematyzowano terminologię tych materiałów [14].

Terminologia struktur nieorganiczno-organicznych wg IUPAC:

- Polimer koordynacyjny (CP – ang. *coordination polymer*) – związek koordynacyjny tworzący jedno-, dwu- lub trójwymiarową strukturę (związek nie musi być krystaliczny);
- Sieć koordynacyjna (CN – ang. *coordination network*) – związek koordynacyjny wzrastający w jednym wymiarze, w którym krzyżują się pojedyncze wiązania/łańcuchy tworząc w ten sposób pętle (lub związek koordynacyjny wzrastający poprzez wiązania koordynacyjne w dwóch lub trzech wymiarach);
- Sieci metaloorganicze (MOF – ang. *metal-organic frameworks*) – materiały należące do polimerów koordynacyjnych (oraz sieci koordynacyjnych) mające w strukturze puste przestrzenie [15].

Analizując powyższe definicje, zaproponowane przez IUPAC, można ułożyć następującą hierarchię wymienionych materiałów (Rys. 3).



Rysunek 3. Hierarchia struktur nieorganiczno-organicznych wg IUPAC. Na podstawie zezwolenia, wykono rysunek z pracy [13]. Prawa autorskie[®] 2015 należą do Sigma-NOT

Figure 3. Hierarchy of inorganic-organic structures according IUPAC. Adapted with permission from ref. [13]. Copyright[®] 2015, Sigma NOT

Materiały MOF są materiałami stosunkowo nowymi i dlatego nazewnictwo poszczególnych materiałów zaliczanych do tej grupy nie zostało jeszcze powszechnie ujednolicone. Obecnie w literaturze można znaleźć pięć sposobów nazewnictwa związków z grupy polimerów koordynacyjnych. Pierwszym z nich jest zastosowanie akronimu MOF wraz z numerem oznaczającym kolejność otrzymania materiału nie-organiczno-organicznego: MOF-n, np. MOF-2 (historycznie pierwszy) czy MOF-5. Drugi sposób oparty jest o strukturę produktu, np. ZIF (ang. *zeolitic imidazolate framework*) – dla materiałów zawierających układ imidazolowy, które swoją strukturą przypominają zeolity. Trzeci, zakłada nazewnictwo materiału w oparciu o ośrodek naukowy, w którym po raz pierwszy został zsyntetyzowany (np. HKUST-1 od Hong Kong University of Science and Technology, MIL – od Materials of Institute Lavoisier). Kolejny sposób polega na określaniu nazwy materiałów na podstawie wzorów ich struktur np. ZnBDC (jako MOF-5) czy Cu-BTC (jako HKUST-1). Ostatni sposób terminologii jaki obowiązuje w świecie MOF-ów to nazwy handlowe, np. Basolite Z377 (nazwa materiałów wyprodukowanych przez firmę BASF) [12, 13]. Spotykane oznaczenia dla dwóch przykładowych materiałów MOF przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Przykłady oznaczeń dwóch wybranych MOF-ów
Table 1. Examples of names used for two selected MOFs

MOF-177	$Zn_4O(BTB)_2$	Zn-BTB	Zinc oxide benzene-1,3,5-tribenzoate (benzeno-1,3,5-tribenzoan tlenku cynku)	Basolite Z377
MIL-100(Fe)	$Fe_3(BTC)_2$	Fe-BTC	Iron 1,3,5-benzenetricarboxylate (benzeno-1,3,5-trikarboksylan żelaza)	Basolite F300

Jak wspomiano materiały MOF zbudowane są z jonu metalu oraz ligandów organicznych połączonych wiązaniem koordynacyjnym. Najczęściej kationami metalami wchodzącyimi w skład sieci metaloorganicznych są: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} i Mg^{2+} . Łączniki organiczne muszą być przede wszystkim donorami pary elektronoowej, a co za tym idzie muszą zawierać w swojej budowie, grupy funkcyjne, w skład których wchodzi azot (grupy amidowe, imidazolowe, itp.) czy tlen (grupy sulforewne, oligokarboksylowe, itp.). Dodatkowym warunkiem stawianym łącznikom organicznym jest obecność w ich budowie co najmniej dwóch grup funkcyjnych, za pomocą których mogą łączyć się one wiązaniem koordynacyjnym z kationem metalu. Wyróżnia się trzy rodzaje ligandów organicznych: neutralne oraz posiadające ładunek elektryczny dodatni lub ujemny [1, 13]. Przykłady łączników organicznych występujących w budowie sieci metaloorganicznych przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Ligandy organiczne – przykłady [1]
 Table 2. Organic ligands – examples [1]

4,4'-bipyridyna (bPy)	kwas 1,4-benzenodikarboksowy (H ₂ BDC)	3-karboksybipyridyna (HCPy)
pirazyna (Pz)	kwas 1,3,5-benzenotrikarboksowy (H ₃ BTC)	kwas 2,5-dihydroksy-1,4-benzenodikarboksylowy (H ₄ DOBDC)
kwas 1,3,5-trikarbokscykloheksanowy (H ₃ CycHex)	kwas 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzen (H ₃ BTB)	

Dzięki różnorodności stosowanych fragmentów organicznych i kationów metali można otrzymywać liczne szkielety metaloorganiczne o przeróżnych właściwościach oraz różnorodnej geometrii.

Porowate MOF-y to związki o sieci trójwymiarowej i strukturze porowej. Zazwyczaj są materiałami mikroporowatymi. Materiały te charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz dużą objętością porów (nawet do 2 cm³/g). Jak dotąd największą wśród tej grupy materiałów powierzchnię właściwą (wyznaczoną metodą BET) miał MOF-210 otrzymany przez Yaghi'ego i in., która wynosiła 6200 m²/g [16].

Szkielety sieci metaloorganicznych mogą wykazywać również właściwości elastyczne dzięki obecności w strukturze wiązań koordynacyjnych. W odróżnieniu od innych materiałów mają możliwość kurczenia się (zmiany parametrów komórki) pod wpływem bodźców takich jak np. ogrzewanie. Ciekawym zjawiskiem zaobserwowanym dla MOF-ów jest tzw. „efekt oddychania”, czyli występowanie różnorodnych struktur krystalograficznych otrzymywanych w różnych warunkach (temperatura, ciśnienie, obecność rozpuszczalnika) [1, 7].

Materiały MOF można podzielić na 3 podstawowe grupy:

- 1) grupa materiałów, która w swoich porach zawiera cząsteczki tzw. gości, a po ich usunięciu system porów ulega złamaniu,
- 2) materiały, które po usunięciu cząsteczek gości zachowują trwały szkielet,
- 3) materiały charakteryzujące się elastycznym, giętym szkieletem łatwo modyfikowalnym czynnikami zewnętrznymi bądź obecnością gości [1, 7].

2. OTRZYMYWANIE I MODYFIKACJA MATERIAŁÓW MOF

Znanych jest wiele sposobów otrzymywania materiałów MOF, wśród których można wyróżnić metodę solwotermalną, reakcje wspomagane promieniowaniem mikrofalowym czy ultradźwiękami, syntezę trybochemiczną oraz elektrochemiczną [17].

Najczęściej stosowana jest metoda solwotermalna, która polega na reakcji jonu metalu (zazwyczaj w postaci soli) z łącznikiem organicznym, w obecności rozpuszczalnika. Następnie mieszanina poddawana jest procesowi krystalizacji, który odbywa się w autoklawie w podwyższonej temperaturze (w pobliżu punktu krytycznego rozpuszczalnika). W metodzie tej wykorzystywane jest konwencjonalne ogrzewanie elektryczne przez kilka lub kilkanaście godzin [17]. W literaturze można spotkać również mało skomplikowane syntezy bez konieczności prowadzenia reakcji w zamkniętym stalowym reaktorze. Proces odbywa się bez konieczności podwyższania temperatury, a mieszanina jonu metalu z ligandem organicznym poddawana jest starzeniu w temperaturze pokojowej z zastosowaniem ciągłego mieszania [4].

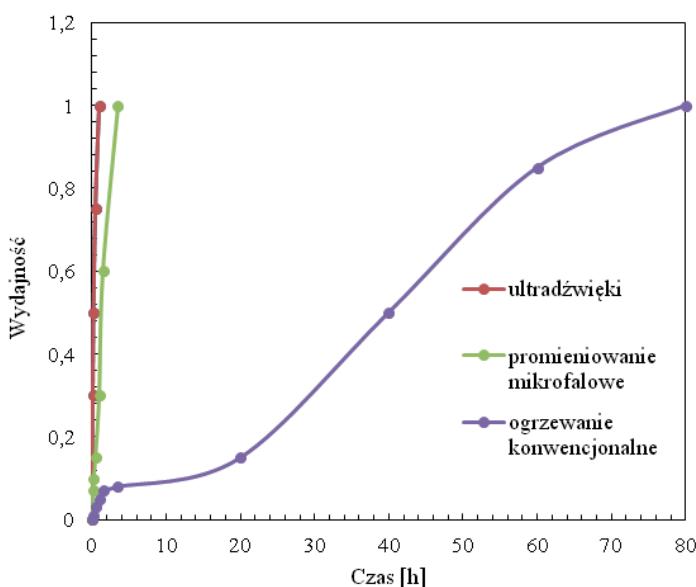
Metody solwotermalne stosowane są przede wszystkim do otrzymywania materiałów MOF o dobrej stabilności termicznej. Syntezę z ogrzewaniem konwencjonalnym trwa od kilku do kilkunastu godzin. W celu skrócenia tego procesu stosowane są metody z użyciem promieniowania mikrofalowego. Pozwala to skrócić czas syntezy nawet do kilku minut, nie tracąc na czystości bądź wydajności produktu. Metoda ta przyciągnęła uwagę licznych badaczy. Okazuje się być efektywnym sposobem na otrzymywanie różnych sieci metaloorganicznych w krótkim czasie w temperaturze pokojowej [18]. Promieniowanie mikrofalowe (MW) obejmuje część promieniowania elektromagnetycznego pomiędzy falami radiowymi oraz podczerwienią (zakres częstotliwości fal leży pomiędzy 300 MHz a 300 GHz).

Kolejnym sposobem, wykorzystywanym coraz częściej do otrzymywania materiałów MOF w znacznie krótszym czasie jest stosowanie ultradźwięków (czyli

fal o częstotliwości w zakresie od 20 kHz do 1 MHz). Zastosowanie tego promieniowania sprzyja tworzeniu pęcherzyków gazu, ich wzroście, a następnie rozpadzie, co znane jest jako zjawisko kawitacji. Pęcherzyki uzyskane dzięki kawitacji tworzą tzw. gorące punkty o temperaturze sięgającej do 5000°C i ciśnieniu równym około 1000 atmosfer [18].

W literaturze znaleźć można opis porównania tych metod [18]. Okazuje się, że stosując syntezę z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego udało się przyspieszyć reakcję 20-krotnie, uzyskując przy tym porównywalne wydajności produktu (w tym przypadku MIL101(Cr) składającego się z kationu chromu i anionu kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego).

Porównanie metod otrzymywania (zarodkowania i wzrostu kryształu) w zależności od sposobu ogrzewania pokazano na rysunku 4. Stosowanie ogrzewania konwencjonalnego prowadzi do wydłużenia czasu syntezy. Dwa pozostałe sposoby dają porównywalne wyniki, skracając przy tym czas otrzymywania produktu. Z pewnością zjawisko kawitacji oraz występowanie tzw. „gorących punktów” staje się silną napędową reakcji, powodując jej przyspieszenie czyli skrócenie czasu syntezy.



Rysunek 4. Porównanie czasu otrzymywania materiałów MOF dla różnych metod. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [19]. Prawa autorskie® 2009 należą do John Wiley and Sons

Figure 4. Comparison of the preparation time of MOF materials for different methods. Adapted with permission from ref. [19]. Copyright® 2009, John Wiley and Sons

Syntezą elektrochemiczna została po raz pierwszy opisana w 2005 roku przez zespół naukowców z firmy BASF [17]. Stosując tę metodę otrzymano dwa związki: Cu₃BTC (BTC to anion kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego) oraz ZIF-8 zbudowany z kationu cynku oraz 2-metyloimidazolu jako łącznika organicznego. Celem

tej metody była rezygnacja z anionów (np. azotanów czy chlorków) pochodzących z soli zawierających kationy metalu, które z kolei stanowią centrum sieci metaloorganicznych. W metodzie elektrochemicznej nie używa się soli metalu dlatego, że wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej kationy przez anodowe rozpuszczanie metalu. W metodzie tej stosuje się ogniwko, które złożone jest z katody miedzianej lub cynkowej (w zależności od jonu metalu, który chcemy wprowadzić do sieci metaloorganicznej) oraz anody, czyli roztworu ligandu organicznego w metanolu. Otrzymywanie materiałów tą metodą polega na przepuszczaniu prądu przez ogniwko, w konsekwencji czego powstaje osad MOF, który jest następnie sączony, przemywany i suszony [1].

Hybrydy nieorganiczno-organiczne udaje się również otrzymywać metodą trybochemiczną, która nie wymaga stosowania toksycznych rozpuszczalników, co stanowi ważny aspekt z punktu widzenia „zielonej chemii”. Energia potrzebna do przeprowadzenia syntezy pochodzi tu z mielenia substratów. Metoda ta nie jest stosowana na szeroką skalę, dotąd opisano otrzymywanie tylko kilku materiałów MOF np. Cu(INA)₂ (gdzie: INA to izonikotynian) [20], czy też Cu₃BTC₂ [21]. Ten rodzaj syntezy polega na mechanicznym zerwaniu wiązań wewnętrzcząsteczkowych, po którym następuje utworzenie nowych wiązań. W bezrozpuszczalnikowej reakcji octanu miedzi z kwasem izonikotynowym w stalowym reaktorze udało się otrzymać produkt o strukturze krystalicznej. Materiał zawierał w porach niewielką ilość cząsteczek wody i kwasu octowego, które udało się łatwo usunąć w procesie aktywacji [17, 20].

W celu zwiększenia efektywności i skuteczności adsorpcji należy uzyskać odpowiednią sieć pustych porów. Realizuje się to poprzez usunięcie z porów cząsteczek rozpuszczalnika pozostały po syntezie. Klasyczny sposób aktywacji polega na ogrzewaniu materiału pod zmniejszonym ciśnieniem, jednak niekiedy powoduje to częściową utratę porowatości [1]. Zaproponowano zastępczą metodę aktywacji za pomocą ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym [22].

Materiały MOF należą do materiałów łatwo modyfikowalnych przez co można wpłynąć na ich właściwości fizykochemiczne czy strukturę. Funkcjonalizację struktury sieci metaloorganicznych można prowadzić na trzy sposoby:

- wprowadzenie łącznika organicznego zawierającego dodatkowe grupy, które nie uczestniczą w reakcji otrzymywania produktu [23],
- wykorzystanie metaloligandów [24],
- synteza z użyciem mieszanych kationów metali (w syntezie uczestniczą dwa rodzaje kationów metali) [1].

Przytoczone sposoby wymagają dostarczenia odpowiednich łączników organicznych w trakcie syntezy. Pewną wadą tego podejścia jest możliwość degradacji ligandu w warunkach prowadzenia syntezy czy reakcji wprowadzanego ligandu z innymi substratami, co prowadzi do niewłaściwych produktów. Dobrym wyjściem jest więc prowadzenie modyfikacji po skończonej syntezie (metoda PSM, ang. *post-*

-synthesis modification) [25]. Tego typu modyfikacje można przeprowadzić na kilka sposobów:

- a) modyfikacje niekowalencyjne oparte na niekowalencyjnych oddziaływań typu wymiana bądź usunięcie cząsteczek gościa lub wymiana jonowa [26];
- b) modyfikacje kowalencyjne, które polegają na zrywaniu i transformacji wiązań kowalencyjnych, np. kondensacja imin [27], alkilowanie [28] oraz wprowadzanie grup aminowych, karboksylowych i chiralnych [29];
- c) domieszkowanie metalami [30];
- d) protonacja materiałów MOF – poprzez dodanie do gotowego produktu kwasu (np. HF, HCl, HBr) co polepsza jego stabilność termiczną [31].

3. WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNE MOF-ÓW

3.1. ADSORPCJA CO₂

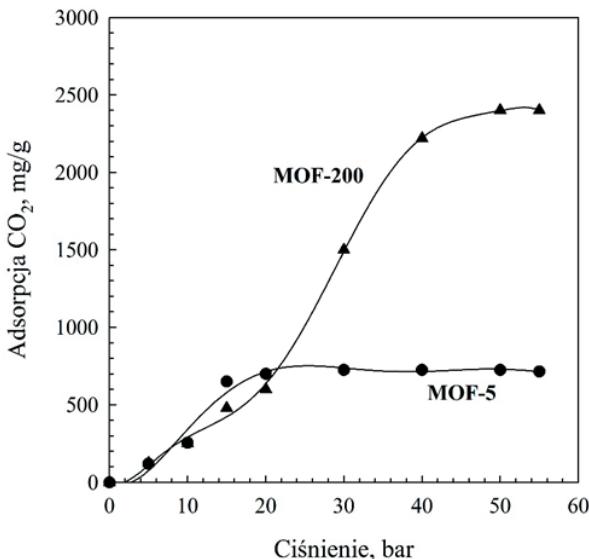
Wraz z rozwojem przemysłu, zmiany spowodowane emisją gazów cieplarniowych stały się poważnym problemem. Z danych NOAA (ang. *National Oceanic and Atmospheric Agency, USA*) widać, że stężenie ditlenku węgla w atmosferze stale rośnie i w 2016 r. osiągnęło już wartość 404,48 ppm, przy czym w 1958 r. wynosiło tylko 300 ppm [32].

Z dostępnych informacji wynika, że efekt cieplarniany spowodowany emisją do atmosfery gazów takich jak CO₂, CH₄ czy freony może spowodować znaczne ocieplenie klimatu, które już jest częściowo obserwowane na świecie [33]. W celu poprawy sytuacji, duży nacisk kładzie się na zmniejszenie emisji CO₂, który to gaz w głównej mierze jest odpowiedzialny za efekt cieplarniany. Jednym ze sposobów zredukowania CO₂ w atmosferze jest wdrożenie metody CCS (ang. CO₂ Capture and Storage) szczególnie w elektrowniach węglowych, które przyczyniają się do 60 % całkowitej emisji ditlenku węgla do atmosfery [34, 35].

Waźną rolę w zmniejszeniu ilości emitowanego CO₂ mogą odgrywać adsorbenty, za pomocą których w sposób efektywny można pochłaniać ten gaz. Wśród wielu różnych materiałów porowatych stosowanych w tym celu znalazły się również sieci metaloorganiczne, które ze względu na swoje dobre właściwości adsorpcyjne oraz możliwość kontrolowanej zmiany wymiarów porów są ciekawymi materiałami do tego typu zastosowań [33, 36, 37]. Dla przykładu, Bao i in. [36] wykazali, że MOF-74 (złożony z kationu magnezu oraz anionu kwasu 2,5-dihydroksy-1,4-benzenodikarboksylowego), który charakteryzuje się powierzchnią właściwą BET równą 1332 m²/g, miał dobrą pojemność adsorpcyjną względem CO₂. Adsorpca tego gazu wyniosła 38,6% wag. (8,61 mmol/g) w temperaturze 25°C przy ciśnieniu 1 bar [36].

Tylko wybrane materiały MOF o określonych właściwościach fizykochemicznych wykazują dobre zdolności adsorpcyjne. Przypuszcza się, że największą ilość

gazu będzie można adsorbować na materiałach MOF, mających strukturę „oddychającą”. Materiały te mają grupy –OH pomiędzy kationami metalu, co powoduje silniejsze oddziaływanie z CO_2 [38]. Lin i in. [39] badali adsorpcję ditlenku węgla na MIL-101. Okazało się, że jego zdolność adsorpcyjna w temperaturze 25°C przy ciśnieniu 1 bar wynosi zaledwie 1,6 mmol/g. Nieco lepiej przedstawiają się wyniki uzyskane przez Yan i in. [40], dotyczące pochłaniania CO_2 za pomocą Cu-BTC. W temperaturze 0°C, przy ciśnieniu 1 bar udało się zatrzymać 6,49 mmol/g CO_2 . Najlepsze wyniki uzyskali Caskey i in. [41], bowiem w temperaturze 0°C i przy ciśnieniu 1 bar adsorpcja CO_2 na MOF-74 wynosiła aż 10,3 mmol/g. Furukawa i in. [42] badali adsorpcję CO_2 na MOF-5 oraz MOF-200 (złożonym z 1,3,5-tri(4'-karboksy-[1,1'-bifenylo]-4-yl)benzenu oraz kationu cynku) pod ciśnieniem ok. 50 bar, w temperaturze 25°C (Rys. 5). MOF-200 charakteryzujący się bardzo dużą powierzchnią właściwą, wykazywał większą pojemność adsorpcyjną niż MOF-5. Na MOF-200 zaadsorbowało się około 2500 mg/g (56,8 mmol/g) CO_2 , natomiast na MOF-5 zaledwie ok. 600 mg/g (13,6 mmol/g) tego gazu.



Rysunek 5. Izotermы adsorpcji CO_2 zmierzone na MOF-5 i MOF-200 w temperaturze 25°C. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [42]. Prawa autorskie® 2010 należą do American Association for the Advancement of Science

Figure 5. CO_2 adsorption isotherms measured on MOF-5 and MOF-200 at 25°C. Adapted with permission from ref. [42]. Copyright® 2010, American Association for the Advancement of Science

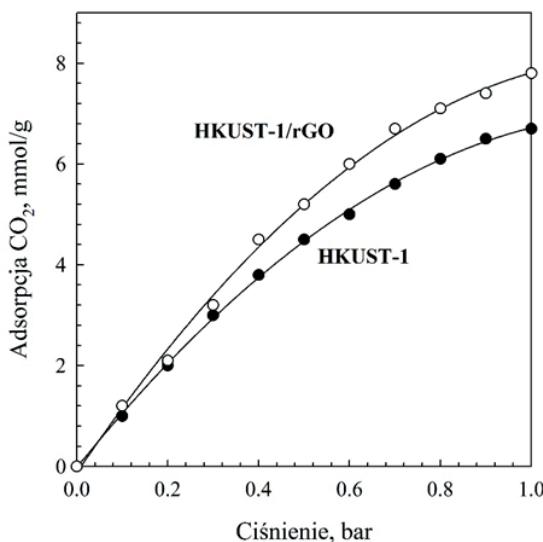
Adsorpcja CO_2 na sieciach metaloorganicznych była opisywana przez wielu badaczy. W Tabeli 3 przedstawiono przykładowe dane dotyczące adsorpcji ditlenku węgla na wybranych materiałach MOF.

Tabela 3. Adsorpcja CO₂ na wybranych materiałach MOF
Table 3. Adsorption of CO₂ on selected MOF materials

Materiał	Powierzchnia właściwa, S _{BET} [m ² /g]	Temperatura [°C]	Ciśnienie [bar]	Adsorpcja CO ₂ [mmol/g]	Źródło
MOF-5	2833	25	35	21,7	[43]
MIL-101(Cr)	4230	31	50	40	[44]
MOF-177	4690	40	40	13	[45]
HKUST-1	1326	30	10	8	[46]
MOF-74(Ni)	1418	25	31	11	[47]
ZIF-8	1025	25	25	4,5	[48]
MIL-53(Al)	1300	20	25	6,8	[49]
MIL-53(Fe)		20	20	3	[50]
UMCM-1	4100	25	25	23,5	[51]
MOF-74(Mg)	1542	25	20	13,6	[52]
MIL-96(Al)		31	30	3,5	[53]

W literaturze można znaleźć informacje dotyczące sposobów poprawy adsorpcji CO₂ na materiałach MOF [40]. W pracy Yan i in. [40] przedstawiono wpływ modyfikacji struktury MOF HKUST-1, w wyniku impregnacji gotowego produktu różnymi rozpuszczalnikami (z udziałem i bez obecności soli nieorganicznej), na wzrost adsorpcji CO₂. Adsorpcja CO₂ na wyjściowym materiale HKUST-1 w temperaturze 0°C przy ciśnieniu 1 bar wyniosła 7,23 mmol/g. Po zanurzeniu materiału w mieszaninie NH₄Cl/etanol wzrosła do 11,64 mmol/g. Autorzy pracy sugerują, że było to spowodowane tym, iż w przypadku impregnacji roztworem NH₄Cl/etanol, następuje efektywniejsze usunięcie z porów adsorbentu nieprzereagowanego kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego użytego do otrzymania HKUST-1. Warto podkreślić, że adsorpcję CO₂ wynoszącą 11,64 mmol/g uzyskano dla temperatury impregnacji równej 65°C. Taki impregnowany materiał adsorbował o 61% więcej CO₂ w stosunku do wyjściowego HKUST-1 [40].

W celu poprawy właściwości adsorpcyjnych można również otrzymać materiał hybrydowy, czyli połączenie sieci metaloorganicznej z coraz częściej używanym tlenkiem grafenu [54–57]. Otrzymany materiał hybrydowy wykazuje podobną strukturę krystaliczną i porowatość co wyjściowy MOF, lecz większe zdolności adsorpcyjne (Rys. 6). Dodatek tlenku grafenu do HKUST-1 zwiększa maksymalną adsorpcję CO₂ z 6 mmol/g na około 8 mmol/g w stosunku do wyjściowego materiału MOF [54].



Rysunek 6. Izotermy adsorpcji CO_2 w temperaturze 0°C na materiale HKUST-1 oraz materiale hybrydowym HKUST-1/rGO. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [54]. Prawa autorskie® 2014, należą do American Chemical Society

Figure 6. CO_2 adsorption isotherms measured on HKUST-1 and hybrid material HKUST-1/rGO at 0°C . Adapted with permission from ref. [54]. Copyright® 2014, American Chemical Society

Materiały MOF były dodatkowo wykorzystywane w projekcie COMMOF (ang. *Composite membranes with metal organic frameworks for high efficiency gas separations* [58]). Projekt zakładał otrzymanie membran separacyjnych składających się z materiałów zdolnych do selektywnego, efektywnego oczyszczania gazu ziemnego. Membrany są budowane z polimerów, w których umieszcza się sieci metaloorganiczne. Celem projektu było znalezienie adsorbentu wbudowywanego w membrany zapewniające skuteczne usuwanie CO_2 z gazu ziemnego. W następstwie może się to przyczynić do pozyskiwania większych ilości energii oraz zredukowania emisji gazów i zmniejszenia zmian klimatycznych [58]. Podczas realizacji projektu wykazano, że już same materiały MOF mają lepsze właściwości adsorpcyjne w porównaniu do tradycyjnie stosowanych membran.

3.2. ADSORPCJA H_2

Można przypuszczać, że za jakiś czas wodór stanie się alternatywą dla stosowanych obecnie i powszechnie paliw nieodnawialnych.

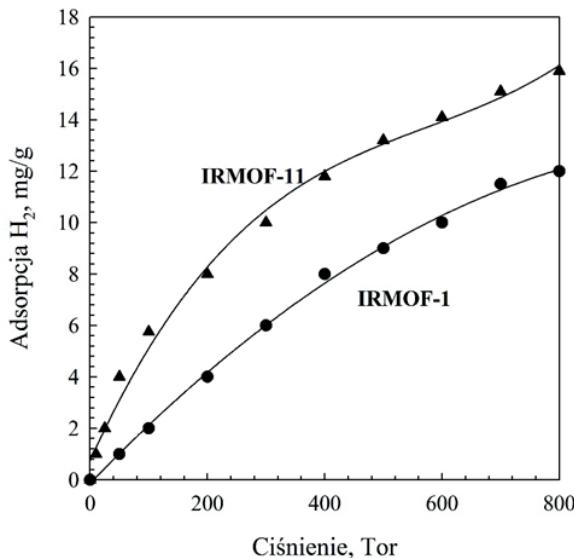
Wodór jest najprostszym w budowie oraz najlżejszym pierwiastkiem. Poza tym zasoby wodoru są praktycznie niewyczerpalne – jest jednym z najczęściej spotykanych pierwiastków na Ziemi, gdzie w głównej mierze występuje w wodzie (w hydrofizjerze). W niewielkich ilościach występuje w atmosferze oraz gazach wulkanicznych. Dodatkowo, produktem spalania tego gazu jest jedynie czysta woda, a jego ciepło

spalania jest trzy razy większe niż benzyny. Za stosowaniem paliwa wodorowego przemawia brak emisji gazów cieplarnianych oraz konieczność zmniejszenia zużycia ropy naftowej [59].

Wodór może być przechowywany jako gaz lub ciecz. Przechowywanie gazu-wodoru wymaga stosowania zbiorników wysokociśnieniowych (350–700 bar), natomiast do magazynowania ciekłego wodoru potrzebna jest bardzo niska temperatura (temperatura wrzenia wodoru –252,8°C). Wodór może być również przechowywany w postaci zaadsorbowanej z wykorzystaniem adsorbentów. W celu efektywnego wykorzystywania wodoru ważnym problemem do rozwiązania jest bezpieczne oraz wydajne jego magazynowanie np. w pojeździe, w którym ma być on stosowany. U.S. Department of Energy (DOE) ustanowił wymagania dotyczące magazynowania H₂: pojazd musi przejechać przynajmniej 300 mil (480 km) z możliwością szybkiego i łatwego tankowania, a adsorbent zastosowany w zbiorniku magazynującym powinien adsorbować co najmniej 5,5% wag. wodoru [60].

Wśród materiałów badanych pod kątem magazynowania wodoru są także sieci metaloorganiczne. Adsorpcaja wodoru na materiałach MOF może być wykorzystywana do magazynowania tego gazu z uwagi na odwracalność procesu. Jednak, aby w sieci metaloorganicznej zaadsorbowała się znaczna ilość gazowego H₂ wymagana jest niska temperatura procesu (~196°C). Jak do tej pory największą pojemność adsorpcyjną względem H₂ zaobserwowano dla MOF-177, który zbudowany jest z kationu cynku oraz 1,3,5-tri(4-karboksyfeno)benzenu. Na powierzchni tego materiału zaadsorbowano 7,5% wag. wodoru w temperaturze ~196°C przy ciśnieniu 70 bar [61]. Podwyższenie temperatury procesu do 25°C powoduje na ogół znaczne zmniejszenie pojemności adsorpcyjnej badanego MOF-u [62, 63].

Rowseil i in. [64] badali adsorpcję H₂ na materiałach MOF: IRMOF-11 i IRMOF-1 w temperaturze ~196°C i pod ciśnieniem 800 Tor (Rys. 7). Lepszą pojemność adsorpcyjną względem wodoru, a tym samym większym powinowactwem do tego gazu, charakteryzował się IRMOF-11, który składał się z kwasu 4,5,9,10-tetrahydropiren-2,7-dikarboksylowego oraz kationu cynku. Udało się zaadsorbować na nim około 16 mg/g H₂. Dla porównania na IRMOF-1, który składał się z kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego oraz cynku, zaadsorbowano mniej wodoru, około 12 mg/g.



Rysunek 7. Izotermy adsorpcji H₂ w temperaturze -196°C na IRMOF-1 i IRMOF-11. Na podstawie zezwolenia, wykorzystano rysunek z pracy [64]. Prawa autorskie® 2004 należą do American Chemical Society

Figure 7. H₂ adsorption isotherms measured on IRMOF-1 and IRMOF-11 at -196°C. Adapted with permission from ref. [64]. Copyright® 2004, American Chemical Society

W literaturze można znaleźć wiele danych dotyczących adsorpcji H₂ na sieciach metaloorganicznych. W Tabeli 4 przedstawiono przykładowe dane dotyczące adsorpcji H₂ na wybranych materiałach MOF.

Tabela 4. Adsorpcaja H₂ na wybranych materiałach MOF

Table 4. Adsorption of H₂ on selected MOF materials

Materiał	Powierzchnia właściwa, S _{BET} [m ² /g]	Temperatura [°C]	Ciśnienie [bar]	Adsorpcaja H ₂ [% wag.]	Źródło
MOF-5	2296	-196	50	3,8	[65]
MOF-505	1646	-196	1	2,48	[66]
Zn Zn(BDC)(DABCO)	1450	-196	1	2	[67]
MOF-74(Zn)	1070	-196	26	2,3	[68]
HKUST-1	1296	-196	1	2,28	[69]
MIL-101(Cr)	3326	-195,6	45	5,6	[70]
ZIF-95	1240	-196	80	3,7	[71]
MIL-53(Cr)	1026	-196	16	3,1	[72]

Zwiększenie adsorpcji wodoru na materiałach MOF można uzyskać poprzez domieszkowanie ich metalami, np. Pd, Pt, Ni, Li. Wzrost ilości zatrzymywanej

gazu jest spowodowany silnym oddziaływaniem powierzchni adsorbentu (ściślej wprowadzonego metalu) z H_2 [73–75]. W temperaturze 25°C i przy ciśnieniu 10 MPa na MOF-177 zaadsorbowano około 0,62% wag. H_2 . Po wprowadzeniu do jego struktury cząstek platyny, ilość zaadsorbowanego wodoru wzrosła do wartości około 0,8% wag. [73].

Jak się wydaje zastosowanie materiałów MOF do magazynowania wodoru może być realnie wykorzystane dopiero w przyszłości. Jednak, istnieją już pierwsze rozwiązania bazujące na sieciach metaloorganicznych, a mianowicie chodzi o prototyp pojazdu przedstawionego przez firmę Mercedes-Benz, w 2011 roku. Mercedes-Benz powoli rezygnuje z układów bazujących na ciekłym wodorze, gdzie wymagane jest utrzymanie bardzo niskiej temperatury ($-253^{\circ}C$) na rzecz zbiorników wypełnionych materiałami MOF, które wymagają temperatury znacznie wyższej ($-193^{\circ}C$) [76].

4. ZASTOSOWANIE

Ze względu na ciekawe właściwości materiałów MOF, w tym: ich duże powierzchnie właściwe, możliwość kontroli wymiarów porów oraz łatwą modyfikację powierzchni; trwają badania nad potencjalnym zastosowaniem tych materiałów do magazynowania i separacji gazów [77–80].

Pierwsza praca dotycząca wykorzystania sieci metaloorganicznych do magazynowania gazów została przedstawiona w 2003 r. przez Rosiego i in. [79]. W kolejnych pracach opisano badania dotyczące adsorpcji np. CO_2 [4, 65–70] czy CH_4 [80–84]. Materiały MOF dzięki możliwości utworzenia w ich strukturze, tzw. nienasyconych centrów metalicznych (ang. *Unsaturated Metal Centers*) w wyniku usuwania cząsteczek rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, mogą być również dobrymi adsorbentami w stosunku do H_2 [85]. Hybrydy nieorganiczno-organiczne wydają się spełniać odpowiednie warunki potrzebne do efektywnego magazynowania CO_2 , CH_4 i H_2 .

Materiały MOF w odróżnieniu od innych komercyjnych adsorbentów charakteryzują się dużą zdolnością adsorpcyjną spowodowaną „dopasowaniem się” porów materiału do wymiarów cząsteczek adsorbatu [86].

Dzięki możliwości modyfikacji powierzchni i wytwarzania nowych miejsc aktywnych, MOF-y mogą być używane w przemyśle chemicznym do poprawy efektywności katalizatorów oraz mogą pełnić wspomagającą rolę w procesach katalitycznych [87, 88]. MOF-y są również dobrymi materiałami do stosowania w czujnikach chemicznych lub jako materiały luminescencyjne [12, 89].

Coraz częściej materiały MOF stosowane są także w medycynie jako nośniki leków [12, 90, 91]. Wynika to przede wszystkim z faktu kontrolowanego uwalniania leku związanego w dużej ilości. Jest to efektem bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej oraz obecności w strukturze grup funkcyjnych, które mają zdolność przyłączania dużych ilości substancji czynnej. Zaletą materiałów MOF jest również

biodegradowalność oraz stosunkowo niska toksyczność, wynikająca z zawartości w strukturze przede wszystkim kwasów organicznych oraz metali np. Zn czy Fe. Wykazano również ich małą trwałość w organizmie, która np. ze względu na ich małą odporność na działanie wody dla MIL-100(Fe) wynosiła zaledwie kilka godzin [92].

PODSUMOWANIE

Sieci metaloorganiczne są materiałami stosunkowo nowymi, które są obiektem intensywnych badań. Liczba otrzymywanych nowych polimerów koordynacyjnych stale rośnie. Istnieje kilka sposobów otrzymywania materiałów MOF, spośród których można wyróżnić metodę solwotermalną, reakcje wspomagane promieniowaniem mikrofalowym lub ultradźwiękami, syntezę trybochemiczną oraz elektrochemiczną. W odróżnieniu od innych materiałów, MOF-y mają możliwość zmiany parametrów komórki elementarnej pod wpływem bodźców takich jak np. ciepło. Ciekawym zjawiskiem zaobserwowanym dla MOF-ów jest tzw. „efekt oddychania”, czyli występowanie różnych struktur krystalograficznych w zależności od warunków (temperatura, ciśnienie, obecność rozpuszczalnika). Ze względu na bardzo dobre właściwości adsorpcyjne wynikające z rekordowo dużych powierzchni właściwych i dużych objętości porów, trwają intensywne badania dotyczące wykorzystania tych związków do efektywnego usuwania bądź magazynowania gazów np. CO₂, H₂ czy CH₄.

Warto podkreślić, że tylko wybrane materiały MOF o określonych właściwościach fizykochemicznych wykazują dobre zdolności adsorpcyjne. Znane są metody umożliwiające zwiększenie pojemności adsorpcyjnej tych adsorbentów. Należą do nich m.in. usunięcie cząsteczek gościa, impregnacja materiałami czy protonacja materiałów MOF. W celu polepszenia właściwości adsorpcyjnych sieci metaloorganicznych otrzymuje się również materiały hybrydowe składające się z MOF-ów i gra-fenu lub innych materiałów. W materiałach hybrydowych struktura krystaliczna i porowatość MOF-ów jest zazwyczaj zachowana, natomiast właściwości adsorpcyjne otrzymanych hybryd są lepsze.

Materiały MOF cieszą się dużym zainteresowaniem, jeśli chodzi o wykorzystywanie ich do usuwania CO₂ i magazynowania H₂. Polimery koordynacyjne są również dobrymi materiałami do stosowania ich w czujnikach chemicznych lub jako materiały luminescencyjne. Coraz częściej MOF-y stosowane są także w medycynie jako nośniki leków.

SS i JC – Praca została częściowo sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki projekt 2016/23/B/ST5/00532.

JC – Praca została częściowo sfinansowana ze środków międzynarodowego projektu Decision Aid for Marine Munitions (DAIMON), Baltic Sea Region Programme 2014–2020.

PIŚMIENIĘCTWO CYTOWANE

- [1] P. Florczak, E. Janiszewska, K. Kędzierska, S. Kowalak, *Wiad. Chem.*, 2011, **65**, 5.
- [2] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705.
- [3] J.R. Li, Y. Ma, M. Colin McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.K. Jeong, P.B. Balbuena, H.C. Zhou, *Coordin. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1791.
- [4] J. Zhao, W.T. Nunn, P.C. Lemaire, Y. Lin, M.D. Dickey, C.J. Oldham, H.J. Walls, G.W. Peterson, M.D. Losego, G.N. Parsons, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 13756.
- [5] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 2003, **300**, 1127.
- [6] F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin, R.G. Bell, C. Mellot-Draznieks, G. Ferey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 8487.
- [7] S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 109.
- [8] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933.
- [9] R.C. Huxford, J.D. Rocca, W. Lin, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2010, **14**, 262.
- [10] G. Wyszogrodzka, P. Dorożyński, *Polim. Med.*, 2015, **45**, 81.
- [11] J. Xu, J. Zheng, J. Tian, F. Zhu, F. Zeng, Ch. Su, G. Ouyang, *Trend. Anal. Chem.*, 2013, **47**, 68.
- [12] J.D. Rocca, D. Liu, W. Lin, *Acc. Chem. Res.*, 2011, **44**, 957.
- [13] A. Bieniek, A. Terzyk, M. Wiśniewski, *Przem. Chem.*, 2015, **94**, 2203.
- [14] S.R. Batten, N.R. Champness, X.M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, **14**, 3001.
- [15] M. Cude, IUPAC Provisional Recommendations on Metal-Organic Framework and Coordination Polymer Terminology [online], [dostęp: 2016-11-29]. Dostępny w Internecie: <http://blogs.rsc.org/dt/2013/01/08/iupac-provisional-recommendations--on-metal-organic-framework-and-coordination-polymer-terminology/>.
- [16] O.M. Yaghi, , DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, FY 2011 Annual Progress Report, 2011, IV.C.9, 474 [online], [dostęp: 2017-07-12]. Dostępny w Internecie: https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress11/iv_c_9_yaghi_2011.pdf.
- [17] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933.
- [18] N. Khan, S.H. Jhung, *Coordin. Chem. Rev.*, 2015, **285**, 11.
- [19] E. Haque, N.A. Khan, J.H. Park, S.H. Jhung, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 1046.
- [20] A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S.L. James, *Cryst. Eng. Comm.*, 2006, **8**, 211.
- [21] M. Klimakow, P. Klobes, A.F. Thunemann, K. Rademann, F. Emmerling, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 5216.
- [22] P. Kumar, A. Deep, K. Kim, *Trend. Anal. Chem.*, 2015, **73**, 39.
- [23] R. Custelcean, M.G. Gorbunova, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16362.
- [24] E. Kosal, J.H. Chou, S.R. Wilson, K.S. Suslick, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 118.
- [25] Z. Wang, S.M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1315.
- [26] B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1546.
- [27] W. Morris, C.J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12626.
- [28] J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon, K. Kim, *Nature*, 2000, **404**, 982.

- [29] Z. Wang, S.M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4699.
- [30] M.J. Ingleson, J.P. Barrio, J. Bacsa, C. Dickinson, H. Park, M.J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, 2008, **11**, 1287.
- [31] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4670.
- [32] U.S. Department of Commerce, Trends in Atmospheric Carbon Dioxide [online], [dostęp: 2016-12-13]. Dostępny w Internecie: www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/
- [33] S.Y. Lee, S.J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, **23**, 1.
- [34] L. Yichao, K. Chunglong, Z.Qiuju, Ch. Liang, *Adv. Ener. Mater.*, 2016, 1601296.
- [35] M. Hoeven, CO₂ Emissions from Fuel Combustion Highlights [online], International Energy Agency. [dostęp: 13.12.16r.]. Dostępny w Internecie: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsFromFuelCombustionHighlights2015.pdf>.
- [36] Z. Bao, L. Yu, Q. Ren, X. Lu, S. Deng, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2011, **353**, 549.
- [37] D. Saha, Z. Bao , F. Jia, Z. Deng, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 1820.
- [38] A. Vimont, A. Travert, P. Bazin, J.C. Lavalle, M. Daturi, C. Serre, G. Ferey, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, *Chem. Commun.*, 2007, **31**, 3291.
- [39] Y. Lin, Q. Yan, C. Kong, L. Chen, *Sci. Rep. UK*, 2013, **3**, 1859.
- [40] X. Yan, S. Komarneni, Z. Zhang, Z. Yan, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2014, **183**, 69.
- [41] S.R. Caskey, A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10870.
- [42] H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S.B. Choi, E. Choi, A.Ö. Yazaydin, R.Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O.M. Yaghi, *Science*, 2010, **329**, 424.
- [43] A.R. Millward, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17998.
- [44] P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, *Langmuir*, 2008, **24**, 7245.
- [45] Z.R. Herm, J.A. Swisher, B. Smit, R. Krishna, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5664.
- [46] Y. Sheng, X. Jiang, L.W. Ruan, B. Liu, Y.M. Wang, J.F. Zhu, L.G. Qiu, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2013, **179**, 191.
- [47] A.K. Adhikari, K.S. Lin, *Chem. Eng. J.*, 2016, **284**, 1348.
- [48] Z. Zhang, S. Xian, Q. Xia, H. Wang, Z. Li, J. Li, *AIChE J.*, 2013, **59**, 2195.
- [49] B. Arstad, H. Fjellvag, K.O. Kongshaug, O. Swang, R. Blom, *Adsorption*, 2008, **14**, 755.
- [50] F. Nouar, T. Devic, H. Chevreau, N. Guillou, E. Gibson, G. Clet, M. Daturi, A. Vimont, J.M. Grenache, M.I. Breeze, R.I. Walton, P.L. Llewellyn, C. Serre, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 10237.
- [51] B. Mu, P.M. Schoenecker, K.S. Walton, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 6464.
- [52] P.D.C. Dietzel, V. Besikiotis, R. Blom, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 7362.
- [53] S. Surble, F. Millange, C. Serre, T. Duren, M. Latroche, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14889.
- [54] W. Huang, X. Zhou, Q. Xia, J. Peng, H. Wang, Z. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 11176.
- [55] S. Liu, L. Sun, F. Xu, J. Zhang, C. Jiao, F. Li, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 818.
- [56] W. Huang, X. Zhou, J. Miao, Q. Xia, Z. Zhang, H. Wang, Z. Li, *Chem. Eng. J.*, 2015, **266**, 339.
- [57] R. Kumar, K. Jayaramulu, T.K. Maji, C.N.R. Rao, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 4947.
- [58] European Commission, COMMOF Report Summary [online], [dostęp: 2017-01-05]. Dostępny w Internecie: http://cordis.europa.eu/result/rcn/165485_en.html.
- [59] A.W.C. van den Berg, C.O. Areán, *Chem. Commun.*, 2008, **6**, 668.
- [60] U.S. Department of Energy, Hydrogen Storage [online], [dostęp: 2017-01-05]. Dostępny w Internecie: <https://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>.
- [61] H. Furukawa, M.A. Miller, O.M. Yaghi, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3197.
- [62] S.K. Bhatia, A.L. Myers, *Langmuir*, 2006, **22**, 1688.
- [63] S. Ma, H.C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 11734.
- [64] J.L.C. Rowsell, A.R. Millward, K.S. Park, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5666.

- [65] B. Panella, M. Hirscher, H. Putter, U. Muller, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 520.
- [66] B. Chen, N.W. Ockwig, A.R. Millward, D.S. Contreras, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4745.
- [67] D.N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5033.
- [68] B. Chen, S. Ma, F. Zapata, E.B. Lobkovsky, J. Yang, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 5718.
- [69] Y. Li, R.T. Yang, *AIChE J.*, 2008, **54**, 269.
- [70] P.B.S. Rallapalli, M.C. Raj, S. Senthilkumar, R.S. Somani, H.C. Bajaj, *Env. Progr. Sust. Ener.*, 2016, **35**, 461.
- [71] M. Prakash, N. Sakhavand, R. Shahsavari, *J. Phys. Chem. C.*, 2013, **117**, 24407.
- [72] F. Millange, C. Serre, G. Ferey, *Chem. Commun.*, 2002, 822.
- [73] Y. Li, R.T. Yang, *Langmuir*, 2007, **23**, 12937.
- [74] P. Dalach, H. Frost, R.Q. Snurr, D.E. Ellis, *J. Phys. Chem. C.*, 2008, **112**, 9278.
- [75] Y. Li, R.T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8136.
- [76] Green Car Congress, Mercedes-Benz F125: fuel cell plug-in hybrid with Li-sulfur battery and structure integrated hydrogen storage with MOFs [online], [dostęp: 201701-05]. Dostępny w Internecie: <http://www.greencarcongress.com/2011/09/mercedes-benz-f125-fuel-cell-plug-in-hybrid-with-li-sulfur-battery-and-structure-integrated-hydrogen-storage-with-mofs.html>.
- [77] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4670.
- [78] D. Zhao, D.Q. Yuan, H.C. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, 2008, **1**, 222.
- [79] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 2003, **300**, 1127.
- [80] J.R. Karra, B.E. Grabicka, Y. Huang, K.S. Walton, J. Colloid. Interf. Sci., 2013, **392**, 331.
- [81] L. Hamon, E. Jolimaître, G.D. Pirngruber, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 7497.
- [82] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1725.
- [83] Y.S. Bae, K.L. Mulfort, H. Frost, P. Ryan, S. Punnathanam, L.J. Broadbelt, J.T. Hupp, R.Q. Snurr, *Langmuir*, 2008, **24**, 8592.
- [84] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334.
- [85] Q. Zhu, Q. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5468.
- [86] R.J. Kuppler, D.J. Timmons, Q.R. Fang, J.R. Li, T.A. Makal, M.D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.C. Zhou, *Coordin. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 3042.
- [87] A. Corma, H. Garcia, F.X. Llabres i Xamena, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4606.
- [88] B. Gomez-Lor, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M.A. Monge, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2429.
- [89] P. Kumar, A. Deep, K. Kim, *Trend. Anal. Chem.*, 2015, **73**, 39.
- [90] R.C. Huxford, J. Della Rocca, W. Lin, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2010, **14**, 262.
- [91] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P.K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Ferey, R.E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.*, 2011, **112**, 1232.
- [92] S.R. Miller, D. Heurtaux, T. Baati, P. Horcajada, J.M. Grenache, C. Serre, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4526.

KATALIZATORY METATEZY OLEFIN, MODYFIKACJE LIGANDA NHC

OLEFIN METATHESIS CATALYSTS, MODIFICATIONS ON THE NHC LIGAND

Monika Retajczyk, Agnieszka Wróblewska

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,

Instytut Technologii Chemicznej Organicznej,

ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

e-mail: monika.retajczyk@zut.edu.pl, agnieszka.wroblewska@zut.edu.pl

Abstract

Wprowadzenie

1. Kompleksy metaloorganiczne na bazie rutenu
 2. Katalizator Grubbsa I generacji
 3. Katalizator Grubbsa II generacji
 4. Katalizator Hoveyda- Grubbsa
 5. Przykłady zastosowań metatezy olefin
 6. Struktura karbenu w katalizatorach do metatezy olefin
 7. Modyfikacje liganda NHC
 - 7.1. Wpływ wielkości grupy funkcyjnej na aktywność katalityczną
 - 7.2. Wpływ obecności heteroatomu (fluoru) w strukturze kompleksu na aktywność katalityczną
 8. Kompleksy metaloorganiczne z małą grupą w pozycji orto w grupach arylowych przyłączonych do liganda NHC
 9. Wpływ podstawników zmieniających gęstość elektronową na właściwości katalityczne kompleksów metaloorganicznych
 10. Kompleksy metaloorganiczne z chiralnym NHC
- Uwagi końcowe
- Piśmiennictwo cytowane

Mgr Monika Retajczyk ukończyła Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu. Ukończyła studia pierwszego stopnia o specjalności chemia i analiza żywności i studia drugiego stopnia o specjalności synteza organiczna. W czasie pracy magisterskiej zajmowała się syntezą ligandów do katalizatorów metatezy olefin. Obecnie jest doktorantką na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej, gdzie zajmuje się pozywianiem związków naturalnych i ich izomeryzacją na katalizatorze Ti-SBA-16.

Dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska, prof. ZUT ukończyła Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej na Politechnice Szczecińskiej. Obecnie pracuje na stanowisku profesora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej i jest kierownikiem Zakładu Syntezy Organicznej i Technologii Leków. Stopień doktora habilitowanego uzyskała w 2009 roku. Zajmuje się procesami utleniania i izomeryzacji związków pochodzenia naturalnego, min. limonenu, alfa-pinenu i eugenolu na katalizatorach tytanowo-silikatowych (TS-1, TS-2, Ti-BETA, Ti-MWW, Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, Ti-SBA-15 i Ti-SBA-16) oraz na katalizatorach otrzymanych przez karbonizację odpadowych materiałów pochodzenie roślinnego. Ponadto prowadzi badania nad zastosowaniem związków pochodzenia naturalnego do otrzymywania kremów i lakierów o działaniu leczniczym.

ABSTRACT

Olefin metathesis is one of the most important synthetic tools, both in organic and olefin chemistry. Olefin metathesis allows to shorten production time of organic compounds and it is characterized by a smaller amount of by-products and waste in comparison with the classical ways of the synthesis of these compounds. Simultaneously, the conditions at which metathesis is performed are environmentally friendly. This method allows obtaining very valuable compounds, such as: anti-inflammatory agents, fungicides and many others. This causes that olefin metathesis has an important place in the organic synthesis and develops constantly.

The first catalysts had undefined structure, therefore, it was difficult to predict the mechanism of their action. Big development metathesis came with the synthesis of catalysts with a clearly defined structure. This article explains what olefin metathesis is and shows applications of olefin metathesis. This work presents catalysts, which possess transition metal in the structure, such as: ruthenium, molybdenum or tungsten. It also shows the comparison of catalysts possess ruthenium (Grubbs catalyst first and second generation and Hoveyda-Grubbs catalyst) taking into account their structure and properties. This work describe carbenes, which improve thermal stability of catalysts compare with complexes containing phosphine.

Researchers receive new compounds through modifications on the NHC ligand. In this work are presented modifications of the NHC ligand complexes of ruthenium described in the literature and their influence on such catalytic properties as: activity, selectivity, and efficiency. Modifications concern: heteroatoms, bulky groups and groups, which change electron density. Despite many studies and receiving large amounts of catalysts for this reaction, still a problem is the obtaining of an universal catalyst for all types transitions, that would have a high activity, high efficiency and which could be easily recovered after the reaction.

Keywords: olefin metathesis, ligand NHC, Grubbs catalyst, Hoveyda-Grubbs catalyst

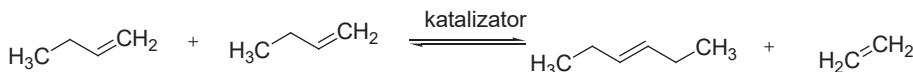
Słowa kluczowe: metataza olefin, ligand NHC, katalizatory Grubbsa, katalizator Hoveydy-Grubbsa

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

- | | |
|--------------------|--|
| P(Cy) ₃ | – tricykloheksylofosfina |
| RCM | – metateza z zamknięciem pierścienia |
| ROMP | – metatyczna polimeryzacja z otwarciem pierścienia |
| CM | – metateza krzyżowa |

WPROWADZENIE

Słowo metateza wywodzi się z greckiego (*μεταθεσίς*) i oznacza transpozycję, czyli zamianę miejsc. Metateza olefin jest katalityczną reakcją transalkilidenu, która polega na wymianie atomów węgla pomiędzy parami wiązań podwójnych. Inaczej ujmując, w reakcji tej dochodzi do podwójnej wymiany i utworzenia nowego wiązania C-C. Jest to określenie wielu reakcji, takich jak: metateza krzyżowa, metateza z otwarciem pierścienia, polimeryzacja metatetyczna z otwarciem pierścienia, polimeryzacja metatetyczna dienów acyklicznych, cyklizacja metatetycznej enynów czy metateza krzyżowa alkenów z alkinami. Przykładem takiej reakcji jest metateza but-1-enu, która jest przykładem metatezy krzyżowej (Rys. 1).

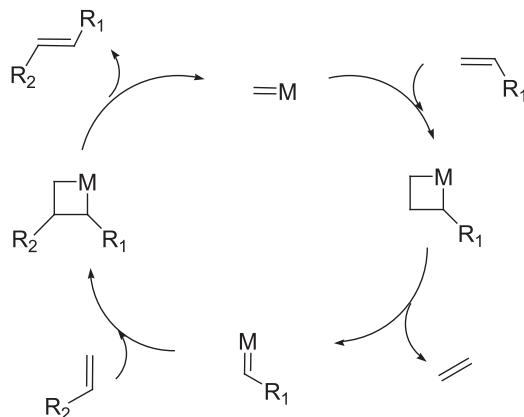


Rysunek 1. Schemat reakcji metatezy but-1-enu

Figure 1. Scheme of a metathesis reaction of but-1-ene

W reakcji tej dochodzi do wymiany grupy CH_2 jednej cząsteczki butenu na grupę propylenową, w wyniku czego, powstaje heks-3-en oraz eten [1, 2].

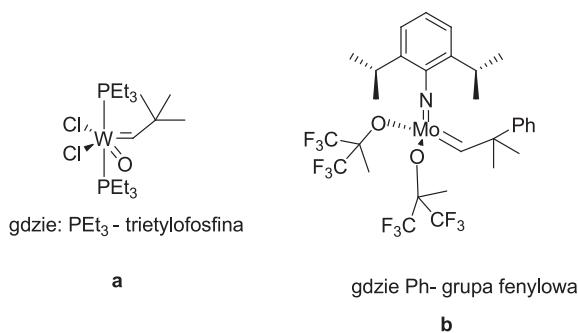
Metateza olefin zachodzi zgodnie z mechanizmem zaproponowanym w 1971 roku przez Chauvina [1].



Rysunek 2. Mechanizm metatezy olefin zaproponowany przez Chauvina

Figure 2. Mechanism of olefin metathesis proposed by Chauvin

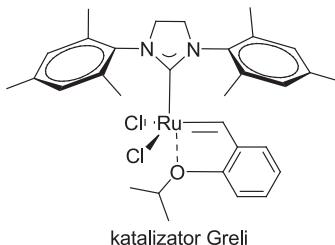
Reakcję metatezy z użyciem katalizatora odkryto w 1950 roku w firmie Du Pont. Katalizatory, które zaznaczyły się w historii metatezy to kompleksy Schrocka, zawierające w swojej strukturze wolfram (a) lub molibden (b). W 1980 roku Schrock i jego współpracownicy otrzymali alkilidenowy kompleks wolframu. Siedem lat później ten sam zespół otrzymał kompleks molibdenu (Rys. 3).



Rysunek 3. Przykładowe struktury katalizatorów Schrocka
Figure 3. Exemplary structures of Schrock catalysts

Katalizatory te wykazywały wysoką enancjoselektywność w reakcjach metatezy: z zamknięciem pierścienia oraz z otwarciem pierścienia. Wadą tych katalizatorów były natomiast wysokie wymagania, dotyczące warunków prowadzenia reakcji - ze względu na dużą wrażliwość wobec wilgoci i powietrza, reakcje katalizowane tymi kompleksami wymagają bezwodnych rozpuszczalników, atmosfery gazu obojętnego, a także zastosowania techniki Schlenka [3, 4].

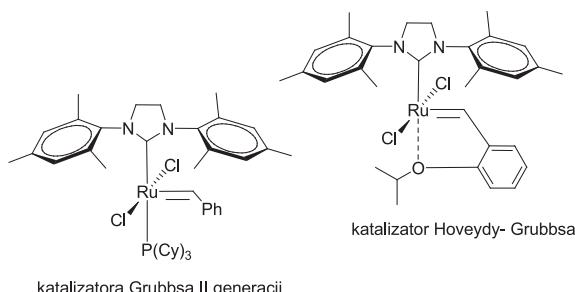
Znaczny udział w badaniach nad metatezą olefin ma profesor Grela. Badacz ten zauważył, że czynniki elektronowe mają wpływ na aktywność katalizatora typu Hoveydy-Grubbsa. Doprowadziło to do otrzymania kompleksu zawierającego w swojej strukturze silnie elektronoakceptorową grupę nitrową (Rys. 4). Katalizator ten reaguje znacznie szybciej niż katalizator Hoveydy. Ponadto reaguje ze związkami α,β -nienasyconymi w temperaturze pokojowej. Niewątpliwą zaletą tego kompleksu jest możliwość jego oczyszczania z zastosowaniem nieodtlenionych rozpuszczalników. Katalizator ten może być przechowywany na powietrzu [5].



Rysunek 4. Struktura katalizatora Greli
Figure 4. Structure of Grela catalyst

1. KOMPLEKSY METALOOORGANICZNE NA BAZIE RUTENU

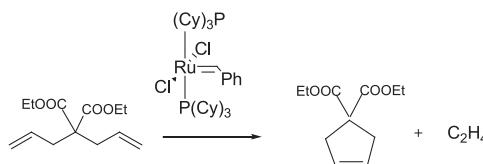
Badania naukowców nad uzyskania stabilnych i aktywnych katalizatorów, doprowadziły do otrzymania katalizatorów rutenowych. Kompleksy ruten w porównaniu z kompleksami innych metali przejściowych, takich jak: tytan, molibden, czy wolfram wykazuje najwyższą reaktywność względem olefin. Do kompleksów rutenu, które znacznie rozszerzyły zakres stosowania reakcji metatezy, należą: katalizator Grubbsa I i II generacji oraz katalizator Hoveydy-Grubbsa (Rys. 5) [6].



Rysunek 5. Struktura katalizatora Grubbsa II generacji i katalizatora Hoveydy- Grubbsa
Figure 5. Structure of the Grubbs catalyst II generation and Hoveyda-Grubbs catalyst

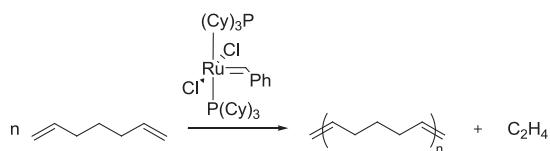
2. KATALIZATOR GRUBBSA I GENERACJI

Katalizator Grubbsa I generacji wykazuje dużą aktywność w obecności olefin, przy względnej stabilności na powietrzu i wobec wilgoci. Spowodowało to, że kompleks ten był szeroko stosowany w syntezie organicznej. Kompleks ten był zasadniczo aktywny we wszystkich rodzajach metatezy. Zastosowanie katalizatora Grubbsa pozwala na efektywne przyspieszanie reakcji metatezy krzyżowej (CM), a także metatezy z zamknięciem pierścienia (RCM) (Rys. 6), której produktami są pierścienie o różnej wielkości, zarówno pierścienie węglowe, związki makrocykliczne, jak i pierścienie zawierające w swojej strukturze heteroatomy.

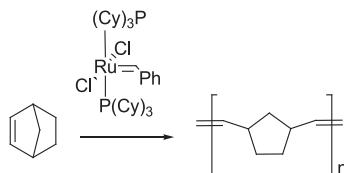


Rysunek 6. Przykładowa reakcja metatezy z zamknięciem pierścienia, katalizowana katalizatorem Grubbsa I generacji
Figure 6. Example of a ring closing metathesis catalyzed by Grubb's I generation catalyst

Katalizator ten jest przydatny w reakcjach polimeryzacji liniowych dienów (ADMET) (Rys. 6), w polimeryzacji z otwarciem pierścienia oraz „żyjącej” polimeryzacji norbornenu (Rys. 8) [7].



Rysunek 7. Schemat reakcji polimeryzacji dienu katalizowanej katalizatorem Grubbsa I generacji
Figure 7. Reaction scheme of a diene polymerization catalyzed by Grubbs I generation catalyst



Rysunek 8. Schemat reakcji „żyjącej” polimeryzacji norbornenu
Figure 8. Reaction scheme of „living” polymerization of norbornene

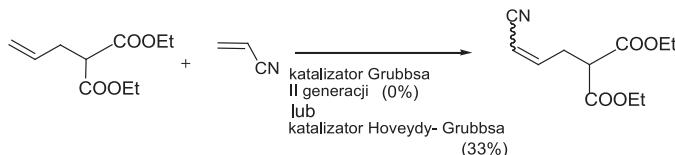
Katalizator Grubbsa I generacji nie był jednak wolny od wad, ponieważ wykazywał on niską stabilność termiczną, a także niewielką reaktywność względem podstawionych olefin. Dużą przeszkodę stanowiły dla tego kompleksu reakcje metatezy, w której substraty posiadały podstawione wiązania podwójne oraz te substraty, w których substraty posiadały grupę elektronoakceptorową, np. karbonylową przy wiązaniu podwójnym [8].

3. KATALIZATOR GRUBBSA II GENERACJI

Większą aktywność w porównaniu z katalizatorem Grubbsa I generacji wykazywał katalizator Grubbsa II generacji. Zastąpienie fosfiny *N*-heterocyklicznym karbenem spowodowało zwiększenie zasadowości, a tym samym znacznie poprawiło aktywność katalityczną tego katalizatora. Kompleksy, które w swojej strukturze posiadały nukleofilowy *N*-heterocykliczny karben, wykazywały dużą aktywność w reakcji z zamknięciem pierścienia RCM, a także większą stabilność termiczną w porównaniu z katalizatorem Grubbsa I generacji. Ponadto kompleks ten wykazywał większą tolerancję względem grup funkcyjnych, a także okazał się mniej wrażliwy na obecność wilgoci i tlenu. Wyższość katalizatora Grubbsa II generacji nad katalizatorem posiadającym w swojej strukturze dwa ligandy fosfinowe przejawia się również w reakcjach metatezy krzyżowej oraz w reakcji metatezy z zamknięciem pierścienia z utworzeniem podstawionych olefin. Chociaż katalizator Grubbsa wykazuje aktywność w reakcjach metatezy, w których substratami są olefiny z grupami elektrono-

akceptorowymi przy wiązaniu podwójnym (np. związki karbonylowe), przejawsia trudności w katalizowaniu metatezy akrylonitrylu [9].

Znacznie lepsze wydajności w reakcji metatezy akrylonitrylu osiąga katalizator Hoveydy-Grubbsa (Rys. 9) [10, 11].

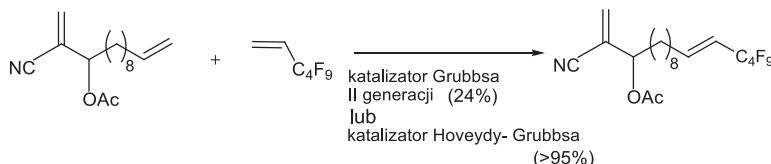


Rysunek 9. Schematy reakcji metatezy akrylonitrylu katalizowanej katalizatorem Grubbsa II generacji z wydajnością 0% lub katalizatorem Hoveydy-Grubbsa z wydajnością 33%

Figure 9. Metathesis reaction scheme of acrylonitrile catalyzed by Grubbs catalyst II generation, which gave yield 0% or by Hoveyda-Grubbs catalyst gave yield 33%

4. KATALIZATOR HOVEYDY-GRUBBSA

Wyższość katalizatora Hoveydy-Grubbsa nad katalizatorem Grubbsa II generacji można zaobserwować w reakcjach sulfonów winylowych i fluorowanych olefin (Rys. 10). W reakcji przedstawionej na Schemacie 6 kompleks z grupą izopropoksylową wykazuje wydajność powyżej 95%, podczas gdy katalizator Grubbsa II generacji wykazuje jedynie 24% wydajność.



Rysunek 10. Schemat reakcji metatezy, w której substratem jest fluorowana olefina, katalizowanej katalizatorem Grubbsa II generacji lub katalizatorem Hoveydy-Grubbsa.

Figure 10. Metathesis reaction scheme, wherein the substrate is a fluorinated olefin catalyst by Grubbs catalyst II generation or Hoveyda-Grubbs catalyst

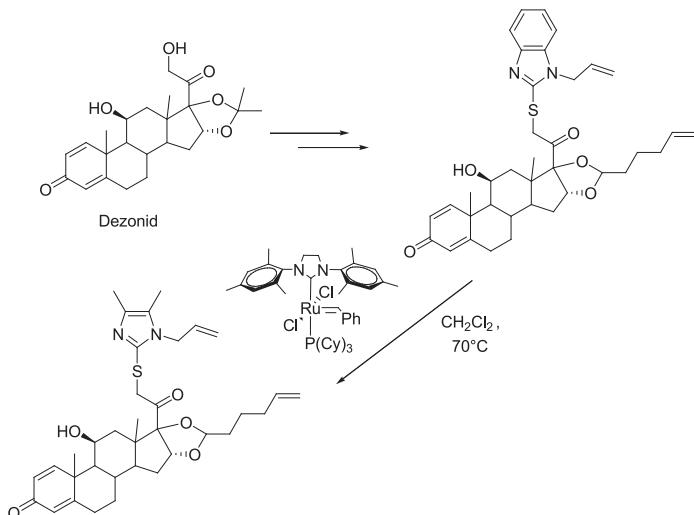
Dużą zaletą katalizatora Hoveydy jest doskonała stabilność na powietrzu, łatwość przechowywania oraz możliwość ponownego wykorzystania. Dzięki tym właściwościom możliwe jest prowadzenie reakcji bez konieczności stosowania ścisłe bezwodnych i beztlenowych warunków, a następnie odzyskanie katalizatora np. przy pomocy chromatografii kolumnowej, co w przypadku katalizatora Grubbsa jest niemożliwe, ponieważ ulega on rozkładowi w obecności nawet śladowych ilości tlenu [11].

Do niedoskonałości katalizatora Hoveydy-Grubbsa należy zaliczyć wolniejszą inicjację w porównaniu z katalizatorem Grubbsa II generacji, która prawdopodobnie wynika z właściwości sterycznych oraz elektronodonatorowych grupy izopro-

poksylowej. Ponadto katalizuje on z mniejszą wydajnością reakcje z utworzeniem tetrapodstawionych olefin [10].

5. PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ METATEZY OLEFIN

Metateza olefin z zamknięciem pierścienia jest kluczowym etapem w syntezie nowych, bezpieczniejszych w stosowaniu, przeciwzapalnych steroidowych związków makrocyklicznych (Rys. 11) [12].

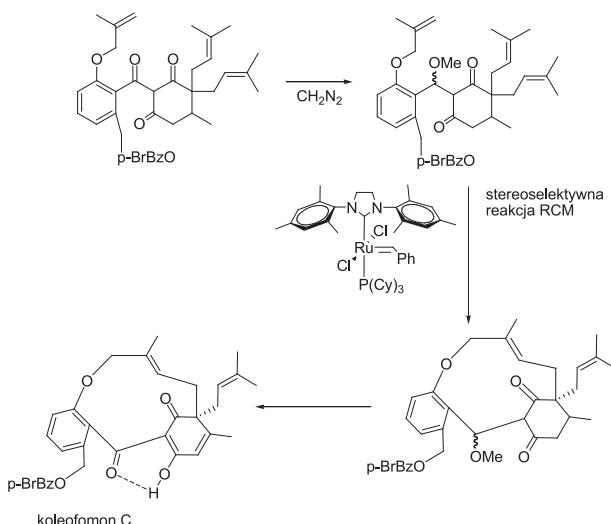


Rysunek 11. Otrzymywanie przeciwzapalnego makrocyklicznego związku, którego kluczowym etapem jest reakcja RCM katalizowana katalizatorem Grubbsa II generacji

Figure 11. Preparation of antiinflammatory macrocyclic compound, where the key step is the reaction of RCM catalyzed by Grubbs catalyst II generation

Kolejnym przykładem wykorzystania metatezy jest otrzymywanie koleofomonu B i C (Rys. 12). Jest to substancja pozyskiwana z pewnego gatunku grzyba. Jest ona wartościowa ze względu na swoje właściwości, obejmujące m.in. hamowanie chymazy, enzymu, którego nadmiar powoduje przerost miocytów (komórek mięśniowych) oraz zwłóknienia śródmięjszowe, co jest bezpośrednią przyczyną dysfunkcji komór serca jego i niewydolności [12].

Synteza tego związku stanowi wyzwanie z powodu jego złożonej budowy. Związek ten składa się z 11 pierścieni i posiada unikalną sieć poliwęglową. Kiedy inne metody zawiodły, zatłoczona przestrzennie pierścieniową strukturę uzyskano dopiero stosując metatezę olefin z zamknięciem pierścienia z zastosowaniem katalizatora Grubbsa II generacji [13].



Rysunek 12. Otrzymywanie koleofomonu C (inhibitora chymazy) z wykorzystaniem stereoselektywnej reakcji RCM katalizowanej katalizatorem Grubbsa II generacji

Figure 12. Preparation of coleophomones C (chymase inhibitor) by using stereoselective RCM catalyzed by Grubbs II generation catalyst

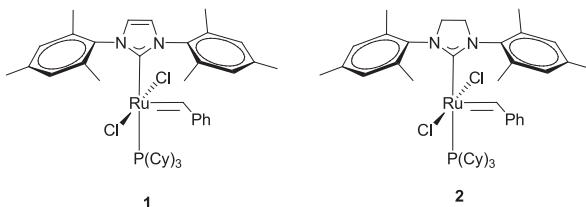
6. STRUKTURA KARBENU W KATALIZATORACH DO METATEZY OLEFIN

Karbeny są silnymi zasadami Lewisa, są doskonałymi σ -donorami i kiepskimi Π -akceptorami, co pozwala na utworzenie wiązania metal-węgiel, które jest mniej labilne niż wiązanie metalu z fosfiną. Właśnie mniejsza labilność jest jednym z powodów zwiększenia stabilności termicznej danego kompleksu metaloorganicznego zawierającego karben w porównaniu z kompleksami zawierającymi fosfinę. Ponadto efekt indukcyjny oraz mezomeryczny podstawników znajdujących się przy atomach azotu powoduje delokalizację elektronów na atomy azotu oraz karbenowy atom węgla. Poprzez przyłączanie do karbenu odpowiednich podstawników można wpływać na efekty elektronowe i steryczne heterocyklicznych karbenów i nadawać odpowiednie właściwości katalityczne uzyskanego kompleksu metaloorganicznego. Duże podstawniki mezytylowe przy atomach azotu, zwiększą trwałość karbenu, co zmniejsza jego tendencję do tworzenia dimerów. Szczególną uwagę badacze poświęcili katalizatorom rutenowym zawierającym pierścień imidazoliowy oraz imidazolinowy, które są obecne w strukturze licznych katalizatorów do metatezy olefin [14–16].

7. MODYFIKACJE LIGANDA NHC

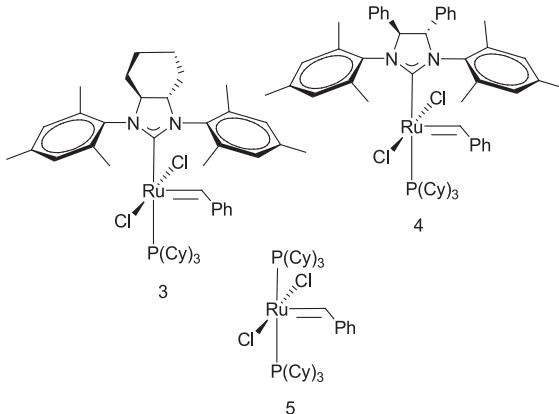
Modyfikacje liganda *NHC* z podstawnikiem mezytylowym mogą być sklasyfikowane w trzech głównych typach: zmiany w obrębie pierścienia imidazolowego, podstawienie pierścienia imidazolowego oraz zmiany w obrębie ugrupowań aromatycznych połączonych z atomem azotu.

Jednym z największych przełomów w dziedzinie metatezy olefin była synteza w 1999 roku katalizatora Grubbsa II generacji. Okazało się, że katalizator rutenowy podstawiony imidazolinowym karbenem jest bardziej aktywny niż ten sam katalizator podstawiony imidazoliowym karbenem. Była to najprostsza modyfikacja oryginalnej struktury *N*-heterocyklicznego karbenu, która polegała na addycji dwóch atomów wodoru do kompleksu **1**, co pozwoliło uzyskać kompleks **2** (Rys. 13) [17].



Rysunek 13. Struktury kompleksów Grubbsa zawierającego pierścień imidazoliowy **1** lub imidazoliniowy **2**
Figure 13. Structures of complexes of Grubbs containing an imidazole ring **1** or **2** imidazoline ring

W tym samym czasie zostały zsyntetyzowane katalizatory **3** i **4** (Rys. 14). Katalizatory te posiadały w swojej strukturze nasycony pierścień *N*-heterocyklicznego karbenu podobnie jak katalizator Grubbsa II generacji. Z tego względu oczekiwano, że otrzymane związki będą wykazywać większą zasadowość, w porównaniu z ich nienasyconymi odpowiednikami [18].



Rysunek 14. Struktury kompleksów z nasyconymi pierścieniami NHC
Figure 14. Structures of complexes with saturated rings of NHC

Zwiększenie zasadowości nasyconych pierścieni NHC przekłada się na zwiększenie aktywności kompleksów rutenu, jednak z najnowszych badań wynika, że występują jedynie niewielkie różnice we właściwościach donorowych pomiędzy nasyconymi i nienasyconymi NHC.

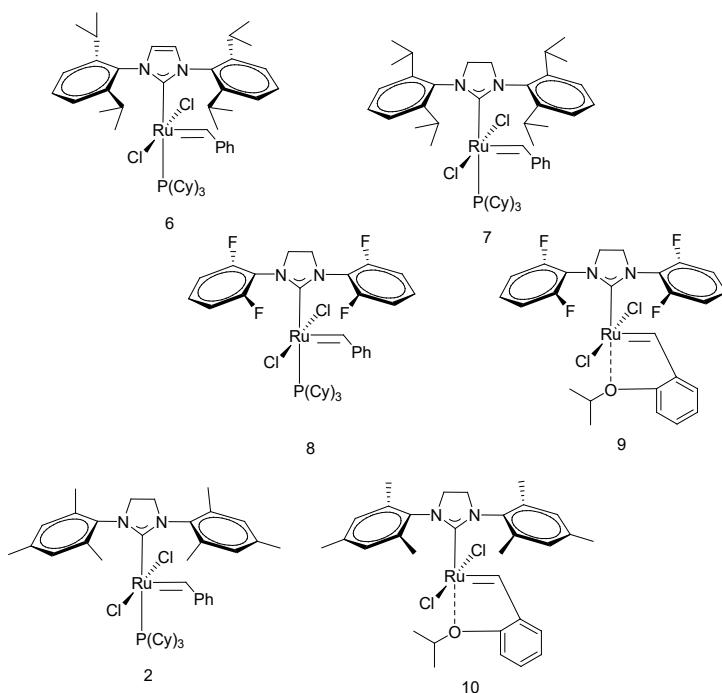
Kompleks **2** (katalizator Grubbsa II generacji) znaczco poszerzył zakres stosowania katalizatorów metatezy olefin, ponieważ wykazywał wysoką wydajność w reakcji RCM przestrzennie rozbudowanych dienów, a także w reakcji ROMP z krótkołańcuchowymi substratami oraz w trudnej do przeprowadzenia reakcji krzyżowej metatezy. Zachodzenie tych przemian było wcześniej możliwe z użyciem katalizatorów bardziej aktywnych metali przejściowych, których wadą była duża wrażliwość na wilgoć i tlen. Co więcej zaletą katalizatora **2** jest to, że pozostaje on wydajny przy stężeniach rzędu 0,05 mol% w reakcji RCM i 0,0001 mol% w reakcji ROMP [18–20].

7.1. WPŁYW WIELKOŚCI GRUPY FUNKCYJNEJ NA AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNĄ

W celu zbadania wpływu wielkości grupy funkcyjnej przy *N*-heterocyklicznym karbenie na aktywność katalityczną odpowiednich kompleksów, w roku 2000 Nolan i jego współpracownicy otrzymali kompleks **6**, wyposażony w dwie masywne grupy 2,6-diizopropylofenylowe. W tym samym czasie został otrzymany również nasycony analog tego kompleksu, związek **7** zsyntetyzowany przez grupę Fürstnera i Mola. W temperaturze otoczenia kompleks **7** wykazywał 6-krotnie wyższy TON (ang. *Turn Over Number*) niż katalizator **2**, przy bardzo dużej szybkości inicjacji. Jednak tempo rozkładu katalizatora było również wzmożone [21–23].

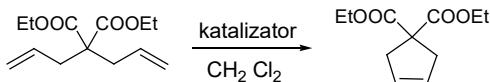
7.2. WPŁYW OBECNOŚCI HETEROATOMU (FLUORU) W STRUKTURZE KOMPLEKSU NA AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNĄ

W 2006 roku Grubbs i współpracownicy zsyntetyzowali kompleksy **8** i **9** (Rys. 15). Katalizatory te zawierają w swojej strukturze dwie grupy 1,3-difluorobenzenowe przy *N*-heterocyklicznym karbenie. Zawierający w swojej strukturze fosfinę związek **8** katalizuje reakcję RCM dialliomalonianu dietylu (Rys. 16) ze znacznie większą szybkością w porównaniu z macierzystymi kompleksami **2** i **10**, podczas gdy w tej samej reakcji katalizator **9** wykazuje mniejszą szybkość niż oba macierzyste katalizatory **2** i **10**. To sprzeczne zachowanie katalizatorów **8** i **9** przypisano unikalnemu oddziaływaniu fluoru z rutenem, które zostało zaobserwowanemu w stanie stałym struktury związku **9** przy pomocy dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego [24].



Rysunek 15. Schematy katalizatorów posiadające różne grupy w pozycji *ortho* przy N-heterocyklicznym karbenie

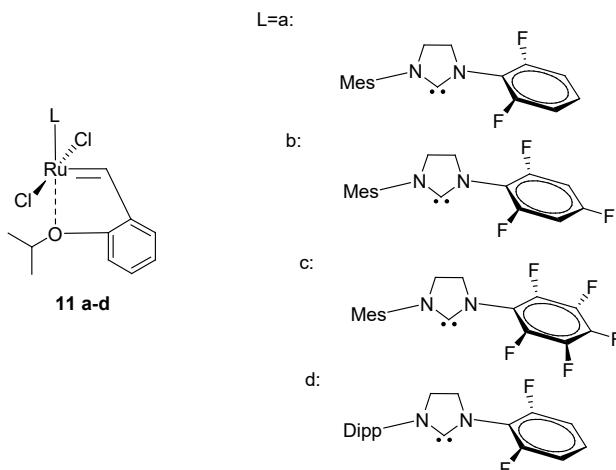
Figure 15. Schemes of catalysts having various groups at *ortho* position at the N-heterocyclic carbene



Rysunek 16. Reakcja RCM diethylallylmalonianu dietylu

Figure 16. RCM of diethyl diallylmalonate.

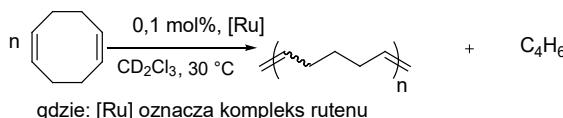
Uzyskanie wyższej wydajność w reakcjach z użyciem katalizatorów zawierających w swojej strukturze ruten, doprowadziło do rozwoju niesymetrycznych katalizatorów posiadających w swojej strukturze fluor (**11 a-d**) (Rys. 17).



Rysunek 17. Struktury niesymetrycznych katalizatorów posiadających w swojej strukturze fluor.

Figure 17. Structures of asymmetric catalysts having fluorine in their structure

Niektóre z nich przewyższyły swoich komercyjnie dostępnych poprzedników (katalizatory Grubbsa II generacji) pod względem aktywności (w reakcji ROMP 1,5-cyklooktadienu (Rys. 18) i reakcji CM allilu benzenu i *cis*-1,4-diacetoksy-2-butenu) i stosunku E/Z [25–27].



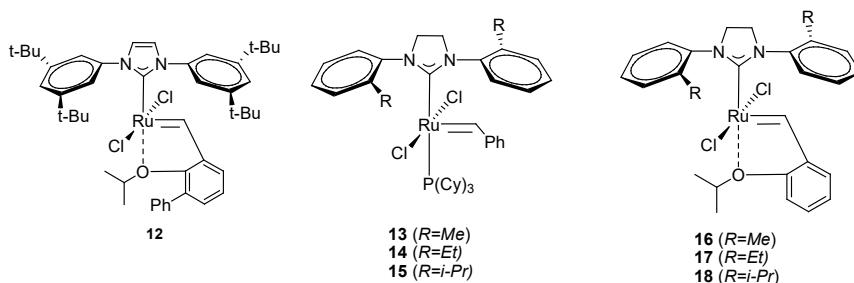
Rysunek 18. Reakcja polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROMP) 1,5- cyklooktadienu

Figure 18. Ring opening metathesis polymerization (ROMP) of 1,5- cyclooctadiene.

8. KOMPLEKSY METALOORGANICZNE Z MAŁĄ GRUPĄ W POZYCJI ORTO W GRUPACH ARYLOWYCH PRZYŁĄCZONYCH DO LIGANDA NHC

Aż do 2007 roku problem stanowiła reakcja RCM z utworzeniem tetrapodstawionych olefin. W tym czasie zostały opublikowane związki zsyntetyzowane przez Grubbsa i współpracowników. Wykazywały one większą aktywność w reakcjach, w których substratami były olefiny zawierające duże podstawniki. Struktura tych katalizatorów została przygotowana przez badaczy na podstawie wcześniejszych obserwacji, z których wynika, że katalizatory z mniejszą grupą funkcyjną w pozycji orto w dwóch przyłączonych do *N*-heterocyklicznego karbenu grupach arylowych, powodują zwiększenie wydajności w reakcjach, w których biorą udział przestrzennie wymagające substancje. Najbardziej wydajnym katalizatorem w reakcji RCM prowadzącej do otrzymania tetrapodstawionej olefiny, okazał się katalizator **12** (Rys. 19),

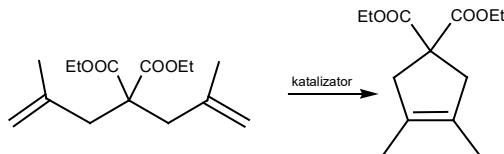
posiadający w swojej strukturze dwie grupy tertbutylowe w pozycji meta pierścienia aromatycznego [28–30].



Rysunek 19. Struktury katalizatorów, które okazały się użyteczne w metatezie tetrapodstawionych olefin
Figure 19. Structures of catalysts that have proved to be useful in tetrasubstituted olefin metathesis

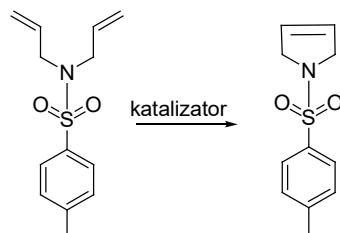
Niestety przygotowanie takiego *N*-heterocyklicznego karbenu było kosztowne, dlatego produkcja tych katalizatorów na dużą skalę była nieopłacalna. Poszukiwania w kierunku łatwiejszych w przygotowaniu katalizatorów doprowadziły grupę badawczą Grubbsa do uzyskania kompleksów, których synteza mogła być przeprowadzona w łatwy sposób na dużą skalę. W ten sposób uzyskano katalizatory **13–18** (Rys. 19) [31].

Katalizatory **13–18** okazały się bardzo wydajne w reakcji RCM malonianu dimetyloallilu (Rys. 20), który jest bardzo wymagającym przestrzennie substratem.



Rysunek 20. Reakcja RCM malonianu dimetyloallilu
Figure 20. RCM of malonate dimethylallylphosphonate

Najlepszymi katalizatorami w reakcji RCM, w której substratem był *N,N*-dialli-lotosyloamid (Rys. 21), okazały się kompleksy **13** i **16**, zostały one uznane za najbardziej udane katalizatory spośród sześciu biorących udział w badaniu.

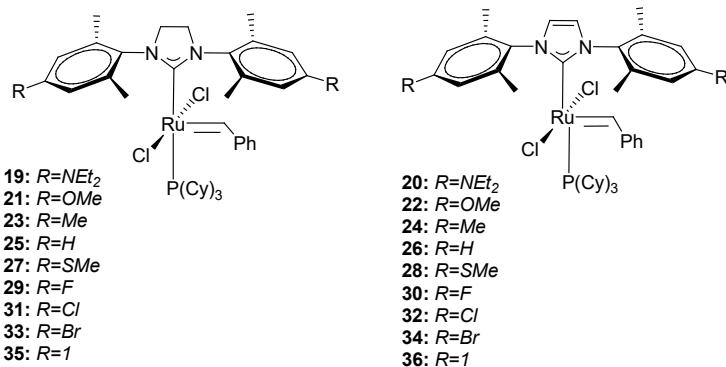


Rysunek 21. Reakcja RCM *N,N*-diallyltosylamidu
Figure 21. RCM of *N,N*-diallyltosylamide

Okazało się również, że zastosowanie związku **16** w reakcji CM zwiększało wydajność przy tworzeniu przestrzennie wymagających dwupodstawionych olefin. Wysoka aktywność katalityczna tych związków naprawidłopodobnie wynika ze znacznie mniej zatłoczonego przestrzennie centrum rutenowego, co skutkuje dużą ilością konformacji przestrzennych, w których pierścienie grup *N*-tolilowych są w stanie koordynować olefiny [32, 33].

9. WPŁYW PODSTAWNIKÓW ZMIENIAJĄCYCH GĘSTOŚĆ ELEKTRONOWĄ NA WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE KOMPLEKSÓW METALOORGANICZNYCH

Thiele, Plonio i współpracownicy postawili sobie za cel zbadanie istnienia wewnętrzczasteczkowych oddziaływań π - π i określenie ich wpływu na gęstość elektronową przy atomie centralnym (rutenie), jak również przeanalizowanie zdolności katalitycznych danych kompleksów. Spośród kompleksów **19–36** (Rys. 22) skoordynowanych ylidem imidazolinowym lub ylidem imidazoliowym, kompleks **19** posiadający grupę NEt_2 , o charakterze elektronodonatorowym wykazywał największą aktywność katalityczną. Ponadto ustalono, że zróżnicowane reaktywności pomiędzy nasyconymi i nienasyconymi *N*-heterocyklicznymi karbenami nie jest spowodowane różnymi gęściami elektronowymi przy centrum rutenowym, a właściwości elektronodonatorowe nasyconych i nienasyconych *N*-heterocyklicznych karbenów połączonych z takim samym podstawnikiem są podobne [34].



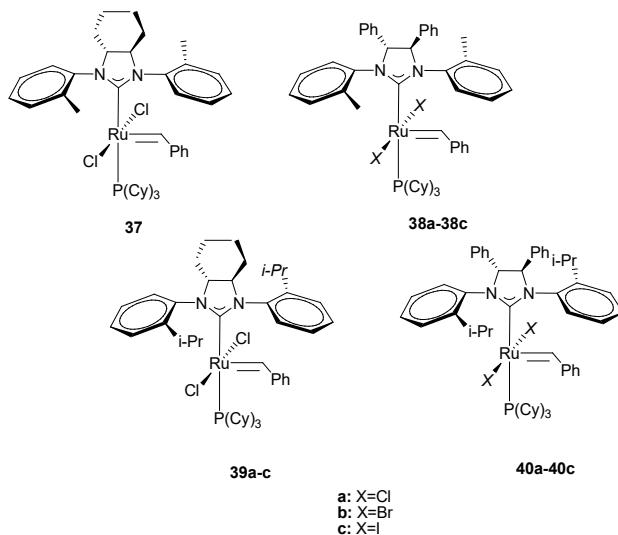
Rysunek 22. Struktury katalizatorów zawierających w swojej strukturze grupy o różnych właściwościach elektronodonatorowych

Figure 22. Structures of catalysts containing in their structure groups with different electron donating properties

10. KOMPLEKSY METALOORGANICZNE Z CHIRALNYM NHC

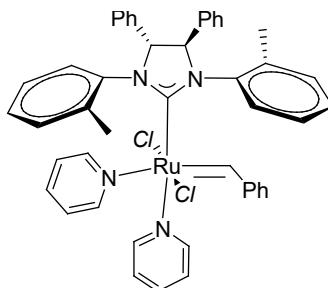
Kolejną grupą katalizatorów są kompleksy rutenowe mające chiralne jednokleszczowe karbeny NHC, które zostały opisane już w 1999 roku (**3** i **4**). Jednak dopiero w 2001 roku opisano pierwszą reakcję metatezy katalizowaną przez tego rodzaju kompleksy.

Kompleksy **37**, **38a**, **39a** i **40a** są stabilnymi na powietrzu ciałami stałymi, możliwe jest ich łatwe oczyszczenie na kolumnie chromatograficznej, podczas gdy związki **38b**, **38c**, **39b** i **39c** (Rys. 22) mogą być odtwarzane *in situ* poprzez dodanie nadmiaru LiBr lub NaI.



Rysunek 23. Struktury katalizatorów zawierającymi w swojej strukturze chiralne karbeny
Figure 23. Structures of catalysts containing in their structure a chiral carbenes

Krystalograficzny dowód na potwierdzenie chiralności karbenów NHC otrzymano poprzez przekształcenie związku **38a** w odpowiadający mu kompleks bispirydyny (Rys. 24) [35].

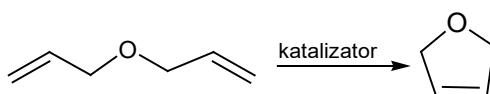


Rysunek 24. Kompleks bispirydyny będący krystalograficznym dowodem na potwierdzenie chiralności karbenów NHC, otrzymany poprzez przekształcenie związku **37a**

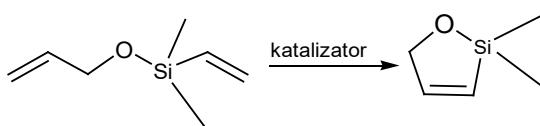
Figure 24. Complex of bispiridine which is crystallographic evidence demonstrating the chiral NHC carbenes, obtained by converting a compound **37a**

Związki **3**, **4** i od **37** do **40** zostały przetestowane przez Grubbsa i współpracowników w enancjoselektywnej desymetryzacji achirальных trienów (3-allyloksy-2,4-dimetylopenta-1,4-dienu). Okazało się, że katalizatory **3**, **37** i **39** posiadające grupy (1*R*, 2*R*)-1,2-diaminocykloheksylowe wykazują niższą enancjoselektywność niż te posiadające ugrupowanie (1*R*, 2*R*)-1,2-difenyloetylenodiaminowe (związki **4**, **38** i **40**). Wymiana podstawnika mezytylowego w **3** i **4** na ortometyloarylowy w związkach **37** i **38** oraz na ortoizopropoxyarylowy w kompleksach **39** i **40** także zwiększa enancjoselektywność. Również zamiana liganda z chloru na jod spowodowała zwiększenie enancjoselektywności, jednak konwersja do produktów metatezy była mniejsza prawdopodobnie przez mniejszą stabilność składników zawierających w swojej strukturze jod. Żaden z przebadanych katalizatorów nie wykazał znaczącego wpływu temperatury, czy rodzaju rozpuszczalnika na enancjoselektywność. Największym nadmiarem enancjometrycznym spośród przetestowanych kompleksów wykazał się związek **40c**.

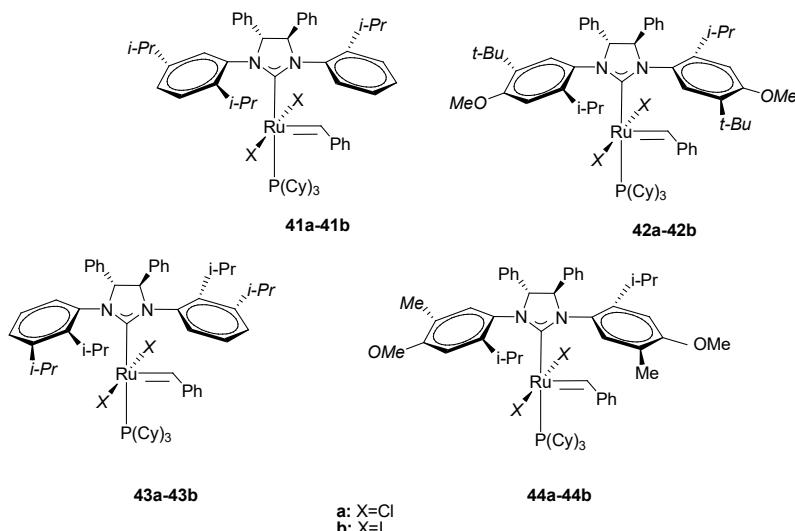
Badania w kierunku zwiększenia enancjoselektywności wykazywanej przez związek **40** oraz zwiększenia zakresu stosowania substratu do reakcji ARCM, doprowadziły grupę Grubbsa do utworzenia chiralnych kompleksów **41–44**. Okazało się, że związek **41** i **42** wykazywały enancjoselektywność podobną do tej, którą charakteryzował się katalizator **40**, natomiast związek **43** wyróżnił się większą enancjoselektywnością nawet w wersji **43a** (gdzie posiadał dwa ligandy chlorowe). Dodatkowo zaletą tego kompleksu jest możliwość jego stosowania w niewielkich stężeniach (< 0,1 mol%) z uzyskaniem dużego nadmiaru enancjometrycznego i wysokiej konwersji. Związek **40c** i **43a** zostały wykorzystywane do reakcji RC eteru alkenylowego (Rys. 25) i eteru alkenylosilylowego (Rys. 26). Etry te reagują najlepiej w obecności kompleksów z chiralnymi karbenami. W reakcji metatezy z udziałem eterów możliwe jest otrzymanie związków zawierających w swojej strukturze pierścienie (od pięcio- do siedmioczłonowych). Zastosowanie kompleksów **40c** i **43a** doprowadziło do zwiększenia konwersji powyżej 98% i zwiększenia enancjoselektywności wynoszącej 92% [36, 37].



Rysunek 25. Reakcja RC eteru alkenylowego
Figure 25. RC of alkenyl ether



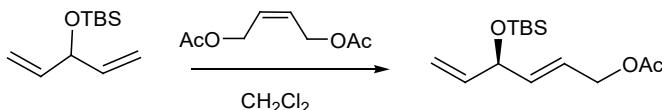
Rysunek 26. Reakcja RC eteru alkenylosilylowego
Figure 26. RC of silyl alkenyl ether



Rysunek 27. Struktury katalizatorów wykazujących wysoką aktywność w reakcji AROCM
Figure 27. Structures of catalysts having high activity in the AROCM

Na podstawie zebranych danych udowodniono, że prekatalizatory **40–44** (Rys. 27) wykazują wysoką aktywność w reakcji asymetrycznej metatezy krzyżowej z otwarciem pierścienia (AROCM). Katalizator **40a** wykazał największą selektywność spośród katalizatorów **40–44** zawierających w swojej strukturze podstawniki chlorowe, natomiast katalizator **42b** wykazał nieznacznie wyższy nadmiar enancjometryczny (wzrost do 82% podczas reakcji AROCM pochodnych norbornenu ze styrenem) w stosunku do pozostałych kompleksów. Niemniej jednak ze względu na mniejszą reaktywność dijodowych katalizatorów w porównaniu z dichlorowymi, stężenie katalizatora **42b** zawierającego w swojej strukturze jod musiało wynosić aż 3 mol%, podczas gdy stężenie katalizatora **42a** wymagane do osiągnięcia podobnej

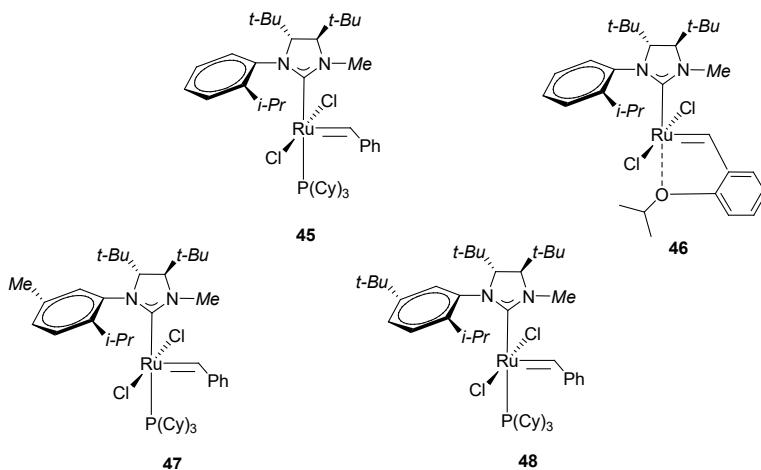
aktywności wynosiło 1 mol%. Kompleksy rutenu zawierające grupę benzylidenową zamiast grupy metylenowej, jako najbardziej rozpowszechnione struktury ze sko-ordynowanymi w pozycji trans grupami, zostały zaproponowane jako skuteczne katalizatory w reakcji AROCM. Co więcej, podczas przeprowadzanych badań odnotowano pierwszy przykład asymetrycznej krzyżowej reakcji metatezy, która jest największym wyzwaniem wśród przemian metatytycznych. Nadmiar enancjometryczny mieszaniny produktów reakcji, osiągnął wartość od 37% do 52%, w reakcji ACM zabezpieczonego penta-1,4-dien-3-olu (Rys. 28), heksa-1,5-dien-3,4-diolu, czy hepta-1,6-dien-3,5-diolu z cis-1,4-diaacetoksy-2-butenem [37].



Rysunek 28. Reakcja ACM zabezpieczonego TBS i 1,4-pentadien-3-olu

Figure 28. ACM of TBS protected z 1,4-pentadiene-3-ol

Nową grupę związków z chiralnym monokleszczowym ligandem *NHC* otrzymali Collins i jego współpracownicy (**45–48**) (Rys. 29) [38–40].

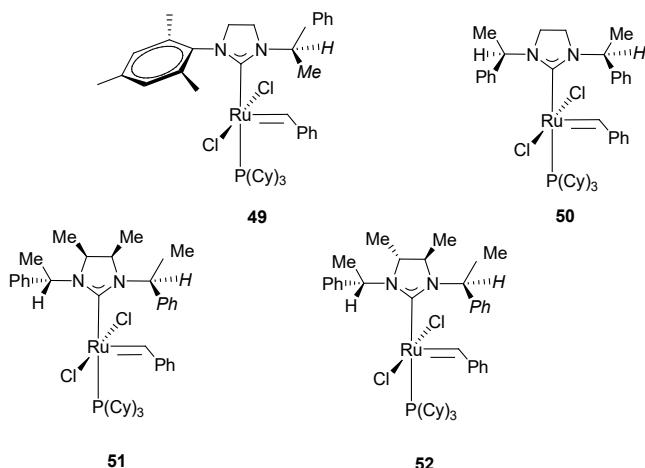


Rysunek 29. Struktury katalizatorów zawierających w swojej strukturze chiralny, monokleszczowy ligand *NHC*

Grupy 1,2-diefenylowe przy pierścieniu *NHC*, które były odpowiedzialne za enancjoselektywność w związkach **4**, **38** i od **40** do **44**, zostały zastąpione masywnymi jednostkami 1,2-tertbutylozymi w kompleksach **45–48**. Ponadto *N*-heterocykliczny karben w związkach **45–48** jest asymetryczny w związku z obecnością jednego podstawnika *N*-arylowego i jednego *N*-metylowego. Wprowadzone modyfikacje spowodowały, że kompleksy **45–48** wykazaly wysoką reaktywność i wysoką wartość nadmiaru enancjometrycznego w reprezentatywnej reakcji ARCM, bez

zastosowania halogenków, jako podstawników. Wysunięto przypuszczenie, że przeszkody w postaci masywnych grup funkcyjnych, utrudniające rotację ligandu *NHC* w związkach **45–48**, odgrywają znaczącą rolę w definiowaniu reaktywności odpowiednich katalizatorów.

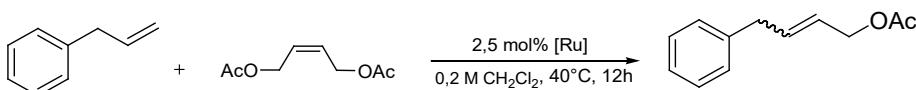
Kolejne kompleksy zostały odnotowane w roku 2008, grupy Buchmeistera, Blecherta i Grisi otrzymały kompleksy **50–52** (Rys. 30), zawierające nasycone ligandy *NHC* z dwoma niearomatycznymi podstawnikami przy atomie azotu.



Rysunek 30. Struktury katalizatorów zawierające w swojej strukturze nasycone ligandy *NHC* z dwoma niearomatycznymi podstawnikami przy atomach azotu pierścienia *NHC*

Figure 30. Structures of catalysts containing in a structure saturated *NHC* ligands with two non-aromatic substituents on the nitrogen atoms of the ring *NHC*

Związki te okazały się przydatne w reakcjach RCM, ARCM, CM i ROMP. W przeprowadzanych testach, w reakcjach ROMP i CM, katalizatory **50–52** wykazały aktywność pomiędzy aktywnością wykazywaną przez katalizator Grubbsa pierwszej generacji, a aktywnością przejawianą przez katalizator Grubbsa II generacji, przy czym katalizator **51** wykazał najwyższą aktywność katalityczną spośród badanych kompleksów. W reakcji CM allilobenzenu z *cis*-1,4-diacetoksy-2-butolem (Rys. 31), zastosowanie kompleksów **50–52** spowodowało poprawę stosunku *E/Z* w kierunku tworzenia izomeru *Z*. Na uwagę zasługuje fakt, że związek **50**, w którym ligand *NHC* nie wykazuje chiralności jest całkowicie niezdolny do tworzenia enancjomerów w reakcji ARCM, podczas gdy w tym samym przekształceniu kompleks **52** wykazał już niewielką enancjoselektywność na poziomie 33%. Otrzymane wyniki podkreślają duże znaczenie chiralnych podstawników w strukturze (*NHC*) i mniejszy wpływ chiralnych podstawników przy atomie azotu na reaktywność kompleksów metaloorganicznych [31, 36].

Rysunek 31. Schemat reakcji CM allylobenzenu z *cis*-1,4-diacetoksy-2-butenemFigure 31. CM of allylobenzene and *cis*-1,4-diacetoxy-2-butene

UWAGI KOŃCOWE

Opisane kompleksy metaloorganiczne na bazie rutenu i ich właściwości katalityczne w reakcjach metatezy olefin, pozwalają na zaobserwowanie wpływu wielu zależności dotyczących wielkości grup funkcyjnych, czy właściwości elektronodonatorowych na właściwości katalityczne kompleksów, co pozwala postawić hipotezę, które modyfikacje mogą być korzystne i mogą prowadzić do pozyskania ulepszonych katalizatorów. Mianowicie katalizator zawierający w swojej strukturze masywne dwie grupy izopropylowe w pozycji *ortho* przy pierścieniu fenylowym, wykazywał aż 6-krotnie większą liczbę TON (ang. *Turn Over Number*) w porównaniu z katalizatorem różniącym się jedynie obecnością trzech grup metylowych, dwóch w pozycji *ortho* i jednej w pozycji *para* przy pierścieniu fenylowym, przy czym szybkość inicjacji była znaczna. Wadą tego katalizatora był jednak jego szybki rozkład, szczególnie w bardziej wymagających przemianach. Ciekawe wyniki uzyskano, gdy w strukturę katalizatora włączono grupy halogenkowe (fluor). Katalizator z taką grupą halogenową, zawierający w swojej strukturze tricykloheksylofosfinę katalizował reakcję RCM diallilomalonianu dietylu ze znacznie większą szybkością niż katalizator **9** z ligandem benzylidenowym. Doświadczalnie zostało potwierdzone, że grupy z małymi podstawnikami w pozycji *ortho* w dwóch przyłączonych do *N*-heterocyklicznego karbenu grupach arylowych, powodują zwiększenie wydajności w reakcjach, w których biorą udział przestrzennie wymagające substraty. Pozytywny wpływ na właściwości katalityczne kompleksu jest widoczny podczas wymiany podstawnika mezytylowego w kompleksach **3** i **4** (z chiralnym karbenem) na ortometryloarylowy w związku **37** i **38** oraz na ortoizopropyloarylowy w kompleksach **39** i **40**, co powoduje wzrost enancjoselektywności. Okazało się, że związek **41** posiadający dwie grupy izopropylowe w pozycji *ortho* i *meta* po jednej stronie pierścienia i kompleks **42** zawierający podstawnik elektronodonatorowy w pozycji *para* oraz dwie grupy metylowe (jedna w pozycji *ortho*, a druga w pozycji *meta*) po dwóch stronach pierścienia wykazywały enancjoselektywność podobną do tej, którą charakteryzował się katalizator **40**. Największą enancjoselektywność wykazał związek posiadający grupę izopropylową w pozycji *ortho* i *meta* po jednej stronie pierścienia arylowego. Kompleksy z dużymi podstawnikami przy pierścieniu arylowym (**40–44**) wykazują wysoką aktywność w reakcji asymetrycznej metatezy krzyżowej z otwarciem pierścienia. Zastosowanie podstawnika elektronodonatorowego w kompleksie **42** i **44** mogło być wynikiem wcześniejszych badań, w których

uzyskano większą aktywność kompleksu, w którym grupę metylową w pozycji para grupy mezytylowej zastąpiono innym podstawnikiem. Największą aktywność wykazywał kompleks z podstawnikiem elektronodonorowym NEt_2 . Synteza związków 45–48 daje przydatną informację, że przeszkody w postaci masywnych grup funkcyjnych utrudniające rotację ligandu *NHC*, odgrywają znaczącą rolę w definiowaniu reaktywności odpowiednich katalizatorów.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] C. Pietraszuk, Wiad. Chem., 2005, **59**, 405.
- [2] D. Astruc, New J. Chem., 2005, **29**, 42.
- [3] T.J. Seiders, D.W. Ward, R.H. Grubbs, Organic Letters, 2001, **3**, 20, 3225.
- [4] J.S. Kingsbury, J.P.A. Harrity, P.J. Bonitatebus, Jr., A.H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc., 1999, **121**, 791.
- [5] K. Grela, *bn*, Monotematyczny cykl publikacji przedstawiony Radzie Naukowej Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk celem uzyskania stopnia doktora habilitowanego, Warszawa 2003.
- [6] M. Tina, Trnka, R.H. Grubbs, Acc. Chem. Res., 2001, **34**, 18.
- [7] A. Hryniwicka, *Synteza i zastosowanie nowych katalizatorów metatezy olefin*, Praca doktorska wykonana w Zakładzie Chemii Produktów Naturalnych Instytutu Chemii UwB pod kierunkiem dr. hab. Stanisława Witkowskiego, prof. UwB.
- [8] Ł. Gułański, *Próby opracowania syntezy wybranych katalizatorów typu Hoveyda-Grubbsa*, Praca wykonana w Instytucie Chemii Organicznej w Warszawie pod kierunkiem Prof. dr. hab. Gabriela Rokickiego i doc. dr. hab. Karola Greli.
- [9] A. Fürstner, Angew. Chem. Int. Ed., 2000, **39**, 3012.
- [10] A. Michrowska, R. Bujok, S. Harutyunyan, V. Sashuk, G. Dolgonos, K. Grela, J. Am. Chem. Soc., 2004, **126**, 9318.
- [11] A. Michrowska, *Synteza katalizatorów „drugiej generacji” oraz porównanie ich aktywności w reakcji metatezy olefin*, Praca magisterska wykonana w Zespole XXIII/A Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod kierunkiem prof. dr hab. Mieczysława Małkoszy, Warszawa 2003.
- [12] P. Biju, R. Bitar, Y.-H. Lim, Y. Wang, M. Berlin, R. Aslanian, K. McCormick, Tetrahedron Lett., 2015, **56**, 636.
- [13] K.C. Nicolaou, C.R.H. Hale, C. Nilewski, H.A. Ioannidou, Chem. Soc. Rev., 2012, **41**, 5185.
- [14] J. III Arduengo, J.R. Goerlich, W.J. Marshall, J. Am. Chem. Soc., 1995, **117**, 11027.
- [15] H.W. Wanzlick, Angew. Chem. Int. Ed., 1962, **1**, 75.
- [16] S.T. Nguyen, L.K. Johnson, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, J. Am. Chem. Soc., 1992, **114**, 3974.
- [17] M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, RH. Grubbs, Org. Lett., 1999, **1**, 953.
- [18] M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, RH. Grubbs, Org. Lett., 1999, **1**, 953.
- [19] A.K. Chatterjee, J.P. Morgan, M. Scholl, R.H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 2000, **122**, 3783.
- [20] A.K. Chatterjee, R.H. Grubbs, Org. Lett., 1999, **1**, 1751.
- [21] A. Fürstner, L. Ackerman, B. Gabor, R. Goddard, C.W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O.R. Thiel, Chem. Eur. J., 2001, **7**, 3236.
- [22] L. Jafarpour, E.D. Stevens, S.P. Nolan, J. Organomet. Chem., 2000, **606**, 49.
- [23] M.B. Dinger, J.C. Molten, Adv. Synth. Catal., 2002, **344**, 671.
- [24] T. Ritter, M.W. Day, R.H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 2006, **128**, 1768.

- [25] A. Grandbois, S.K. Collins, Chem. Eur. J., 2008, **14**, 9323.
- [26] G.C. Vougioukalakis, R.H. Grubbs, Organometallics, 2007, **26**, 2469.
- [27] G.C. Vougioukalakis, R.H. Grubbs, Chem. Eur. J., 2008, **14**, 7545.
- [28] J.M. Berlin, K. Campbell, T. Ritter, T.W. Funk, A. Chenov, R.H. Grubbs, Org. Lett., 2007, **9**, 1339.
- [29] T.W. Funk, J.M. Berlin, R.H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 2006, **128**, 1840.
- [30] J.M. Berlin, S.D. Goldberg, R.H. Grubbs, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, **45**, 7591.
- [31] K. Vehlow, D. Wang, M.R. Buchmeuster, S. Blechert, Angew. Chem. Int. Ed., 2008, **47**, 2615.
- [32] I.C. Stewart, C.J. Douglas, R.H. Grubbs, Org. Lett., 2008, **10**, 441.
- [33] I.C. Stewart, D. Benitez, D.J. O'Leary, E. Tkatchouk, M.W. Day, W.A. Goddard III, R.H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 2009, **131**, 1931.
- [34] S. Leuthäusser, V. Schmidts, CM. Thiele, H. Plenio, Chem. Eur. J., 2008, **14**, 5465.
- [35] T.J. Seiders, D.W. Ward, R.H. Grubbs, Org. Lett., 2001, **3**, 3225.
- [36] F. Grisi, C. Costabile, E. Gallo, A. Mariconda, C. Tadesco, P. Longo, Organometallics, 2008, **27**, 4649.
- [37] M. Berlin, SD. Goldberg, RH. Grubbs RH., Angew. Chem. Int. Ed., 2006, **45**, 7591.
- [38] P-A. Fournier, J. Savoie, B. Stenne, M. Bedard, A. Grndbois, SK. Collins, Chem. Eur. J., 2008, **14**, 8690.
- [39] P-A. Fournier, SK. Collins, Organometallics, 2007, **26**, 2945.
- [40] A. Grandbois, SK. Collins, Chem. Eur. J., 2008, **14**, 9323.

Praca wpłynęła do Redakcji 16 marca 2017

SYNTEZY POCHODNYCH 2,7-NAFTYRYDYNY

SYNTHESIS OF 2,7-NAPHTHYRIDINE DERIVATIVES

Anna Wójcicka

*Katedra i Zakład Technologii Leków
Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu
ul. Borowska 211A, 50-556 Wrocław
e-mail: anna.wojcicka@umed.wroc.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Syntezy układu 2,7-naftyrydyny

1.1. z pochodnych pirydyny

1.1.1. z pochodnych kwasu pirydynokarboksylowego

1.1.2. z cyjanopirydyny

1.1.3. z pochodnych pirolo[3,4-*c*]pirydyny

1.1.4. z innych pochodnych pirydyny

1.2. z pochodnych chinoliny

1.3. z innych substratów

1.3.1. z substratów niecyklicznych

1.3.2. z substratów cyklicznych

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Anna Wójcicka ukończyła biotechnologię na Wydziale Chemii Politechniki Wrocławskiej. Obecnie jest adiunktem w Katedrze i Zakładzie Technologii Leków Uniwersytetu Medycznego im. Piastów Śląskich we Wrocławiu. Stopień doktora nauk farmaceutycznych uzyskała w 2009 roku na Wydziale Farmaceutycznym UM we Wrocławiu. Zajmuje się syntezą nowych pochodnych pirydyny i 2,7-naftyrydyny o potencjalnej aktywności biologicznej.

ABSTRACT

2,7-Naphthyridines have been the least known from all of the six structural isomers of pyridopyridines. The broad spectrum of biological activity of 2,7-naphthyridine derivatives [1] is the main of reason for obtaining of the new compounds containing this scaffold (Fig. 1). Gabriel and Colman were the first to obtain isomer 2,7-naphthyridine in 1902 and they called it ‘copyrine’ (Fig. 2) [2]. The goal of this study is the presentation of various methods for the preparation of 2,7-naphthyridine derivatives. Compounds containing copyrine scaffold can be obtained from a different substrates, but that synthesis may be classified into three main categories: from pyridine derivatives, from quinoline derivatives and from other compounds. Most of 2,7-naphthyridines have been synthesized by cyclocondensation (Scheme 5, 7–10, 13–14, 16–18, 20, 28–29, 32, 35–36) or intramolecular cyclization (Scheme 1–4, 6, 11–12, 15, 19, 21–25, 30–31, 33–34, 38) of pyridine derivatives by annulation of the other pyridine ring [3–24, 27–31]. Intramolecular rearrangement of pyrrolo[3,4-*c*]pyridines (Scheme 26–27) and pyrano[3,4-*c*]pyridine or thiopyrano[3,4-*c*]pyridine (Scheme 35–37) also gave the 2,7-naphthyridine scaffold [32–34]. There are also many syntheses of benzo[*c*][2,7]naphthyridine, benzo[*f*][2,7]naphthyridine or benzo[*c,f*][2,7]naphthyridine scaffolds, in which the substrates are quinoline derivatives (Scheme 39–48) [35–43]. 2,7-naphthyridines have been least often obtained by cyclocondensation of non-cyclic substrates (Scheme 49–53) [44–49].

Keywords: 2,7-naphthyridine derivatives, synthesis, cyclocondensation

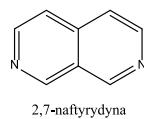
Słowa kluczowe: pochodne 2,7-naftyrydyny, synteza, cyklokondensacja

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

Ac	- acetyl (ang. <i>acetyl</i>)
AIBN	- azobisisobutyronitryl (ang. <i>azobisisobutyronitrile</i>)
Ar	- aryl (ang. <i>aryl</i>)
Bu	- butyl (ang. <i>butyl</i>)
Boc	- <i>tert</i> -butyloksykarbonyl (<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)
DBU	- 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en (ang. 1,8- <i>iazabi-</i> cyclo[5.4.0] <i>undeken</i>)
DAED	- azodikarboksyilan dietylu (ang. <i>diethyl azodicarboxylate</i>)
Et	- etyl (ang. <i>ethyl</i>)
Me	- metyl (ang. <i>methyl</i>)
MW	- mikrofale (ang. <i>microwaves</i>)
Ph	- fenyl (ang. <i>phenyl</i>)
Pr	- propyl (ang. <i>propyl</i>)
pTsA	- kwas para toluenosulfonowy (ang. <i>p-toluenesulfonic acid</i>)
THF	- tetrahydrofuran (ang. <i>tetrahydrofuran</i>)
UV	- ultrafiolet (ang. <i>ultrafiolet</i>)

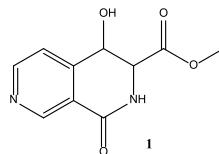
WPROWADZENIE

Naftyrydyny to skondensowany układ dwóch pierścieni pirydyny, występujący w postaci sześciu izomerów. W piśmiennictwie chemicznym nazywane bywają również „benzodiazynami” lub „diazanaftalenami”. W ostatnich kilkudziesięciu latach wzrasta zainteresowanie naukowców pochodnymi izomeru 2,7-naftyrydyny (Rys. 1), ze względu na ich szerokie spektrum aktywności biologicznej [1].



Rysunek 1. Izomer 2,7-naftyrydyny
Figure 1. Isomer of 2,7-naphthyridine

W 1902 roku Gabriel i Colman otrzymali po raz pierwszy pochodną 2,7-naftyrydyny: ester metylowy kwasu 4-hydroksy-1-okso-1,2-dihydro-2,7-naftyrydyno-3-karboksylowego (**1**) i nazwali go „kopiryną” [2].



Rysunek 2. Kopiryna
Figure 2. Copiryne

W piśmiennictwie chemicznym przedstawiono kilkadziesiąt metod syntezy układu 2,7-naftyrydyny. Można je podzielić na kilka grup, w zależności od zastosowanych substratów.

1. SYNTEZY UKŁADU 2,7-NAFTYRYDYNY

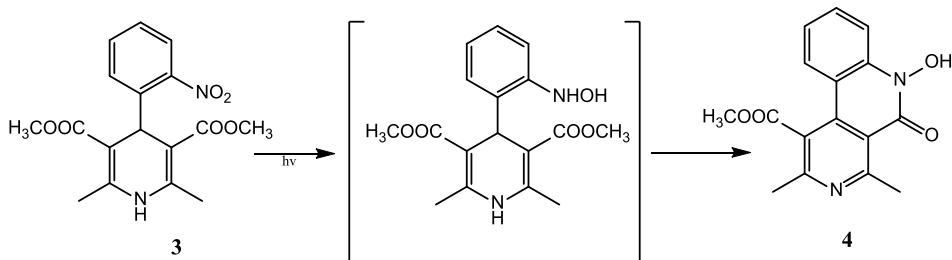
1.1. Z POCHODNYCH PIRYDYNY

Najczęściej opisywanymi metodami syntez pochodnych 2,7-naftyrydyny są reakcje, w których substratem jest pochodna pirydyny.

1.1.1. z pochodnych kwasu pirydynokarboksylowego

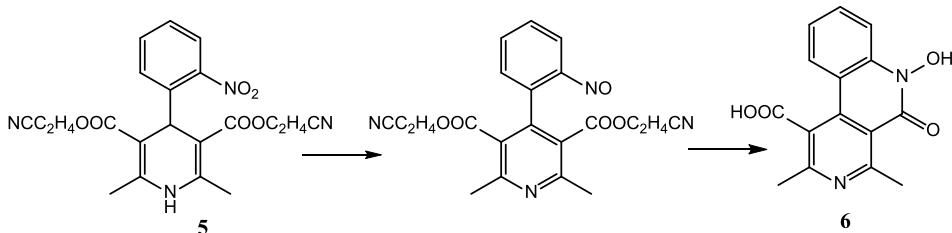
Nifedypina – ester dimetylowy kwasu 2,6-dimetylo-4-(2-nitrofenylo)-1,4-dihydro-pirydyno-3,5-dikarboksylowego (**3**), stosowana w leczeniu nadciśnienia,

poddana promieniowaniu UV uległa fototransformacji do estru metylowego kwasu 6-hydroksy-2,4-dimetylo-5-okso-5,6-dihydrobenzo[*c*][2,7]-naftyrydyno-1-karboksylowego (**4**) [3].



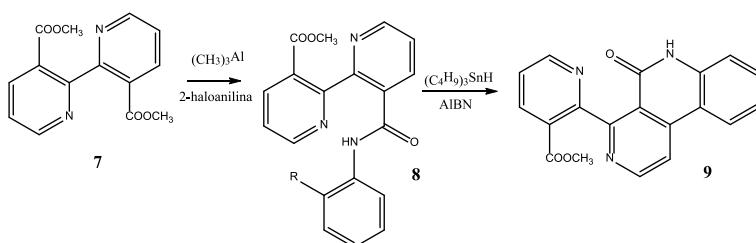
Schemat 1
Scheme 1

W wyniku działania promieniowania UV w środowisku zasadowym na analog nifedypiny: ester bis 2-cyanoetylowy kwasu 2,6-dimetylo-4-(2-nitrofenylo)-1,4-dihydropirydyno-3,5-dikarboksylowego (**5**) otrzymano kwas 6-hydroksy-2,4-dimetylo-5-okso-5,6-dihydrobenzo[*c*][2,7]naftyrydyno-1-karboksylowy (**6**) [4].

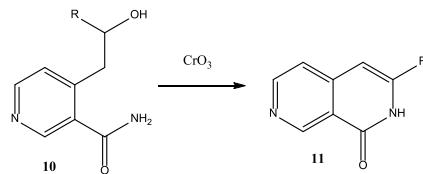


Schemat 2
Scheme 2

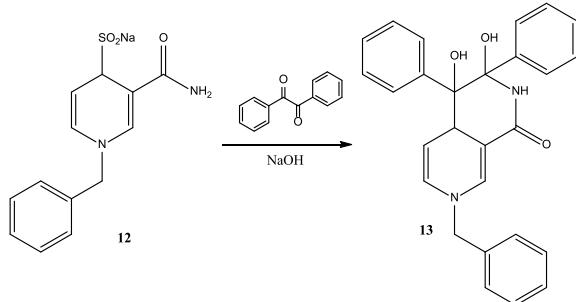
Ester 3,3-dikarboksylo-2,2-bipirydyny (**7**) poddaje się reakcji amonolizy, prowadzącej do powstania odpowiednich amidów **8**, które cyklizują wobec wodorku tributylcynu i azobisisobutyronitrylu dając 2-(5-okso-5,6 -dihydrobenzo[*c*][2,7]-naftyrydyno-4-ylo)pirydyno-3-karboksyian metylu (**9**) [5].

Schemat 3
Scheme 3

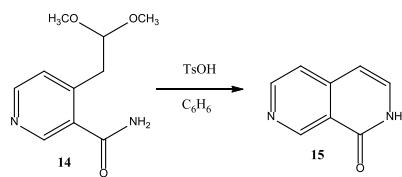
Pochodne amidu kwasu nikotynowego **10** wobec trójtlenku chromu cyklizowano do pochodnych 2,7-naftyrydyn-1-onu **11** [6].

Schemat 4
Scheme 4

Produktem reakcji 1-benzylo-3-karbamoilo-1,4-dihydropirydyno-4-sulfo-nianu sodu (**12**) z 1,2-difenyletano-1,2-dionem był 7-benzylo-3,4-difenyo-3,4-dihydroksy-3,4,4a,7-tetrahydro-2,7-naftyrydyn-1(2H)-on (**13**) [7].

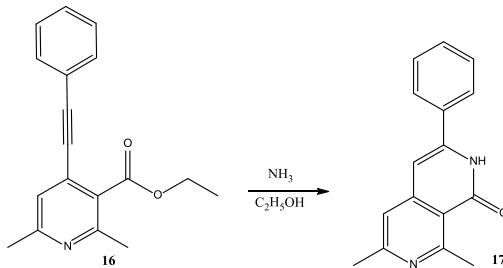
Schemat 5
Scheme 5

Amid kwasu 4-(2,2-dimetoksyetylo)nikotynowego (**14**) pod wpływem kwasu *p*-toluenosulfonowego w benzenie uległ wewnętrzczasteczkowej cyklizacji do 2,7-naftyrydyn-1(2H)-onu (**15**) [8].



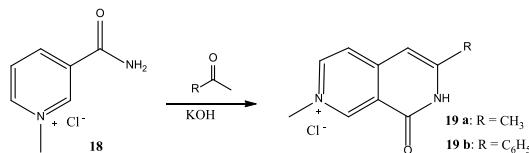
Schemat 6
Scheme 6

Ester etylowy kwasu 2,6-dimetylo-4-fenyloetynylonikotynowego (**16**) ogrzewany w etanolowym roztworze amoniaku cyklizował tworząc 6,8-dimetylo-3-fenylo-2,7-naftyrydyn-1(2H)-on (**17**) [8].



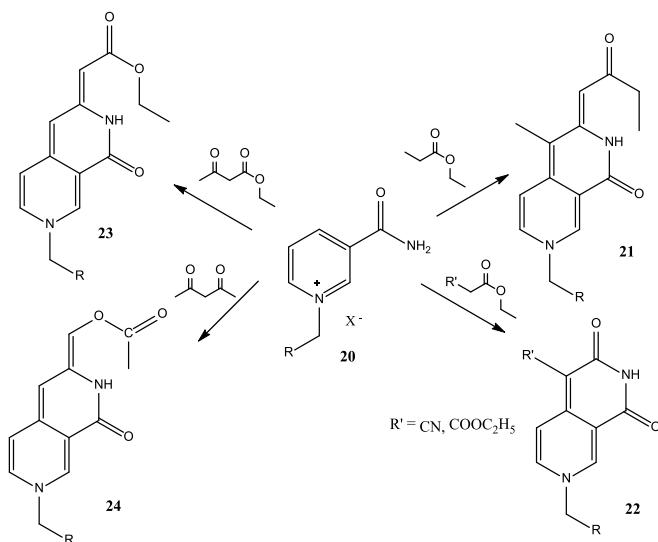
Schemat 7
Scheme 7

W wyniku kondensacji chlorowodorku 1-metylonikotynamidu (**18**) z acetonom lub acetofenonem otrzymano odpowiednie chlorowodorki 3,7-dimetylo-1-okso-2,7-naftyrydyny (**19a**) lub 3-fenylo-7-metylo-2,7-naftyrydyn-1(7H)-onu (**19b**) [9].



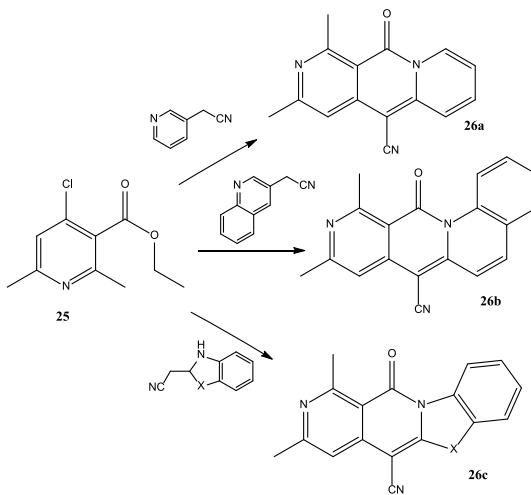
Schemat 8
Scheme 8

Sole nikotynamidu **20** w reakcji z propionianem etylu przekształcono w pochodne 4-metylo-3-(2-okso-butylideno)-3,7-dihydro-2,7-naftyrydyn-1(2H)-onu **21**, natomiast z cyjanooctanem etylu i malonianem dietylowym w odpowiednie 4-podstawione 2,7-naftyrydyno-1,3-diony **22**. W reakcji soli **20** z acetylooctanem etylu otrzymano odpowiednie pochodne 3-etoksykarbonylometyleno-3,7-dihydro-2,7-naftyrydyn-1(2H)-onu **23**, a z acetyloacetonom pochodne 3-acetylometyleno-3,7-dihydro-2,7-naftyrydyn-1(2H)-onu **24** [10].



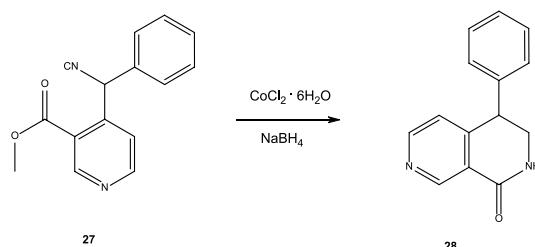
Schemat 9
Scheme 9

Cyklokondensacje estru etylowego kwasu 2,6-dimetylo-4-chloronikotynowego (25) w środowisku zasadowym z pochodnymi acetonitrylu doprowadziły do otrzymania szeregu związków zawierających w swym szkielecie układ 2,7-naftyrydyny 26a-c [11].



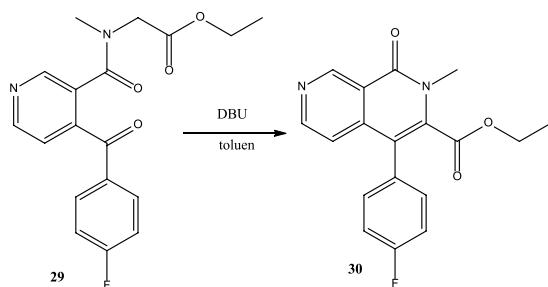
Schemat 10
Scheme 10

W wyniku cyklizacji estru metylowego kwasu 4-[cyjano(fenylo)metylo]pirydyno-3-karboksylowego (**27**) wobec uwodnionego chlorku kobaltu i borowodorku sodu otrzymano 4-fenylo-3,4-dihydro-2,7-naftyrydyn-1(2H)-on (**28**) [12].



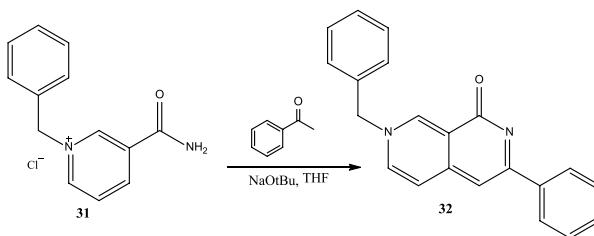
Schemat 11
Scheme 11

Ester etylowy kwasu 4-(*p*-fluorofenyleno)-2-metylo-1-okso-1,2-dihydro-2,7-naftyrydyno-3-karboksylowego (**30**) otrzymano w wyniku cyklizacji N-etoksykarbonylo-N-metyloamidu kwasu 4-(*p*-fluorobenzoilo)nikotynowego (**29**) w 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-enie (DBU) [13].



Schemat 12
Scheme 12

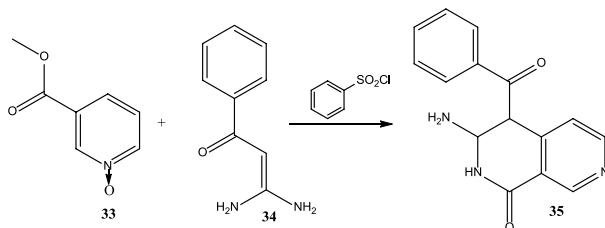
Kondensacja soli *N*-benzylonikotynamidu (**31**) z acetofenonem wobec tertbutanolanu sodu dała 7-benzylo-3-fenylo-2,7-naftyrydyn-1(7H)-on (**32**) [12].



Schemat 13

Scheme 13

W wyniku cyklokondensacji *N*-tlenku estru metylowego kwasu nikotynowego (**33**) z 3,3-diamino-1-fenyloprop-2-en-1-onem (**34**) wobec chlorku kwasu benzenosulfonowego powstał 3-amino-4-benzoilo-2,7-naftyrydyn-1(2*H*)-on (**35**) [14].

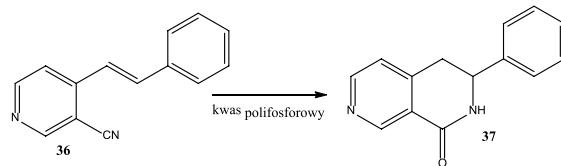


Schemat 14

Scheme 14

1.1.2. z pochodnych cyjanopirydyny

3-Cyano-4-styrylopipyrydyna (**36**) w kwasie polifosforowym uległa wewnętrzcząsteczkowej cyklizacji do 3-fenylo-3,4-dihydro-2,7-naftyrydyn-1(2*H*)-onu (**37**) [15].

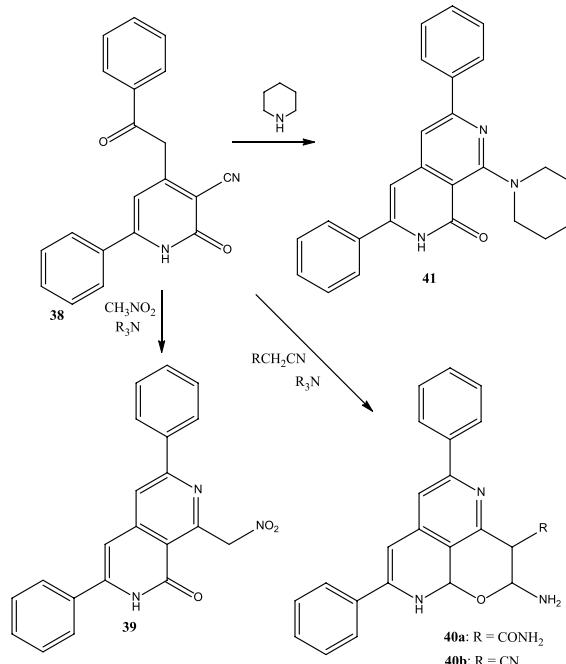


Schemat 15

Scheme 15

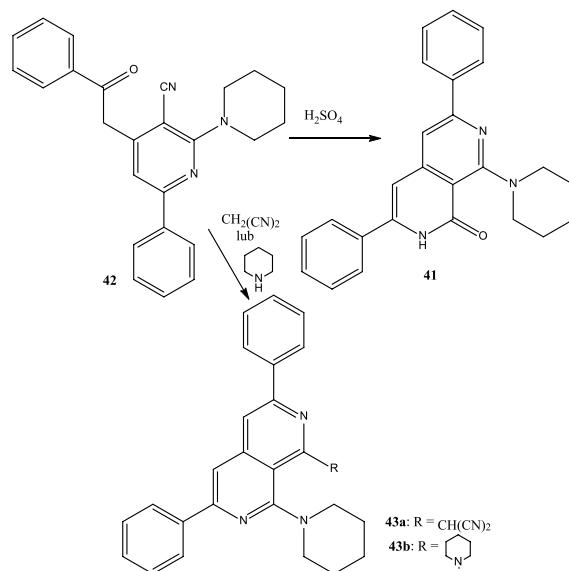
W reakcji kondensacji 3-cyano-4-fenacylo-6-fenylo-pirydyn-2(1*H*)-onu (**38**) wobec trzeciorzędowych amin otrzymano odpowiednio: z nitrometanem – 3,6-difenyo-8-nitrometylo-2,7-naftyrydyn-1(2*H*)-on (**39**), z cyjanoacetamidem

– 2-amino-3-karbamoilo-5,8-difenylopirano[2,3,4-*ij*][2,7]naftyrydynę (**40a**) a z malononitrylem – 2-amino-3-cyjano-5,8-difenylopirano[2,3,4-*ij*][2,7]naftyrydynę (**40b**). W wyniku cyklokondensacji pochodnej **38** z piperydyną powstał 3,6-difenylo-8-piperydyn-1-ylo-2,7-naftyrydyn-1(2*H*)-on (**41**).



Schemat 16
Scheme 16

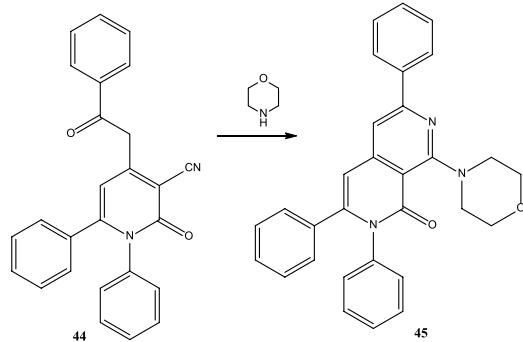
Pochodna 2,7-naftyrydyny **41** powstała również w wyniku cyklizacji 3-cyjano-4-fenacylo-6-fenylo-2-piperydyno-1-ylpirydyny (**42**) w kwasie siarkowym. W reakcjach kondensacji pochodnej **42** z malononitrylem otrzymano 1-dicyjanometylo-3,6-difenylo-8-piperydyno-2,7-naftyrydynę (**43a**) a z piperydyną 3,6-difenylo-1,8-dipiperydyno-2,7-naftyrydynę (**43b**) [16].



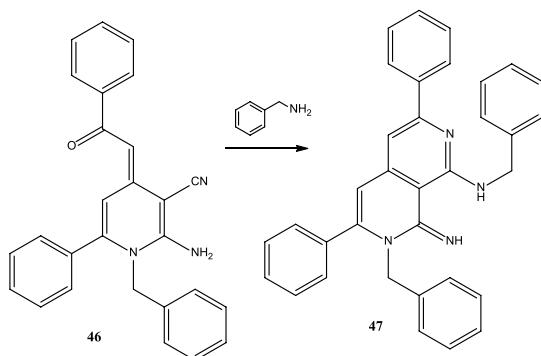
Schemat 17
Scheme 17

W wyniku cyklokondensacji 4-fenacylo-1,6-difenylo-2-okso-1,2-dihydropirydyno-3-karbonitrylu (**44**) z morfoliną otrzymano 2,3,6-trifenylo-8-morfolino-2,7-naftyrydyn-1(2*H*)-on (**45**) [16].

W analogicznej reakcji 2-amino-1-benzylo-3-cyjano-4-fenacylideno-6-fenylo-1,4-dihydropirydyny (**46**) z benzyloaminą uzyskano 2-benzylo-8-benzyloamino-3,6-difenylo-1-imino-1,2-dihydro-2,7-naftyrydynę (**47**) [16].



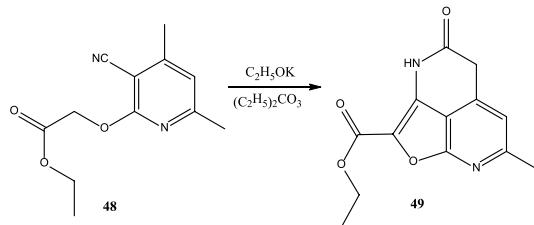
Schemat 18
Scheme 18



Schemat 18 (ciąg dalszy)

Scheme 18 (continuation)

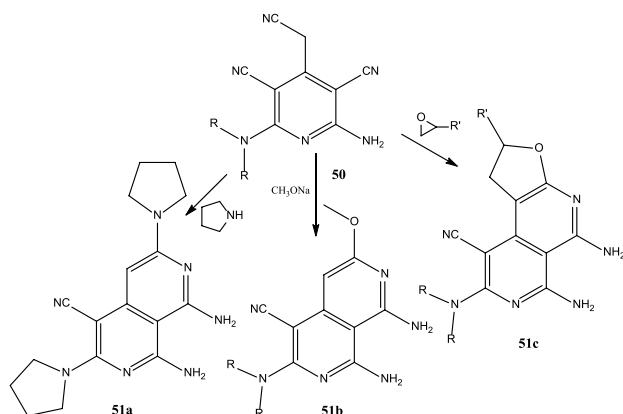
Ester etylowy kwasu 2-(3-cyjano-4,6-dimetylopirydyn-2-yloksy)octowego (**48**) wobec etanolanu potasu cyklizuje do estru etylowego kwasu 7-metylo-1-oksa-4-okso-4,5-dihydro-3,8-diazzaacenaftalen-2-karboksylowego (**49**) [17].



Schemat 19

Scheme 19

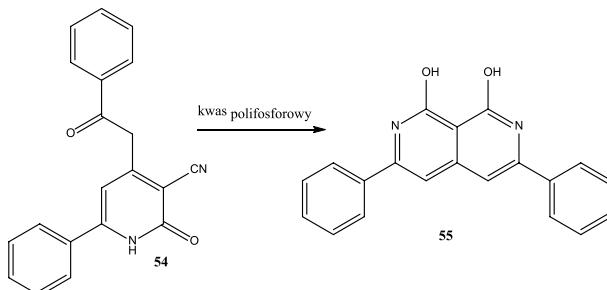
W reakcjach cyklokondensacji 2-amino-4-cyjanometylo-6-dialkiloaminopirydyno-3,5-dikarbonitryli **50** z pirolidyną, metanolanem sodu lub oksiranami otrzymano odpowiednie diaminopochodne 2,7-naftyrydyny **51a-c** [18].



Schemat 20

Scheme 20

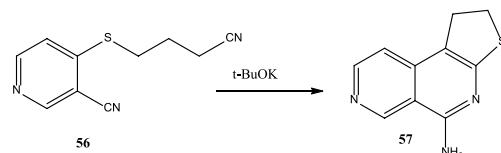
4-Fenacylo-6-fenylo-2-okso-1,2-dihydropirydyno-3-karbonitryl (**52**) w kwasie polifosforowym ulega wewnętrzcząsteczkowej cyklizacji do 3,6-difenylo-1,8-dihydroksy-2,7-naftyrydyny (**53**) [19].



Schemat 21

Scheme 21

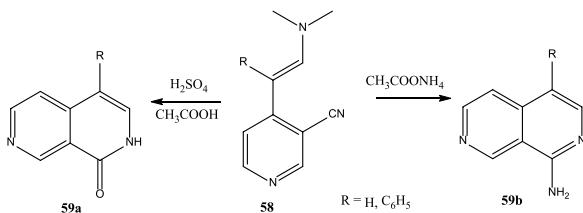
W wyniku przegrupowania Smiles'a 4-(3-cyano-propylsulfanylo)pirydyno-3-karbonitrylu (**56**) otrzymano 5-amino-1,2-dihydro-tieno[2,3-*c*][2,7]naftyrydynę (**57**) [20].



Schemat 22

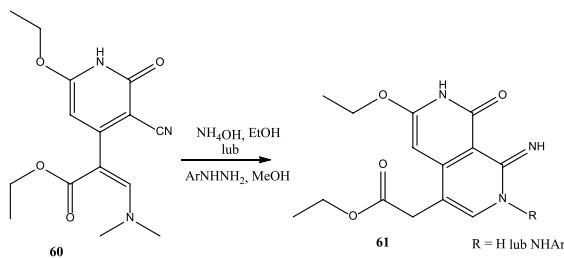
Scheme 22

Pochodne 3-cyjano-4-[(2-dimetyloamino)etyleno]pirydyny **58** cyklizowano w kwasie siarkowym i octowym lub w octanie amonu do odpowiednich pochodnych 1-amino-2,7-naftyrydyny **59a-b** [21, 22].



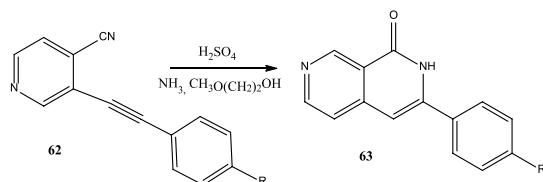
Schemat 23
Scheme 23

2-(3-Cyjano-6-etoksy-2-okso-1,2-dihydropirydyn-4-yl)-3-(dimetyloamino)propenian etylu (**60**) cyklizowano w etanolowym roztworze amoniaku lub z arylhydrazynami do odpowiednich estrów 6-etoksy-8-okso-2,7-naftyrydyny **61** [23].



Schemat 24
Scheme 24

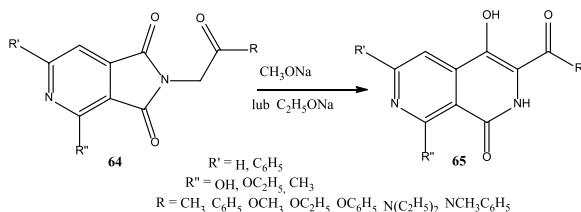
Cyklizacja pochodnych 3-cyjano-4-(fenyloetynylo)pirydyny **62** w kwasie siarkowym dała odpowiednie pochodne 3-fenylo-3,4-dihydro-2,7-naftyrydyn-1-onu **63** [24].



Schemat 25
Scheme 25

1.1.3. z pochodnych pirolo[3,4-c]pirydyny

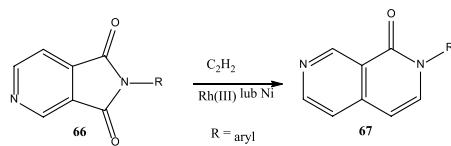
W reakcji przegrupowania pochodnych 1,3-diokso-1,3-dihydropirolo[3,4-c]pirydyny **64** pod wpływem alkoholanów sodu otrzymano pochodne 4-hydroksy-1-okso-1,2-dihydro-2,7-naftyrydyny **65** [2, 25, 26].



Schemat 26

Scheme 26

Przegrupowanie arylopochodnych pirolo[3,4-c]pirydyno-1,3-dionów **66** prowadzono również wobec acetylenu i katalizatora uzyskując arylopochodne 2,7-naftyrydyn-1-onu **67** [12].

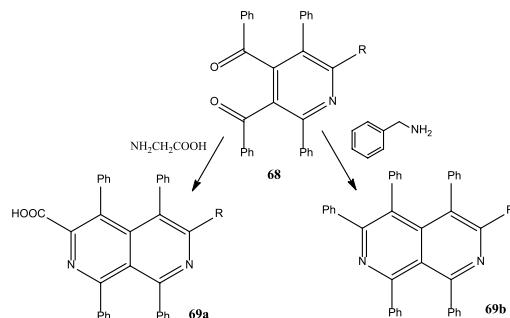


Schemat 27

Scheme 27

1.1.4. z innych pochodnych pirydyny

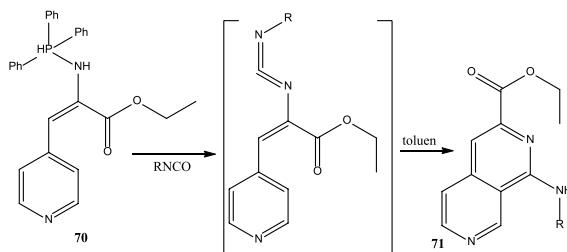
W wyniku kondensacji fenylopochodnych 3,4-dibenzylopirydyny **68** z benzyloaminą lub kwasem aminooctowym otrzymano odpowiednie fenylopochodne 2,7-naftyrydyny **69a-b** [27].



Schemat 28

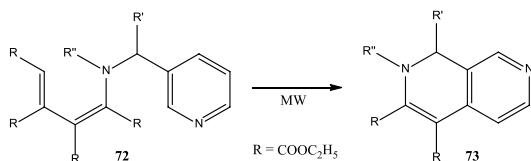
Scheme 28

W reakcji Aza-Wittiga iminosfosforanu **70** z izotiocyanianami otrzymano 1-aminopochodne estru etylowego kwasu 2,7-naftyrydyno-3-karboksylowego **71** [28].



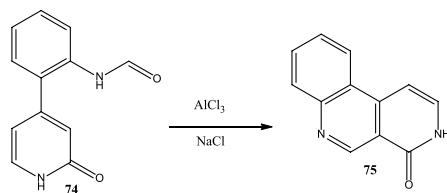
Schemat 29
Scheme 29

W reaktorze mikrofalowym pochodne pirydyny **72** ulegały wewnętrzczasteczkowej cyklizacji do pochodnych 2,7-naftyrydyny **73** [29].



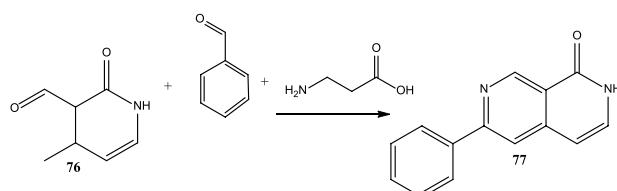
Schemat 30
Scheme 30

N-[2-(2-okso-1,2-dihydropirydyn-4-ylo)fenylo]formamid (**74**) cykлизowano wobec AlCl_3 do 3H-benzo[*c*][2,7]naftyrydyn-4-onu (**75**) [30].



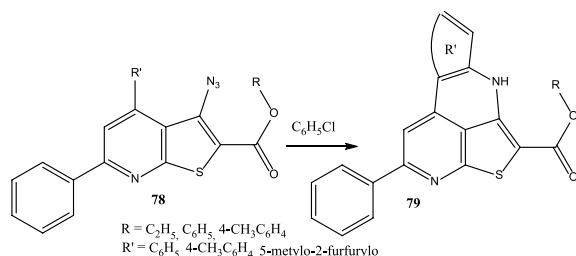
Schemat 31
Scheme 31

W wyniku cyklokondensacji trójskładnikowej z 4-metylo-2-okso-1,2-dihydro-pirydyno-3-karbaldehydu (**76**), benzaldehydu i β -alaniny pod wpływem promieniowania mikrofalowego otrzymano 6-fenylo-2,7-naftyrydyn-1-on (**77**) [12]



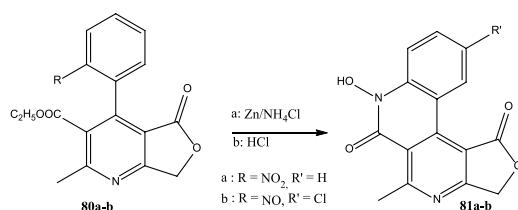
Schemat 32
Scheme 32

Cykлизacja estrów kwasów 3-azydo-6-fenylotieno[2,3-*b*]pirydyno-2-karboksylowych **78** w chlorobenzenie dała odpowiednie pochodne tieno[2,3,4-*ij*][2,7]naftyrydyn **79** [31].



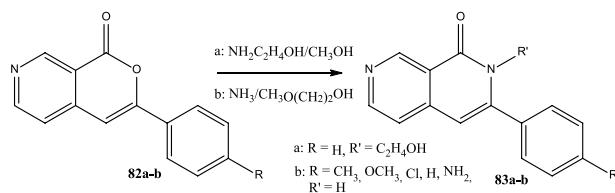
Schemat 33
Scheme 33

Nitro- lub nitrozofenylopochodne estru kwasu 2-metylo-5-okso-5,7-dihydrofuro[3,4-*b*]pirydyno-3-karboksylowego **80** cyklizowano wobec Zn w NH_4Cl lub w kwasie solnym do czteropierścieniowych pochodnych zawierających układ 2,7-naftyrydyny **81** [32].



Schemat 34
Scheme 34

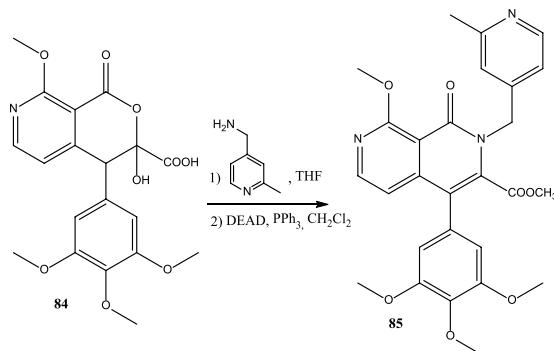
W reakcjach pochodnych 3-fenylopirano[3,4-*c*]pirydyn-1-onu **82** z etanolo-aminą lub amoniakiem w 2-metoksyethanolu otrzymano odpowiednie pochodne 3-fenylo-1,2-dihydro-2,7-naftyrydyn-1-onu **83** [33, 24].



Schemat 35

Scheme 35

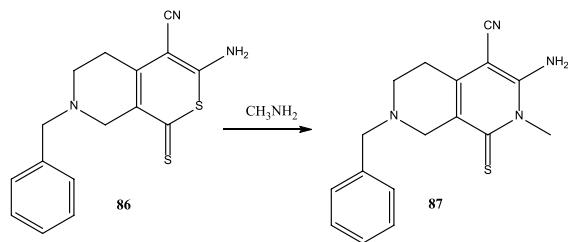
W dwuetapowej reakcji z kwasu 3-hydroksy-8-metoksy-1-okso-4-(3,4,5-trimetoksyfenylo)-3,4-dihydro-1*H*-pirano[3,4-*c*]pirydyno-3-karboksylowego (**84**) uzyskano ester metylowy kwasu 8-metoksy-2-(2-metylopirydyn-4-ylometylo)-1-okso-4-(3,4,5-trimetoksyfenylo)-1,2-dihydro-2,7-naftyrydyno-3-karboksylowego (**85**) [34].



Schemat 36

Scheme 36

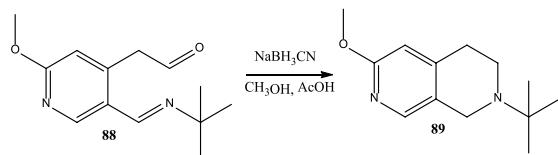
3-Amino-7-benzylo-1-tiokso-5,6,7,8-tetrahydro-1*H*-tiopirano[3,4-*c*]pirydyno-4-karbonitryl (**86**) w reakcji z metyloaminą dał 3-amino-7-benzlo-2-metylo-1-tiokso-1,2,5,6,7,8-heksahydro-2,7-naftyrydyno-4-karbonitryl (**87**) [32].



Schemat 37

Scheme 37

W wyniku cyklizacji 2-(5-tertbutyloiminometylo-2-metoksy-4-pirydylo)acetalddehydu (**88**) wobec cyjanoborowodorku sodu powstała 2-tertbutylo-6-metoksy-1,2,3,4-tetrahydro-2,7-naftyrydyna (**89**) [18].

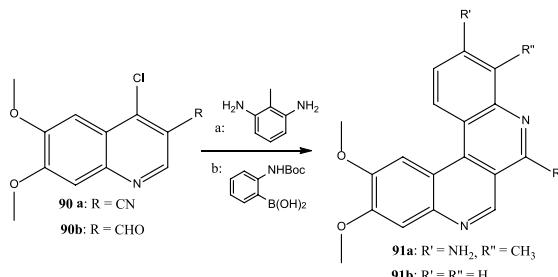


Schemat 38

Scheme 38

1.2. Z POCHODNYCH CHINOLINY

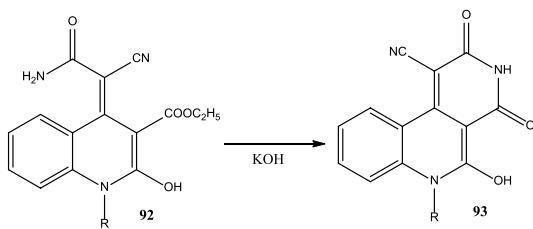
Pochodne 10,11-dimetoksy-dibenzo[*c,f*][2,7]naftyrydyny **91a-b** otrzymano w wyniku kondensacji 4-chloro-6,7-dimetoksynchinolino-3-karbonitrylu (**90a**) z 2,6-diaminotoluenem oraz 4-chloro-6,7-dimetoksynchinolino-3-karbdehydu (**90b**) z pochodną kwasu borowego [35].



Schemat 39

Scheme 39

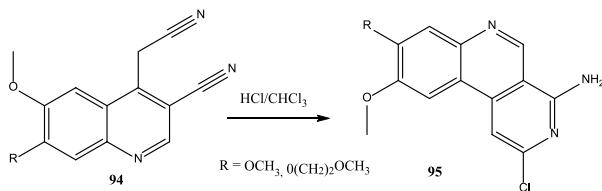
Estry etylowe kwasu 4-karbamoilocyjanometyleno-2-hydroksy-1,4-dihydrochinolino-3-karboksylowego **92** cykлизowano w środowisku zasadowym do *N*-pochodnych 5-hydroksy-2,4-diokso-2,3,4,6-tetrahydrobenzo[*c*][2,7]naftyrydyno-1-karbonitrylu **93** [36].



Schemat 40

Scheme 40

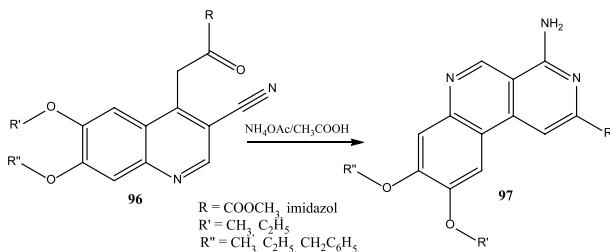
W reakcji cyklizacji dicyjanopochodnych chinoliny **94** wobec HCl w chloroformie otrzymano odpowiednie pochodne benzo[*c*][2,7]naftyrydyny **95** [37].



Schemat 41

Scheme 41

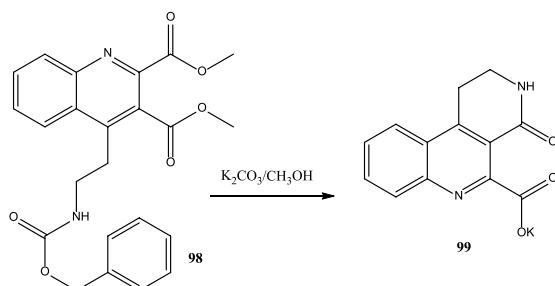
Pochodne 3-cyjanochinoliny **96** cyklizowano wobec octanu amonu kwasie octowym do odpowiednich pochodnych 4-aminobenzo[*c*][2,7]naftyrydyny **97** [37].



Schemat 42

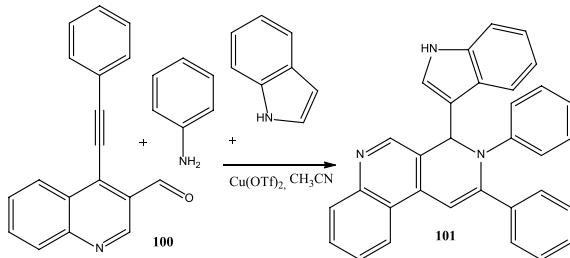
Scheme 42

Diester kwasu 4-[2-(benzyloksykarnyloamino)etylo]chinolino-2,3-karboksylowego (**98**) poddany wewnętrzcząsteczkowej cyklizacji wobec węglanu potasu w metanolu dał sól potasową kwasu 4-okso-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[*c*][2,7]naftyrydyno-5 karboksylowego (**99**) [38].



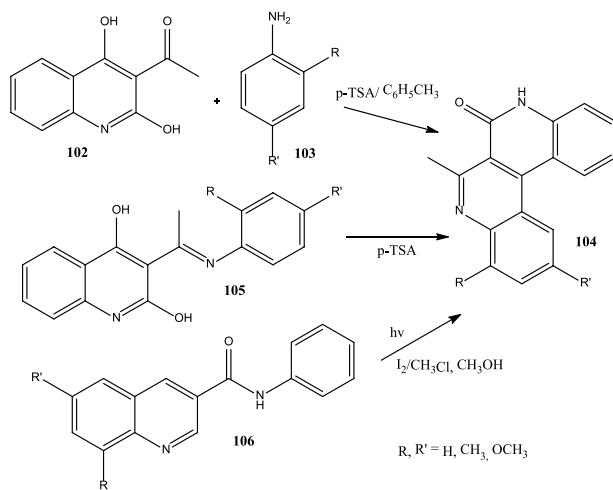
Schemat 43
Scheme 43

W reakcji cyklokondensacji 4-(2-fenyoetynylo)chinolino-3-karbaldehydu (**100**) z aniliną i indolem katalizowanej trifluorometanosulfonianem miedzi(II) otrzymano 3,4-dihydro-4-(1*H*-indol-3-yl)-2,3-difenylobenzo[*c*][2,7]naftyrydynę (**101**) [39].



Schemat 44
Scheme 44

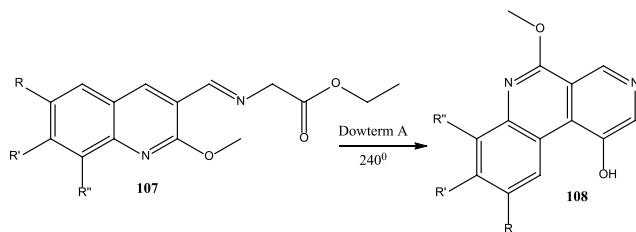
Kondensacja 3-acylo-2,4-dihydroksychinolinę (**102**) z pochodnymi aniliny (**103**) wobec kwasu *p*-toluenosulfonowego dała odpowiednie pochodne 7-metylobenzo[*c,f*][2,7]naftyrydyn-6-onu (**104**). W analogicznej reakcji związkę **104** otrzymano cyklizując pochodne 3-(1-(fenyoimino)etylo)-2,4-dihydroksychinolinę **105**. 7-Metylobenzo[*c,f*][2,7]naftyrydyn-6-ony **104** otrzymano również w wyniku photochemicznej cyklizacji pochodnych N-fenyochinolino-3-karboksyamidu **106** wobec jodu [40].



Schemat 45

Scheme 45

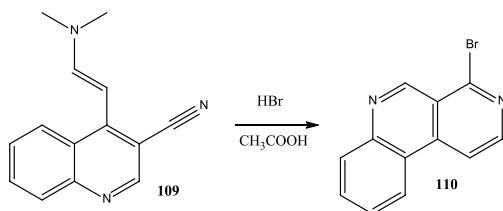
W reakcji cykлизacji wewnętrzcząsteczkowej pochodnych estru etylowego *N*-(2-metoksynchinolin-3-ilo)iminooctanu **107** w Dowterm A otrzymano pochodne 1-hydroksy-5-metoksybenzo[*f*][2,7]naftyrydyny **108** [41].



Schemat 46

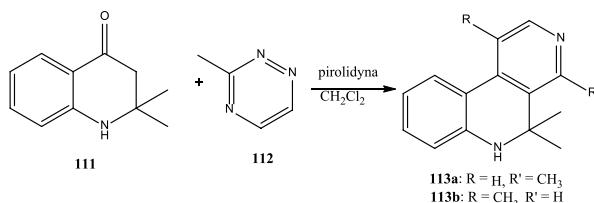
Scheme 46

4-[2-(Dimetyloamino)etynylo]chinolino-3-karbonitryl (**109**) poddano cyklikacji z bromowodorem w kwasie octowym otrzymując 4-bromobenzo[*c*][2,7]naftyrydynę (**110**) [42].



Schemat 47
Scheme 47

W reakcji Diels-Aldera 2,2-dimetylo-2,3-dihydrochinolin-4(1*H*)-onu (**111**) z 3-metylo-1,2,4-triazyną (**112**) uzyskano 4,5,5-trimetylo-5,6-dihydrobenzo[*c*][2,7]naftyrydynę (**113a**) oraz jej regioizomer **113b** [43].

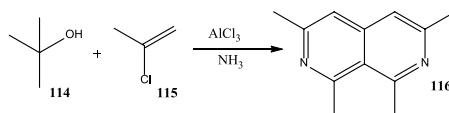


Schemat 48
Scheme 48

1.3 Z INNYCH SUBSTRATÓW

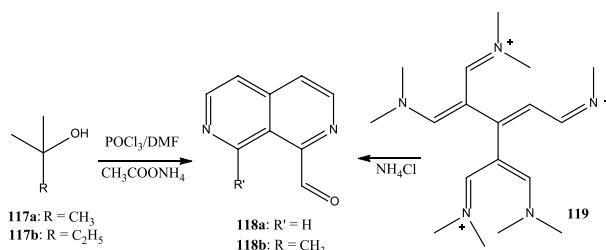
1.3.1. z substratów niecyklicznych

W reakcji *t*-butanolu (**114**) z chlorkiem acetylu (**115**) wobec chlorku glinu w amoniaku otrzymano 1,3,6,8-tetrametylo-2,7-naftyrydynę (**116**) [44]



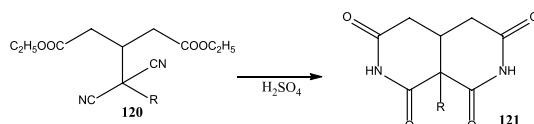
Schemat 49
Scheme 49

Pochodne *t*-butanolu **117a-b** pod wpływem mieszaniny Vielsmeiera cyklizowano do 5-alkilo pochodnych 2,7-naftyrydyno-4-karbaldehydu **118a-b** [45]. Związek **118a** otrzymano również w wyniku cyklizacji soli triiminowej wobec chlorku amonu [46].



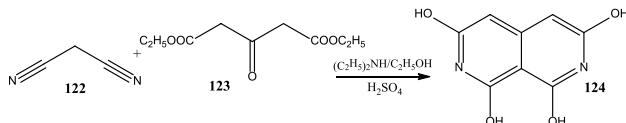
Schemat 50
Scheme 50

Dicyjanopochodne pentaoctanu dietylowego **120** ulegały cyklizacji w kwasie siarkowym do pochodnych dekahydro-2,7-naftyrydyno-1,3,6,8-tetraonu **121** [47].



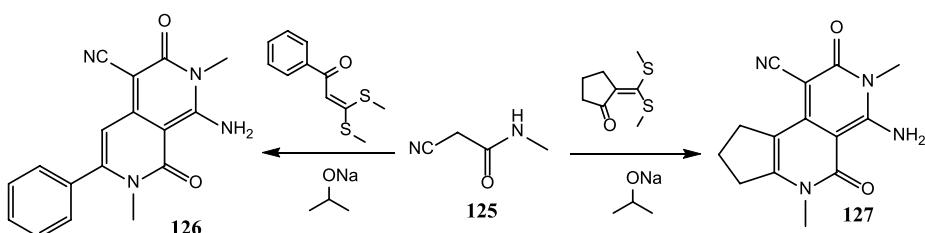
Schemat 51
Scheme 51

Cyklokondensacja malononitrylu (**122**) z estrem dietylowym kwasu 3-okso-pentanodioctowego (**123**) dała 2,7-naftyrydyno-1,3,6,8-tetraol (**124**) [48].



Schemat 52
Scheme 52

2-Cyjano-N-metyloacetamid (**125**) w izopropanolanie sodu ulegał reakcji z 1-fenylo-3,3-bismetylosulfanylopropenonem do 1-amino-3-fenylo-2,7-dimetylo-3,8-diokso-2,3,7,8-tetrahydro-2,7-naftyrydyno-4-karbonitrylu (**126**), a z 2-(bismetylosulfanylo-metyleno)-cyklopantanonem do 4-amino-3,6-dimetylo-2,5-diokso-2,5,6,7,8,9-heksahydro-3*H*-cyklopenta[*c*] [2,7]naftyrydyno-1-karbonitrylu (**127**) [49].

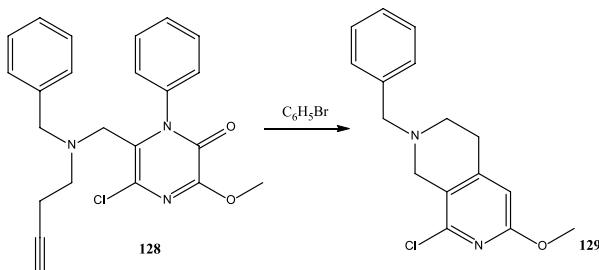


Schemat 53

Scheme 53

1.3.2. z substratów cyklicznych

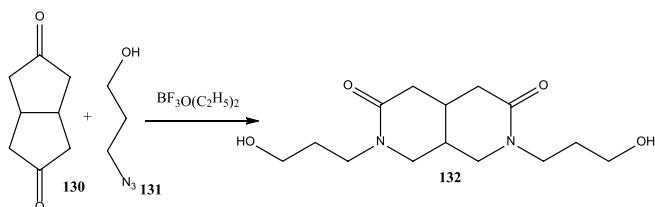
Wewnątrzcząsteczkowa cyklizacja 6-[(benzylobut-3-ynoamino)metylo]-5-chloro-1-fenylo-3-metoksy-1*H*-pirazin-2-onu (**128**) w bromobenzenie doprowadziła do 2-benzylo-8-chloro-6-metoksy-1,2,3,4-tetrahydro-2,7-naftyrydyny (**129**) [50].



Schemat 54

Scheme 54

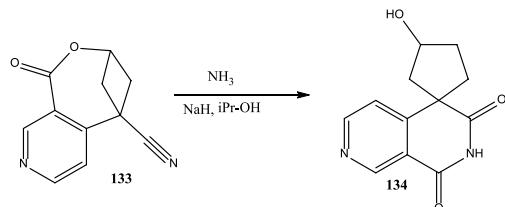
W wyniku reakcji *cis*-bicyklo[3.3.0]oktadienu (**130**) z 3-azydopropanolem (**131**) otrzymano 2,7-bis(3-hydroksypropyl)-1,4,4a,5,8,8a-heksahydro-2,7-naftyrydyno-3,6-dion (**132**) [51].



Schemat 55

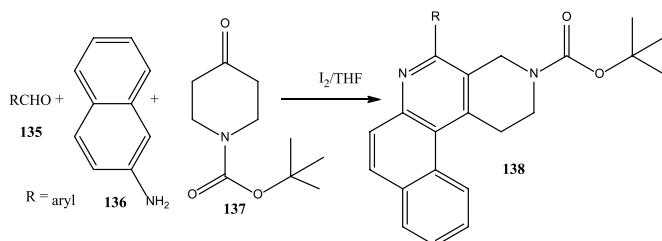
Scheme 55

8-Okso-9-oksa-5-azatricyklo[8.1.1.0..2,7.]kodeka-2(7),3,5-trieno-1-karbonitryl (**133**) poddany amonolizie, uległ wewnątrzcząsteczkowemu przegrupowaniu do 3'-hydroksyspiro[2,7-naftyrydyno-4,1'-cyklopentano]-1,3-dionu (**134**), alkalo-
idu wyizolowanego wcześniej z *Sesbania drummondii* [52]



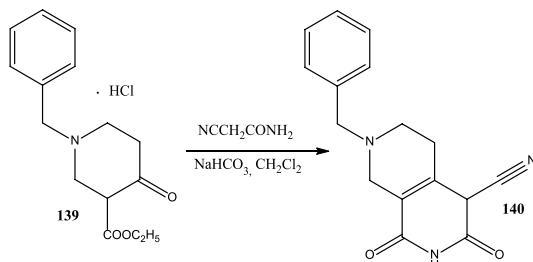
Schemat 56
Scheme 56

W reakcji kondensacji aldehydów aromatycznych **135** z 2-aminonaftalenem (**136**) i t-butoksykarboksylanem piperydyn-4-onu (**137**) wobec jodu w THF otrzymano odpowiednie pochodne nafto[2,1-*c*][2,7]naftyrydyny **138** [53].



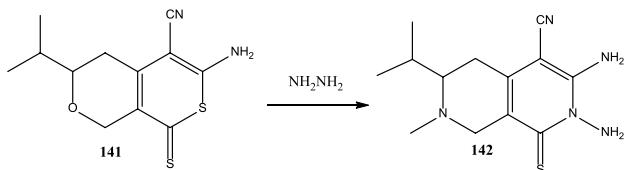
Schemat 57
Scheme 57

Chlorowodorek estru etylowego kwasu 1-benzylo-4-oksopiperydyno-3-karboksylowego (**139**) poddano cyklokondensacji z cyjanoacetamidem otrzymując 7-benzylo-1,3-diokso-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-2,7-naftyrydyno-4-karbonitryl (**140**) [54].



Schemat 58
Scheme 58

6-Amino-3-(propan-2-ylo)-8-tiokso-4,8-dihydro-1*H*,3*H*-tiopirano[3,4-*c*]pirano-5-karbonitryl (**141**) w reakcji z hydrazyną uległ przegrupowaniu do 2,3-diamino-3-etylo-3-metylo-8-tiokso-1,2,5,6,7,8-heksahydro-2,7-naftyrydyno-4-karbonitrylu (**142**) [55].



Schemat 59

Scheme 59

PODSUMOWANIE

Z kilkudziesięciu przedstawionych w piśmiennictwie metod syntez, układ 2,7-naftyrydyny najczęściej otrzymywano z pochodnych pirydyny w reakcjach wewnętrzczasteczkowej cyklizacji lub cyklokondensacji drugiego, sprzężonego pierścienia pirydyny. Z pochodnych chinoliny lub izochinoliny powstają wielopierścieniowe układy zawierające izomer benzo[*c*][2,7]naftyrydyny. Pochodne 2,7-naftyrydyny otrzymać można również w wyniku przegrupowania innych heterocyklicznych pochodnych, w których atom tlenu lub siarki ulega substytucji na atom azotu. Najmniej syntezy układu 2,7-naftyrydyny przeprowadzono jako reakcje kondensacji związków niecyklicznych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Wójcicka, E. Wagner, Wiad. Chem., 2011, **65**, 235.
- [2] S. Gabriel, J. Colman, Chem. Ber., 1902, **35**, 1358.
- [3] V.P. Krivopalov, V.F. Sedova, O.P. Shkurko, Russ. Chem. Bull., 2003, **52**, 2440.
- [4] E. Gössnitzer, K. Görlicher, H.J. Baltrusch, Magn. Reson. Chem., 2002, **40**, 467.
- [5] M. Lotter, F. Bracher, Sci. Pharm., 2009, **77**, 1.
- [6] N. Ikekawa, Chem. Pharm. Bull., 1958, **6**, 269.
- [7] H. Inoue, I. Sonoda, E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, **52**, 1237.
- [8] T. Sakamoto, Y. Kondo, H. Yamanaka, Chem. Pharm. Bull., 1985, **33**, 626.
- [9] A. Sano, H. Nakamura, Anal. Sci., 2001, **17**, 375.
- [10] M.N. Palfreyman, K.R.H. Wooldridge, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1974, **1**, 57.
- [11] A. Nemazany, N. Heider, Electronic Conference on Heterocyclic Chemistry, 1996, 24.06–22.07.
- [12] H. Tan, J. Wang, Y. Zhang, Y. Xing, Q. Sun, R. Li, Tetrahedron, 2013, **69**, 8299.
- [13] Y. Ikeura, T. Tanaka, Y. Kiyota, S. Morimoto, M. Ogino, T. Ishimaru, I. Kamo, T. Doi, H. Natsugari, Chem. Pharm. Bull., **45**, 1997, 1642.
- [14] C.V. Dar'in, S.I. Selivanov, P.S. Lobanov, A.A. Potekhin, Chem. Heterocycl. Comp., 2008, **44**, 451.

- [15] J.M. Bobbitt, R. Doolittle, *J. Org. Chem.*, 1964, **29**, 2298.
- [16] J.A. Van Allan, G.A. Reynolds, C.C. Petropoulos, D.P. Maier, *J. Heterocycl. Chem.*, 1970, **7**, 495.
- [17] Ch. Lin, Y. Lin, Y. Lo, K. Chen, T. Su, *Heterocycles*, 2000, **53**, 15.
- [18] A.V. Tverdokhlebov, A.V. Zavada, A.A. Tolmachev, A.N. Kostyuk, A.N. Chernega, E.B. Rusanov, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 9618.
- [19] S. Boatman, T.M. Harris, Ch.R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **20**, 5198.
- [20] T. Hirota, K. Tomita, K. Sasaki, K. Okuda, M. Yoshida, S. Kasino, *Heterocycles*, 2001, **55**, 741.
- [21] A. Zhang, Ch. Ding, Ch. Cheng, Q. Yao, *J. Comb. Chem.*, 2007, **9**, 916.
- [22] M. Lotter, J. Schilling, E. Reimann, F. Bracher, *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, 2006, **339**, 677.
- [23] K. Prinat, P. Simunek, U. Ursic, J. Bezensek, U. Groselj, A. Golobic, A. Meden, J. Svetl, B. Stano-vnik, *Arkivoc*, 2011, **6**, 120.
- [24] K. Kumpan, A. Nathubhai, C. Zhang, P.J. Wood, M.D. Lloyd, A.S. Thompson, T. Haikarainen, L. Lehtio, M.D. Threadgill, *Bioorg. Med. Chem.*, 2015, **23**, 3013.
- [25] E. Wagner, A. Wójcicka, I. Bryndal, T. Lis, *Pol. J. Chem.*, 2009, **83**, 207.
- [26] I.A. Perillo, L.D. Kremenchuzky, M.M. Blanco, *J. Mol. Struct.*, 2009, **921**, 307.
- [27] S. Mataka, K. Takahashi, M. Tashiro, *J. Heterocyclic Chem.*, 1983, **20**, 971.
- [28] P. Molina, A. Lorenzo, E. Aller, *Tetrahedron*, 1992, **48**, 4601.
- [29] V.Y. Vvedensky, Y.V. Ivanov, V. Kysil, C. Williams, S. Tkachenko, A. Kiselyov, A.V. Khvat, A.V. Ivat-chenko, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 3953.
- [30] R.N. Seelye, D.W. Stanton, *Tetrahedron Lett.*, 1966, **7**, 2633.
- [31] V.K. Vasilin, E.A. Kanishcheva, T.A. Stroganova, G.D. Krapivin, *Synlett*, 2015, **26**, 755.
- [32] K. Görlicher, U. Bartke, *Pharmazie*, 2002, **57**, 804.
- [33] J. Epsztajn, M.W. Płotka, *Synth. Comm.*, 1992, **22**, 1239.
- [34] T. Ukita, Y. Nakamura, A. Kubo, Y. Yamamoto, Y. Moritani, K. Saruta, T. Higashijimia, J. Kotera, K. Fujishige, M. Takagi, K. Kikkawa, K. Omori, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2003, **13**, 2341.
- [35] A. Gopalsamy, M. Shi, R. Williamson, A. Olland, Y. Hu, G. Krishnamurthy, X. Han, K. Arndt, B. Guo, *J. Med. Chem.*, 2007, **50**, 5547.
- [36] I.V. Ukrainets, N.L. Bereznayakova, V.A. Parshikov, S.V. Shishkina, *Chem Heterocycl. Comp.*, 2007, **43**, 608.
- [37] K.H. Kim, A. Wissner, B. Middleton, J. Floyd, H.R. Fraser, Y.D. Wang, R.G. Dushin, Y. Hu, A. Olland, B. Guo, K. Arndt, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2009, **19**, 5225.
- [38] G. Guerrini, M. Taddei, F. Ponticelli, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 7597.
- [39] K.S. Prakash, R. Nagarajan, *Tetrahedron Lett.*, 2013, **54**, 3635.
- [40] P. Pitachai, C. Uvarani, R.M. Gengan, P.S. Mohan, *Indian J. Chem.*, 2013, **52B**, 776.
- [41] P.V. Rajeev, S.P. Rajendran, *Synthetic Comm.*, 2010, **40**, 2837.
- [42] A. Plodek, S. Reader, F. Bracher, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 4693.
- [43] D. Liang, Y. Wang, D. Di, *J. Chem. Res.*, 2015, **39**, 105.
- [44] C. Erre, A. Pedra, M. Arnaud, C. Roussel, *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**, 515.
- [45] A.D. Thomas, C.V. Asokan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2001, **1**, 2583.
- [46] C. Jutz, W. Müller, E. Müller, *Chem. Ber.*, 1966, **99**, 2479.
- [47] B.M. Iselin, K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3220.
- [48] Y. Zhang, B. Illarianov, A. Bacher, M. Fischer, G.I. Georg, Q.Z. Ye, D. Van der Velde, P.E. Fanwick, Y. Song, M. Cushman, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 2769.
- [49] R.R. Rastogi, A. Kumar, H. Ila, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1978, 554.
- [50] K.J. Buysens, D.M. Vandenberghe, G.J. Hoornaert, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 9161.
- [51] V. Gracias, K.E. Frank, G.L. Milligan, J. Aube, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 16241.
- [52] J.C. Bottaro, G.A. Berchtold, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 1176.
- [53] W. Xiang-Shan, L. Qing, W. Jian-Rong, T. Shu-Jiang, *J. Comb. Chem.*, 2009, **11**, 433.

- [54] Ch. Guo, P.R. Guzzo, M. Hadden, B.J. Sargent, L. Yet, Y. Kan, O. Palyha, T.M. Kelly, X. Guan, K. Rosko, K. Gagen, J.M. Metrzger, J. Dragovic, K. Lyons, L.S. Lin, R.P. Nargund, *Biorg. Med. Chem. Lett.*, 2010, **20**, 2785.
- [55] E.G. Paronikyan, A.S. Noravyan, A.S. Harutunyan, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2010, **46**, 987.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 listopada 2016

SAMONAPRAWIAJĄCE SIĘ LAKIERY

SELF-HEALING VARNISHES

**Paulina Bednarczyk, Adrian Krzysztof Antosik,
Zbigniew Czech**

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
e-mail do korespondencji: bednarczyk.pb@gmail.com*

Abstract

Wstęp

1. Materiały samonaprawiające się
 2. Mechanizm samonaprawy powłok lakierowych
 - 2.1. Mikrokapsułki lub mikrokanaliki
 - 2.2. Materiały naprawiające się katalitycznie
 - 2.3. Samonaprawa w reakcji Dielsa-Aldera
 3. Zastosowanie samonaprawiających się lakierów
- Podsumowanie
- Piśmiennictwo cytowane

Mgr. inż. Paulina Bednarczyk w 2013 ukończyła studia magisterskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej na Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. Jest doktorantką w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. Do jej zainteresowań naukowych należą głównie fotoutwardzalne powłoki lakierowe.

Mgr. inż. Adrian Krzysztof Antosik w roku 2012 ukończył studia inżynierskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej, specjalność polimery, w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie, w 2013 ukończył studia magisterskie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Mechatroniki, specjalność Przetwórstwo Tworzyw Sztucznych w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. Jest doktorantem w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie.

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech jest kierownikiem Międzynarodowego Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Jest absolwentem Politechniki Szczecińskiej, doktorat w 1981 r., habilitacja w 2004 r. Od 1981 do 2002r. zatrudniony w Firmach: Lohmann (Niemcy), UCB (Belgia) oraz Chemitec (Niemcy). Jest autorem ponad 500 publikacji naukowych oraz 100 patentów.

ABSTRACT

The recent decade brought about new dimensions to materials developments; stimuliresponse materials capable of responding to internal or external stimuli. The ability of materials to autonomously self-heal is the most promising property [1]. The number of publications that appeared in the past decade concerning the self-repair of polymeric materials is quite extensive. They cover different fields of research, including thermoplastic and thermoset polymers, polymer composites, and coatings. The first ideas already started to develop in the 1990s, when scientists started to look at nature to solve the recurring problem of damage to materials [2].

The process of implementing a strategy of autorepair of a damage is a subject of increasing interest. One of the challenges for many of the already developed self-repairing systems is to enhance the structural stability and mechanical properties of the materials. The first developed self-healing materials relied on microencapsulated healing agents within the bulk polymer [3]. Upon mechanical stress, the microcapsules were ruptured releasing agents that reacted with the catalyst in the polymer matrix to repair the damage [4–5]. Among many other crosslinking methods relying mainly on epoxy chemistry, ‘click’-based chemistry, the use of thiolene-based systems, as well as catalytic crosslinking reactions based on ring opening metathesis polymerization have found wide application in materials science. In the latter methodology, the catalyst present inside the matrix then promotes an autorepair reaction via ROMP. Thermosetting autorepair polymers which have been proposed so far include Grubbs’ first-generation catalyst; currently, the possibility of applying other ruthenium catalysts such as second-generation Grubbs’ catalyst and Hoveyda–Grubbs’ second-generation catalyst are under evaluation [3]. In addition to the aforementioned methods, you can also find self-healing coatings in the reaction of Diels-Alder.

The self-healing concept envisages a similar recovery of material properties, such as fracture toughness, corrosion resistance, or conductivity, to improve the durability and reliability of the polymer materials. Damage due to impact, wear or fatigue initiates a healing mechanism that preferentially without external stimulus can recover any functionality. Researchers working in the field of self-healing polymeric materials mainly focus on high-end applications where the added value outweighs the cost of production. Such applications can, for example, be found in the transport sector, electronics, and structural materials. Car coatings, structural composites in airplanes, conductive polymers in sensors are only some examples of many targeted applications. Repair of damage in these materials is often laborious, not cost-efficient and only detected on the macroscopic level when it is too late. On the other hand, self-healing materials try to avoid macroscopic failure by responding immediately or at least fast enough to damage [1].

Keywords: varnish, self-healing materials, coatings

Słowa kluczowe: lakier, samonaprawiające się materiały, powłoki

WSTĘP

Koniec XX wieku charakteryzował się wzrostem popularności polimerów z pamięcią kształtu, natomiast początek nowego, trzeciego tysiąclecia przyniósł ze sobą materiał polimerowy o niespotykanych do tej pory właściwościach, pozwalający na jego samoczynne naprawianie się. W tej chwili technologia ta jest projektowana i rozwijana wyłącznie poza granicami naszego kraju. Badania nad materiałami polimerowymi umożliwiającymi samoczynną naprawę mikrouszkodzeń zostały zapoczątkowane przez firmy związane z branżą motoryzacyjną, a ich celem było otrzymanie powłok lakierniczych, które byłyby w stanie samodzielnie regenerować powstałe w nich drobne rysy i niewielkie zadrapania [1–7]. Naruszenie struktury materiału, z którego wykonano powłokę lakierniczą powoduje propagację dalszych uszkodzeń i pogarszanie właściwości użytkowych – wzrost kruchości, spadek polysku i pogorszenie barierowości [6–9]. W związku z czym, tematem szczególnego zainteresowania naukowców jak i przemysłu stało się wydłużenie czasu eksploatacji i żywotności powłok polimerowych.

1. MATERIAŁY SAMONAPRAWIAJĄCE SIĘ

Materiały samonaprawiające się należą do grupy materiałów inteligentnych, które zmieniają swoje właściwości w kontrolowany sposób w odpowiedzi na działanie bodźca zewnętrznego. Tworzywa takie łączą w ramach jednej struktury cechy czujnika i aktywatora.

2. MECHANIZM SAMONAPRAWY POWŁOK LAKIEROWYCH

Powłoki samonaprawiające się reagują na uszkodzenia strukturalne, takie jak pęknięcia, ubytki, czy wygięcia. Wizja mechanizmu samonaprawiania się materiałów jest analogiczna do tego jaki istnieje w przyrodzie (np. gojenie się skóry, zrastanie się złamanych kości) i opiera się na natychmiastowej reakcji na uszkodzenie bez (lub przy minimalnej) ingerencji człowieka [10]. Dzięki przełomowym badaniom z ostatniego dziesięciolecia wiadomo, że samonaprawianie się polimerów jest możliwe. Aktualnie można wyróżnić kilka mechanizmów samonaprawy polimerów: mikrokapsułki i mikrokanaliki, materiały naprawiające się katalitycznie i samonaprawa w reakcji Dielsa-Aldera.

Obecnie na rynku można spotkać już pierwsze inteligentne powłoki, głównie w przemyśle samochodowym i telefonów komórkowych. Rysy na powierzchniach tych są problemem, z którym każdy z nas styka się na co dzień. Potrafią skutecznie pogorszyć wygląd nowego samochodu, telefonu czy komputera. Nie dotyczy to elastycznych tworzyw, które po zarysowaniu mają zdolność powrotu do poprzedniego stanu, jednak powłoki z takich materiałów są miękkie i często nie zapewniają

odpowiedniej ochrony mechanicznej. Z kolei twarde, kruche pokrycia zarysowują się nieodwracalnie, w związku z czym nauka i przemysł dążą do uzyskania samonaprawiających się powłok.

2.1. MIKROKAPSUŁKI I MIKROKANALIKI

Jest to najczęściej stosowana i najlepiej znana metoda samonaprawy polimerów i opiera się na rozproszeniu w materiale mikrokapsułek lub mikrokanalików z katalizatorem, który w momencie uszkodzenia przedmiotu jest uwalniany do sieci polimerowej. Naprężenia powodujące ubytek w strukturze materiału powodują także zniszczenie powłoki kapsułek, a zawartość występująca w formie cieczy odtwarza zerwane wiązania. Metoda posiada jednak zasadniczą wadę: pęknięcie pojawiające się w tym samym miejscu po raz drugi nie ulega samoregeneracji, ponieważ kapsułki zostały już wcześniej opróżnione. Metoda wymaga dopracowania w postaci stałego zaopatrzenia kapsułek w katalizator. Naukowcy z Uniwersytetu od Illinois w Urbana Champign (UIUC) pracują nad samonaprawiającym się polimerem składającym się z zewnętrznej warstwy z żywicy epoksydowej i wewnętrznej, która wyposażona jest w sieć mikrokanalików. Warstwa zewnętrzna zawiera niewielkie cząstki katalizatora, a wewnętrznych kanalików warstwy wewnętrznej znajduje się płynna substancja „łatająca” uszkodzenia. Podczas zgięcia materiału tworzy się szczelina sięgająca do mikrokanalików, co powoduje wypłynięcie substancji z kanalików. W ciągu 10 godzin pod wpływem katalizatora, szczelina wypełnia się żywicą epoksydową, łatając pęknięcie. Katalizator powoduje bowiem reakcję polimeryzacji czynnika leczniczego, czyli jego utwardzenie i związanie z powierzchniami mikrouszkodzenia. Co ważne, materiał nie wymaga żadnego zewnętrznego sprężania, które wypychałoby substancję z kanalików. Samoistnie przesuwa się ona w górę, podobnie jak woda w wąskim naczyniu. Rozwiążanie to pozwala na siedmiokrotne doprowadzenie do samonaprawy materiału. Później katalizator przestaje działać. Zdolności materiału do samonaprawy można poprawić, podłączając zewnętrzny zbiornik z płynem, który uzupełniałby niedobory w mikrokanalikach. Najtrudniejszym zadaniem amerykańskich naukowców było oszacowanie właściwej grubości ścianek mikroskopijnych banieczek (o średnicy 50–200 mikrometrów). Zbyt solidne pękałyby niechętnie, upośledzając proces zasklepiania uszkodzeń tworzywa. Zbyt delikatne byłyby trudne w obróbce. Czasochłonne było również określenie optymalnego rozproszenia mikrokapsułek w ośrodku. Ich przesadnie wysoka koncentracja mogła osłabić wytrzymałość tworzywa. Mała – nie powodowała samoregeneracji. Odpowiednia posiada podwójną korzyść: sama obecność mikrokapsułek w dotąd niewyjaśniony sposób wzmacnia mechaniczną wytrzymałość tworzywa oraz (przede wszystkim) zapewnia oczekiwany przebieg autonaprawy. Doświadczenia dowodzą, że uszkodzone elementy wykonane z „tworzywa” zawierającego mikrokapsułki odzyskują niemal 75% swojej pierwotnej twardości. Ponadto metoda posiada następujące wady: po pierwsze zdawała ona egzamin w wypadku tworzyw jednolitych,

jednoskładnikowych. W wypadku kompozytów wyniki badań nie były zadowalające, ponieważ ulegały tzw. delaminacji, czyli rozwarstwieniu, wybitnie osłabiającej ich wytrzymałość. Po drugie – pęknięcie pojawiające się w tym samym miejscu po raz drugi nie ulegało samoregeneracji, ponieważ kapsułki zostały już wcześniej opróżnione [1–5].

2.2. MATERIAŁY NAPRAWIAJĄCE SIĘ KATALITYCZNIE

Metoda ta bazuje na procesach metatezy, która polega na skoordynowanej „zamianie miejsc” cząsteczek, wpływającej na odbudowę pęknięć. Do zapoczątkowania procesu potrzebny jest katalizator, jednym z nich jest tzw. katalizator Grubbs'a. Mechanizm samonaprawy, niezależnie od typu metatezy, polega w pierwszym etapie na tworzeniu się *in situ* metaloorganicznych kompleksów. W drugim etapie kompleks ten reaguje z wolnym alkenem tworząc nietrwały, choć możliwy do spektroskopowego zaobserwowania, układ metalocyklobutanowy, który rozpada się z utworzeniem dwóch nowych wiązań podwójnych węgiel–węgiel [10]. Istotny jest fakt, że do chwili zapoczątkowania procesu, materiał samonaprawiający się i katalizator muszą być przechowywane oddzielnie. Sam proces naprawy polega na typowej polimeryzacji.

2.3. SAMONAPRAWA W REAKCJI DIELSA-ALDERA

Mechanizm naprawy polega na odwrotnie reakcji Dielsa-Aldera, która w 1950 roku przyniosła odkrywcom Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii. Wtórna polimeryzacja na drodze takiej reakcji polega na ponownym połączeniu miejsc z mechanicznie powstałymi defektami za pomocą silnych wiązań kowalencyjnych. Kluczowym elementem jest użycie odpowiedniej pary adduktów, umożliwiających wystąpienie skoordynowanej cykloaddycji podstawionego alkenu do sprzężonego dienu. Naukowcy z niemieckiego Karlsruhe Institute of Technology (KIT) zaprezentowali takie rozwiązanie kilka lat temu stosując związki cyjanoditioestru oraz cyklopentadienu do utworzenia materiału polimerowego zdolnego do samonaprawy. Cyklopentadien łatwo ulega dimeryzacji już w temperaturze pokojowej, szybciej natomiast po ogrzaniu. W tym przypadku rozerwana sieć polimerowa regenerowała się w stosunkowo niskich temperaturach od 50°C do 120°C, w ciągu zaledwie pięciu minut. Badania mechaniczne, takie jak próby rozciągania i lepkości potwierdziły, że pierwotne właściwości materiału zostały całkowicie przywrócone. Co ważne, mechanizm samonaprawy może być inicjowany wielokrotnie, w dowolnym czasie przez ciepło, światło lub dodatek odpowiedniej substancji [11–13].

Od niedawna zaczyna się również opracowywać syntezy nowych związków zdolnych do samoregeneracji z wykorzystaniem reakcji Dielsa-Aldera. Pengfei Du (Szanghaj, Chiny, 2013) opisuje syntezę nowych liniowych poliuretanów w reakcji

Dielsa-Aldera (DA) pomiędzy prepolymerem poliuretanowym zakończonym grupami furanowymi (MPF) i bismaleimidami (BMI). Taki materiał po samoregeneracji indukowanej ciepłem wraca do 80% sprawności [14]. W kierunku usprawnienia procesu samonaprawy w reakcji DA prowadzono liczne prace badawcze.

3. ZASTOSOWANIE SAMONAPRAWIAJĄCYCH SIĘ LAKIERÓW

Zapotrzebowanie na samonaprawiające się lakiery wynika głównie z ich szerokiego zastosowania, m.in. w takich sektorach gospodarki, jak: przemysł motoryzacyjny, meblarski, jachtowy, wojsko, medycyna i wiele innych, w których liczy się przede wszystkim jakość oraz specjalistyczne zastosowanie, nawet ponad ich cenę [15]. Wadą konwencjonalnych lakierów jest niska trwałość i podatność na zarysowania, co prowadzi do dalszego procesu destrukcji powłoki i podłoża, jak np. korozja. Materiały tego typu są przyjazne dla środowiska, ponieważ samoregenerując się, eliminują konieczność szkodliwych procesów utylizacji tworzyw sztucznych. Materiały lakierowe tego typu mogłyby również znaleźć zastosowanie w układach, których dzisiaj się nie naprawia (ma to miejsce gdy jest to nieekonomiczne lub niemożliwe), np. w mikroelektronice, implantach medycznych lub w technice kosmicznej, a także w życiu codziennym, przede wszystkim w motoryzacji, lotnictwie, urządzeniach codziennego użytku.

PODSUMOWANIE

Pomysł tworzywa zdolnego do samonaprawy wydaje się prosty, ale tylko pozornie. Powyżej przedstawione sposoby samonaprawy powłok mają swoje wady i niedogodności, dlatego muszą być starannie dobierane, w zależności od docelowego zastosowania materiału [16]. Osadzanie mikrokapsułek ogranicza możliwość autonomicznego samonaprawiania do kilku powtórzeń, podczas gdy metateza teoretycznie umożliwia regenerację nieskończonie wiele razy, ale zwykle wymaga udziału katalizatora i zewnętrznego bodźca do inicjacji procesu samonaprawiania. Natomiast utrudnieniem samonaprawy w reakcji Dielsa-Aldera jest mała liczba poznanych par składników, pozwalających na silne sieciowanie poniżej temperatury rozkładu tych materiałów w stosunkowo krótkim czasie.

PIŚMIENIICTWO CYTOWANE

- [1] Y. Yang, M.W. Urban, Chem. Soc. Rev., 2013, **42**, 7446.
- [2] G. Ospanova, K. Koynov, I. Tleubayeva, B. Khudaibergenov, R. Iskakov, Eurasian Chemico-Technological Journal, 2014, **16**, 303.

- [3] L. Guadagno, M. Raimondo, C. Naddeo, P. Longo, A. Mariconda, W.H. Binder, Smart Mater. Struct., 2014, **23**, 045001.
- [4] C. Dry, W. McMillan, Smart Mater. Struct., 1997, **6**, 35.
- [5] S. Burattini, B.W. Greenland, D. Chappell, H.M. Colquhoun, W. Hayes, Chem. Soc. Rev., 2010, **39**, 1973.
- [6] M. Mechtel, Bayer Material Science, Coatings, Adhesives and Sealants Business Group, www.bayercoatings.de (20.02.2017).
- [7] www.akzonobel.com (20.02.2017).
- [8] www.nissanglobal.com (20.02.2017).
- [9] www.matint.pl (20.02.2017).
- [10] K. Oehlenschlaeger, O. Mueller, J. Brandt, S. Hilf, A. Lederer, M. Wilhelm, R. Graf, M.L. Coote, F. G. Schmidt, Ch. Barner-Kowollik, Adv. Mater., 2014, **26**, 3561.
- [11] Keyed Paint On Car by Athol Mullen (Own work) CC-BY-SA-3.0.
- [12] www.materiałyinżynierskie.pl (2.02.2017).
- [13] D.Y. Wu, S. Meure, D. Solomon, Prog. Polym. Sci., 2008, **33**, 5, 479.
- [14] S. Zwaag, Springer Science & Business Media, Dordrecht, 2007.
- [15] B. Willocq, R. Bose, F. Khelifa, S. Garcia, P. Dubois, J. Mater. Chem., 2016, **4**, 4089.
- [16] J. Zhao, R. Xu, G. Luo, J. Wub, H. Xia, J. Mater. Chem. B, 2016, **4**, 982.

Praca wpłynęła do Redakcji 13 czerwca 2017

CIENKIE CIEKŁE CZARNE FILMY

THIN LIQUID BLACK FILMS

Maria Paluch

*Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii,
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
e-mail: paluch@chemia.uj.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Rodzaje cienkich ciekłych filmów swobodnych
2. Oddziaływanie w zwykłych czarnych filmach swobodnych
3. Cienkie ciekłe czarne filmy Newtona

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Maria Paluch, em. prof. zw. w Uniwersytecie Jagiellońskim, Wydział Chemii, Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii (szczegółowe dane: Wiadomości Chemiczne, 2015, **69**, (7-8), 542).

ABSTRACT

The purpose of his paper is to show the development of investigations on thin liquid films in particular black films: common and Newton black films. The special attention was drawn to structure and forces acting in thin liquid black films. The thickness and stability of common black films can be described by DLVO theory. This theory cannot predict the short – range repulsive force appears in Newton black films. It is probably caused by the unique properties of water molecule in this films.

Keywords: thin liquid films, common black films, Newton black films

Słowa kluczowe: cienkie ciekłe filmy, zwykłe czarne filmy, czarne filmy Newtona

WPROWADZENIE

W przyrodzie żywej i martwej występuje bardzo wiele różnych granic międzyfazowych. Ogólnie można je podzielić na granice faz ciało stałe|ciało stałe, ciało stałe|ciecz, ciało stałe|gaz, ciecz|ciecz i ciecz|gaz. Na granicach tych faz mogą powstawać mono lub poliwarstwy wytwarzane z różnych substancji. Mamy wówczas do czynienia z filmami adsorpcyjnymi na subfazie (podkładce) lub filmami swobodnymi pomiędzy tymi samymi fazami. W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania cienkimi filmami swobodnymi. Wynika to stąd, że właściwości takich układów koloidalnych jak piany, emulsje i suspensje są uzależnione od cienkich warstw cieczy pomiędzy pęcherzykami gazu, kropelkami cieczy oraz cząstkami ciała stałego. Cienkie filmy swobodne decydują więc o trwałości pian, stabilizacji emulsji, koagulacji suspensji oraz odgrywają ważną rolę w procesie flotacji i detergencji.

Zainteresowanie naukowe cienkimi filmami jest związane również z faktem, że wiele właściwości filmów jest określane przez te same siły, które rządzają trwałością koloidów liofobowych. Badając więc różne właściwości cienkich filmów, można wyznaczyć te siły. Szczególnie przydatne do tych celów są właściwości cienkich filmów swobodnych tzw. „free films” lub „soap films” a więc warstwek cieczy w fazie gazowej. Wiąże się to z tym, że są one układem o prostej dobrze zdefiniowanej geometrii. Mogą więc służyć jako model do badania sił dyspersyjnych dalekiego zasięgu w makroskopowych układach. Bezpośrednie wyznaczenie sił dyspersyjnych jest trudne, obarczone dużymi błędami eksperymentalnymi i tylko w niektórych laboratoriach na świecie uzyskano pozytywne i wiarygodne dane na ten temat.

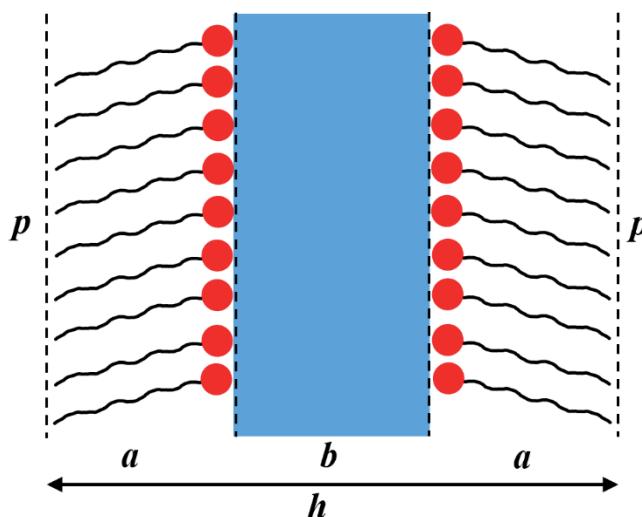
1. RODZJE CIENKICH CIEKŁYCH FILMÓW SWOBODNYCH

Cienkimi filmami swobodnymi, a głównie bałkami mydlanymi interesowano się od dawna. Przykładowo można wspomnieć prace Hooke'a [1], Newtona [2], Gibbsa [3], Perrina [4], Lawrence'a [5], Boy'a [6] i Marangoniego [7]. W późniejszych latach intensywne badania prowadzone były w takich ośrodkach naukowych jak Moskwa (B.V. Deriagin) [8–20], Los Angeles (K.J. Mysels) [21–35], Utrecht (J.Th.G. Overbeek) [36–50] i Sofia (A. Scheludko) [51–81]. Przeprowadzone w tych ośrodkach badania dotyczyły właściwości cienkich filmów swobodnych a więc równowagowej grubości filmu, elastyczności, pękania, przewodnictwa elektrycznego, zmniejszania grubości, rozpraszania światła padającego na film, struktury filmu oraz kątów styku pomiędzy filmem a wnętrzem roztworu z którego film został wytworzony.

Badania nad powstawaniem, właściwościami i strukturą cienkich ciekłych filmów swobodnych są kontynuowane do chwili obecnej [81–86].

Cienki film swobodny jest warstwą roztworu związku powierzchniowo czynnego w gazie (np. powietrzu). Warstewka ta otoczona jest z dwóch stron warstwami

zaadsorbowanych cząsteczek surfaktantu (Rys. 1) i są one jednym z zasadniczych czynników stabilizujących film.



Rysunek 1. Schemat budowy cienkiego czarnego filmu, a – warstwa zewnętrzna zaadsorbowanego surfaktantu, b – warstwa wewnętrzna – faza wodna, p – powietrze, h – grubość filmu ($h = 2a + b$)

Figure 1. Schematic diagram of thin liquid black film, a – surfactant layer, b – water phase, p – air, h – film thickness ($h = 2a + b$)

Bezpośrednio po utworzeniu film jest gruby. Jego grubość jest większa od 100 nm, jest to tak zwany zwykły kolorowy film (ang. *common color film*, CCF). Proces zmiany grubości filmu związany z ociekaniem wody w nieobecności parowania prowadzi do powstawania czarnych filmów (ang. *black films*). Istnieją dwa rodzaje czarnych filmów. Tak zwane „pierwsze” czarne filmy to błonki o grubości ok. 10 do 50 nm oraz „drugie” czarne filmy ok. 5 nm. Ich powstawanie zależy od stężenia elektrolitu w roztworze surfaktantu tworzącego film oraz temperatury [26]. Pierwsze czarne filmy (ang. *first black films*), zgodnie z nomenklaturą przyjętą przez Komisję IUPAC [87], noszą obecnie nazwę zwykłych (zwyczajnych, prostych) czarnych filmów (ang. *common black films*, CCF), zaś drugie czarne filmy (ang. *second black films*) – czarnych filmów Newtona (ang. *Newton black films*, NBF). Tak cienkie warstewki cieczy są bardzo stabilne i mogą trwać nie pękając przez kilka dni. Stąd wynika ich zasadnicze znaczenie dla trwałości pian i emulsji. Nazwa „*black films*” pochodzi od wartości natężenia światła uzyskiwanego przy wyznaczaniu grubości filmu. Światło padające na film jest odbijane od dwóch płaszczyzn filmu. Jedno odbicie zachodzi na powierzchni powietrze|roztwór, a drugie na powierzchni roztwór|powietrza. Odbite wiązki świetlne interferują ze sobą. Przy odbiciu wiązki świetlnej na granicy powietrze|roztwór następuje zmiana fazy, co zwiększa różnicę dróg optycznych o $\frac{1}{2} \lambda$. Dalsza różnica drogi optycznej wynika z dwukrotnego przejścia wiązki w filmie. Przy odbiciu wiązki na granicy roztwór|powietrza nie następuje

skok fazy. Wynika to z zasad odbicia od dwóch jakościowo różnych środowisk [88]. Jeżeli na przykład grubość filmu jest $\frac{1}{4} \lambda$, to dwie wiązki są dokładnie w fazie przy normalnym odbiciu ($\frac{1}{2}$ długości fali przejścia przez film + $\frac{1}{2} \lambda$ na skutek skoku fazy przy odbiciu od granicy powietrze|roztwór). Przy tej grubości filmu wystąpi więc maksimum natężenia światła odbitego. Z tych samych przyczyn grubość filmu równa $\frac{1}{2} \lambda$ daje minimum natężenia. Podobnie jest przy grubości filmu bliskiej zeru. Ten prawie kompletny brak odbicia światła od filmu bardzo cienkiego powoduje, że filmy takie są koloru szarego lub czarnego. Stąd też pochodzi termin „black film” dla bardzo cienkich filmów. Cienkie czarne filmy CBF i NBF występują w stanach termodynamicznie metastabilnych z czasami życia, które zależą od właściwości filmu i warunków w jakich występują.

2. ODDZIAŁYWANIA W ZWYKŁYCH CZARNYCH FILMACH SWOBODNYCH (CBF)

Trwałość filmu, zależy od tzw. ciśnienia rozdzielającego Π , czyli nadmiarowego ciśnienia występującego w ciekłym filmie w odniesieniu do ciśnienia dużej masy cieczy, spowodowanego przez oddziaływanie pomiędzy powierzchniami filmu. Wielkością dogodną do określenia sił oddziaływania w filmie jest swobodna energia oddziaływania $\Delta F(h)$ przypadająca na jednostkę powierzchni filmu. Jest ona definiowana następująco [89]:

$$\Delta F(h) = -\int_{\infty}^h \Pi(h) dh \quad (1)$$

Gdzie $\Pi(h)$ jest zależnością ciśnienia rozdzielającego od grubości filmu.

Z równania (1) wynika, że parametrem opisującym stan ciekłego filmu jest ciśnienie rozdzielające Π , które jest miarą zmian energii swobodnej układu ze zmianą grubości filmu.

Informacji o wartości swobodnej energii oddziaływania $\Delta F(h)$ dla filmów równowagowych dostarczają pomiary kątów kontaktu filmu z wnętrzem roztworu z tzw. granicą Plateau [26, 33, 90–104]:

$$\Delta F(h) = 2\sigma(\cos\theta - 1) \quad (2)$$

σ – jest napięciem powierzchniowym roztworu z którego film został wytworzony, a θ jest kątem kontaktu. W filmie równowagowym ciśnienie rozdzielające jest równe co do wartości i przeciwnie co do znaku ciśnieniu hydrostatycznemu Π_h , co można wyrazić jako:

$$\Pi + \Pi_h = 0 \quad (3)$$

W literaturze znajduje się wiele prac poświęconym różnym składowym ciśnienia rozdzielającego Π . Nastąpiło to po stwierdzeniu przez Deriagina i Titijewską [10] faktu, że siły, które rządzają trwałością koloidów hydrofobowych, występują również w cienkich filmach. Od tego czasu cienkie filmy swobodne posłużyły jako układ modelowy do badania tych sił. Są to siły oddziaływań dalekiego zasięgu. W literaturze rozważane są trzy główne rodzaje tych sił, a mianowicie:

- siły elektrostatyczne (Π_E) powodujące odpychanie tak samo naładowanych powierzchni filmu, gdy dyfuzyjne części ich elektrostatycznych warstw podwójnych zaczynają na siebie zachodzić, w czasie zmniejszania grubości filmu.
- oddziaływanie Londona – van der Waalsa (Π_W)
- siły odpychania (Π_S), niezbyt jeszcze dobrze zdefiniowane, związane z właściwościami warstwek adsorpcyjnych substancji powierzchniowo czynnej stabilizujących film i warstw solwatacyjnych. Włączając te składowe Π do równania (3) otrzymuje się dla warunku równowagi:

$$\Pi_E + \Pi_W + \Pi_S + \Pi_h = 0 \quad (4)$$

Ilościowa analiza Π_E i Π_W została dokonana przez Deriagina i Landaua [105] oraz Verweya i Overbeeka [106] w tzw. klasycznej teorii DLVO trwałości koloidów liofobowych. Składowa elektrostatyczna Π_E związana z odpychaniem elektrycznych warstw podwójnych wzrasta, kiedy chmury jonowe występujące przy warstwach zjonizowanego surfaktantu (powierzchnie filmu) zaczynają na siebie zachodzić. Wyrażenie na siłę oddziaływania w takim układzie jest skomplikowane [106]. Dla przypadku słabego oddziaływania można używać równania przybliżonego o następującej analitycznej postaci [106]:

$$\Pi_E = 64nkT\gamma^2 e^{(-\kappa h)} \quad (5)$$

Gdzie n jest ilością przeciwigonów (jonów obecnych w częściach rozmytych elektrycznych warstw podwójnych wnętrza filmu) w 1 cm^3 wnętrza roztworu, $\gamma = \tanh \frac{ze\Psi_0}{4kT}$, z jest wartościowością przeciwigonu, e – ładunkiem elementarnym, Ψ_0 – potencjałem powierzchniowym, $\kappa = \sqrt{((8\pi z^2 e^2 n)/ekT)}$, ϵ – stałą dielektryczną, k – stałą Boltzmanna, T – temperaturą, h – grubością filmu. Wyrażenie to zostało wyprowadzone w oparciu o takie założenia jak jednolitość składu filmu i niezmiennosć stałej dielektrycznej i jest ono słuszne kiedy $\kappa h \gg 1$. Ponadto założono, że cienki film zachowuje się jak układ o stałym potencjale Ψ_0 . Tymczasem jest ogólnie wiadomo, że oddziaływanie w układach koloidalnych z naładowanymi granicami faz mogą być również rozpatrywane przy stałej gęstości ładunku powierzchniowego [107]. Dla takich samych oddziaływujących warstw podwójnych jak to ma miejsce w filmie, wyliczona energia oddziaływania może być różna dla tych dwóch założeń. Należy jednak zaznaczyć, że ani założenie stałego potencjału powierzchniowego, ani założenie stałego ładunku nie jest w pełni słuszne, a to głównie z powodu obecności

warstw Sterna i niepewności co do tego, który potencjał należy brać pod uwagę przy oddziaływaniach elektrycznych warstw podwójnych w układach koloidalnych.

Składowa energii Π_w pochodzi od sił van der Waals, występujących w filmie swobodnym. Istnieją dwie metody obliczania oddziaływań van der Waalsa w układach dyspersyjnych. Klasyczne podejście Hamakera jest metodą zasadniczo mikroskopową. Oddziaływanie między dwoma makroskopowymi ciałami jest uzyskane przez sumowanie par oddziaływań pomiędzy pojedynczymi atomami lub drobnymi. Energia potencjalna przyciągania przy tym podejściu V_A jest więc iloczynem dwóch funkcji:

$$V_A = -f(A)H(G) \quad (6)$$

$f(A)$ jest pewną funkcją stałych Hamakera części składowych układu, a $H(G)$ jest określone przez geometrię układu. Dla cienkiego filmu swobodnego homogenicznego:

$$V_A = -\frac{A}{12\pi h} \quad (7)$$

W równaniu tym A jest stałą Hamakera wyrażoną wzorem:

$$A = \pi^2 \rho^2 \lambda \quad (8)$$

W którym ρ jest ilością cząsteczek zawartych w 1 cm^3 , λ stałą oddziaływania pomiędzy dwiema cząsteczkami daną zależnością Londona [108], która jest związana ze energią swobodną oddziaływań (U) pomiędzy dwiema cząsteczkami znajdującymi się w odległości r wyrażeniem $U = -\lambda / r^6$. Ponadto w równaniu (7) h jest grubością filmu. Równanie to jest wyrażeniem na energię oddziaływania van der Waalsa dla układu dwóch półnieskończonych równoległych płaszczyzn znajdujących się w odległościach nie uwzględniających opóźnienia fali Londona. Efekty opóźnienia występują dopiero na odległościach ok. 100 nm i powyżej, a więc poza zakresem grubości czarnych filmów swobodnych.

Oprócz teorii mikroskopowej sił dyspersyjnych istnieje tzw. teoria makroskopowa. Twórcami tej teorii są Casimir [109] i Lifshitz [110]. W podejściu makroskopowym siła oddziaływania pomiędzy dwiema półprzestrzeniami jest wyznaczana bezpośrednio z oddziaływania elektromagnetycznego pomiędzy fluktuującymi polami w dwóch ciałach; w końcowym wyrażeniu pojawiają się tylko makroskopowe właściwości środowiska. Wyrażenie na energię oddziaływania w teorii makroskopowej jest bardzo skomplikowane, a ponadto wymaga znajomości pełnych optycznych własności badanych materiałów. Z tego względu wydawało się, że teoria makroskopowa nie będzie mogła być zastosowana do rzeczywistych układów dyspersyjnych nawet takich jak cienkie filmy swobodne, które spośród układów dyspersyjnych mają dobrze zdefiniowaną geometrię. Dopiero Ninham i Parsegian [111–115] wykazali, że jest możliwe wyliczenie przy użyciu teorii Lifshitta, stałej

Hamakera a właściwie funkcji Hamakera. Zależność na energię oddziaływania dla filmu swobodnego o trójwarstwowej strukturze takiej jak przedstawia to rys. 1 jest skomplikowane i nie będzie podawane w tym artykule.

3. CIENKIE CIEKŁE CZARNE FILMY NEWTONA (CBF)

Jak wykazały badania, teoria DLVO ma zastosowanie do określania oddziaływań tylko w CBF, a więc w filmach o grubości od 10–100 nm. Filmy Newtona (NBF) mają grubość mniejszą niż 5 nm. W filmie Newtona należy się spodziewać dwóch rodzajów efektów, a mianowicie występowania cząsteczek wody w bardzo cienkiej warstwie pomiędzy granicami międzyfazowymi oraz ich oddziaływanie z ładunkami elektrycznymi obecnymi na granicach międzyfazowych. Przyjmuje się, że w filmach wytworzonych z roztworów wodnych jonowych surfaktantów występuje silna siła odpychająca pomiędzy warstwami surfaktantu wchodzących w skład filmu. Siła ta często nazywana jest „siłą hydratacji” [116]. Ma ona znaczącą rolę w utrzymywaniu trwałości filmu. Badania struktury i właściwości filmów Newtona oparte zarówno na pracach eksperymentalnych [117–120] jak i symulacjach dynamiki molekularnej [121–126] wskazują na orientację dipoli wody do jonowych grup granicy międzyfazowej. Preferencyjna orientacja dipoli wody oraz ich przestrzenne ograniczenie powodują anomalie dielektryczne [86, 127–129], niszczenie usiencowania wiązań wodorowych, zmianę dynamicznego zachowania a więc wolniejsze ruchy reorientacyjne i translacyjne [130–131]. Wszystko to wywiera również wpływ na elektryczną strukturę filmu (potencjał elektrostatyczny). Używając spektroskopii FTIR stwierdzono [131–132] pewne spektralne zmiany, mianowicie, kiedy grubość warstwy wody jest mniejsza niż 4 nm ma to wpływ na pasmo rozciągające grupy OH. Podobne zachowanie było widoczne dla filmów NBF w spektroskopii IR [133], i dla warstwek liposomów w spektroskopii Ramana [134]. Tematyka cienkich filmów swobodnych i oddziaływań w nich występujących oraz oddziaływań międzymiąsteczkowych oprócz oryginalnych prac poruszana jest również w monografiach oraz podręcznikach akademickich. I tak na przykład w języku angielskim w [135–136], w języku polskim w [137–140]. Do chwili obecnej, biorąc pod uwagę zarówno badania eksperymentalne jak i teoretyczne, nie ma jednoznacznej odpowiedzi jaka jest struktura filmów Newtona (NBF). Pociąga to za sobą konieczność prowadzenia dalszych badań.

UWAGI KOŃCOWE

W tym krótkim przeglądzie literaturowym zasygnalizowany został w skrócie obecny stan wiedzy dotyczący czarnych ciekłych filmów swobodnych tzw. common black films (CBF) i Newton black films (NBF) ich występowania w przyrodzie, budowy i oddziaływań w nich występujących. Filmy te mogą być wykorzystane jako

model do badania sił dyspersyjnych w makroskopowych układach. Ponadto jest rzeczą znaną, że to właśnie czarne filmy wchodzą w skład budowy piany i decydują o jej trwałości. Znaczenie pian jest obecnie duże i, w dobie silnego wykorzystywania związków powierzchniowo czynnych, wiąże się między innymi ściśle z ochroną środowiska naturalnego. Poznanie warunków powstawania i gaszenia pian odgrywa szczególną rolę: przy likwidacji pian na ściekach przemysłowych utrudniających przepływ i hamujących dostęp tlenu do powierzchni swobodnej, przy wytwarzaniu pian o wysokiej trwałości (stosowanych np. w pożarnictwie), w przemyśle chemicznym we wszystkich tych przypadkach gdzie stosowane są układy ciecz|gaz, przy poznaniu i wyjaśnieniu procesu wzbogacania mineralów metodą flotacji, itp. Nic więc dziwnego, biorąc powyższe pod uwagę, że właściwości cienkich ciekłych czarnych filmów swobodnych, budzą zainteresowanie zarówno z punktu widzenia naukowego jak i praktycznego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R. Hooke, *J. Phys. Chem.*, 1969, **64**, 1178.
- [2] J. Newton, *Optics*, Book II, Part I, Exp. 17, Dover Publ. New York 1952.
- [3] J.W. Gibbs, *Collected Works*, Yale Univ. Press, New Haven 1948, s. 311.
- [4] J. Perrin, *Ann. Phys.*, 1918, **10**, 165.
- [5] A.S.C. Lawrence, *Soap Films*, Bell, London 1929, s. 60.
- [6] C.V. Boy, *Soap Bubbles and the Forces which mould them*, New York 1890.
- [7] C. Marangoni, *Ann. Phys.* 1871, **143**, 337.
- [8] B.V. Deriagin, M.M. Kussakov, *Acta Physicochim. URSS*, 1939, **10**, 25.
- [9] B.V. Deriagin, A.S. Titijewska, *Dokt. AN SSSR*, 1953, **89**, 1041.
- [10] B.V. Deriagin, A.S. Titijewska, *Disc. Faraday Soc.*, 1954, **18**, 27.
- [11] B.V. Deriagin, A.S. Titijewska, *Proc. II-nd Intern.Congr.Surf. Act.*, Butterworth, London, 1957, Vol. I, s. 211.
- [12] B.V. Deriagin, G. Martynow, J.W. Gutop, *Koll. Žur.*, 1965, **27**, 357.
- [13] B.V. Deriagin, A.S. Titijewska, *Koll. Žur.*, 1960, **22**, 398.
- [14] G.A. Martynow, B.V. Deriagin, *Koll. Žur.*, 1662, **24**, 480.
- [15] B.V. Deriagin, *J. Coll. Sci.*, 1964, **19**, 113.
- [16] B.V. Deriagin, *Issledowaniye w oblasti powierzchniowych sił*, Izd. Akad. Nauk, SSSR, Moskwa 1961, s. 11.
- [17] B.V. Deriagin, J.W. Gutop, *Koll. Žur.*, 1965, **27**, 674.
- [18] B.V. Deriagin, A.S. Titijewska, W.K. Wyborowa, *Koll. Žur.*, 1960, **22**, 407.
- [19] B.V. Deriagin, J.W. Gutop, *Koll. Žur.*, 1968, **30**, 13.
- [20] B.V. Deriagin, *VI-th Conference "Chemistry of Interfaces"* 1978.
- [21] K.J. Mysels, K. Shinoda, S.P. Frankel, *Soap Films, Studies of their Thining and Bibliography*, Pergamon Press, New York 1959.
- [22] S.P. Frankel, K.J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, 190.
- [23] K.J. Mysels, M.C. Cox, *J. Coll. Sci.*, 1962, **17**, 136.
- [24] J. Lyklema, P.C. Scholten, K.J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**, 116.
- [25] K.J. Mysels, H.P. Huisman, R.J. Razouk, *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**, 1339.
- [26] M.N. Jones, K.J. Mysels, P.C. Scholten, *Trans. Faraday Soc.*, 1966, **62**, 1336.

- [27] K.J. Mysels, J. Phys. Chem., 1964, **68**, 3441.
- [28] W.R. McEntee, K.J. Mysels, J. Phys. Chem., 1969, **73**, 3018.
- [29] S. Frankel, K.J. Mysels, J. Phys. Chem., 1969, **73**, 3028.
- [30] K.J. Mysels, M.N. Jones, Discus. Faraday Soc., 1966, **42**, 42.
- [31] J. Lyklema, K.J. Mysels, J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 2539.
- [32] K.J. Mysels, B.R. Vijayendran, J. Phys. Chem., 1973, **77**, 1692.
- [33] M.P. Huisman, J.K. Mysels, J. Phys. Chem., 1969, **73**, 489.
- [34] K.J. Mysels, J.W. Muchanan, J. Electroanal. Chem., 1972, **37**, 23.
- [35] G. Frens, K.J. Mysels, B.R. Vijayendran, Spec. Disc. Faraday Soc., 1970, **1**, 12.
- [36] J.Th.G. Overbeek, *Colloid Science*, H.R. Kruyt (Red.), Elsevier Publ. Com., Amsterdam-Houston-New York-London 1952, Vol. 1, s. 245.
- [37] J.Th.G. Overbeek, J. Phys. Chem., 1960, **64**, 1178.
- [38] E.M. Duyvis, J.Th.G. Overbeek, Koninkl. Nederl. Akademie van Wetenschappen, Amstredam, Series B, 1962, **65**, No. 1, 26.
- [39] J.Th.G. Overbeek, Proc. IVth Intern. Congr. Surf. Act. Subst., Brussels, Vol. II, str.19, Gordon and Breach Science Publ., London, New York, Paris 1967.
- [40] H.M. Princen, J.Th.G. Overbeek, G.S. Mason, J. Coll. Inter. Sci., 1967, **24**, 125.
- [41] A. Vrij, J.Th.G. Overbeek, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 304.
- [42] J.Th.G. Overbeek, Koninkl. Nederl. Akademie van Wetenschappen, Amsterdam 1961, **70**, No. 3, 42.
- [43] F.Th. Hesselink. Aaaaaaa. A. Vrij, J.Th.G. Overbeek, J. Phys. Chem., 1971, **75**, 2094.
- [44] J.Th.G. Overbeek, J. Coll. Inter. Sci., 1977, **58**, 408.
- [45] A.Vrij, Disc. Faraday Soc., 1966, **42**, 23.
- [46] J. Laucassen, M. van den Tempel, A. Vrij, F.Th. Hesselink, Koninkl. Nederl. Akademie van Wetenschappen, Amsterdam 1970, **73**, No. 2, 109.
- [47] A.J. de Feijter, W.G.M. Agterof, J. Electroanal. Chem., 1972, **37**, 39.
- [48] W.A.B. Donners, J.B. Rijnbout, A.Vrij, J. Coll. Inter. Sci., 1977, **61**, 249.
- [49] W.A.B. Donners, J.B. Rijnbout, A. Vrij, J. Coll. Inter. Sci., 1977, **61**, 535.
- [50] J.M.H. Kremer, W.G.M. Agterof, P.H. Wiersema, J. Coll. Inter. Sci., 1977, **62**, 396.
- [51] A.Scheludko, R. Polikarpowa, Ann. Univ. Sofia (Chimie), 1954|1955, **49**, 15.
- [52] A. Scheludko, G. Dessimiroff, K. Nikoloff, Ann.Univ. Sofia (Chimie), 1954|1955, **49**, 127.
- [53] A.Scheludko, Kolloid. Žur., 1957, **155**, 39.
- [54] A. Scheludko, DAN SSSR, 1958, **123**, 1074.
- [55] A. Scheludko, D. Exerowa, Izw. Khim.Inst. B.A.N., 1959, **7**, 105.
- [56] A.Scheludko, D. Exerowa, Kolloid Žur., 1959, **165**, 148.
- [57] A. Scheludko, D. Exerowa, Ann. Univ. Sofia, 1959|1960, **54**, 205.
- [58] A. Scheludko, Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wet., 1962, **B65**, 76.
- [59] A. Scheludko, D. Exerowa, D. Platikanow, Koloid. Žur. 1963, **25**, 606.
- [60] D. Exerowa, A. Scheludko, Izw. Inst. Fizikochim. B.A.N., 1964, **4**, 175.
- [61] D. Exerowa, I.B. Ivanov, A. Scheludko, *Research In Surface Forces, National of Bureau of Standards of USA*, Washinton 1966, s. 144.
- [62] A. Scheludko, D. Platikanow, E. Manev, Disc. Faraday Soc., 165, **40**, 253.
- [63] D. Platikanow, N. Rangelova, A, Scheludko, Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie, 1965|1966, **60**, 293.
- [64] D. Exerowa, M. Bulewa, Izw. Inst. Fizikochim. B.A.N. 1967, **6**, 99.
- [65] A. Scheludko, Adv. Coll. Interface Sci., 1967, **1**, 391.
- [66] A. Scheludko, Ann. Univ. Sofia Fac. Chimie, 1967|1968, **62**, 47.
- [67] D. Platikanow, N. Rangelova, Dokladi B.A.N., 1968, **21**, 913.
- [68] A. Scheludko, E. Manev, Trans. Faraday Soc., 1968, **64**, 1123.

- [69] R. Rangelova, D. Platikanow, Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie, 1969|1970, **64**, 207.
- [70] D. Exerowa, D. Ivanov, Dokladi B.A.N., 1970, **23**, 547.
- [71] D. Eterowa, D. Platikanow, Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie, 1970|1971, **65**, 237.
- [72] E. Manev, A. Scheludko, Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie, 1971|1972, **66**, 303.
- [73] D. Platikanow, N. Rangelova, *Surface Forces in Thin Films and Disperse Systems*, Nauka, Moscow 1972, s. 227.
- [74] A. Scheludko, *Advances in Colloid Chemistry*, Nauka, Moscow 1973, s. 51.
- [75] M. Nadyakow, M. Sidorowa, D. Platikanow, Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie, 1973|1974, **68**, 199.
- [76] B.P. Radoev, D.S. Dimitrow, I.B. Ivanov, Colloid and Polymer Sci., 1974, **252**, 50.
- [77] E. Manev, A. Scheludko, D. Exerowa, Colloid and Polymer Sci., 1974, **252**, 586.
- [78] M.P. Sidorowa, M. Nadyalkow, D. Platikanow, *Surfach Phenomena in Liquids*, Leningrad University Press, Leningrad 1975, s. 52.
- [79] D. Exerowa, I. Panew, Ch. Christow, *Proc. Int. Conf. Colloid. Surface Sci.*, Vol. I, Akademiai Kiado, Budapest 1975, s. 575.
- [80] D.S. Dimitrow, B.P. Radoew, Dokladi B.A.N., 1976, **29**, 1791.
- [81] E.D. Manev, Ch.S. Vassilieff, I.B. Ivanov, Colloid and Polymer Sci., 1976, **254**, 99.
- [82] O. Belorgey, J.J. Benattar, Phys. Rev. Letters, 1991, **66**, 313.
- [83] B.W. Ninham, Adv. Coll. Inter. Sci., 1999, **83**, 1.
- [84] S.S. Jang, W.A. Goddard, J. Phys. Chem. B, 2006, **110**, 7992.
- [85] W. Yang, R. Wu, B. Kong, X. Zhang, X. Yang, J. Phys. Chem. B., 2009, **113**, 8332.
- [86] M. Chen, X. Lu, X. Liu, Q. Hou, Y. Zhu, H. Zhou, J. Phys. Chem. C, 2012, **116**, 21913.
- [87] D.M. Everelt, Pure Appl. Chem., 1972, **31**, 581.
- [88] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, London, Paris, New York, Los Angeles 1959.
- [89] H.M. Princen, S.G. Mason, J. Coll. Inter. Sci., 1965, **29**, 156.
- [90] A.J. Rusanow, Kolloid. Žur. [USSR], 1966, **28**, 445.
- [91] A.J. Rusanow, Kolloid. Žur. [USSR], 1967, **29**, 113.
- [92] A.J. Rusanow, *Research in Surface Forces*, Vol. 3, Plenum Press, New York 1971, s. 111.
- [93] L.S. Grigorov, I.B. Ivanov, T. Kolarov, T.D. Krumova, Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie, 1972|1973, **67**, 273.
- [94] B.V. Toshev, I.B. Ivanov, Colloid and Polymer Sci., 1975, **153**, 558.
- [95] J.A. de Feijter, J.B. Rijnbout, A. Vrij, J. Coll. Inter. Sci., 1978, **64**, 258.
- [96] H.M. Princen, J. Phys. Chem., 1968, **72**, 3342.
- [97] A. Scheludko, B.P. Radoew, T. Kolarow, Trans. Faraday Soc., 1968, **64**, 2213.
- [98] D.A. Haydn, J.L. Taylor, Nature, 1968, **217**, 73.
- [99] H.J. Clint, J.S. Clunie, J.F. Goodman, J.R. Tate, Nature, 1969, **223**, 291.
- [100] A. Prins, J. Coll. Inter. Sci., 1969, **29**, 177.
- [101] D. Platikanow, M. Nadyalkow, Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie, 1969|1970, **64**, 353.
- [102] S. Frankel, H.M. Princen, J. Phys. Chem., 1970, **74**, 2580.
- [103] J.S. Clunie, J.M. Corkill, J.F. Goodman, B.T. Ingram, Spec. Disc. Faraday Soc., 1970, **1**, 30.
- [104] H.M. Princen, S. Frenkel, J. Coll. Inter. Sci., 1971, **35**, 386.
- [105] B.V. Deriagin, L. Landau, Acta Physicochim USSR, 1941, **14**, 633.
- [106] E.J. Verwey, J.Th.G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam 1948.
- [107] G.M. Bell, G.C. Peterson, J. Coll. Inter. Sci., 1972, **41**, 542.
- [108] F. London, Trans. Faraday Soc., 1937, **33**, 8.
- [109] H.B.G. Casimir, D. Polder, Phys. Rev., 1948, **73**, 360.
- [110] E.M. Lifshitz, J. Expl. Theor. Phys. [USSR], 1955, **29**, 94.
- [111] B.W. Ninham, A.W. Parsegian, J. Chem. Phys., 1970, **52**, 4578.

- [112] B.W. Ninham, A.W. Parsegian, J. Chem. Phys., 1970, **53**, 3398.
- [113] B.W. Ninham, A.W. Parsegian, J. Coll. Inter. Sci., 1971, **37**, 332.
- [114] A.W. Parsegian, G.M. Weiss, J. Coll. Inter. Sci., 1972, **40**, 35.
- [115] G.M. Weiss, J.E. Kiefer, A.W. Parsegian, J. Coll. Inter. Sci., 1973, **45**, 615.
- [116] E. Ruckenstein, M. Manciu, Langmuir, 2002, **18**, 2727.
- [117] S. Leikin, V.A. Parsegian, D.C. Rau, R.P. Rand, Ann. Rev. Phys., 1993, **44**, 369.
- [118] O. Belorgey, J. Benattar, Phys. Rev. Lett., 1991, **66**, 313.
- [119] L. Evers, E. Nijman, G. Frens, Colloids Surf. A, 1999, **149**, 521.
- [120] C. Berger, B. Desbat, H. Kellay, J.M. Turlet, D. Blaudez, Langmuir, 2003, **19**, 1.
- [121] E. Bresne, J. Faraudo, Langmuir, 2004, **20**, 5127.
- [122] S.S. Jang, W.A. Goddard, J. Phys. Chem. B, 2006, **110**, 7992.
- [123] F. Bresme, J. Faraudo, Mol. Simul., 2006, **32**, 1103.
- [124] F. Bresme, E. Atacho, J. Mater. Chem., 2010, **20**, 10351.
- [125] F. Bresme, E. Chacon, H. Martinez, P. Tarazona, J. Chem. Phys., 2011, **134**, 214701.
- [126] P. Tarazona, H. Martinem, E. Chacon, F. Bresne, Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys., 2012, **85**, 85, 402.
- [127] J. Freudo, F. Bresme, Phys. Rev. Lett., 2004, **92**, 230102.
- [128] S. Senapati, A. Chandra, J. Phys. Chem. B, 2001, **105**, 5106.
- [129] B. Bagchi, Chem. Rev., 2005, **105**, 3197.
- [130] M. Chen, X. Lu, X. Liu, Q. Hou, Y. Zhu, H. Zhou, Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, **17**, 19183.
- [131] C. Boissiere, J.B. Brubach, A. Mermet, G.de Marzi, C. Bourgaux, E. Prouzet, P. Roy, J. Phys. Chem. B, 2002, **106**, 1032.
- [132] J.B. Brubach, E. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel, D. Lairez ,M. Kraff P. Roy, J. Phys. Chem. B, 2001, **105**, 430.
- [133] J. Umura, M. Matsumoto, T. Kawai, T. Tekenaka, Can. J. Chem., 1985.
- [134] M. Lafleur, M. Pigeon, M. Pezolet, J.P. Caille, J. Phys. Chem., 1989, **93**, 1522.
- [135] J.N. Israelchvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto 1985.
- [136] K.L. Mittal, P. Kumor, *Emulsions, Foams, and Thin Films*, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel 2000.
- [137] A. Scheludko, *Chemia Koloidów*, WNT, Warszawa 1968.
- [138] H. Sonntag, *Koloidy*, PWN, Warszawa 1982.
- [139] E.T. Dutkiewicz, *Fizykochemia Powierzchni*, WNT, Warszawa 1998.
- [140] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia Fizyczna*, Tom 2, PWN, Warszawa 2005.

Praca wpłynęła do Redakcji 27 marca 2017

BADANIA JAKOŚCIOWE WPŁYWU STANU POWIERZCHNI KATODY NA WYNIKI POMIARÓW WSPÓLCZYNNIKÓW WYMIANY MASY TECHNIKĄ ELEKTROLITYCZNĄ

QUALITATIVE RESEARCH ON THE INFLUENCE OF
THE CATHODE SURFACE STATE ON MEASUREMENT
RESULTS OF MASS TRANSFER COEFFICIENTS USING
ELECTROLYTIC TECHNIQUE

Joanna Wilk*, Sebastian Grosicki

*Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza,
Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa, Zakład Termodynamiki,
Al. Powstańców Warszawy 8, 35-959 Rzeszów
e-mail: joanwilk@prz.edu.pl

Materiał prezentowany na konferencji Młodzi dla Techniki 2017

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Stanowisko badawcze i metodyka pomiarów

2. Wyniki badań i dyskusja

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. inż. Joanna Wilk – absolwentka Wydziału Mechanicznego Politechniki Rzeszowskiej. Od roku 1990 jest zatrudniona na Wydziale Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej. W 2001 roku uzyskała stopień doktora, w 2014 roku – stopień doktora habilitowanego nauk technicznych w dziedzinie budowa i eksploatacja maszyn o specjalności wymiana ciepła. Od 2014 roku pracuje na stanowisku profesora uczelnianego, najpierw w Katedrze Termodynamiki i Mechaniki Płynów, a następnie w Zakładzie Termodynamiki. Jej zainteresowania naukowe obejmują zagadnienia związane z techniką cieplną, a w szczególności z wymianą ciepła w minisystemach oraz układach z nanocieczami. Zasadnicza część prowadzonych przez nią badań opiera się na analogii procesów wymiany masy i ciepła oraz wykorzystaniu techniki elektrolitycznej do badań wymiany masy.

Mgr inż. Sebastian Grosicki ukończył studia magisterskie na kierunku Inżynieria Materiałowa na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza. Pracę magisterską wykonał w Katedrze Technologii Tworzyw Sztucznych, gdzie w 2005 roku podjął pracę na stanowisku naukowo-technicznym. Od 2011 roku asystent na Wydziale Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej, gdzie obecnie prowadzi badania związane z pracą doktorską realizowaną w Zakładzie Termodynamiki. Przedmiotem jego zainteresowań naukowych są elektrochemiczne metody do wyznaczania współczynników wymiany masy/ciepła oraz zastosowanie nanocieczy w celu intensyfikacji procesów wymiany masy/ciepła.

ABSTRACT

The paper presents the results of qualitative investigations on the effect of the cathode surface state on mass transfer coefficients during the electrochemical process. Electrochemical methods have wide applications [1]. One of these method is the limiting current technique which is used in model studies on mass and heat transfer. Exemplary applications of the limiting current technique in heat transfer research with the use of mass/heat transfer analogy can be found in [2–7]. In the present paper the authors focused on measuring the mass transfer coefficients at the flat nickel cathode under free convection conditions. A schematic diagram of the measuring system is shown in Fig.1. The obtained voltammograms with clear visible flat segments representing limiting current values are presented in Fig. 2–4. In turn, Table 2 and 3 include the results of mass transfer coefficients calculation on the basis of limiting current values obtained for different condition of cathode surface. The surface of cathode was prepared before the experiment. It was polished using 400-, 600- and 800-grade SiC paper. Next, the cathode was polished by the special abrasive compound. Necessary for mass transfer coefficient calculations the ion concentration was measured using iodometric titration method. The experimental results confirmed the importance of keeping the measurement conditions. The cathode surface smoothing increases the mass transfer coefficients. The results are consistent with those received by the other researchers [9].

Keywords: electrolytic technique, mass/heat transfer

Słowa kluczowe: technika elektrolityczna, wymiana masy/ciepła

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

A	– powierzchnia katody [m^2]
C_b	– stężenie roboczych jonów w masie elektrolitu [kmol/m^3]
C_w	– stężenie roboczych jonów przy powierzchni katody [kmol/m^3]
F	– stała Faradaya [$96493 \times 10^3 \text{ A s/kmol}$]
h_D	– współczynnik wymiany masy [m/s]
I	– natężenie prądu [A]
I_{\lim}	– wartość prądu granicznego [A]
n	– elektronowość reakcji elektrodowej [–]
V	– napięcie prądowe [V]

WPROWADZENIE

Metody elektrochemiczne znajdują szereg zastosowań w wielu dziedzinach nauki, a także w różnych gałęziach przemysłu. W ostatnich czasach nastąpił szcze-gólny rozwój tychże metod ze względu na ciągle postępujący rozwój elektroniki. Dzięki temu rozwojowi powstaje nowoczesna aparatura elektroniczna umożliwiająca bardzo dokładne pomiary wielkości elektrycznych oraz uproszczenie samych procedur pomiarowych. Metody elektrochemiczne znajdują zastosowanie m.in. w przemyśle chemicznym, energetycie, metalurgii, inżynierii materiałowej, inżynierii procesowej i wielu innych. Specjalne zastosowania niektórych metod elektrochemicznych można również znaleźć w medycynie, farmacji oraz bioanalityce [1].

W prezentowanej pracy skupiono się na wybranej metodzie elektrochemicznej – metodzie prądów granicznych, w odniesieniu do zastosowań w badaniach modelowych wymiany ciepła i masy. Metoda prądów granicznych jest techniką elektrolityczną związaną z transportem masy w procesie elektrodowym. Analogiczne procesy wymiany masy i ciepła stanowią istotę badań modelowych wymiany ciepła na podstawie uzyskanych wyników dla wymiany masy. Podstawą metody jest pomiar wartości prądów granicznych powstających w obwodzie zewnętrznym podczas procesów elektrolitycznych zachodzących w układzie z elektrolitem. Powierzchnia katody jest elementem modelującym powierzchnię wymiany ciepła w zjawisku rzeczywistym. Stan powierzchni katody jest jednym z ważniejszych czynników wpływających na przebieg i wyniki pomiarów.

Metoda analogii wymiany masy i ciepła w badaniach procesów cieplnych w urządzeniach energetycznych i ich elementach znalazła znaczące zastosowanie. Przykłady aplikacji metody można znaleźć m.in. w pracach [2–7].

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań wpływu stanu powierzchni stosowanych katod na intensywność procesów wymiany masy przy powierzchni katod wyrażoną wielkością współczynnika wymiany masy. W badaniach zamodelowano proces transportu masy w warunkach konwekcji swobodnej. Przeprowadzone badania są badaniami jakościowymi. Przewiduje się ich kontynuację, kiedy zostaną również określone ilościowo wartości chropowatości powierzchni katody oraz ich wpływ na wielkość współczynnika wymiany masy.

1. STANOWISKO BADAWCZE I METODYKA POMIARÓW

Badania wymiany masy przeprowadzono z zastosowaniem metody prądów granicznych wykorzystującej zjawisko dyfuzji kontrolowanej podczas procesów elektrolizy. Transport jonów w tym przypadku odbywa się poprzez konwekcję, migrację oraz dyfuzję. Jeżeli pominie się strumienie jonów: konwekcyjny (bardzo niewielki) oraz migracyjny, który można zmniejszyć dobierając odpowiednie stężenie elektrolitu podstawowego – wtedy wymiana masy odbywa się poprzez tylko dyfuzję przy powierzchni elektrody. Wykorzystując prawo Faradaya do określenia

wartości natężenia prądu w obwodzie zewnętrznym dla układu z elektrolitem, jeżeli do anody i katody jest przyłożone napięcie; prawo Ficka dla wymiany masy przez dyfuzję; oraz model Nernsta do określenia stężenia jonów przy powierzchni elektrody – otrzymuje się zależność [8]:

$$I = AnFh_D(C_b - C_w) \quad (1)$$

Zwiększenie napięcia przyłożonego z zewnątrz do elektrod powoduje spadek stężenia jonów przy powierzchni elektrody. Jeżeli powierzchnia anody jest znacznie większa od powierzchni katody to można osiągnąć stan, w którym stężenie jonów roboczych przy powierzchni katody osiąga wartość równą zeru. Pojawia się wówczas kontrolowana dyfuzja jonów przy katodzie. Współczynnik wymiany masy można wyliczyć z zależności:

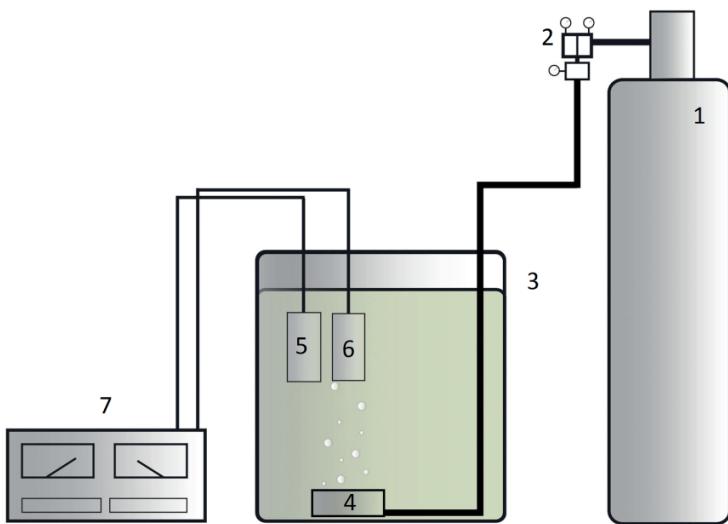
$$h_D = \frac{I_{\lim}}{nFAC_b} \quad (2)$$

gdzie I_{\lim} jest natężeniem prądu granicznego, jego wartość odpowiada płaskiemu odcinkowi na krzywej polaryzacyjnej.

W prowadzonych badaniach, elektrolit stanowił wodny roztwór równomolowej mieszaniny $K_3Fe(CN)_6$ i $K_4(FeN)_6$ w obecności jednomolowego roztworu NaOH jako elektrolitu podstawowego. Proces oksydacyjno-redukcyjny w tym przypadku opisuje reakcja:



Elektrolit był płytkany azotem w celu zminimalizowania wystąpienia innych reakcji będących źródłem błędów pomiarowych (redukcja tlenu na katodzie czy reakcje występujące pod wpływem światła). Płykanie azotem o jednakowym natężeniu powodowało również ruch elektrolitu, który modelował zjawisko konwekcji swobodnej w rzeczywistych warunkach wymiany ciepła. Eksperyment przeprowadzono na stanowisku pomiarowym, którego schemat prezentuje Rysunek 1.



Rysunek 1. Schemat stanowiska pomiarowego: 1 – butla z azotem, 2 – reduktor ciśnienia, 3 – zbiornik z elektrolitem, 4 – zbiornik dodatkowy do plukania azotem elektroliitu, 5 – anoda, 6 – katoda, 7– multymetry

Figure 1. Scheme of the measurements section: 1 – nitrogen tank, 2 – gas regulator, 3 – electrolyte tank, 4 – additional tank for rinsing the electrolyte by nitrogen, 5 – anode, 6 – cathode, 7 – multimeters

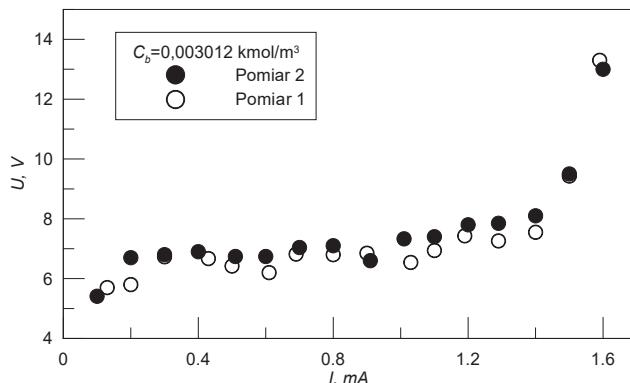
Jako elektrody zastosowano dwie płaskie płytki wykonane z blachy niklowej o grubości 4 mm i czystości 99,6%. Wymiary obu elektrod wynosiły $0,07 \times 0,1$ m. W celu uzyskania większej powierzchni aktywnej dla anody w procesie elektrolizy obie ścianki główne o wymiarach $0,07 \times 0,1$ m stanowiły jej powierzchnię roboczą. Powierzchnie boczne anody zostały zabezpieczone termoutwardzalną farbą proszkową o podwyższonej odporności na agresywne środowisko. Aktywną powierzchnię katody była jedna ze ścianek o wymiarach $0,07 \times 0,1$ m. Pozostałe powierzchnie podobnie jak w przypadku anody zostały zabezpieczone warstwą ochronną z ww. farby proszkowej i utwardzone w temperaturze 180°C przez 30 minut. Dzięki takiemu działaniu powierzchnia anody była dwukrotnie większa od powierzchni katody. W celu określenia wpływu stanu powierzchni katody na wyniki pomiarów współczynników wymiany masy, powierzchnia ta była odpowiednio polerowana przed każdorazowym procesem elektrolitycznym. Do polerowania użyto wodoodpornego papieru ściernego na bazie SiC. Wstępnie oszlifowaną powierzchnię katody polerowano kilkukrotnie papierem o granulacji 400, aż do uzyskania jednolitego wyglądu katody. By zachować równomierność polerowania, powierzchnia katody polerowana była na arkuszach papieru ściernego, który był rozłożony na płycie trójskiej. By zniwelować mogące powstać w skutek nacisku różnice, do zewnętrznej (niepolerowanej) powierzchni katody przyklejona była gumowa uszczelka, która pozwalała na równomierny docisk katody do arkuszu papieru ściernego. Tym samym sposobem polerowano katodę papierami o granulacji 600 i 800.

W przypadku zastosowania pasty polerskiej o granulacji 600 czyli tzw. pasty miękkiej na bazie tlenków żelazowo-żelazowych w lepiszczu tłuszczowym, nanoszono ją na powierzchnię katody i polerowano ręcznie szmatkami bawełnianymi. W przypadku pasty miękkiej naniesiono i polerowano 12 warstw pasty. Dla pasty o granulacji 1200 na bazie mieszaniny fizycznej tlenku glinu w lepiszczu tłuszczowym ilość naniesionych warstw do polerowania wynosiła 14.

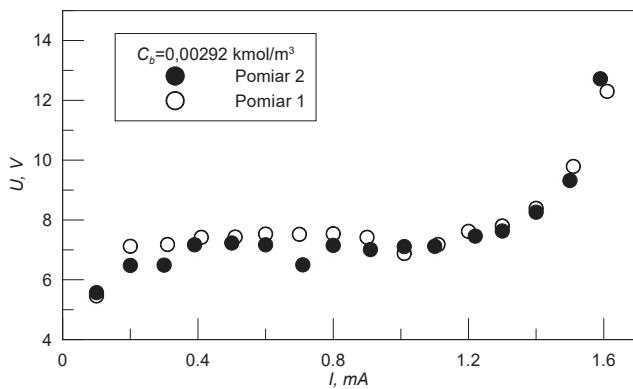
Niezbędne do obliczeń współczynników wymiany masy stężenia jonów żelazicyankowych w elektrolicie wyznaczano stosując metodę miareczkowania jodometrycznego. Wyznaczanie prądów granicznych odbywało się w dwóch seriach pomiarowych dla każdego z otrzymanych stanów powierzchni katody. Miareczkowanie wykonywano przy każdej odbywanej serii pomiarowej.

2. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

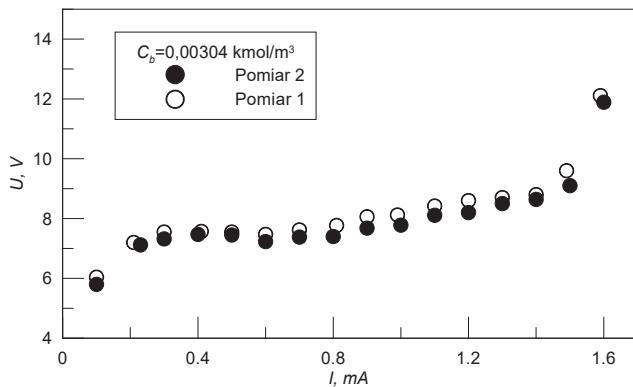
W efekcie przeprowadzonych badań uzyskano krzywe polaryzacyjne (woltamogramy) przy różnych jakościach powierzchni katody. Przykładowe woltamogramy zamieszczono na Rysunkach 2–4. Jak widać, uzyskano dobrą zgodność otrzymanych wartości prądów granicznych w dwóch seriach pomiarowych dla każdego przypadku stanu powierzchni katody. Na podstawie wyników pomiarów I_{\lim} oraz C_b obliczono zgodnie ze wzorem (2) wartości współczynników wymiany masy. Wartości I_{\lim} były wyznaczone jako średnie z dwóch serii pomiarowych. Wyniki badań zawierają Tabele 1 i 2.



Rysunek 2. Waltamogram dla katody polerowanej papierem o granulacji 400
Figure 2. Voltammogram for cathode polished with 400-grade SiC paper



Rysunek 3. Woltamogram dla katody polerowanej papierem o granulacji 600
 Figure 3. Voltammogram for cathode polished with 600-grade SiC paper



Rysunek 4. Woltamogram dla katody polerowanej papierem o granulacji 800
 Figure 4. Voltammogram for cathode polished with 800-grade SiC paper

Tabela 1. Wyniki badań dla katody polerowanej papierem ściernym
 Table 1. Test results for cathode polished with SiC paper

Rodzaj użytego środka ściernego	Papier ścierny o granulacji 400	Papier ścierny o granulacji 600	Papier ścierny o granulacji 800
Prąd graniczny, I_{\lim} , A	0,006965	0,007215	0,007890
Stężenie jonów roboczych, C_b , kmol/m^3	0,003012	0,00292	0,00304
Współczynnik wymiany masy, h_D , m/s	$3,4235 \times 10^{-6}$	$3,6581 \times 10^{-6}$	$3,8424 \times 10^{-6}$

Tabela 2. Wyniki badań dla katody polerowanej pastą polerską
 Table 2. Test results for cathode polished with abrasive compound

Rodzaj użytego środka ściernego	Pasta polerska o granulacji 600	Pasta polerska o granulacji 600
Prąd graniczny, I_{lim} , A	0,00595	0,0059
Stężenie jonów roboczych, C_p , kmol/m ³	0,00293	0,00288
Współczynnik wymiany masy, h_p , m/s	$3,0064 \times 10^{-6}$	$3,029 \times 10^{-6}$

Jak można zauważyć w Tabeli 1, zastosowanie papieru o zwiększonej granulacji wyraźnie przyczyniło się do zwiększenia wartości współczynnika wymiany masy. Podobne wyniki uzyskali inni badacze [9], gdzie badania były prowadzone przy jednakowym stężeniu jonów żelazicyjankowych, a wyniki badań przedstawiono w postaci prezentacji zwiększonnych wartości prądów granicznych w zależności od stanu powierzchni katody.

Tabela druga zawiera wyniki dla katody, która następnie była polerowana pastą polerską. W tym przypadku stwierdzono zmniejszenie wartości współczynników h_D w stosunku do uzyskanych wcześniej. Nie można jednak wnioskować jednoznacznie o pogorszeniu stanu powierzchni katody. Współczynnik wymiany masy po polerowaniu pastą 1200 jest większy niż dla przypadku polerowania pastą 600. Jest więc zachowana tendencja wpływu zwiększenia granulacji materiału polerskiego na wielkość h_D . Ogólnie jednak występujące pogorszenie wyników może być związane z rodzajem zastosowanej pasty i jej wpływem chemicznym na stan powierzchni.

UWAGI KOŃCOWE

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań jakościowych wpływu stanu powierzchni katody na wielkości współczynników wymiany masy. Zastosowano technikę elektrolityczną – technikę prądów granicznych. Technika ta stanowi jedną z metod elektrochemicznych znajdujących zastosowanie w badaniach wymiany ciepła poprzez wykorzystanie analogii zjawisk wymiany ciepła i masy. Uzyskane wyniki świadczą o wyraźnym wpływie jakości powierzchni stosowanych elektrod na rezultaty badań wymiany masy. Przeprowadzone pomiary są częścią planowanych badań, które będą uwzględniały opis powierzchni katody poprzez pomiary jej chropowatości. W dalszej części badań przewiduje się również specjalne przygotowanie powierzchni katody poprzez poddanie jej procesom polerowania elektrochemicznego.

PIŚMIENIICTWO CYTOWANE

- [1] I. Ufnalska, M.Z. Wiloch, M. Wesoły, P. Ćwik, M. Zabada, P. Ciosek, U.E. Wawrzyniak, W. Wróblewski, *Wiad. Chem.* 2015, **69**, 931.
- [2] B. Bieniasz, *Heat and Mass Transfer*, 2014, **50**, 1211.
- [3] J. Wilk, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2012, **1**, 18
- [4] J. Wilk, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2009, **33**, 267.
- [5] J. Wilk, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2012, **38**, 107.
- [6] O.N. Sara, Ö. Barlay Ergu, M.E. Arzutug, S.Yapıcı, *Int. Journal of Thermal Science*, 2009, **48**, 1894.
- [7] S. Grosicki, *Applied Mechanics and Materials*, 2016, **831**, 216.
- [8] A. Kisza, *Elektrochemia II*, WNT, Warszawa 2001
- [9] D.A. Szánto, S. Cleghorn, C. Ponce-de-León, F.C. Walsh, *AICHE Journal*, 2008, **54**, 802.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 czerwca 2017

NOWE WYDAWNICTWA



J.F. Rabek, *Współczesna wiedza o polimerach*, tom 1 i 2, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2017, wyd. pierwsze, oprawa miękka, s. 460, s. 586.

Po dziewięciu latach od ukazania się znakomitej monografii J.F. Rabka pt. „Współczesna wiedza o polimerach”, Wydawnictwo Naukowe PWN opublikowało kolejny podręcznik akademicki pod tym samym tytułem, który w porównaniu z monografią z roku 2008, stanowi dość obszerną publikację dwuczęściową, liczącą łącznie 1046 stron.

Tom pierwszy recenzowanego podręcznika zatytułowany „Budowa strukturalna polimerów i metody badawcze”, poświęcony został fizykochemii polimerów i można w nim dopatrywać się śladów skryptu autorstwa J.F. Rabka pod tytułem „Podstawy fizykochemii polimerów” wydanego w Oficynie Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej.

W tomie pierwszym recenzowanej monografii, w dwudziestu jeden rozdziałach, zostały przedstawione podstawowe problemy budowy makrocząsteczek oraz wszystkie najważniejsze metody fizyczne ich badań. W szczególności szeroko dyskutowane są tutaj ważne dla polimerów problemy takie jak: zagadnienie rozkładu masy, właściwości roztworów polimerów, metody chromatograficzne, metody spektroskopowe, właściwości mechaniczne oraz termiczne. Mimo bardzo wnioskliwego opisu, wszystkie prezentowane metody zostały przedstawione w niezwykle zwięzły sposób z uwzględnieniem najnowszych trendów w opisywanych metodach badawczych.

Tom drugi „Polimery naturalne i syntetyczne, otrzymywanie i zastosowania” został poświęcony chemii polimerów. W dwudziestu rozdziałach, przestawione zostały metody syntezy polimerów, polimery naturalne oraz specjalne ich klasy ze względu na zastosowania, takie jak polimery przewodzące, foto-polimery, polimery ciekłokrystaliczne czy półprzewodnikowe. Na uwagę zasługują tutaj, podrozdziały dotyczące zastosowań w medycynie. Podobnie jak w tomie pierwszym wszystkie rozdziały zostały opisane w sposób bardzo zwięzły, z uwzględnieniem najnowszych trendów i osiągnięć.

Cenną cechą tej monografii jest niezwykle obszerny opis bibliograficzny każdego rozdziału i podrozdziału. Można przyjąć, że wszystkie najważniejsze monografie dotyczące opisywanych tematyk czy też metod badawczych, zostały tu zacytowane. Również bardzo bogato zostały zacytowane, oryginalne publikacje, zwłaszcza publikacje z polskiego czasopisma „Polimery”.

Recenzowaną tutaj monografię „Współczesna Wiedza o Polimerach” można uznać za niezwykle cenne źródło wiedzy o polimerach zarówno dla studentów i pracowników naukowych jak również dla wszystkich, którzy zainteresowani są zastosowaniami polimerów. Publikacja ta, to kolejna znakomita monografia poświęcona chemii.

Wielka szkoda, że wydawnictwo naukowe PWN, zrezygnowało z numerowania kolejno wydawanych monografii, co było ideą tzw. Biblioteki Chemii, gdyż monografie te stanowiły pewien kanon wiedzy w dziedzinie chemii na poziomie uniwersyteckim.

*Zbigniew Galewski
Wydział Chemiczny Uniwersytetu Wrocławskiego*

INFORMACJE

PATRONAT MEDIALNY

„Wiadomości Chemiczne” objęły patronatem medialnym ostatnie publikacje książkowe Wydawnictwa Naukowego PWN SA, które mogą być niezwykle interesujące i przydatne dla społeczności polskich chemików:

Wiktor Kubiński

„Wybrane metody badania materiałów. Badanie metali i stopów.”

Praca zbiorowa pod redakcją Kamilli Małek

„Spektroskopia oscylacyjna. Od teorii do praktyki.”

Zdzisław Migaszewski, Agnieszka Gałuszka

„Geochemia środowiska”

Robert J. Whitehurst, Marten Van Oort

„Enzymy w technologii spożywczej”

Jan F. Rabek

„Współczesna wiedza o polimerach. Tom 1. Budowa strukturalna polimerów i metody badawcze.”

Jan F. Rabek

„Współczesna wiedza o polimerach. Tom 2. Polimery naturalne i syntetyczne, otrzymywanie i zastosowania.”

Praca zbiorowa pod redakcją Anny Swiderskiej-Środy, Witolda Wojkowskiego,

Małgorzaty Lewandowskiej i Krzysztofa J. Kurzydłowskiego

„Świat nanocząstek”

Praca zbiorowa pod redakcją Kamili Żelechowskiej

„Nanotechnologia w praktyce”

W najbliższych numerach czasopisma ukażą się recenzje wyżej wspomnianych książek.

6 LIAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

17-21 IX 2017
WROCŁAW

w mieście spotkania
C₆₀

www.60PTChem.ch.pwr.edu.pl

UNIWERSYTET
PRZYRODNICZY
WE WROCŁAWIU

UNIWERSYTET
MEDYCZNY
IM. PAWEŁA ŚLĄSKIEGO WE WROCŁAWIU

Universitet
Wrocławski

Politechnika Wrocławska

III Konferencja Naukowa Doktorantów i Młodych Naukowców

MŁODZI DLA TECHNIKI 2017

Płock, 7-8 września 2017 roku

KONFERENCJA NAUKOWA MŁODZI DLA TECHNIKI 2017 EDYCJA TRZECIA

Organizator:	Politechnika Warszawska Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii w Płocku
Data:	7–8 września 2017.
Miejsce:	Politechnika Warszawska Filia w Płocku ul. Łukasiewicza 17, Płock

Konferencja Młodzi dla Techniki 2017 stanowi integralną część obchodów 50-lecia Filii Politechniki Warszawskiej w Płocku.

Celem Konferencji jest prezentacja dorobku naukowego młodych pracowników nauki, doktorantów i studentów. Konferencja dedykowana jest nie tylko początkującym, ale także doświadczonym młodym badaczom, działającym w szerokim obszarze budownictwa i inżynierii lądowej, inżynierii środowiska, inżynierii mechanicznej i materiałowej, jak również inżynierii chemicznej i petrochemicznej.

Założeniem organizatorów jest stworzenie okazji do wymiany doświadczeń, poglądów, jak również integracji środowiska zainteresowanego współczesnymi problemami techniki.

Tematyka Konferencji Młodzi dla Techniki 2017 obejmuje następujące zagadnienia:

- konstrukcje budowlane i inżynierskie
- technologia i organizacja budowy
- mechanika budowli
- fizyka budowli
- ciepłownictwo, ogrzewnictwo, wentylacja, gazownictwo
- inżynieria wodna i sanitarna
- konwencjonalne i alternatywne źródła energii

- technologia chemiczna i petrochemiczna
- inżynieria mechaniczna i materiałowa
- urządzenia i systemy mechaniczne,
- budowa maszyn,
- ochrona środowiska.

Terminarz konferencji

- 1 grudnia 2016–31 stycznia 2017: rejestracja, przesłanie abstraktu on-line (wyłącznie po rejestracji)
- 10 lutego 2017: akceptacja abstraktów
- 31 marca 2017: ostateczny termin nadsyłania prac
- 05 maja 2017: ostateczna kwalifikacja referatów
- 15 maja 2017: termin uiszczenia opłaty konferencyjnej
- 7–8 września 2017: KONFERENCJA

Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego – dr inż. Anna Krawczyńska-Piechna
Przewodniczący Komitetu Naukowego – prof. nzw. dr hab. inż. Roman Marcinkowski

Kontakt: mdt2017@pw.plock.pl

Więcej informacji na: www.mdt2017.pw.plock.pl



Profesjonalne doradztwo i szkolenia



MINISTERSTWO
ROZWOJU

PUNKT KONSULTACYJNY DS. REACH I CLP

The Quality of Life
ul. Obrońców Getta 22/2
05-825 Grodzisk Mazowiecki

Szanowni Państwo,

Punkt Konsultacyjny ds. REACH i CLP Ministerstwa Rozwoju, zaprasza na bezpłatne konsultacje i szkolenia w zakresie wymogów rozporządzeń REACH oraz CLP.

Więcej informacji:
www.reach-info.pl
e-mail: pytanie@reach-info.pl
tel. 731 108 908, 208
fax. 22 266 01 82

INFORMACJE REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

CENY PRENUMERATY NA ROK 2017

Redakcja miesięcznika PTChem „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2017 r. będzie wynosiła **231 zł** dla instytucji i niezrzeszonych prenumeratorów indywidualnych. Dla członków PTChem **20 zł**. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

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

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

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2017 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 PTChem, którzy zechcą zaprenumerować „Wiadomości Chemiczne” na podanych tu warunkach, proszeni są o wnoszenie opłat na konto:

PTChem Warszawa, ul. Freta 16
Bank BGŻ
54 2030 0045 1110 0000 0261 6290

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 mezoporowe*, red. B. Burczyk, cena 18 zł
Skorygowana nomenklatura rodników, jonów, jonorodników i podobnych indywidualów 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 substacji prostych do życia. Świat RNA – początki życia na Ziemi, Zdzisław Chilmonczyk – NAKŁAD WYCZERPANY.
Profesor Bogusława Jeżowska-Trzebiatowska. 1908–1991 w setną rocznicę urodzin, cena 12,00 zł.
Chemia koordynacyjna w Polsce. Część I. Nakład wyczerpany, dostępna wersja elektroniczna.
Chemia koordynacyjna w Polsce. Część II. Nakład wyczerpany, dostępna wersja elektroniczna
Chemosensory optyczne oraz materiały rozpoznawcze dla jonów metali w rozwiązaniach, Krzysztof Kledzik, cena 22,00 zł.
Obliczenia teoretyczne stałej ekranowania magnetycznego i stałych strzżeń spinowo-spinowych. Teobald Kupka cena 20,00 zł.

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

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

1. Informacje ogólne

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

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

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

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

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

- Prace nie były wcześniej publikowane, ani nie są złożone w redakcji innego czasopisma.
- Autorzy prac stosują się do wymagań praw autorskich tzn. w przypadku zamieszczania rysunków, tabel itp., pochodzących z opracowań opublikowanych w innych czasopismach lub publikacjach zwartych, posiadają pisemną zgodę na ich przedruk.
- Opublikowana raz praca bez zgody Redakcji, nie może być wydawana gdzie indziej.
- Autorzy przesyłający prace po raz pierwszy powinni podać swój numer telefonu oraz adresy poczty tradycyjnej i elektronicznej. Jest to niezbędny warunek sprawnego przebiegu opracowania redakcyjnego tekstu.
- Autorzy zobowiązani są do wykonania korekty tekstu. W pracach przyjętych do druku Redakcja ma prawo dokonywania niezbędnej korekty.
- Jeżeli autorzy nie zastrzegą inaczej w momencie zgłoszenia pracy, wydawca nabywa ogólnych praw autorskich do wydrukowanych prac (w tym prawo wydawania na nośnikach elektronicznych oraz w Internecie). Tytułem powyższego wykorzystania utworów autorom nie są wynierane honoraria.
- Wszystkie nadsyłane prace są poddawane wstępnej ocenie, która określa czy odpowiadają randze i profilowi „Wiadomości Chemicznych” oraz czy zostały przygotowane zgodnie z formalnymi wymogami MNiSW oraz Redakcji.
- Po uzyskaniu pozytywnej wstępnej oceny wszystkie prace są recenzowane przez co najmniej dwóch niezależnych recenzentów, zgodnie ze wskazówkami zawartymi w broszurze informacyjnej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, http://www.nauka.gov.pl/fileadmin/user_upload/ministerstwo/Publikacje/20110216_MNiSW_broszura_210x210.pdf.
- O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny.
- Prace, które Komitet Redakcyjny na podstawie uzyskanych recenzji stwierdził, że nie należy przyjąć do druku w czasopiśmie, po uwzględnieniu sugestii recenzentów mogą być powtórnie przesłane do czasopisma. W takim przypadku praca traktowana jest jako nowy tekst i ponownie przechodzi pełną procedurę recenzowania.
- Ponadto Komitet Redakcyjny informuje, że tzw. „ghostwriting” (któroś wniósł znaczący wkład w powstanie publikacji, a nie został przedstawiony jako współautor lub też nie został wymieniony w podziękowaniu zamieszczonym w publikacji) lub „guest authorship” (udział autora jest znikomy lub też w ogóle nie miał miejsca, a mimo to jest współautorem publikacji) są przejawem nierzetelności naukowej. Wszelkie przejawy nierzetelności naukowej, łamania i naruszania zasad etyki obowiązującej w nauce będą ujawniane, włącznie z powiadomieniem jednostek zatrudniających autorów.
- Autorzy mają prawo do zaproponowania co najmniej trzech niezależnych recenzentów, jednak ostatecznego wyboru anonimowych recenzentów dokonuje Redakcja.

3. Koszty

Autorzy czasami mogą ponosić częściowe koszty wydania swoich artykułów. Tak jest w przypadku tzw. **stron nadliczbowych** tj. powyżej 25 stron. Za każdą rozpoczętą nadliczbową stronę jest naliczana opłata w wysokości około 50 zł. Najczęściej kwota ta pokrywana jest z funduszy pozyskiwanych przez Autorów lub przez Wydziały które wspomagają wydawanie „Wiadomości Chemicznych”. Niezależnie od rodzaju pracy opłata pobierana jest również **za strony drukowane w kolorze** (zgodnie z faktycznym kosztem druku).

Redakcja zastrzega sobie możliwość zmiany wysokości opłat, w zależności od wielkości dofinansowania z MNiSW oraz wypracowanych środków własnych. Faktura wystawiana jest po ukazaniu się pracy.

W przypadku prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”, Redakcja nie posiada środków na finansowanie i zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

4. Informacje szczegółowe dotyczące przygotowania maszynopisu do druku

4.1. Wymagania merytoryczne

Tekst należy napisać zwięźle, prostym stylem, według zasad pisowni polskiej, z zachowaniem poprawnego i obowiązującego nazewnictwa fachowego. Nie należy zamieszować nadmiaru szczegółów odsyłając Czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego, które to powinno uwzględniać najnowsze informacje, dotyczące napisanej pracy. Literaturę należy cytować ze źródeł oryginalnych.

4.2. Wymagania techniczne składu tekstu

- W przypadku prac współfinansowanych przez autorów, liczba stron oraz forma kolorystyczna manuskryptu nie jest ograniczona (wymagane jest wcześniejsze uzgodnienie z Redakcją).
- Maszynopisy prac autorów którzy nie chcą ponosić dodatkowych kosztów, nie powinny przekraczać 25 stron całej pracy (po wydruku w czasopiśmie) oraz drukowane będą w wersji czarno białej.
- Główny tekst nadsyłanych prac powinien być napisany w edytorze Word, czcionką Times New Roman, 12p z zachowaniem interlinii 1,5 oraz z 5 cm marginami z prawej strony. Przy podziale tekstu należy stosować numerację cyfrową wielorzędową. Numerujemy tylko tytuły rozdziałów, **nie numerujemy działów: Abstract, Wykaz stosowanych skrótów, Wprowadzenie, Uwagi końcowe, Podziękowanie, Piśmiennictwo cytowane. Jednolity sposób numeracji konsekwentnie stosuje się wewnątrz tekstu (w całym tekście tj. zarówno przy numerowaniu rozdziałów, przy przytaczaniu piśmiennictwa cytowanego oraz odwoywaniu się do tabel rysunków itp., nie należy stosować odsyłaczy hipertekstowych).**
- Tekst powinien być napisany poprawnym językiem, wszystkie skróty muszą być wyjaśnione, oznaczenia i jednostki miar należy podawać według układu SI, pozycje cytowanej literatury należy oznaczać numerami umieszczenymi w nawiasach kwadratowych, w kolejności cytowania wg wzorów [1, 5, 7] (dla prac 1, 5 i 7) lub [1-5, 7] (dla prac od 1 do 5 oraz pracy 7).
- Jeśli w artykułach znajdują się przedruki rysunków, czy innych elementów prac cudzych, w opisach (polskich i angielskich) należy zamieścić stosowną informację.
- Zaleca się umieszczać w tekście pracy rysunki, tabele oraz podpisy (jeśli są przygotowane w edytorze Word), jednak w przypadku plików o bardzo dużych rozmiarach należy zaznaczyć miejsca na ich umieszczenie (zob. Pliki jakie należy przekazać do Redakcji).
- **Pierwsza strona pracy powinna zawierać kolejno:**
 - tytuł pracy w języku polskim (Times New Roman, 14 p, pogrubiony, WERSALIKI), i angielskim (Times New Roman, 14 p, WERSALIKI),
 - pełne imię i nazwisko autora (autorów) pracy (Times New Roman, 15p, pogrubione),
 - pełne nazwy ośrodków przypisane do autorów pracy (wraz z adresem ośrodka i adresem e-mail autora korespondującego (Times New Roman, 10,5, kursywa),
 - spis treści pracy z zastosowaniem następującego podziału:
Abstract
Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń
Wprowadzenie
1. Tytuł rozdziału
1.1. Tytuł podrozdziału itp.
Uwagi końcowe
Podziękowanie
Piśmiennictwo cytowane
- **Kolejne strony pracy powinny zawierać:**
 - **notki o autorach** pracy wraz z tytułem naukowym (można dołączyć osobno pliki z fotografiami autorów (zob. Pliki jakie należy przekazać do Redakcji)),

- **obszerne streszczenie pracy w języku angielskim** (od 1800 do 2700 znaków ze spacjami) z uwzględnieniem cytowanego piśmiennictwa oraz odsyłaczami do tabel, rysunków zamieszczonych w tekście (Rys. 1, Tab. 1-2, Schemat 1) oraz **słowa kluczowe** – nie więcej niż 6, uzyskane najlepiej z bazy hasel przedmiotowych podawane w języku angielskim i polskim,
- **wykaz stosowanych skrótów** – w przypadku niewielkiej liczby skrótów lub akronimów nie jest konieczne zamieszczanie tej pozycji, wówczas, skróty wyjaśniamy w tekście przy pierwszym użyciu. Angielskie skróty należy podać i wyjaśnić wg poniżej podanego wzoru lub w oparciu o inne prace zamieszczone w „Wiadomościach Chemicznych”. Przykład: dla skrótu SSRI – selektywne inhibitory zwrotnego wychwytu serotoniny (ang. *Selective Serotonin Reuptake Inhibitor*),
– dalszy tekst pracy zgodny z podawanym wcześniej spisem treści.
- **Tabele, rysunki, fotografie**
Tabele i rysunki powinny być zamieszczone w przesyłanym tekście oraz dodatkowo (po zatwierdzeniu pracy do druku, na etapie przygotowywania szczotki) dołączone w postaci osobnych plików zapisanych w formacie pdf, doc, jpg, tiff.
Tabele i rysunki powinny być przejrzyste, zawierać informacje niezbędne do zrozumienia treści, bez konieczności poszukiwania objaśnień w tekście pracy, należy je numerować cyframi arabskimi oraz podać tytuł (polski/angielski, nad tabelą, pod rysunkiem, Times New Roman, 10 p).
Wszystkie fotografie – należy przesyłać w postaci plików zapisanych w formacie tif, jpg lub podobnym, każdą zapisać w oddzielnym pliku o rozdzielcości co najmniej 300 dpi.
- **Piśmiennictwo cytowane**
Piśmiennictwo należy zestawić numerycznie według kolejności cytowania w tekście, należy cytować wyłącznie pozycje istotne dla treści pracy w sposób precyzyjny.
W przypadku **artykułów z czasopism tradycyjnych**, opis powinien zawierać kolejno następujące elementy: iniciały imion i nazwisko autora (autorów), skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, **numer wolumenu zaznaczony pogrubioną czcionką**, numer pierwszej strony cytowanej pracy, np.
[1] J. Kowalski, Wiad.Chem., 2007, **61**, 473.
[2] W. Kowalski, A. Nowak, Przem. Spoż. 2010, **51**, 3.
W przypadku **książek** najprostszy opis powinien zawierać: iniciały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł książki, nazwę wydawcy, miejsce wydania, rok wydania, np.
[1] J. Malinowski, Tytuł książki, PWN, Warszawa, 2004.
[2] W. Kowalski, Tytuł książki, Volumed, Wrocław, 1999
W przypadku zasobów Internetowych najprostszy opis powinien zawierać: iniciały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł (artykułu) dokumentu online, [dostęp], wydawca, [data dostępu]. Warunki dostępu, np.
[7] J. Kowalski, Tytuł artykułu. [online], wydawca, [dostęp: 2010-05-20]. Dostępny w Internecie:
<http://www.....>

4.3. Materiały jakie należy przygotować w celu przesłania pracy do Redakcji

Przed podjęciem decyzji o zakwalifikowaniu pracy do druku w celu oceny merytorycznej należy przesyłać jeden plik kompletnej pracy zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji.

Po uzyskaniu pozytywnej recenzji i po ustosunkowaniu się do uwag Recenzenta oraz Redakcji należy przesyłać ostateczną wersję pracy w następującej postaci:

- 1 plik tekstu zredagowanego zgodnie z wymaganiami Redakcji;
- 1 plik zawierający krótkie notki biograficzne o autorach nadesłanej pracy (każda notka do 150 wyrazów powinna zawierać: tytuł naukowy, miejsce pracy oraz inne ważne informacje o autorze);
- pliki zawierające zdjęcia portretowe autorów, w nazwie powinny wskazywać autora, którego zdjęcie dotyczy (dobrowolne, przesyłanie plików jest jednoznaczne ze zgodą na jego opublikowanie);
- 1 plik zawierający: stronę tytułową, streszczenie (abstrakt), słowa kluczowe, podpisy pod rysunki, tabele, schematy (wszystko w obu wersjach językowych); jeśli zachodzi potrzeba to również oddzielne pliki z rysunkami, schematami, tabelami (zob. Tabele, rysunki, fotografie).

Prace nie odpowiadające wyżej wymienionym wymaganiom nie będą przyjmowane do druku. Redakcja zastrzega sobie prawo dokonywania poprawek stylistycznych i skrótów. Autorzy są zobowiązani do wykonania korekty artykułu i jego zwrotu do Redakcji w ciągu kilku dni od otrzymania.

Na etapie przygotowania szczotki, w przypadku przesyłania prac z kolorowymi stronami prosimy o zaznaczenie stron, które w formie druku mają być kolorowe. Brak tej czynności będzie skutkował **czarno-białym wydrukiem wersji papierowej**. W przypadku zmian w wersji drukowanej kolorowych rysunków na czarno-białe, prosimy o przesyłanie dostosowanych do tego celu rysunków.

Prace prosimy przesyłać pocztą elektroniczną na adres: *beata.swiatek-tran@chem.uni.wroc.pl* lub *wchem@chem.uni.wroc.pl*, zaś dokumenty wymagające podpisów autorów (np. list intencyjny, oświadczenia autorów, kopie zgody na przedruk potwierdzone za zgodność z oryginałem) pocztą tradycyjną na adres Redakcji.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

SPIS TREŚCI

Sylwia SZELIGOWSKA, Jerzy CHOMA, Mietek JARONIEC: Otrzymywanie i właściwości adsorpcyjne sieci metaloorganicznych	299
Monika RETAJCZYK, Agnieszka WRÓBLEWSKA: Katalizatory metatezy olefin, modyfikacje liganda NHC	323
Anna WÓJCIĘCKA: Syntezy pochodnych 2,7-naftyrydyny	349
Paulina BEDNARCZYK, Adrian Krzysztof ANTOSIK, Zbigniew CZECH: Samonaprawiające się lakiery	381
Maria PALUCH: Cienkie ciekłe czarne filmy	389
Joanna WILK, Sebastian GROSICKI: Badania jakościowe wpływu stanu powierzchni katody na wyniki pomiarów współczynników wymiany masy techniką elektrolityczną	403
Nowe wydawnictwa	415
Informacje	417

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

W dziewięćdziesiątą rocznicę urodzin Profesora Lucjana Sobczyka	
Poul Erik HANSEN: Tautomeryzm i aktywność biologiczna β -diketonów, triketonów, β -ketoestrów i β -ketoamidów. Mini przegląd	
Sławomir Janusz GRABOWSKI: Borowce jako centra kwasów Lewisa w oddziaływaniach międzymolekularnych – porównanie z wiązaniemami wodorowymi	
Aneta JEZIERSKA, Jarosław J. PANEK: Zastosowanie metod dynamiki molekularnej w badaniach nad układami z wiązaniemami wodorowymi	
Halina SZATYŁOWICZ, Tadeusz M. KRYGOWSKI: Nowe spojrzenie na efekt podstawnikowy	
Jan JADŻYN, Jolanta ŚWIERGIEL: Molowa entropia orientacyjna i struktura cieczy zasocjowanych	
Magdalena ROK, Grażyna BATOR, Lucjan SOBCZYK: Struktura a nieelastyczne rozpraszanie neutronów przez kryształy molekularne z wiązaniemami wodorowymi	
Maria ROSPENK, Aleksander KOLL, Monika OBRZUD: Równowagi asocjacyjne alkilopochodnych mocznika i tiomocznika	
Zofia DEGA-SZAFRAN, Mirosław SZAFRAN: Betainy jako akceptory protonu	
Michał ANTOSZCZAK, Adam HUCZYŃSKI, Bogumił BRZEZINSKI: Synteza i aktywność biologiczna pochodnych salinomycyny	
Informacje	