

WIADOMOŚCI *chemiczne*



2018

(72)

5-6

(850-851)



CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana ze środków MNiSW

RADA REDAKCYJNA

RYSZARD ADAMIAK, IRENA BARANOWSKA, ANDRZEJ BARAŃSKI,
BOGUSŁAW BUSZEWSKI (PRZEWODNICZĄCY), TADEUSZ GORECKI,
MIĘTEK 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 Chemiczne”
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 Chemiczne”, Wrocław 2018
pISSN 0043-5104
eISSN 2300-0295

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w czerwcu 2018

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

WSPOMNIENIE O PROFESORZE KAZIMIERZU GATNERZE 1943–2017



1943–2017

29 grudnia 2017 roku odszedł od nas emerytowany profesor nadzwyczajny Kazimierz Gatner – chemik, nauczyciel akademicki, oddany pracy naukowej i dydaktycznej. Był człowiekiem ogromnego intelektu i wielkiego serca. Z entuzjazmem podchodził do swojej pracy zawodowej, wykazując się ofiarnością i zdyscyplinowaniem, mając zawsze na uwadze dobro instytucji, w której pracował.

Kazimierz Gatner urodził się 9 grudnia 1943 roku w Namysłowie, w rodzinie Agnieszki i Romana, którzy byli rolnikami. Jego starannym wychowaniem zajmowała się ukochana babcia Katarzyna Olejniczak. Szkołę Podstawową ukończył w Łęce Mroczeńskiej, swoją dalszą edukację podjął w Państwowym Liceum Ogólnokształcącym nr 24 w Kępnie, które ukończył 2 maja 1961 roku.

W liceum miał same oceny celujące z matematyki, fizyki, chemii, z języka niemieckiego. Lubił czytać. Jego ulubionymi książkami były dzieła Henryka Sienkiewi-

ca. Szczególnie upodobał sobie całą Trylogię. Jako młodzieniec dużo podróżował. Zwiedził Węgry, Bułgarię, Związek Radziecki i inne kraje Europy i nie tylko. Znał języki niemiecki, angielski, francuski. Uczył się także języka arabskiego. Uwielbiał grę na akordeonie, harmonii i gitarze klasycznej.

Zawsze mówił "Gdybym nie został chemikiem to chciałbym zostać muzykiem" – muzyka towarzyszyła mu przez całe życie. Lubił różne utwory muzyczne, i te wspólnoczesne i te bardziej stare, z sentymentem traktował pieśni biesiadne, a szczególnie uwielbianą przez siebie, melodię ludową, napisaną przez polską literatkę Helenę Kołaczkowską, „Głęboka studienka”.

Żeglował i grał w tenisa. Uwielbiał naprawiać zepsute sprzęty i instrumenty muzyczne. Zostawił kolekcję zabytkowych harmonii i helikopterów.

Po skończonym liceum rozpoczął studia chemiczne na Wydziale Matematyki Fizyki i Chemii, Uniwersytetu Wrocławskiego i był pracownikiem tej uczelni aż do emerytury.

W latach 70. jako asystent, potem adiunkt swoją drogę naukową rozpoczął w Zakładzie Chemii Fizycznej, którego kierownikiem był profesor Lucjan Sobczyk. Wraz z prof. Adolphem Kiszą zajmował się zjawiskami topnienia w roztworach stopionych soli, właściwościami fizykochemicznymi stopionych soli organicznych III, teorią metody pojedynczego impulsu polaryzującego pomiaru SEM ogniw tworzenia w układzie trzech elektrod i innymi.

Pomiary i opracowane wyniki opublikował w *Rocznikach Chemii*, 1967, vol. 41, 1395 i w *Elektrochimice Acta*, 1969, vol. 14, 187.

W okresie do uzyskania doktoratu, Profesor zajmował się właściwościami termodynamicznymi roztworów halogenków metali, w stopionych halogenkach alkiloammonowych, wyznaczaniem wartości nadmiarowych funkcji termodynamicznych, także korelacją funkcji termodynamicznych z wielkością i symetrią kationów alkiloammonowych. Za rozprawę pt. *Właściwości termodynamiczne halogenków metali w stopionych solach organicznych*, wykonaną pod kierunkiem profesora Adolfa Kiszy, uzyskał w 1972 roku stopień naukowy doktora.

W latach 1980–1981, Profesor odbył staż naukowy w Uniwersytecie w Guelph w Kanadzie pod kierunkiem prof. W.R. Fawcetta, gdzie pracował nad elektrochemiczną konwersją energii słonecznej, na otrzymanych metodą elektroosadzania warstwach siarczku i selenu kadmu. Po powrocie do kraju, zajmował się przygotowywaniem pomiarów impedancji w stopionym fluoroboranie trójetyloamamonowym, testował układ pomiarowy impedancji w zakresie częstości 20 Hz – 10 kHz w roztworze wodnym. Opracował także projekt naczynka pomiarowego i kombinowanej elektrody pierścieniowej.

W kolejnych miesiącach kontynuował badania chronowoltamperometryczne roztworu antronu w stopionym fluoroboranie trójetyloamamonowym i impedancyjne układu hydrochinon – TEABF₄, oraz *p*-chinon-TEABF₄. Prowadził również badania chronowoltamperometryczne w układzie: SbCl₃-fluoroborany trójetyloamamonowym na elektrodzie antymonowej. Badania te zostały opublikowane w czasopiśmie *Journal of the Electrochemical Society*, i innych.

Był współorganizatorem *III International Conference on Molten Salt Chemistry w Karpaczu, 1979*, uczestniczył w *IV Conference on Molten Salt Chemistry and Electrochemistry, Balatonfured, Węgry 1981, 160th Meeting, The Electrochemical Society, Denver, USA, 1981 rok, XII Sympozjum Elektrochemii –konferencja międzynarodowa, Gdańsk 1997.*

Dalsza działalność naukowa Profesora dotyczyła zarówno kontynuacji nad pojemnością podwójnej warstwy elektrycznej w stopionym fluoroboranie trójetyloamoniowym, jak i badań nad właściwościami elektrochemicznymi metali, w tym fluoroboranie, stałymi dysocjacji kwasów kationowych i cząsteczkowych w stopionych solach organicznych. Były to prace samodzielne, konkretnie dotyczyły właściwości nowej klasy soli – fluoroboranów alkiloammonowych, właściwości kwasowo-zasadowych oraz zachowaniu się układu metal–stopiona soli.

Kilkanaście lat później, bo w roku 1987 otrzymał stopień doktora habilitowanego na podstawie rozprawy habilitacyjnej pt. *Fizykochemiczne i elektrochemiczne właściwości stopionych fluoroboranów alkiloammonowych*.

Prace nad elektrorafinacją doprowadziły do uzyskania patentów na otrzymywanie metali o czystości 99,9999% takich jak: gal, ind i antymon, zarejestrowane pod numerami: PL 110286, PL 122590, PL 134152.

W swojej dalszej pracy naukowej zajmował się nowymi układami niskotoplowych soli organicznych. Badania dotyczyły fluorków alkiloammonowych, o potencjalnie korzystnych właściwościach w elektrosyntezie organicznej i galwanotechnice.

W Zespole Elektrochemii i termodynamiki roztworów związków metali w stopionych solach, prowadzonym przez Profesora Adolfa Kiszę, Profesor Kazimierz Gatner i inni współpracownicy zajmowali się właściwościami fizkochemicznymi stopionych soli, właściwościami termodynamicznymi halogenków metali w roztworach stopionych soli organicznych, zajmowali się mechanizmem i kinetyką procesów elektrodowych w stopionych solach organicznych. Badania te przyczyniły się do rozwoju elektrochemicznych metod badawczych i rozwoju metod elektrorafinacji metali. Były to pomiary SEM ogniw, przewodnictwa, lepkości, napięcia powierzchniowego, gęstości, prężności par, chronopotencjometryczne, chronoamperometryczne, SPI, impedancji Faraday'a. Profesor Adolf Kisza i Profesor Kazimierz Gatner opracowali nową metodę pomiaru SEM ogniw w przypadku, gdy chlorowiec reaguje ze stopioną solą organiczną. Badania te miały ogromne znaczenie w skali światowej, cytowane były w artykułach przeglądowych i monograficznej serii *Advances In Molten Salt Chemistry*. Niektóre osiągnięcia zostały wdrożone. Do produkcji wszedł chronopotencjometr cyfrowy CHP-3C.

W 1989 doktor habilitowany Kazimierz Gatner został mianowany na stanowisko docenta, a z dniem 1 kwietnia 1993 roku mianowany na stanowisko profesora nadzwyczajnego w Instytucie Chemii, na Wydziale Chemii, Matematyki i Fizyki. Na tym stanowisku pozostał aż do końca, ale już w Zakładzie Chemii Fizycznej, Wydziału Chemii, Uniwersytetu Wrocławskiego.

Kontynuując dalszą pracę naukową, Profesor zajmował się opracowywaniem teorii zmian rezystancji w pobliżu elektrody w trakcie procesu elektrodomowego. Po raz pierwszy w historii dokonał pomiarów zmian tej rezystancji. Zaproponował pomiar rezystancji jako nową metodę pomiarową do badań procesów elektrodomowych. Samodzielnie wykonał prototyp urządzenia pomiarowego. Był kierownikiem grantu doktorskiego „Badanie procesów elektrodomowych w stopionych fluorkach organicznych układów mogących akumulować energię elektryczną”. Opracował wykłady z chemii fizycznej (termodynamika, elektrochemia), oraz nowoczesny program, jako aplikacja Windows do cyfrowej rejestracji danych, w oparciu którego skomputeryzowano kilka ćwiczeń.

Profesor był współautorem podręcznika „*Eksperimentalna chemia fizyczna*”, którego autorami byli również : Lucjan Sobczyk, Adolf Kisza i Aleksander Koll.

Brał czynny udział w opracowaniu koncepcji podręcznika, zestawieniu aparatury, pomiarów i obliczeń termodynamicznych i elektrochemicznych.

Przyczynił się w dużej mierze do opracowania podręcznika do druku. Był wykładowcą i prowadzącym zajęcia laboratoryjne z chemii fizycznej.

W Pracowni Fizykochemicznej starał się nauczyć studentów posługiwanego się aparaturą pomiarową, co najważniejsze nauczyć umiejętności prowadzenia ilościowych pomiarów wielkości fizycznych, ważnych z chemicznego punktu widzenia. Zawsze dobrze przygotowany, wymagał od studentów przestudiowania materiału teoretycznego, związanego z tematem ćwiczeń, dokładnego opanowania metodyki pomiaru, poznania relacji ilościowych pomiędzy wielkościami mierzonymi, poznania zasad działania przyrządów pomiarowych i ich konstrukcji. Zawsze mówił, „żeby cel prowadzenia ćwiczeń laboratoryjnych z chemii fizycznej był osiągnięty, student powinien wynieść umiejętności uzyskiwania ilościowych wyników”. Dbał o to, aby student swobodnie posługiwał się aparaturą pomiarową, ale także stale troszczył się o tę aparaturę, aby jej nie uszkodzić. Dydaktyce i kształceniu oddawał dużo swej energii i poświęcenia.

Profesor Zbigniew Malarski tak kiedyś napisał o Profesorze Kazimierzu Gatnerze; „*Prof. K. Gatner wzorowo wypełnia obowiązki dydaktyczne. Jest wykładowcą i prowadzącym zajęcia laboratoryjne z chemii fizycznej. Cieszy się dużym uznaniem studentów a jego wykłady odbywały się przy licznych udziałach słuchaczy. Jest aktywny w pracach nad unowocześnieniem pracowni studenckich. W szczególności jest pomysłodawcą i przeprowadził komputeryzację kilku ćwiczeń na I i II Pracowni Chemii Fizycznej*”.

Miarą i potwierdzeniem zasług Profesora Kazimierza Gatnera były liczne wyróżnienia i nagrody.

W życiu osobistym był człowiekiem niezwykle skromnym, życzliwym i pełnym pokory. Mimo, że borykał się z osobistymi, tak jak każdy, z bardzo trudnymi problemami, do ostatnich dni swojego życia, żywo interesował się Rodziną, działalnością swojego Zakładu, losem jego współpracowników. W swojej pracy zawodowej zawsze kierował się zasadami wiary i ludzkiej życzliwości.

Pożegnaliśmy z żalem cenionego naukowca, oddanego pracy dydaktycznej nauczyciela akademickiego, a także wychowawcę wielu pokoleń studentów. Pozostanie w naszej pamięci na zawsze.

Dziękuję uprzejmie Rodzinie Profesora za udostępnienie informacji biograficznych.



Profesor Kazimierz Gatner z żoną Elżbietą

*Kazimiera Lukjan
Wydział Chemiczny Uniwersytetu Wrocławskiego*

AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA MODYFIKOWNYCH NUKLEOZYDÓW. CZĘŚĆ II

BIOLOGICAL ACTIVITY OF MODIFIED NUCLEOSIDES. PART II

Maurycy Szlenkier

*Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu
ul. Z. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań
e-mail: mszlenk@ibch.poznan.pl; maurycy.szlenkier@gmail.com*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Aktywność biologiczna pochodnych 2',3'-dideoksyrybonukleozydów
2. Aktywność biologiczna pochodnych 2' lub 3'-deoksyrybonukleozydów
3. Aktywność biologiczna pochodnych alkilowanych w pozycji 2'

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Maurycy K. Szlenkier w roku 2009 ukończył jednolite studia magisterskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej na kierunku biotechnologia. W 2008 r. odbył staż w Departamencie Biogeochemii Izotopowej Centrum Badań Środowiskowych im. Helmholtza w Lipsku. Od 2010 r. do 2016 r. był uczestnikiem Środowiskowego Studium Doktoranckiego przy Instytucie Chemii Bioorganicznej PAN w Poznaniu, następnie został zatrudniony w Zakładzie Chemii Nukleozydów i Nukleotydów IChB PAN. Pracę doktorską z zakresu chemii nukleozydów wykonał pod kierunkiem prof. dr hab. Jerzego Boryskiego. Specjalność – synteza pochodnych nukleozydów. Zainteresowania naukowe: chemia bioorganiczna, chemia medyczna, modelowanie molekularne, CADD – *computer assisted drug design*.

ABSTRACT

Part II of the review describes biological activities of nucleosides modified in the position 2' and/or 3' of a sugar moiety including 2'- and/or 3'-deoxy, 2',3'-dideoxydihydro and 2'- β -C-methylated derivatives. Analogues with a changed configuration in the sugar residue and others sugar modifications will be a subject of the part III of the review. Together with the part I it would be a short but possibly comprehensive review of nucleosides' biological activities. In the group of analogues modified in the position 2' and/or 3' of the sugar moiety the following derivatives among others are listed: AZT (zidovudine) – one of the key nucleoside reverse transcriptase inhibitors (NRTI), which are the core of highly active antiretroviral therapy (HAART) against virus HIV; didanosine (ddI) – another potent NRTI with medical importance; stavudine – FDA approved NRTI; zalcitabine – historically important NRTI, however, because of a high mitochondrial toxicity is no longer in use; puromycin – a wide spectrum antibiotic which causes premature chain termination during translation, isolated from *Streptomyces alboniger*; gemcitabine – chemotherapy medication developed by Eli Lilly and Company and used to treat ovarian, breast, pancreas, bladder cancer and non-small cell lung carcinoma; cordycepin – the most intriguing analogue extracted from *Cordyceps sp.* known to traditional Chinese medicine (TCM) for centuries, possessing multi-activity against different cancer types; cladribine – used in the treatment of chronic lymphocytic leukemia, cutaneous T-cell lymphoma, hairy cell leukemia and non-Hodgkin's lymphomas; valopicitabine – a prodrug form of 2'-C-methylcytidine, which was a promising HCV treatment agent, however, it was held during clinical trials and finally sofosbuvir developed by M.J. Sofia from Pharmasset Inc. – a ProTide prodrug form of 2'-deoxy-2'-fluoro- β -C-methyluridine 5'-monophosphate, which revolutionized HCV infection therapy.

Keywords: modified nucleosides, biological activity, molecular targets, mechanism of action

Słowa kluczowe: nukleozydy modyfikowane, aktywność biologiczna, cele molekularne, mechanizm działania

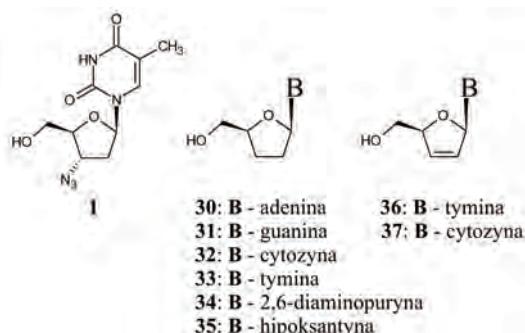
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

- ADA – deaminaza adenozynowa
- AIDS – zespół nabytego niedoboru odporności
- AZT – 3'-azydo-3'-deoksytymidyna, zydowudyna
- AZT-TP – trifosforan AZT
- CC₅₀ – stężenie cytotoksyczne
- cDNA – komplementarna nić DNA
- CMV – *Cytomegalovirus*
- dCK – kinaza 2'-deoksyctydynowa
- ddA – dideoksyadenozyna
- ddC – 2',3'-dideoksyctydyna
- ddG – 2',3'-dideoksyguanozyna
- ddI – didanozyna
- DHBV – *Duck Hepatitis B virus*
- EC₅₀ – stężenie efektywne
- FDA – *Food and Drug Administration*
- HCV – *Hepatitis C virus*
- HIV-RT – odwrotna transkryptaza wirusa HIV
- IC₅₀ – stężenie inhibitorowe
- NDP – difosforan nukleozydowy
- NRTI – nukleozydowy inhibitor odwrotnej transkryptazy
- RdRp – polimeraza RNA zależna od RNA
- RT – odwrotna transkryptaza
- SAR – *structure activity relationship*
- VSV – *Vesicular stomatitis virus*

WPROWADZENIE

Poniżej zaprezentowano ciąg dalszy przeglądu aktywności biologicznych pochodnych nukleozydowych. W tej części opisano pochodne posiadające modyfikacje w pozycji 2' i/lub 3' należące do grup deoksynukleozydów oraz pochodnych 2'-alkilowanych. Ze względu na temat rozprawy doktorskiej, której ten przegląd towarzyszy, pochodne modyfikowane w pozycjach 2' i 3' zostały opisane ze szczególną uwagą. W założeniu przegląd ma zaprezentować wszystkie najważniejsze grupy pochodnych z wyszczególnieniem reprezentantów, którzy znaleźli zastosowanie w medycynie. Część II przeglądu obejmuje wiele istotnych pochodnych ze względu na poważne i ciężkie choroby w których leczeniu są lub mogą być przydatne np.: AZT, didanozyna, zalcytabina, gemcytabina, stawudyna, kordycepina i sofosbuwir. Opis aktywności starano się przedstawić zwięźle, jednak z odniesieniami do mechanizmów działania oraz danych farmakodynamicznych i farmakokinetycznych.

1. AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA POCHODNYCH 2', 3'-DIDEOOKSYRYBONUKLEOZYDÓW



Rysunek 1.1. Niektóre 2',3'-dideoxynukleozydy

Figure 1.1. Examples of 2',3'-dideoxynucleosides

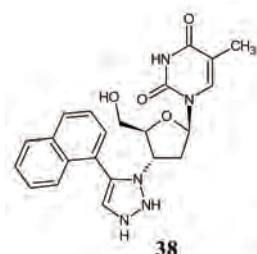
Nukleozydy modyfikowane w pozycjach 2' i 3' są znane od wielu lat i obejmują wiele ważnych analogów o wyjątkowych aktywnościach biologicznych. W tej grupie można wymienić analogi 2',3'-dideoksyl (30, 31, 32, 33, 34, 35, Rys. 1.1.), które są pozbawione obu grup hydroksylowych, analogi 2',3'-dideoksydidehydro (36, 37), które posiadają wiązanie podwójne między atomami C-2' i C-3', analogi 2',3'-dideoksyl posiadające dodatkowe podstawniki w pozycjach 2' i/lub 3' zamiast grup hydroksylowych np. AZT (1), analogi o zmienionej konfiguracji grup hydroksylowych (część III) oraz analogi posiadające dodatkowe podstawniki obok grup hydroksylowych. Są to związki ukierunkowane w swym działaniu głównie przeciw

retrowirusom. Retrowirusy, jak to było wspominane w części I przeglądu, posiadają kodowany przez siebie enzym – odwrotną transkryptazę, która przepisuje wirusowe RNA na dwuniciowe DNA, które następnie ulega ekspresji w komórce gospodarza. Toteż inhibitory odwrotnej transkryptazy (enzymu) jak i inhibitory odwrotnej transkrypcji (procesu) – terminatory elongacji łańcucha nukleinowego, stanowią skuteczną metodę hamowania replikacji wirusa.

Aby efekt inhibitorowy został osiągnięty, konieczna jest fosforylacja analogów nukleozydowych do odpowiednich trifosforanów. Retrowirusy nie posiadają właściwej kinazy nukleozydowej, dlatego proces fosforylacji musi zachodzić dzięki kinazom komórkowym, co od razu niesie ze sobą ograniczenie selektywności działania i zwiększenie toksyczności preparatu. Fosforylacja analogów nukleozydowych przez kinazy komórkowe zachodzi z małą wydajnością i jest to często etap limitujący ich transformację do trifosforanów. Zależy to od konkretnego organizmu i konkretnego nukleozydu. Np. w komórce ludzkiej AZT (1, zydowudyna, Retrovir[®]) jest w małym stopniu przekształcana do difosforanu i kumuluje się w komórce w postaci monofosforanu, który powstaje relatywnie łatwo [1]. Gdy już ulegnie pełnej fosforylacji działa skutecznie jako inhibitor kompetencyjny enzymu i terminator transkrypcji ze względu na brak grupy 3'OH. Jak już pisano wcześniej, AZT posiada wysoką aktywność przeciw wirusowi HIV-1. Wystarczy przytoczyć kilka parametrów: stała inhibicji AZT-TP wobec HIV-RT typu dzikiego wyniosła $K_i = 0,0075 \pm 0,003$ mM, wobec ludzkiej polimerazy α $K_i > 100$ mM, a wobec polimerazy β $K_i = 40 \pm 5$ mM, efektywne stężenie AZT w linii komórkowej zainfekowanej wirusem wyniosło $EC_{50} = 0,004$ μ M, przy cytotoxiczności określonej na poziomie $CC_{50} > 100$ μ M [2]. Wartości parametrów różnią się w zależności od stosowanej linii komórkowej. Jednak wszystkie wskazują na wysoką aktywność preparatu, a także zadowalającą biodostępność i lipofilowość pozwalającą na przenikanie bariery krew-mózg. Centralny układ nerwowy, czyli mózg, płyn mózgowy oraz płyn rdzeniowo-mózgowy uznaje się za rezeruar wirusa w późniejszych stadiach choroby, co utrudnia jego eradykację [3]. AZT doczekało się wprowadzenia do leczenia, jednak przy długotrwałym stosowaniu klinicznym ujawniają się efekty uboczne i trzeba uznać AZT za związek toksyczny [4]. Toksyczność AZT dotyczy głównie problemów hematologicznych jak niedokrwistość makrocytowa, leukopenia i neutropenia. Przy dłuższym stosowaniu może objawić się miopatia – choroba mięśniowa, spowodowana zmniejszoną ilością mitochondrialnego DNA w komórkach mięśni oraz supresją szpiku kostnego. Podawaniu AZT towarzyszą czasami także bezsenność, mdłości i bóle głowy. Dodatkowo, już po 6 miesiącach terapii można zaobserwować uodpornienie się wirusa [5].

Jednym z mechanizmów odporności wirusa HIV-1 na działanie AZT (także innych nukleozydowych inhibitorów odwrotnej transkryptazy – NRTI) jest zdolność sprawnego wycinania AZT-MP (monofosforan AZT) przez RT z końca syntezowanej nici. Reakcja ta może zajść jedynie wtedy, gdy powstający oligonukleotyd zakończony AZT-MP jest związany w miejscu wiążania nukleotydu (miejsce wiążania N, pretranslokacyjne miejsce wiążania), a nie w miejscu wiążania P (miejsce wiążania posttranslokacyjne, ang. *priming site*), do którego syntezowana nić jest

przenoszona, aby zwolnić miejsce wiązania kolejnego dNTP [6, 7]. Wirus HIV-1 odpowiada za 95% zakażeń na świecie. Wirus HIV-2 występuje głównie w Afryce zachodniej i w pozostałych częściach świata jego występowanie jest znikome. Pamiętać należy jednak, że niektóre leki nienukleozydowe wiążące się allosterycznie do HIV1-RT mogą być nieskuteczne wobec HIV-2.



Rysunek 1.2. Triazolowa pochodna AZT
Figure 1.2. The triazole derivative of AZT

Dzięki wspomnianej w części I reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji azydku z alkinami w 2013 r. otrzymano serię pochodnych AZT posiadających w pozycji 3' 1,2,3-triazol podstawiony w pozycji 5 dużymi pierścieniami aromatycznymi [8]. Choć wcześniejsze prace w tym kierunku wskazywały na utratę aktywności w wyniku zamiany grupy azydkowej na 1,2,3-triazol, jednak w tej pracy wykazano, że mogą one posiadać ciekawe właściwości. Związek 38 (Rys. 1.2.) posiada $EC_{50} = 0,067 \mu\text{M}$ względem wirusa HIV-1 oraz $CC_{50} = 61 \mu\text{M}$. Przy czym wykazuje zwiększoną odporność na usuwanie przez RT, co może wynikać z szybszej translokacji syntezowanej nici cDNA do miejsca P.

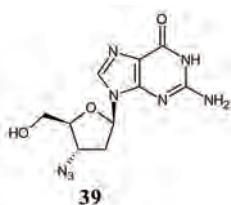
Didanozyna (ddI, 2',3'-dideoksynozyna, Videx®, 35) [4, 9, 10] została dopuszczona do leczenia na początku lat dziewięćdziesiątych jako drugi po AZT lek przeciw wirusowi HIV. Można go podawać osobom o zwiększonej nietolerancji AZT, chociaż również posiada właściwości toksyczne i może powodować np. neuropatię obwodową. Mechanizm działania polega także na terminacji transkrypcji wirusowego RNA i wymaga uprzedniej fosforylacji do trifosforanu. Aktywność *in vitro* ddI plasuje się na poziomie $IC_{50} = 0,01–10 \mu\text{M}$ w zależności od użytej linii komórkowej. Didanozyna ulega wewnątrz komórki fosforylacji do monofosforanu (ddI-MP) i następnie wykorzystując enzymy zaangażowane w biosyntezę nukleotydów *de novo* oraz enzymów tzw. szlaku rezerwowego (ang. *nucleotide salvage pathway*; inaczej „szlak ratunkowy”) jest przeprowadzana do trifosforanu dideoksadenozyny (ddA-TP), który jest dopiero związkiem aktywnym. Za to ddA (30) jest łatwo przekształcane wewnątrzkomórkowo w ddI poprzez działanie deaminazy adenozynowej (ADA) również należącej do szlaku rezerwowego. Z tego względu można uważać ddI i ddA za formy alternatywne, jednak ddI cechuje się lepszą biodostępnością w podaniu ustnym. Didanozyna nie należy do leków o szerokim spektrum aktywności, posiada dłuższy od AZT czas półtrwania

w komórce i stosunkowo wysoki indeks selektywności w stosunku do innych dideoksynukleozydów. Przy okazji można wspomnieć, że ddA zgłoszono również jako związek aktywny przeciw różnym bakteriom gram ujemnym *in vitro*, a także *in vivo* w zainfekowanych myszach [11].

2',3'-Dideoksycytyna (zalcytabina, ddC, Hivid®, 32) [4, 9, 12] jest kolejnym typowym przykładem nukleozydowego inhibitora odwrotnej transkryptazy (NRTI). Zsyntezowana w 1967 roku przez Horwitzera i in., w roku 1992 została dopuszczona w USA do leczenia jako trzeci NRTI w historii. Aktywność ddC *in vitro* przeciw wirusowi HIV-1 w badaniach prowadzonych przez zespół Perno i in. [13] wyniosła $IC_{95} = 0,01 \mu M$. W tym konkretnym układzie wykazała wyższą aktywność od AZT ($IC_{95} = 0,05 \mu M$). W innych badaniach ddC okazała się być nawet 10-krotnie bardziej aktywna. Także biodostępność jest lepsza, bo wynosi 87%. Stwierdzono również zdolność przenikania bariery krew-mózg. Aktywną formą związku jest jego trifosforan, który powstaje poprzez działanie enzymów: dCK (kinaza deoksy-cytydynowa), kinazy CMP (cytidynomonofosforanowa, cytidylowa) oraz kinazy NDP. Niestety ddC również posiada poważne właściwości toksyczne. Chociaż nie stwierdzono toksyczności hematologicznej jak w przypadku AZT, ale przy dawkach powyżej 0,09 mg/kg i przy dłuższym stosowaniu pojawia się bolesna neuropatia obwodowa oraz kardiomiopatia. Stosowaniu ddC towarzyszą także czasami wykwity skórne, wrzody, gorączka, zapalenie trzustki. Jednym ze stwierdzonych mechanizmów cytotoxisycznych zalcytabiny jest inhibicja mitochondrialnej polimerazy γ przez jej trifosforan [14]. 2',3'-Dideoksycytyna wchodzi często w interakcje z innymi lekami antyretrowirusowymi, co utrudnia jej stosowanie w terapii. Zalcytabina posiada szersze działanie antyretrowirusowe. W 1987 roku Dahlberg i in. [15] wykazali, że ddC jest także skuteczna w hamowaniu rozwoju lentiwirusów (rodzaj wirusów z rodziny retrowirusów) osiągając spadek miana wirusowego CAEV (wirus zapalenia stawów i mózgu kóz) o pięć rzędów wielkości już przy stężeniu 1,5 μM. Trifosforan ddC posiada też pewną aktywność przeciw wirusowi VSV [16]. W 2006 roku Hivid® został wycofany z użycia.

2',3'-Dideoxyguanozyna (31) wykazuje podobną aktywność przeciw wirusowi HIV-1 jak ddA (30) [9, 17, 18]. Zgłoszono również relatywnie wysoką aktywność przeciw wirusowi Visna [19] na poziomie $IC_{50} = 0,1 \mu M$. Wirus Visna należy także do lentiwirusów i w pewnym okresie był stosowany jako model w badaniach związków na aktywność antyretrowirusową. Na tej samej zasadzie określono aktywność ddG przeciw kaczemu wirusowi zapalenia wątroby typu B (DHBV), który jest modelem dla ludzkiego HBV. Okazało się, że jest równie wysoka [20]. W badaniach przeprowadzonych przez Wu i in. stała inhibicja trifosforanu ddG wobec HIV1-RT wyniosła $K_i = 0,009 \mu M$, a wobec SIV-RT (odwrotna transkryptaza małpiego wirusa niedoboru odporności) 0,011 μM, co w tym badaniu było lepszym wynikiem niż dla AZT-TP [21]. Jednak ddG nie doczekała się badań klinicznych i dopuszczenia do leczenia. Podobny los spotkał 3'-azydo-2',3'-dideoxyguanozynę (39, Rys. 1.3.). Wstępne badania wykazały selektywną inhibicję replikacji wirusa HIV *in vitro* na

poziomie $IC_{50} = 1,4 \mu\text{M}$, jednak związek ten nie przeszedł dalszych etapów badań [22].

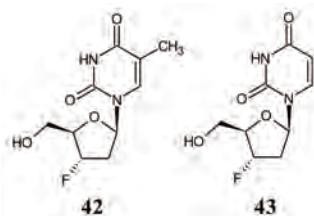


Rysunek 1.3. Struktura 3'-azydo-2',3'-dideoksyguażyny
Figure 1.3. The structure of 3'-azido-2',3'-dideoxyguanosine

2',3'-Didehydro-2',3'-dideoxsytymidyna (stawudyna, d4T, Zerit®, **36**) jest kolejnym ważnym związkiem z grupy NRTI. Została zsyntezowana już w 1964 przez Horwitzta i in. [23]. Tak samo jak AZT, stawudyna mogła wykazać swoją przydatność dopiero 20 lat później, gdy wybuchła epidemia AIDS. W 1994 roku FDA (ang. *Food and Drug Administration*) dopuściła stawudynę do leczenia tej choroby. Lek posiada wysoką biodostępność przy podaniu ustnym oraz korzystny profil farmakokinetyczny. Tak samo jak w przypadku pozostałych NRTI, aktywną formą związku jest jego trifosforan, który powstaje dzięki działaniu kinaz komórkowych. Trifosforan stawudyny inhibuje HIV1-RT konkurując z naturalnym trifosforanem tymidyny ($K_i = 0,0083\text{--}0,032 \mu\text{M}$) i powoduje terminację powstającego łańcucha nukleinowego wirusowego DNA. Trifosforan stawudyny, podobnie jak w przypadku pozostałych NRTI, inhibuje polimerazę γ oraz znacząco obniża ilość mitochondrialnego DNA. Aktywność *in vitro* stawudyny badano w różnych układach komórkowych i stężenie efektywne w przeprowadzonych badaniach mieściło się w przedziale $EC_{50} = 0,009\text{--}4 \mu\text{M}$. Badania wykazały też synergistyczne efekty stosowania stawudyny razem z innymi NRTI jak abakawir (**40**, Część III), didanozyna (**35**), tenofowir (**41**, Część III) i zalcytabina (**32**). Rybawiryna (**20**, Część I) za to obniżyła aktywność stawudyny 2–5 krotnie, a zydowudyna (AZT, **1**) hamowała fosforylację opisywanego leku. Stawudyna nie jest pozbawiona działań niepożądanych. W badaniach klinicznych stwierdzono występowanie neuropatii obwodowej, hepatotoksyczności, nudności, biegunki, leukopenii i wielu innych objawów, tak że można stwierdzić, że stawudyna jest dość toksycznym lekiem. Podobnie jak w przypadku innych NRTI, po pewnym czasie stosowania wirus wypracowuje sobie odporność na lek [25–28].

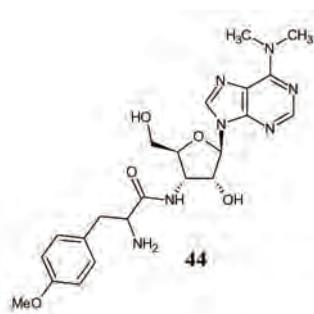
W części I przeglądu aktywności biologicznych pochodnych nukleozydowych wspominano kilkukrotnie struktury posiadające w różnych miejscach podstawnik fluorowy. Nie jest to kwestią przypadku, ponieważ obecność atomu fluoru lub grupy trifluorometylowej w analogach naturalnie występujących związków organicznych często prowadzi do uzyskania ciekawych aktywności biologicznych. Wynika to z faktu, że podstawnik fluorowy potrafi imitować zarówno grupę hydroksylową oraz atom wodoru, wprowadzając jednocześnie duże zmiany w rozkładzie gęstości

elektronowej. Podobieństwo do wodoru wynika ze zbliżonej wielkości promienia atomowego, więc podstawienie atomu wodoru atomem fluoru nie wprowadza wyraźnej zmiany sterycznej. Podobieństwo do grupy hydroksylowej z kolei wynika z faktu, że długość wiązania C-F (1,35 Å) jest podobna do długości wiązania C-O (1,43 Å). Atom fluoru stanowi dla grupy hydroksylowej tzw. izopolarny i izosteryczny zamiennik, więc mechanizmy rozpoznające substraty w organizmach żywych często dają się oszukać [29]. Idąc tym tropem zbadano aktywność anty-HIV dwóch analogicznych pod względem strukturalnym do AZT związków – 3'-fluoro-3'-deoksytymidyny (FddT, 42, Rys. 1.4.) i 3'-fluoro-2',3'-dideoksyurydyny (FddU, 43). Nie można ich pominąć w przeglądzie, ponieważ posiadają bardzo korzystny profil aktywności *in vitro* z ED₅₀ wynoszącym odpowiednio 0,001 μM i 0,04 μM oraz SI = 197 (42) i SI = 400 (43) [30].



Rysunek 1.4. Struktury FddT i FddU
Figure 1.4. The structures of FddT and FddU

2. AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA POCHODNYCH 2' LUB 3'-DEOKSYRYBONUKLEOZYDÓW

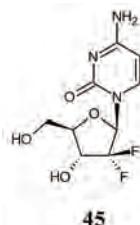


Rysunek 2.1. Struktura puromycyny
Figure 2.1. The structure of puromycin

Kolejnym przykładem nukleozydów modyfikowanych w układzie *cis*-diolowym jest puromycyna [31] (44, Rys. 2.1.) – 3'-modyfikowana pochodna adenozyny. Jest związkiem aktywnym przeciwnowotworowo i przeciwbakteryjnie, którego skuteczną metodę syntezy opracowali Takatsuki i in. [32]. Puromycyna jest anty-

biotykiem pochodzenia naturalnego uzyskanym ze szczezu *Streptomyces alboniger*. Powoduje przedwczesną terminację łańcucha peptydowego w czasie translacji. Część cząsteczki przypomina koniec 3' tRNA połączonego z aminokwasem, dlatego zajmuje miejsce A w rybosomie, ulega transferowi do powstającego łańcucha peptydowego powodując jego przerwanie. Puromycyna jest aktywna zarówno wobec komórek prokariotycznych jak i eukariotycznych, dlatego zapewne nie znalazła zastosowania w medycynie. Wykazuje także działanie inhibitorowe wobec różnych enzymów jak np. proteaza serynowa.

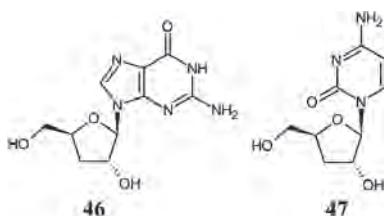
W latach 80. XX wieku w laboratorium firmy Eli Lilly w zespole Hertela otrzymano serię nukleozydów 2'-deoksy-2'-difluororybofuranozylowych, z których pochodna cytydyny – gemcytabina (45, Gemzar®, Rys. 2.2.) [33] okazała się być najbardziej interesująca ze względów medycznych. W latach 90. chlorowodorek gemcytabiny został dopuszczony do użycia w USA i UK w leczeniu raka jajników, piersi, trzustki, pęcherza moczowego oraz niedrobnokomórkowego raka płuc. Lek ten był i jest przedmiotem wielu badań klinicznych zarówno w układzie z innymi lekami jak i osobno oraz tysiący publikacji naukowych. Jest to typowy cytostatyk, który zabija wszystkie komórki w trakcie podziału. Komórki nowotworowe dzielą się szybciej i częściej, dlatego lek ten wykazuje większą toksyczność względem guzów nowotworowych niż zdrowych tkanek. Jednak zdrowe komórki np. skóry, śluzówki żołądka, szpiku kostnego również dzielą się szybko, dlatego podawanie gemcytabiny wiąże się z wieloma ciężkimi objawami ubocznymi: mielosupresją szpiku, krwiomoczem, wymiotami, bólem, gorączką, zaparciemi, zmęczeniem, chorobami skóry i in. Formami aktywnymi leku są difosforan i trifosforan, które powstają w komórce na skutek działania odpowiednich kinaz. Difosforan oddziaływa z reduktazą rybonukleotydową (RNR) ze szlaku biosyntezy nukleotydów *de novo*. Trifosforan z kolei jest rozpoznawany przez polimerazy α i ϵ odpowiedzialne za replikację DNA [34] dzielącej się komórki w fazie S. Po wbudowaniu gemcytabiny do DNA następuje przyłączenie jeszcze jednego nukleotydu po czym następuje przerwanie syntezy DNA i apoptoza komórki [35–37]. Krótki czas półtrwania leku spowodowany działaniem deaminazy cytydynowej wymaga dużych dawek. Hydrofilowość związku uniemożliwia bierną dyfuzję przez błonę komórkową, transport zachodzi tylko dzięki odpowiednim transporterom nukleotydowym, co może prowadzić z czasem do pojawięcia się oporności na lek. Aby obejść te problemy podjęto wiele wysiłków opracowania lepszych metod dostarczenia leku: polimerowe nanocząsteczki, liposomy, nanorurki węglowe, formy prolekowe maskujące pozycję N⁴ cytozyny. Dotychczasowe doniesienia wskazują na skuteczność tych starań, poprawę biodostępności, efektywności terapeutycznej oraz ograniczenie efektów ubocznych [38, 39].



Rysunek 2.2. Struktura gemcytabiny

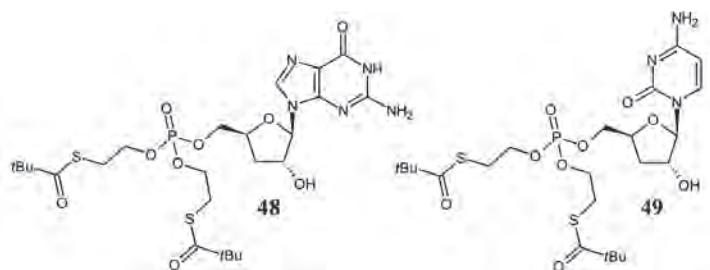
Figure 2.2. The structure of gemcitabine

W tym rozdziale można również wspomnieć o 3'-deoksyguanozynie (**46**, Rys. 2.3.) oraz 3'-deoksycytydynie (**47**). Ich trifosforany, choć bardzo proste w swej strukturze, również posiadają pewne aktywności np. przeciw wirusowi HCV. Na poziomie badań enzymatycznych posiadają one IC_{50} równe odpowiednio 0,6 μM oraz 1,2 μM względem wirusowej RNA zależnej polimerazy RNA (RdRp). Jednak w teście względem subgenowego replikonu HCV w linii komórkowej HBI10A zarówno nukleozydy jak i ich trifosforany nie wykazały żadnych aktywności. Otrzymano jednak, bazując na wcześniejszych pracach Gosselina i Imbacha [40], prolekowe S-acylo-2-tioetylowe pochodne estrowe odpowiednich monofosforanów – 5'-SATE-3'-deoxy-G (**48**, $EC_{50} = 23 \mu\text{M}$, Rys. 2.4.) oraz 5'-SATE-3'-deoxy-C (**49**, $EC_{50} = 1,4 \pm 0,9 \mu\text{M}$) [41], które wykazały aktywność przy braku cytotoxiszności. Tak przygotowane obojętne estry monofosforanów przedostają się do komórki dużo łatwiej dzięki biernej dyfuzji transbłonowej. Wewnątrz komórki ulegają hydrolizie do monofosforanów, które następnie zostają fosforylowane przez odpowiednie kinazy komórkowe. Pozwala to na ominięcie limitującego etapu pierwszej fosforylacji omawianych nukleozydów w komórce. Badania te, ze względu na dostępność innych lepszych terapeutyków, nie doczekały się kontynuacji.



Rysunek 2.3. Struktura 3'-deoksyguanozyny i 3'-deoksycytidydy

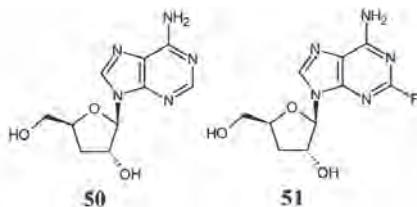
Figure 2.3. The structures of 3'-deoxyguanosine and 3'-deoxycytidine



Rysunek 2.4. Struktury pochodnych S-acylo-2-tioetylowych monofosforanów 3'-deoksyguanozyny oraz 3'-deoksycytydyny

Figure 2.4. The structures of 3'-deoxyguanosine and 3'-deoxycytidine S-acyl-2-thioethyl monophosphates

Obok 3'-deoksyguanozyny oraz 3'-deoksycytydyny należy wspomnieć również o 3'-deoksyadenozynie, czyli kordycepinie (50, Rys. 2.5.). Jakkolwiek struktura tego nukleozydu jest bardzo prosta, jednak zaskakuje on swoimi możliwościami oraz historią. Kordycepin (ang. *cordycepin*) po raz pierwszy została otrzymana z sfermentowanego ekstraktu grzyba *Cordyceps militaris*, co zostało opisane w *Nature* w 1950 r. [42]. Fakt ten miał znaczenie, ponieważ ekstrakty z grzybów rodzaju *Cordyceps* (zwłaszcza *C. militaris* i *C. sinensis*) są znane od setek lat w tradycyjnej medycynie chińskiej jako środki zwiększające odporność, libido, dodające sił fizycznych, intelektualnych oraz poprawiające nastrój. Zgłoszono ponad 30 bioaktywności preparatów z *Cordyceps sp.* jak immunomodulacja, aktywność antynowotworowa, przeciwzapalna i antyoksydacyjna. Aktywności te wynikają z obecności ponad 20 aktywnych biologicznie składników np.: polysacharydów, adenozyny, mannitolu, steroli, kordyminy, myriocyny, melaniny, lowastatyny, kwasu γ -aminomasłowego (GABA), kordysyniny oraz kordycepiny [43, 44].



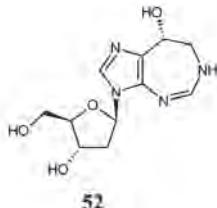
Rysunek 2.5. Struktura kordycepinu i jej pochodnej fluorowej

Figure 2.5. The structures of cordycepin and its fluorine derivative

Kordycepin była przedmiotem setek badań i publikacji naukowych. Wykazano w nich szereg istotnych aktywności np. hamowanie biosyntezy puryn przez inhibicję odpowiednich enzymów przez łatwo powstające w komórce formy mono-, di- i trifosforanowe; selektywną terminację biosyntezy RNA/DNA przez trifosforan kordycepiny; prawdopodobne hamowanie szlaku sygnałowego mTOR regulującego cykl komórkowy; indukcję apoptozy w komórkach raka jelita grubego (SW480) przez wzmacnienie ekspresji białek JNK, kinazy p38 oraz Bcl-2; indukcję apop-

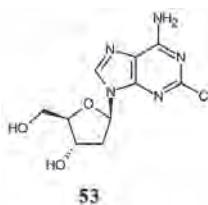
tozy w komórkach raka piersi (MDA-MB-231) przez zwiększyony transport białka Bax do mitochondrium; indukcję apoptozy komórek białaczki (U937, THP-1), komórek czerniaka (SK-Mel-2) i komórek nerwiaka zarodkowego (SK-NBE(2)-C) przez aktywację kaspaz; hamowanie przerzutów przez obniżenie poziomu ekspresji metaloproteaz odpowiedzialnych za degradacje macierzy pozakomórkowej; hamowanie agregacji płytka krwi wokół komórek raka w naczyniach krwionośnych (ang. *tumor cell-induced platelet aggregation*, TCIPA) przez obniżenie stężenia jonów wapnia oraz tromboksanu A2 w osoczu; działanie przecizwzapalne poprzez zwiększenie ekspresji genów kodujących interleukinę 10 oraz zmniejszenie uwalniania mediatorów stanu zapalnego w badanych komórkach jak tlenek azotu, PGE2 (prostaglandyna 2), TNF- α (czynnik martwicy nowotworu α) i IL-1 β (interleukina 1 β), co również ma ograniczać proces rozwoju i przerzutów nowotworów; silne działanie *in vitro* ($IC_{50} = 0,03 \pm 0,01 \mu\text{M}$) przeciw świdrowcom (*Trypanosoma brucei*) odpowiedzialnym za śpiączkę afrykańską przy braku aktywności *in vivo*. 2-Fluorokordycepinę (51) okazała się być obiecującym związkiem skutecznym również *in vivo* [45–50].

Obecnie nie ma w sprzedaży produktów farmaceutycznych zawierających kordycepinę, a są jedynie preparaty parafarmaceutyczne i suplementy na bazie ekstraktów *Cordyceps sp.* (handel apteczny oraz internetowy). Można to tłumaczyć dwójako: kalkulacją ekonomiczną – wysokie koszty badań klinicznych i wprowadzenia na rynek wobec silnej konkurencji ze strony parafarmaceutyków i ewentualnych leków generycznych, albo problemami z odpowiednią stabilnością kordycepininy i jej czasem półtrwania w organizmie, ze względu na deaminazę adenozynową (ADA) szlaku ratunkowego, która przekształca kordycepinę w formę nieaktywną. Obecnie jest prowadzone tylko jedno badanie kliniczne badające właściwości terapeutyczne kordycepininy razem z inhibitorem deaminazy pentostatyną (52, Nipent®, Rys. 2.6.). Jednak ostatnia publikacja w *Scientific Reports* należącym do grupy Nature opisująca wpływ kordycepininy na komórki białaczki U937 i K562 może zintensyfikować dalsze badania [51]. Pentostatyna również zasługuje na umieszczenie w przeglądzie. Prócz swej zdolności do inhibicji ADA posiada potwierdzoną klinicznie aktywność przeciw dwóm typom białaczki: przewlekłej białaczce limfatycznej oraz białaczce włochatokomórkowej [52].



Rysunek 2.6. Struktura pentostatyny
Figure 2.6. The structure of pentostatin

Ostatnią do omówienia w tym rozdziale pochodną nukleozydową pozostaje kladrybina (**53**, CdA, Leustatin®, Rys. 2.7.). Jest to bardzo ważny nukleozyd ze względu na szerokie spektrum wskazań terapeutycznych: przewlekła białaczka limfatyczna, chłoniak skórny T-komórkowy, białaczka włochatokomórkowa oraz chłoniaki nie-Hodgkina [53]. Zsyntezowana została po raz pierwszy w 1960 r. przez Vennera [54] i następnie w 1965 r. przez Ikeharę i Tadę jako produkty pośrednie w syntezie [55]. Pierwsze doniesienia o aktywności CdA wobec białaczkowej linii komórkowej L-1210 zostały opublikowane w 1972 r. [56]. Jednak dopiero prace Carsona i in. [57] doprowadziły do ustalenia aktywności wobec nowotworowych limfocytów T i ustalenia mechanizmu działania. Podstawowym założeniem tych prac było, żeby znaleźć pochodną odporną na działanie ADA, dzięki czemu będzie ona dostatecznie długo stabilna wewnątrz komórki aby ulec fosforylacji. Dodatkowo uważano, że pochodna będąca inhibitorem ADA będzie powodować zaburzenia w replikacji DNA ze względu na kumulację dATP i dADP. Wysokie poziomy tych metabolitów powodują inhibicję aktywności reduktazy rybonuklotydowej (RNR) na zasadzie ujemnego sprzężenia zwrotnego i zaburzają pulę dNTP potrzebnych do syntezy DNA. Udowodniono wcześniej, że jest to śmiertelne dla limfocytów T [58]. Założenia te spełniła kladrybina [59].



Rysunek 2.7. Struktura kladrybiny

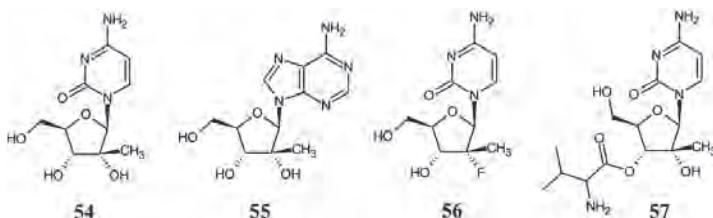
Figure 2.7. The structure of cladribine

CdA po dostaniu się do komórki dzięki transporterom nukleozydowym (NT) z grupy CNT (ang. *concentrative nucleoside transporters*) oraz ENT (ang. *equilibrative nucleoside transporters*) ulega fosforylacji do monofosforanu dzięki działaniu kinazy dCK, co jest etapem limitującym. Następnie ulega on fosforylacji do difosforanu (CdA-DP) i trifosforanu (CdA-TP), które są formami aktywnymi. Trifosforan ulega inkorporacji do DNA i gdy zostaną wbudowane dwa kolejne nukleotydy CdA elongacja ulega przerwaniu [60]. CdA-TP jest również inhibitorem RNR [61], co jak wspomniano prowadzi do zaburzeń syntezy DNA oraz oddziaływa z metylotransferazą, co prowadzi do hipometylacji [62]. W części I przeglądu opisano znaczenie aktywności epigenetycznej w terapii chorób tkanek krwiotwórczych na przykładzie 5-azacytydyny (**18**). CdA nie jest pozbawiona wad. Wywołuje mielosupresje, co prowadzi do anemii, limfopenii i in. CdA jest rozpoznawana przez transporter ABCG2 (ang. *ATP-binding cassette sub-family G member 2*) zwany również transporterem oporności wielolekowej, który skutecznie wydala CdA z komórki.

Jednak jak napisano wcześniej, CdA została dopuszczona do leczenia w przypadku kilku poważnych jednostek chorobowych.

3. AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA POCHODNYCH 2'-ALKILOWANYCH

Inną grupą nukleozydów modyfikowanych w układzie *cis*-diolowym są analogi z podstawnikami alkilowymi w pozycjach 2' i 3', a sztandarowym przykładem z tej grupy jest 2'-C-metylocytidynda (54, Rys. 3.1.), która okazała się być selektywnym inhibitorem replikacji różnych wirusów RNA takich jak HCV, WNV (wirus Zachodniego Nilu) i DENV (wirus denga) [63, 64]. Najbardziej obiecująca wydaje się być aktywność przeciw wirusowi HCV, ponieważ terapia z wykorzystaniem interferonu α (INF- α) i rybawiryny (20) jest bardzo kosztowna, toksyczna i skuteczna jedynie u połowy pacjentów. 2'-C-Metylowe analogi nukleozydowe są silnymi inhibitorami wirusowej polimerazy RNA zależnej od RNA, czyli RdRp (ang. *RNA-dependent RNA polymerase*) wirusa HCV [65]. Stężenie efektywne 54 wobec HCV w komórkach ludzkiej hepatoblastomu (HuH6) wyniosło $EC_{50} = 0,07$ mg/mL, gdy w tym samym układzie aktywność rybawiryny wyniosła $EC_{50} = 6$ mg/mL [66].

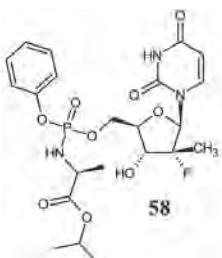


Rysunek 3.1. Struktury wybranych nukleozydów 2'-C-metylowych
Figure 3.1. The structures of exemplary 2'-C-methyl nucleosides

Podobne właściwości wykazała 2'-C-metyloadenozyda (55) z $EC_{50} = 0,17$ mg/ml w komórkach HuH₆, choć okazała się być podatna na działanie deaminazy adenozynowej oraz posiadała niską biodostępność u szczurów. Badania SAR (ang. *structure activity relationship*) analogów purynowych posiadających podstawnik 2'-lub 3'-C-metylowy względem polimerazy HCV zostały opisane w dwóch artykułach zespołu Eldrup i in. [67, 68]. W badaniach wykazano, że tylko grupa 2'-C-metylowa powodowała oczekiwana aktywność i najczęściej analogi guaninowe były bardziej aktywne od adeninowych.

Związek 54 stał się strukturą liderową i tak powstały np. 2'-deoksy-2'-fluoro-2'-C-metylocytidynda (56) z EC_{90} wobec HCV na poziomie 5,40 μ M przy $CC_{50} > 100$ μ M oraz walopicytabina (NM 283, 57), czyli 3'-O-L-walinowa pochodna estrowa 2'-C-metylocytidydy. Walopicytabina cechuje się lepszymi właściwościami fizykochemicznymi, biodostępnością i korzystnym profilem farmakologicznym. W komórce ulega hydrolizie i uwalnia 2'-C-metylocytidynę, która następnie ulega

fosforylacji do aktywnej formy trifosforanu. Prace nad tymi pochodnymi nabierają szczególnego znaczenia, gdy weźmie się pod uwagę, że w skali świata szacuje się, że ok. 170 mln osób jest zarażonych wirusem HCV. Związek ten zakwalifikował się do II fazy badań klinicznych prowadzonych przez firmę Novartis, jednak po uzyskaniu wyników dalsze prace zostały wstrzymane po opinii FDA, ze względu na niekorzystny profil korzyści do ryzyka (ang. *risk/benefit profile*). W nurt poszukiwań nowych pochodnych 2'-C-metylowych włączyli się także Januszczak, Fogt i Boryski otrzymując serie pochodnych urydyny i cytydyny z dodatkowymi modyfikacjami w części zasadowej, uzyskując związki o aktywności $EC_{50} = 31\text{--}85 \mu\text{M}$ wobec HCV [69].



Rysunek 3.2. Struktura sofosbuwiru
Figure 3.2. The structure of sofosbuvir

Stosunkowo nowym odkryciem jest sofosbuwir (Sovaldi®, **58**, Rys. 3.2.) [70]. Lek ten przeszedł szybką ścieżkę i po odkryciu w 2007 roku przez M. Sofia z firmy Pharmasset (kupiona niedługo potem przez Gilead za 11 mld \$) już w 2013 r. został dopuszczony przez FDA. Sofosbuwir jest spektakularnym sukcesem zastosowania opracowanej przez zespół McGuigana pronukleotydowej strategii prolekowej Pro-Tide [71] dla analogów 2'-C-metylowych. Związek **58** po dostaniu się do komórki ulega aktywacji poprzez enzymy komórkowe do monofosforanu 2'-deoxy-2'-fluoro-2'-C-metylourydyny, który z kolei ulega szybkiej i wydajnej fosforylacji do trifosforanu będącego substratem dla wirusowej polimerazy. Sofosbuwir stosowany w kilkukomponentowym reżimie terapeutycznym m.in. razem z rybawiryną daje skuteczność w lecznictwie infekcji HCV > 90% [72].

UWAGI KOŃCOWE

W przeglądzie często pojawiał się skrót NRTI oznaczający nukleozydowe inhibitory odwrotnej transkryptazy. Do tej grupy zalicza się duża liczba związków wymienionych wcześniej. Są one głównym elementem składowym tzw. wysoko aktywnej terapii przeciwretrowirusowej HAART (ang. *highly active antiretroviral therapy*). Jest to zbiór różnych reżimów terapeutycznych składających się z koktajli leków przeciwretrowirusowych należących do różnych klas związków. Prócz NRTI w skład HAART wchodzą także:

- NNRTI, czyli nienukleozydowe inhibitory odwrotnej transkryptazy wiążące się z enzymem allosterycznie;
- inhibitory wejścia utrudniające wiązanie się kapsydu wirusa z zewnętrzną stroną błony komórkowej oraz fuzję;
- inhibitory wirusowej proteazy (PI) odpowiedzialnej za dojrzewanie wirionowych elementów białkowych;
- inhibitory wirusowej integrazy (ang. *integrase nuclear strand transfer inhibitor*, INSTI) odpowiedzialnej za wbudowanie wirusowego DNA do DNA komórkowego.

Reżimy terapeutyczne składają się zwykle z dwóch NRTI i dodatkowego składnika innej klasy. Umiejętnie żonglowanie składnikami terapii pozwala na uniknięcie lub przynajmniej odsunięcie w czasie powstawania szczepów odpornych na terapię (ang. *multi-drug resistant strains*), powoduje, że AIDS zaczyna być uznawane za chorobę przewlekłą a nie śmiertelną i sukces ten można przypisać w znacznej mierze chemii nukleozydów. Również w części III przeglądu nukleozydy należące do NRTI będą istotną grupą pochodnych.

PODZIĘKOWANIA

Praca została napisana w Zakładzie Chemii Nukleozydów i Nukleotydów IChB PAN w Poznaniu, którego kierownikiem jest prof. Jerzy Boryski, dzięki wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach programu KNOW oraz ze środków statutowych IChB PAN.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R.P. Agarwal, A.M. Mian, Biochem. Pharmacol., 1991, **42**, 905.
- [2] L.A. Agrofoglio, S.R. Challand, *Acyclic, Carbocyclic and L-nucleosides*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1998.
- [3] R.J. Pomerantz, Clin. Infect. Dis., 2002, **34**, 91.
- [4] K. Connolly, S. Hammer, Antimicrob. Agents Chemother., 1992, **36**, 245.
- [5] E.M. Scholar, W.B. Pratt, *The Antimicrobial Drugs*, Second Edition, Oxford University Press, New York 2000.
- [6] S.G. Sarafianos, B. Marchand, K. Das, D.M. Himmel, M.A. Parniak, S.H. Hughes, E. Arnold, J. Mol. Biol., 2009, **385**, 693.
- [7] S.G. Sarafianos, A.C. Jr. Clark, K. Das, S. Tuske, J.J. Birktoft, E. Arnold, EMBO J., 2002, **21**, 6614.
- [8] V.R. Sirivolu, S.K. Vernekar, T. Ilina, N.S. Myshakina, M.A. Parniak, Z. Wang, J. Med. Chem., 2013, **56**, 8765.
- [9] H. Mitsuya, S. Broder, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1986, **83**, 1911.
- [10] R. Yarchoan, H. Mitsuya, R.V. Thomas, J.M. Pluda, N.R. Hartman, C.F. Perno, K.S. Marczyk, J.P. Allain, D.G. Johns, S. Border, Science, 1989, **245**, 412.
- [11] G. Beskid, B. Eskin, R. Cleeland, J. Siebelist, A. Cappetta, A.D. Hill, R.H. Geiger, Antimicrob. Agents Chemother., 1981, **19**, 424.

- [12] J.P. Horowitz, J. Chua, M. Noel, J.T. Donatt, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 817.
- [13] C.-F. Perno, R. Yarchoan, D.A. Cooney, N.R. Hartman, S. Gartner, M. Popovic, Z. Hao, T.L. Gerard, Y.A. Wilson, D.G. Johns, S. Broder, *J. Exp. Med.*, 1988, **168**, 1111.
- [14] C.-H. Chen, Y.-C. Chen, *J. Biol. Chem.*, 1989, **264**, 11934.
- [15] J.E. Dahlberg, H. Mitsuya, S.B. Blam, S. Broder, S.A. Aaronson, *Proc. Nati. Acad. Sci. USA*, 1987, **84**, 2469.
- [16] J.T. Patton, N.L. Davis, G.W. Wertz, *J. Gen. Virol.*, 1983, **64**, 743.
- [17] M.A. Waqar, M.J. Evans, K.F. Manly, R.G. Hughes, J.A. Huberman, *J. Cell Physiol.*, 1984, **121**, 402.
- [18] E.L. White, W.B. Parker, L.J. Macy, S.C. Shaddix, G. McCaleb, et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1989, **161**, 2, 393.
- [19] K.B. Frank, P.A. McKernan, R.A. Smith, D.F. Smee, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 1987, **31**, 1369.
- [20] S. Suzuki, B. Lee, W. Luo, D. Tovell, M.J. Robins, D.L. Tyrrell, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1988, **156**, 1144.
- [21] J.C. Wu, M. Chernov, R.E. Boehme, R.T. Suttmann, M.J. McRoberts, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 1988, **32**, 1887.
- [22] M. Baba, R. Pauwels, J. Balzarini, P. Herdewijn, E. De Clercq, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1987, **145**, 1080.
- [23] J.P. Horwitz, J. Chua, M.A. Da Rooge, M. Noel, *Tetrahedron Lett.*, 1964, **5**, 2725.
- [24] M.M. Mansuri, M.J. Hitchcock, R.A. Buroker, C.L. Bregman, I. Ghazzouli, J.V. Desiderio, J.E. Starret, R.Z. Sterzycki, J.C. Martin, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 1990, **34**, 637.
- [25] M.J. Browne, K.H. Mayer, S.B. Chafee, M.N. Dudley, M.R. Posner, S.M. Steinberg, K.K. Graham, S.M. Geletko, S.H. Zinner, S.L. Denman, L.M. Dunkle, S. Kaul, C. McLaren, G. Skowron, N.M. Kouttab, T.A. Kennedy, A.B. Weitberg, G.A. Curt, *J. Infect. Dis.*, 1993, **167**, 21.
- [26] M. Baba, R. Pauwels, P. Herdewijn, E. De Clercq, J. Desmyter, M. Vandepitte, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1987, **142**, 128.
- [27] J. Balzarini, G.J. Kang, M. Dalal, P. Herdewijn, E. De Clercq, S. Broder, D.G. Johns, *Mol. Pharmacol.*, 1987, **32**, 162.
- [28] N. Dyatkina, S. Minassian, M. Kukhanova, A. Krayevsky, M. von Janta-Lipinsky, Z. Chidgeavadze, R. Beabealashvili, *FEBS Lett.*, 1987, **219**, 151.
- [29] W.-D. Menga, F.-L. Qing, *Curr. Top. Med. Chem.*, 2006, **6**, 1499.
- [30] A. Van Aerschot, P. Herdewijn, J. Balzarini, R. Pauwels, E. De Clercq, *J. Med. Chem.*, 1989, **32**, 743.
- [31] R.J. Sohadolnik, *Nucleoside Antibiotics*, Wiley, New York 1970.
- [32] K.-I. Takatsuki, S. Ohgushi, S. Kohmoto, K. Kishikawa, M. Yamamoto, *Nucleos. Nucleot. Nucl.*, 2006, **25**, 719.
- [33] L.W. Hertel, J.S. Kroin, J.W. Misner, J.M. Tustin, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 2406.
- [34] P. Huang, S. Chubb, L.W. Hertel, G.B. Grindey, W. Plunkett, *Cancer Res.* 1991, **51**, 6110.
- [35] S. Noble, K.L. Goa, *Drugs* 1997, **54**, 447.
- [36] N.M. Cerqueira, P.A. Fernandes, M.J. Ramos, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 8507.
- [37] E. Mini, S. Nobili, B. Caciagli, I. Landini, T. Mazzei, *Ann. Oncol.*, 2006, **17**, Supl. 5, 7.
- [38] S. Dyawanapelly, A. Kumar, M.K. Chourasia, *Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst.*, 2017, **34**, 63.
- [39] R.D. Dubey, A. Saneja, P.K. Gupta, P.N. Gupta, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2016, **93**, 147.
- [40] I. Lefebvre, C. Perigaud, A. Pompon, A.-M. Aubertin, J.-L. Girardet, A. Kirn, G. Gosselin, J.-L. Imbach, *J. Med. Chem.*, 1995, **38**, 3941.
- [41] T.P. Prakash, M. Prhavc, A.B. Eldrup, P.D. Cook, S.S. Carroll, D.B. Olsen, M.W. Stahlhut, J.E. Tomassini, M. MasCoss, S.M. Galloway, C. Hilliard, B. Bhat, *J. Med. Chem.*, 2005, **48**, 1199.
- [42] K.G. Cunningham, W. Manson, F.S. Spring, S.A. Hutchinson, *Nature*, 1950, **166**, 949.
- [43] H.S. Tuli, S.S. Sandhu, A.K. Sharma, *3 Biotech.*, 2014, **4**, 1.

- [44] H.-C. Lo, C. Hsieh, F.-Y. Lin, T.-H. Hsu, J. Tradit. Complement. Med., 2013, **3**, 16.
- [45] H.S. Tuli, A.K. Sharma, S.S. Sandhu, D. Kashyap, Life Sci., 2013, **93**, 863.
- [46] E.N. Kodama, R.P. McCaffrey, K. Yusa, H. Mitsuya, Biochem. Pharmacol., 2000, **59**, 273.
- [47] Y. Liao, J. Ling, G. Zhang, F. Liu, S. Tao, Z. Han, S. Chen, Z. Chen, H. Le, Cell Cycle, 2015, **14**, 761.
- [48] S. Shin, S. Lee, J. Kwon, S. Moon, S. Lee, C.K. Lee, K. Cho, N.J. Ha, K. Kim, Immune. Netw., 2009, **9**, 98.
- [49] J.W. Jeong, C.Y. Jin, C. Park, S.H. Hong, G.Y. Kim, Toxicol. In Vitro, 2011, **25**, 817.
- [50] S.K. Vodnala, T. Lundbäck, E. Yeheskieli, B. Sjöberg, A.L. Gustavsson, R. Svensson, G.C. Olivera, A.A. Eze, H.P. de Konig, L.G.J. Hammarström, M.E. Rottenberg, J. Med. Chem., 2013, **56**, 9861.
- [51] S.M. Liang, Y.J. Lu, B.S. Ko, Y.J. Jan, S.K. Shyue, S.E. Yet, J.Y. Liou, Sci. Rep., 2017, **7**, 43930.
- [52] C. Sauter, N. Lamanna, M.A. Weiss, Expert Opin. Drug Metab. Toxicol., 2008, **4**, 1217.
- [53] C. Tortorella, M. Rovaris, M. Filippi, Curr. Opin. Investigig. Drugs., 2001, **2**, 1751.
- [54] H. Venner, Chem. Ber., 1960, **93**, 140.
- [55] M. Ikebara, H. Tada, J. Am. Chem. Soc., 1965, **87**, 606.
- [56] L.F. Christensen, A.D. Broom, M.J. Robins, A. Bloch, J. Med. Chem., 1972, **15**, 735.
- [57] D.A. Carson, D.B. Wasson, J. Kaye, B. Ullman, D.W.J. Martin, R.K. Robins, J.A. Montgomery, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 1980, **77**, 6865.
- [58] J.G. Cory, D.A. Rey, G.L. Carter, P.E. Bacon, J. Biol. Chem., 1985, **260**, 12001.
- [59] H.M. Bryson, E.M. Sorkin, Drugs, 1993, **46**, 872.
- [60] W.B. Parker, Chem. Rev., 2009, **109**, 2880.
- [61] W.B. Parker, A.R. Bapat, J.X. Shen, A.J. Townsend, Y.C. Cheng, Mol. Pharmacol., 1988, **34**, 485.
- [62] B. Stefanska, K. Rudnicka, A. Bednarek, K. Fabianowska-Majewska, Eur. J. Pharmacol., 2010, **638**, 47.
- [63] C. Pierra, S. Benzaria, A. Amador, A. Moussa, S. Mathieu, R. Storer, G. Gosselin, Nucleos. Nucleot. Nucl., 2005, **24**, 767.
- [64] J.C. Lee, C.K. Tseng, Y.H. Wu, N. Kaushik-Basu, C.K. Lin, W.C. Chen, H.N. Wu, Antiviral Res., 2015, **116**, 1.
- [65] J.L. Clark, L. Hollecker, J.C. Mason, L.J. Stuyver, P.M. Tharnish, S. Lostia, T.R. McBrayer, R.F. Schinazi, K.A. Watanabe, M.J. Otto, P.A. Furman, W.J. Stec, S.E. Patterson, K.W. Pankiewicz, J. Med. Chem., 2005, **48**, 5504.
- [66] L. Coelmont, J. Paeshuyse, M.P. Windisch, E. De Clercq, R. Bartenschlager, J. Neyts, Antimicrob. Agents Chemother., 2006, **50**, 3444.
- [67] A.B. Eldrup, C.R. Allerson, C.F. Bennett, C.F. Bera, B. Bhat, N. Bhat, M.R. Bosserman, J. Brooks, C. Burlein, S.S. Carroll, P.D. Cook, K.L. Getty, M. MacCoss, D.R. McMasters, D.B. Olsen, T.P. Prakash, M. Prhave, Q. Song, J.E. Tomassini, J. Xia, J. Med. Chem., 2004, **47**, 2283.
- [68] A.B. Eldrup, M. Prhave, J. Brooks, B. Bhat, T.P. Prakesh, J. Med. Chem., 2004, **47**, 5284.
- [69] P. Januszczak, J. Fogt, J. Boryski, I. Kunisuke, T. Onishi, J. Neyts, E. De Clercq, Nucleos. Nucleot. Nucl., 2009, **28**, 713.
- [70] M.J. Sofia, D. Bao, W. Chang, J. Du, D. Nagarathnam, S. Rachakonda, P.G. Reddy, B.S. Ross, P. Wang, H.-R. Zhang, S. Bansal, C. Espiritiu, M. Keilman, A.M. Lam, H.M. Steuer, C. Niu, M.J. Otto, P.A. Furman, J. Med. Chem., 2010, **53**, 7202.
- [71] C. McGuigan, S.A. Harris, S.M. Daluge, K.S. Gudmundsson, E.W. McLean, T.C. Burnette, H. Marr, R. hazen, L.D. Condreay, L. Johnson, E. De Clercq, J. Balzarini, J. Med. Chem., 2005, **48**, 3504.
- [72] R. Flisiak, J. Pogorzelska, M. Flisiak-Jackiewicz, Liver Int., 2017, **37**, 26.

OGNIWA LITOWO-JONOWE WYSOKIEJ MOCY: PRZEGŁĄD MATERIAŁÓW KATODOWYCH

HIGH POWER LITHIUM-ION CELLS: A REVIEW OF CATHODE MATERIALS

Kamil Urbanek

*Uniwersytet Jagielloński w Krakowie,
Wydział Chemii,
ul. Gronostajowa 2, 30-387, Kraków
e-mail: kamil.urbanek.01@gmail.com*

*Praca wyróżniona w konkursie Krakowskiego Oddziału PTChem na konferencji
studenckiej Horyzonty Nauki – Forum prac Dyplomowych 2017*

Abstrakt

1. Ogniska litowo-jonowe
 - 1.1. Właściwości ogniw litowo-jonowych
 2. Materiały katodowe dla ogniw wysokiej mocy
 - 2.1. Spinel litowo-manganowy LiMn_2O_4
 - 2.2. Materiały fosforanowe o strukturze oliwinu: LiMPO_4
 - 2.3. Tlenki warstwowe LiMO_2
- Uwagi końcowe
Piśmiennictwo cytowane
-
-

Kamil Urbanek, od roku 2014 jest studentem Zaawansowanych Materiałów i Nauk Technologii , a od roku 2017 studentem tego kierunku na specjalności nanomateriały na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Pracę licencjacką realizował pod opieką dr inż. Michała Świętosławskiego na tymże wydziale. Od 2014 roku jest także członkiem zarządu Koła Naukowego Nanotechnologów.

ABSTRACT

Due to lack of practical energy sources – ones that are ecological, economic, portable and capable of being regenerated – storage is necessary in modern world for many areas of life to which people became accustomed. Development of many devices requires convenient electric power sources, often providing high currents and voltages, capable of ensuring large amounts of energy in short time. New technologies of lithium-ion cell batteries are a promising solution to this problem – current technologies are frequently inadequate – however they still require massive workloads in research, development, implementation to industry, and then to consumer market. Because of advancement in this area and evergrowing group of people interested in it is imperative to render an overview of the situation and knowledge of this topic. This article presents a review of most intensely studied cathode materials capable of providing high power, viable paths of improvement and short description of most important features of lithium-ion cells along with issues requiring solutions.

Keywords: lithium-ion cells, cathode materials, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiMnO_2

Słowa kluczowe: ogniska litowo-jonowe, materiały katodowe, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiMnO_2

WPROWADZENIE

Współcześnie świat zmaga się z wyzwaniami jakimi są m.in. poszukiwania alternatyw dla spalinowych silników samochodowych, które są jednym ze źródeł smogu. Obecnie przemysł motoryzacyjny rozwija się w kierunku lokomocji opartej o napęd elektryczny, toteż rodzi to konieczność opracowania tanich urządzeń, bez ograniczeń geometrycznych i o wysokiej pojemności grawimetrycznej i wolumetrycznej oraz przede wszystkim sprawnie magazynujących energię elektryczną. Akumulatory takie powinny dać się ładować i rozładowywać dużymi prądami bez strat pojemności zarówno w czasie pojedynczego cyklu pracy, jak i w całej eksploatacji. Właściwości takie posiadają ogniwa litowo-jonowe. Akumulatory wysokiej mocy umożliwiają łatwe i szybkie przygotowanie pojazdu do jazdy i pozwolą osiągać duże przyśpieszenia w pojazdach sportowych takich jak bolidy, a nawet w ciężkich pojazdach takich jak ciężarówki, ciągniki, wywrotki itp. [1–3].

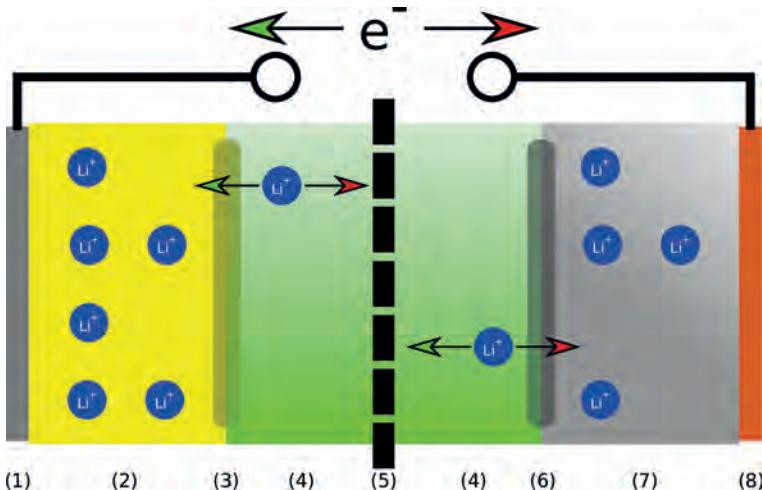
Przechowywanie energii może zapewnić mnóstwo korzyści i oszczędności również dla sieci energetycznej. Wielkoskalowe magazynowanie energii pozwala na bardziej wydajne wykorzystanie zasobów paliw kopalnych lub źródeł odnawialnych, minimalizując ceny, zmniejszając emisję spalin i zapewniając niezawodność dostarczania prądu. Tradycyjne elektrownie oparte o paliwa kopalne, takie jak węgiel czy gaz naturalny, muszą regulować produkcję dostosowując się do wań zapotrzebowania, nie pozwalając na maksymalnie wydajną pracę. Oznacza to większy koszt i więcej zanieczyszczeń niż jest konieczne, by zaspokoić wymagania energetyczne. Ponadto ich powolne reakcje mogą nie nadążać za nagłymi wzrostami zużycia powodując spadki napięcia i niestabilności prądu. Magazynowanie energii znajduje swoje zastosowanie również przy wytwarzaniu prądu ze źródeł odnawialnych, ze względu na nieregularną naturę tych mechanizmów. Przechowywane nadmiary energii mogą zasilać sieć nawet, gdy powietrze czy woda są nieruchome. Dodatkowo technologie szybkiego magazynowania energii pozwalają elektrowniom stabilizować prąd elektryczny, zwiększając jakość zasilania [4].

Rozwój technologii akumulatorów jest konieczny dla postępu w wielu dziedzinach i zastosowaniach jak np. w przenośnych urządzeniach, umożliwiając im osiąganie dużych mocy, zwiększając wygodę w użyciu i skracając czas potrzebny do wykonania danego zadania. W ratownictwie medycznym akumulator taki może szybko dostarczyć konieczne ilości energii w przenośnych automatycznych defibrylatorach, skracając czas w jakim urządzenie gotowe będzie do udzielenia niezbędnej pomocy. W miarę postępu technologicznego pokonane mogą zostać bariery mocy czy też pojemności uniemożliwiające wykorzystanie ogniw do zasilania broni energetycznej, zarówno montowanej na pokładach statków, jak i z czasem tej, w którą wypośażyć się będzie piechota; sprawniejszych protez czy wspomagających egzoszkieletów, pozwalając pacjentowi odzyskać pełnię sprawności, a nawet przekroczyć ograniczenia ludzkiego ciała; spawarek typu MiG, plazmowych itp. Są to tylko niektóre z potencjalnych zastosowań.

1. OGNIWA LITOWO-JONOWE

Ogniwo litowo-jonowe jest rodzajem ogniska galwanicznego, w którym nośnikami ładunku są jony litu migrujące między elektrodami w trakcie ładowania i rozładowywania. Głównym procesem wtedy zachodzącym jest zjawisko interkalacji i deinterkalacji jonów litu w katodzie, która najczęściej jest tlenkiem lub siarczkiem metalu, i w anodzie składającej się powszechnie z grafitu. Całe urządzenie składa się z dwóch elektrod będących rezerwuarami jonów litu o odpowiednim (różnym) potencjale, elektrolitu pozwalającego się przemieszczać nośnikom ładunku, separatora oddzielającego elektrody, a także kolektorów prądowych przenoszących ładunek między elektrodami a stykami, przez które przepływa prąd obciążający ogniwo lub je ładujący. Separator pełni rolę izolatora dla ruchu elektronów, jednocześnie pozwalającego na kontakt elektryczny na sposób ruchu jonowego. Separacja ta wymusza na elektronach przepływ przez zewnętrzny obwód, gdzie może zostać wykonana użyteczna praca, do elektrody, gdzie neutralizują powstający dodatni ładunek pochodzący od przybywających jonów Li^+ .

Poniższy rysunek przedstawia schematycznie typowe ogniwo litowo-jonowe. Ruch ładunku w trakcie ładowania został oznaczony strzałkami o kolorze czerwonym, a rozładowywania zielonym [1, 2].



Rysunek 1. Schematyczna ilustracja typowego ogniwa litowo-jonowego: (1) aluminiowy kolektor prądu, (2) aktywny katodowy materiał tlenkowy, (3) i (6) stała elektrolityczna warstwa międzyfazowa, (4) ciekły elektrolit (5) porowaty separator nasączony elektrolitem, (7) anodowa warstwa aktywna, (8) miedziany kolektor prądu

Figure 1. Typical lithium-ion cell: (1) aluminum current collector, (2) oxide cathodic active material, (3) and (6) solid electrolyte interphase, (4) liquid electrolyte, (5) electrolyte soaked porous separator, (7) anodic active layer, (8) copper current collector

W przypadku najpowszechniej stosowanych anod grafitowych, wbudowywanie się weń litu przebiega przez fazy takie jak LiC_{27} , LiC_{24} , LiC_{12} poprzez reakcje prze-

miany fazowej pierwszego rodzaju pomiędzy nimi. Pierwsze naładowanie elektrody grafitowej w dowolnym aprotonowym roztworze soli litu zużywa nieodwracalnie pewien ładunek na redukcję pewnej ilości składników elektrolitu. Tworzy się wtedy warstwa pasywująca zapewniająca metastabilne warunki dla fazy LiC_6 , formowanej podczas cyklów ładowania. Warstwa ta pochłania jednak część jonów litu pomniejszając miarę dostępną do dalszej pracy ogniska. Konieczny zatem jest odpowiedni dobór: substancji elektrolitycznych [1, 5]; płaszczyzn sieciowych eksponowanych przez materiał elektrody [6], morfologii i obróbki węgla [5]. Stała między fazowa warstwa elektrolityczna (SEI), powstająca z produktów rozkładu elektrolitu, ma istotny wpływ na działanie ogniska, zwłaszcza przy dużych prądach czy głębokim stopniu naładowania [5].

Istnieje także wiele alternatywnych materiałów anodowych dla związków węgla. Pośród nich można wyróżnić materiały o charakterystycznych mechanizmach: interkalacji i deinterkalacji, czyli wbudowywaniu się w strukturę materiału; tworzenia stopów z litem; konwersji (redukci lub utlenienia) metali przejściowych z utworzeniem lub rozkładem związków litu [9]. Ów podział nie oddaje mnogości możliwości, jednak szerszy opis materiałów anodowych, elektrolitycznych i ich interakcja ze sobą wykracza poza zakres niniejszego artykułu.

Elektrolit ogniska litowo-jonowego wybrany musi zostać także w oparciu o inne kryteria – np. praca z silnie utleniającym materiałem dodatnich lub redukującym ujemnych elektrod ognisk litowo-jonowych wymaga odpowiednie szerokiego okna stabilności termodynamicznej. Pożądane jest też aby nie ulegał on szybkiemu rozkładowi poza tym zakresem potencjałów. Najczęściej stosowanym elektrolitem jest roztwór LiPF_6 w węglanach etylenu, dimetylu, etylometylu lub ich mieszaninach [1]. Stosowane są także stałe polimerowe elektrolity, które podzielić można na: usieciowane ruchliwe łańcuchy tworzące sieci spęcznione roztworami soli litu; te o strukturze kompozytów supramolekularnych [8]. Korzystanie z polimerów w elektrolicie stałym dokłada dodatkowych zastrzeżeń związanych ze stabilnością elektrochemiczną tworzywa [2, 7], jak na przykład odpowiednie jego profile starzenia i degradacji.

1.1. WŁAŚCIWOŚCI OGNIW LITOWO-JONOWYCH

Jedną z ważnych właściwości ogniska litowo-jonowego jest pojemność właściwa, czyli ilość ładunku na masę, jaką układ jest w stanie zgromadzić [10]. Najczęściej podaje się ją w jednostce mili amperogodziny na gram (mAh/g). Inaczej można ją interpretować jako natężenie prądu jakie ognisko może utrzymać przez dany czas. Na właściwość tę wpływ mają wewnętrzne cechy materiałów z których wykonane jest ognisko [2], a w ich liczbie przewodność elektronowa, dyfuzyjność jonów litu, których duża wartość pozwala osiągać wysoki stopień pojemności teoretycznej [11]; gęstość upakowania tych, które zdolne są przenosić ładunek między elektrodami.

Moc układów elektrycznych może być wyrażana, jako iloczyn napięcia na zaciskach tego układu i natężenia prądu przezeń przepływającego. Istotne zatem jest dla ogniw wysokiej mocy maksymalizowanie zarówno zdolności do dużego przepływu elektronów przez elektrody, jak i jonów litu, a także dobór katody i anody różniącej się, możliwie jak najbardziej, potencjałami pracy. Z punktu widzenia inżynierijnego pożądane jest także, aby owe napięcie utrzymywało stałą, dużą wartość przez całość cyklu pracy, zapewniając niezmienne warunki dostarczania energii do obciążającego ogniwą układu zewnętrznego. W wypadku gdy napięcie maleje w miarę rozładowywania urządzenia, w celu utrzymania stałej mocy pobierany jest większy prąd, skutkując zmniejszeniem pojemności właściwej ogniwu w danym cyklu, a więc szybszym jej rozładowaniem, gdyż pojemność właściwa maleje wraz ze wzrostem natężenia prądu [10], ponieważ wedle prawa Ohma przy większym prądzie spadek napięcia rośnie i napięcie graniczne osiąganie jest szybciej.

Prądy płynące poprzez ogniwą zależą od dyfuzyjności jonów litu [11]. Układy szybko osiągające równowagę koncentracji litu na granicy faz między elektrodą a elektrolitem podczas zmiany potencjału przyłożonego pomiędzy zaciski ogniw, a także o jednolitych elektrodach przewodzą prąd ograniczany głównie przez dyfuzję jonów litu, zatem natężenie zależne będzie od współczynnika dyfuzji jonów litu [12]. Wewnątrz kryształu dyfundują one głównie poprzez pozycje międzywęzłowe dzięki ich małemu promieniowi, jednak ruch ten jest mocno hamowany przez sąsiednie jony. W materiałach polikrystalicznych zaznacza się także ruch jonów litu na granicach ziaren. Współczynnik dyfuzji tego rodzaju przemieszczania się jest często większy niż wewnątrz ziaren, ze względu na niskie bariery aktywacyjne i duże koncentracje zdefektowania w nim pośredniczącego. Wraz z dyfuzją w ogniwie litowo-jonowym w trakcie pracy współistnieje także przewodnictwo elektroniczne, konieczne, aby dostarczać ładunek do procesów redox [11]. Tempo dyfuzji jonów litu z i do materiału także ma istotne znaczenie. Zmniejszanie ziaren materiału, prowadzące do powiększenia stosunku eksponowanej powierzchni do ich objętości, zwiększa szybkość zachodzenia owego procesu, skracając drogę dyfuzji [13]. Dyfuzja przez granicę elektrody z elektrolitem także zależna jest od orientacji ziaren [14] – pewne płaszczyzny krystalograficzne eksponują więcej kanałów, przez które dyfundują jony litu, co istotne jest zwłaszcza w przypadku materiałów charakteryzujących się jedno lub dwuwymiarowymi ścieżkami przewodnictwa. Przewodnictwo zwiększyć można też kontrolując mikrostrukturę i morfologię krystaliów. Szczególnie dla warstwowych materiałów pewne kształty ziaren minimaлизują drogę dyfuzji [3].

W trakcie eksploatacji ogniw tracą część swojej pojemności. Wynika to często z utraty nośników ładunku np. na rzecz warstwy pasywującej osadzającej się na powierzchni często zarówno anody grafitowej jak i katody. Żywotność w tych układach zależy także od charakteru granic faz elektrod i elektrolitu – ważne jest, aby materiał był odporny na wymywanie przez roztwór elektrolitu, lub inne interakcje z nim. W trakcie rozładowywania lub ładowania ogniwą wbudowywanie lub wybu-

dowyzwanie się jonów litu może prowadzić do pękania materiału i odłamywania się jego części, w skutek zmian w parametrach sieciowych lub przemian fazowych, prowadzących do zmian w objętości materiału [15].

Komercyjne wykorzystywanie ogniw litowo-jonowych narzuca konieczność spełniania przez nie wymogów bezpieczeństwa. Bezpieczeństwo to wynika ze stabilności anody, katody i ich powierzchni [2]. W przeciętnym ogniwie osiągane są zakresy napięć przekraczające okna termodynamicznej stabilności elektrolitów, toteż często ulegają egzotermicznemu rozkładowi lub procesom redox przy kontakcie z naładowanym materiałem aktywnym zarówno anodowym jak i katodowym. Ponadto materiały katodowe przy wysokim potencjale mogą uwalniać tlen przy podwyższonych temperaturach [7].

Wszystkie wymienione właściwości i wiele innych parametrów można modyfikować różnymi zabiegami. Wiąże się to jednak najczęściej z polepszeniem jednych, a jednoczesnym pogorszeniem innych. Na przykład zmniejszanie cząstek skutkuje lepszą przewodnością, związaną z krótszymi drogami dyfuzji i większą powierzchnią granicy faz elektrody z elektrolitem, ale z drugiej strony ten sam fakt powoduje zmniejszenie stabilności elektrody podwyższając utratę pojemności ogniska w trakcie eksploatacji, w związku z większą aktywnością powierzchni.

2. MATERIAŁY KATODOWE DLA OGNIW WYSOKIEJ MOCY

2.1. SPINEL LITOWO-MANGANOWY LiMn_2O_4

Spinelami nazywa się minerały o ogólnym wzorze sumarycznym $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, krystalizujące w regularnym układzie krystalograficznym, gdzie anioni tlenu są ułożone w strukturę fcc, a kationy A i B zajmują odpowiednio jedną ósmą tetraedrycznych i jedną drugą oktaedrycznych luk w sieci [12, 16].

W strukturze tej występują najczęściej tlenki o sieci fcc z dwoma tetraedrycznymi i jedną oktaedryczną luką na jednostkę elementarną. Przestrzenie tetraedryczne są mniejsze niż oktaedryczne, toteż jony $\text{Mn}^{3+/4+}$ zajmują połowę luk oktaedrycznych, podczas gdy jony Li^+ mieszczą się w jednej ósmej pozycji tetraedrycznych [12, 17]. Pozycje tetraedryczne w spinelu będące obszarami międzywęzłowymi struktury Mn_2O_4 mogą być rozważane jako ścieżki transportu jonów litu, tworzące trójwymiarową sieć [3], zapewniającą zdolność do pracy przy wysokim tempie ładowania i rozładowywania [1].

Wbudowywanie i wydobywanie się jonów litu w sieć spinelu odbywa się w dwóch etapach: w tetraedryczne pozycje przy około 4 V z zachowaniem pierwotnej symetrii regularnej, a także w pozycje oktaedryczne przy około 3 V poprzez mechanizm dwufazowy z udziałem spinelu LiMn_2O_4 o symetrii regularnej oraz tetragonalnego nasyconego litem spinelu $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Przeniesienie jonu litu pomiędzy pozycjami tetraedrycznymi z udziałem energetycznie niekorzystnej pozy-

cji oktaedrycznej wiąże się z istnieniem głębokiej studni potencjałów – wysokiej bariery aktywacyjnej – skąd istnieje różnica około 1 V potencjałów między tymi pozycjami. Występowanie efektu Jahna-Tellera związanego z przejściem fazowym, skutkuje zmianami objętości komórki elementarnej utrudniając zachowanie spójności przez elektrodę, praktycznie wykluczając obszar pracy przy 3 V i limitując osiągalną teoretyczną pojemność do około 120 mAh/g [12]. Ładowanie i rozładowywianie materiału powoduje zmianę ilości jonów litu w strukturze, co za sobą pociąga przejścia fazowe pierwszego rodzaju. Gdy ilość jonów litu spada poniżej 0,45 ułamka molowego w równowadze termodynamicznej zaczynają współistnieć dwie fazy – różnice parametrów sieciowych powodują naprężenia w ziarnach i ich rozpad. [19]

Spinel litowo-manganowy poddawany ładowaniu i rozładowywaniu ulega degradacji pogarszającej jego właściwości. Odbywa się to głównie poprzez utratę jonów litu lub rozpadu materiału aktywnego, a także poprzez wzrost impedancji.

Jednym z niepożądanych zjawisk jest utrata jonów manganu, który w spinelu o niskim poziomie naładowania wykazuje tendencje do dysproporcjonowania z +3 na +4 i +2 stopień utlenienia. Jony Mn²⁺ mogą rozpuszczać się w elektrolicie, zmniejszając ilość materiału aktywnego, a więc redukując pojemność ogniw [15, 18].

Podczas rozładowywania (spadku potencjału), zwłaszcza przy dużych prądach, jony litu, ze względu na mniejszy współczynnik dyfuzji w spinelu niż w elektrolicie, gromadzą się przy materiale powodując wchodzenie dodatkowych jonów litu w sieć, indukując odkształcenia sieci poprzez efekt Jahna-Tellera. Niesie to ze sobą zmianę objętości katody, a co za tym idzie może to powodować pękanie struktury i utratę materiału aktywnego. [15, 18]

Przy wysokim stopniu naładowania materiał zachodzi także w reakcje z kwasem fluorowodorowym formowanym jako proces hydrolizy LiPF₆, w trakcie której mangan jest wymywany z struktury kryształu. [15]

Właściwości materiału można polepszać różnymi zabiegami, które podzielić można na: pokrywanie warstwami, regulowanie kształtów i wielkości krystalitów i domieszkowanie. Przykładem tej ostatniej grupy jest np. substytucja niewielkiej części manganu układami niklu i kobaltu lub magnezu i glinu, w obu przypadkach poprawiające stabilność termiczną i utrzymanie pojemności przez spinel podczas pracy w podwyższonej temperaturze [20, 21]. Istotne jest to dla ogniw wysokiej mocy, w których podwyższone obciążenie może powodować wydzielanie się ciepła. Dzieje się to najprawdopodobniej dzięki tłumieniu efektu Jahna-Tellera [22], zmniejszaniu rozpuszczania się manganu, oraz wzmacnianiu wiązań kryształu przez domieszki [21]. Innym przykładem jest domieszkowanie podsieci tlenu siarką, które wpływa na podwyższenie zarówno pojemności właściwej jak i zdolności do szybkiego ładowania i rozładowywania ogniw [23].

Pokrywanie warstwami może przyjmować mnóstwo różnych postaci, np. kalcyngacja spinelu z kwasem cytrynowym, skutkująca pokryciem się ziaren warstwą tlenku manganu(II), poprawiła utrzymanie pojemności przez ognisko, nawet przy

podwyższonym tempie rozładowywania [24]. Taki sam efekt uzyskano po zastosowaniu warstwy ochronnej z fosforanem kobaltu(II) [25], czy ze stałego elektrolitu złożonego z lantanu, manganu, strontu i tlenu. Także powlekanie materiału metalami takimi jak miedź czy srebro stabilizuje powierzchnię i zapobiega rozkładowi elektrolitu [22]. Uważa się, że naniesienie płaszcza składającego się z nanostruktury-zowanego tlenku tytanu(IV) powstrzymuje powstawanie stałej międzyfazowej warstwy elektrolitu oraz rozpuszczanie manganu. Powłoka taka także ułatwia transport jonów litu i przyśpiesza kinetykę reakcji transportu ładunku polepszając zdolność ogniw do przewodzenia dużych prądów [26]. Innym ciekawym podejściem jest pokrycie spinelu warstwą domieszkowanego niklem spinelu litowo-manganowego. Zabieg taki zwiększa utrzymywanie pojemności przez materiał w trakcie pracy w temperaturze zarówno pokojowej jak i 55 stopniach Celsjusza [27].

Uksztaltonanie drobin spinelu litowo-manganowego też ma spore znaczenie. Spinel syntezowany w postaci monokryształów o kształcie pręcików wielkości poniżej mikrometra, cechuje się możliwością pracy pod dużym obciążającym natężeniem prądu bez większych strat na pojemności w trakcie eksploatacji i o obniżonej utracie pojemności właściwej względem niższych prądów [28].

Na właściwości materiału katodowego wpływać można także poprzez osadzenie ziaren spineli na zredukowanej grafenowej warstwie. Poprawia to parametry elektrody poprzez zwiększenie przewodnictwa elektrycznego i jonowego ze względu na obniżenie zdefektowania powierzchni kryształów [29].

2.2. MATERIAŁY FOSFORANOWE O STRUKTURZE OLIWINU: LiMPO₄

Oliwiny należą do ogólnej klasy polianionowych związków chemicznych o ogólnym wzorze strukturalnym LiMPO₄. Zawierających tetraedryczne anionowe jednostki strukturalne (XO₄)ⁿ⁻ gdzie X to fosfor lub siarka, arsen, molibden lub wolfram, z silnymi kowalencyjnymi wiązaniami, osadzone na rusztowaniu z dzielącymi naroża oktaedrami MO₆, które obsadzone mogą być atomem żelaza, tytanu, wanadu lub niobu [2, 30]. Struktura oliwinu ma obszerną sieć oktaedrów z jednymi kationami atomów przejściowych, dzielących naroża w płaszczyznach (010), oraz z drugimi kationami dzielących krawędzie wzdłuż kierunku [100] [3, 11, 30].

Jednym z najszerzej zbadanych oliwinów jest LiFePO₄ [30]. W jego strukturze tetraedryczne pozycje obsadzone są przez atomy fosforu, a atomy litu formują jednowymiarowe łańcuchy wzdłuż kierunku [010]. Jony litu w tym oliwinie mogą poruszać się właśnie tylko w tym kierunku [31], jednak odbywa się to tak szybko, że limitującym krokiem w przewodzeniu jest adsorcja litu na powierzchni kryształu [31].

Wybudowywanie się litu z oliwinu zachodzi w dwuetapowym procesie i powoduje klasyczne przejście fazowe pierwszego rodzaju do FePO₄ o tej samej rombowej symetrii [1, 10, 30], dzięki czemu profil napięcia od stopnia galwanostatycznego rozładowania jest płaski [3, 30], a zmiana objętości wynosi tylko 6,8% [10, 18],

czemu można przypisać dużą wytrzymałość na eksploatację materiału. Oliwiny fosforanowe cechują się wysokim bezpieczeństwem ze względu na siłę kowalencyjnego wiążania P-O, która wyklucza możliwość uwalniania tlenu [13], a więc zmniejsza ryzyko zapalenia się ogniska i jego eksplozji. Ponadto fakt, że katoda z LiFePO₄ pracuje przy potencjale około 3,5 V, który znajduje się w oknie stabilności termodynamicznej elektrolitów sprawia, że ognisko z taką elektrodą może być ładowane i rozładowywane tysiące razy bez większej degradacji [10].

Materiał ten ulega zdefektowaniu, w którym jony żelaza zajmują pozycje jonów litu indukując wakancje w podsieci litu kompensujące ładunek [3]. Jony te mogą także ulec wymianie, skutkującą zatkaniem kanału [1]. Podobnie jak w przypadku spinelu elektrolit ma tendencję rozpuszczać żelazo powodując utratę materiału aktywnego, a co za tym idzie pojemności właściwej. Jony żelaza mogą także ulegać redukcji na powierzchni, prowadząc do wzrostu oporu materiału i utraty jonów litu. Katody wykonane z oliwinu LiFePO₄ cechują się także niskim potencjałem, a więc niską gęstością energetyczną [18]. Zastąpienie żelaza manganem w oliwinie skutkuje podniesieniem potencjału pracy materiału, jednak odbywa się to kosztem pojemności właściwej [3] i zdolnością do pracy przy wysokich prądach [1].

Słabe przewodnictwo elektronowe oliwinów można łatwo poprawić stosując np. cienki płaszcz grafitowy o homogenicznej strukturze, zapewniający dostęp elektronów do drobin materiału z każdej strony. Ponadto węgiel może pełnić funkcję środka zarodkującego, ograniczając rozmiary drobin oliwinu i dzięki temu zapewniając odpowiedni stosunek powierzchni do objętości; reduktora hamującego powstawanie zanieczyszczeń żelazowych. Alternatywą dla węgla może być polianilina, która jest elektrochemicznie aktywna i ma swój przyczynek do pojemności właściwej materiału [10].

Zwiększone przewodnictwo elektronowe uzyskuje się także po zdomieszkowaniu podsieci żelaza magnezem lub niklem, oraz fosforanowej fluorem [32], przy czym zastąpienie co dwudziestego atomu żelaza magnezem ponadto zwiększa przewodnictwo jonowe [33]. Dodatek fluoru zmienia także strukturę chmury elektrownowej jonów PO₄⁻ stabilizując układ i zmniejszając ubytek w pojemności w trakcie eksploatacji – nawet 96,7% zachowywane jest po 100 cyklach przy prądzie rozładowującym ognisko w ciągu tylko 12 minut [32].

Dodatkowo przewodność jonową można zwiększać poprzez kontrolę morfologii materiału tak, aby skrócić drogę dyfuzji jonów i powiększyć powierzchnię kontaktu z elektrolitem, np. pozyskanie arkuszy o grubości kilku nanometrów, poprzez eksfoliację, eksponujących płaszczyznę (010) pozwala osiągać wysokie pojemności i zdolności do rozładowywania porównywalne z technologiami superkondensatorów [34].

Zdolność do pracy materiału katodowego z LiFePO₄ przy bardzo wysokich prądach, np. takich, które rozładują całą baterię w ciągu 18 sekund, uzyskać można tworząc szybko przewodzącą jony fazę powierzchniową poprzez kontrolowaną niestechiometrię. Materiał taki może osiągać gęstość mocy porównywalną z super-

kondensatorami, jednak utrzymując pojemność właściwą i gęstość energetyczną od jeden do dwóch rzędów większe [32].

2.3. TLENKI WARSTWOWE LiMO₂

Warstwowe tlenki metalu są obecnie najczęściej stosowanymi materiałami katodowymi. Związki o ogólnym wzorze LiMO₂ można rozważyć jako uporządkowane struktury, w których naprzemienne warstwy jonów tlenu Li⁺ lub M³⁺ występujące w międzywęzłowych pozycjach oktaedrycznych regularnej gęsto upakowanej sieci jonów tlenu, składają się na trygonalną sieć o symetrii Rm [35]. Dwuwymiarowa dyfuzja litu w przestrzeni między warstwami tlenków metalu zachodzi, ponieważ układ dzielących krawędzie oktaedrów LiO₆ zezwala na przemieszczanie się jonów pomiędzy wolnymi pozycjami oktaedrycznymi poprzez luki tetraedryczne. Współdzielenie krawędzi przez oktaedry MO₆ zapewnia bezpośrednie oddziaływanie między atomami metalu, odpowiedzialną za przewodność elektronową materiału. [36]

Najczęściej stosowanym materiałem katodowym jest LiCoO₂, ze względu na przyzwoite: przewodność elektronową i współczynnik dyfuzji litu. Rozładowywania jego jednak ogranicza się do połowy teoretycznej możliwości ze względu na zjawisko powodujące zanik pojemności – zapadanie się materiału podczas wybudowywania jonów litu (odległość między płaszczyznami CoO₂ maleje z 1,422 do 1,288 nm) powoduje: rozpadanie się materiału; rozpuszczanie się kobaltu; odłączanie tlenu z struktury. Ponadto kobalt jest drogi i toksyczny [36], toteż poszukuje się alternatyw dla tego materiału [32].

Innym przykładem tlenku warstwowego w materiałach katodowych jest LiMnO₂. Mangan jest nie szkodliwym dla środowiska, a także dużo tańszym surowcem w porównaniu z kobalem; wykazującym dogodne ścieżki dyfuzji dla jonów litu, przy jednoczesnym w miarę płaskim profilu napięcia przy deinterkalacji. Warstwowa struktura LiMnO₂ jest metastabilna i po wybudowaniu połowy litu jony manganu dyfundują do przestrzeni między warstwowej tworząc przestrzenie o strukturze spinelu. Ta przemiana fazowa nie jest odwracalna. [36]

Aby zaradzić mankamentom powyższych materiałów można np. stworzyć mieszany tlenek warstwowy LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, który wykazuje większą stabilność (zmiana objętości wynosi tylko 2% podczas wbudowywania i wybudowywania litu [18]), zachowanie pojemności, niską cenę i wyższą pojemność. Natomiast, aby uczynić materiały katodowe zdolnymi do pracy przy wyższych prądach możliwe jest skonstruowanie elektrody o odpowiedniej nanoarchitekturze tak, aby maksymalizować powierzchnie czynną i minimalizować drogi dyfuzji jonów litu (współczynnik dyfuzji litu jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu długości drogi jaką jon musi przebyć w kryształku), przy jednoczesnym zachowaniu wydajnych ścieżek transportu elektronów. Najlepiej, aby struktura ta była siecią przenikających się trójwymiarowych ścieżek transportu dla jonów i elektronów [37].

UWAGI KOŃCOWE

Wśród konsumentów na całym świecie zdaje się rosnąć popyt na coraz to lżejsze, mniejsze, wydajniejsze i mocniejsze baterie zapewniające lepsze parametry różnych urządzeń np. pozwalające osiągać większą moc, czy dłużej pracować. Taki stan rzeczy stwarza w biznesie zapotrzebowanie na opracowywanie lepszych rozwiązań i technologii. Akumulatory litowo-jonowe cieszą się obecnie zainteresowaniem wielu grup badawczych ze środowisk zarówno akademickich jak i przemysłowych. Dotychczas są one najczęściej używane jako źródła energii w przenośnych urządzeniach elektrycznych oraz spodziewa się, że wraz z ich rozwojem grupa ich zastosowań poszerzy się m.in. o pojazdy elektryczne, autonomiczne urządzenia i wiele innych. Wciąż jednak wiele elementów ogniw wymaga rozwiązyania różnych problemów, toteż dziedzina ta pozostawia szeroki wybór w kierunkach badań i poprawy związanych z takimi urządzeniami. Postęp w niej wymaga jednak często międzydyscyplinarnych uzdolnień z zakresu fizyki, nauk o materiałach, elektrochemii, inżynierii chemicznej, modelowania komputerowego itp. Pomimo to wymienione materiały rokują rozwiązań pozwalających na konstruowanie baterii ogniw litowo-jonowych wysokich mocy.

PIŚMIENIĘTWO CYTOWANE

- [1] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Energy and Environmental Science, 2011, **4**, 3243.
- [2] J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature, 2001, **414**, 359.
- [3] J.W. Fergus, Journal of Power Sources, 2010, **195**(4), 939.
- [4] Applications of Energy Storage Technology, <http://energystorage.org/energy-storage/applications-energy-storage-technology>, dostęp dnia 22.03.17.
- [5] P. Verma, P. Maire, P. Novák. Electrochimica Acta, 2010, **55**, 6332.
- [6] M. Hirayama, H. Ido, K.S. Kim, W. Cho, K. Tamura, J. Mizuki, R. Kanno, Journal of American Chemical Society, 2010, **132**, 15268.
- [7] P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, Journal of Power Sources, 2006, **155**, 401.
- [8] W.H. Meyer, Advanced Materials, 1998, **10**.
- [9] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. . Zaccaria, C. Capiglia, Journal of Power Sources, 2014, **257**, 421.
- [10] L. Yuan, Z. Wang, W. Zhang, X. Hu, J. Chen, Y. Huang, J.B. Goodenough, Energy and Environmental Science, 2011, **4**, 269.
- [11] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry, Journal of Power Sources, 2010, **195**, 7904.
- [12] D. Claus, J.O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, Wyd. 2, Wiley-Interscience, 2011.
- [13] B. Scrosati, J. Garche, Journal of Power Sources, 2010, **195**, 2419.
- [14] N. Balke, S. Jesse, A.N. Morozovska, E. Eliseev, D.W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R.E. García, N. Dudney, S.V. Kalinin, Nature Nanotechnology, 2010, **5**, 749.
- [15] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, Journal of Power Sources, 2005, **147**(1–2), 269.

- [16] R.J. Hill, J.R. Craig, G.V. Gibbs, *Chemistry of Minerals*, 1979, **4(4)**, 317.
- [17] J.K. Burdett, G.D. Price, S.L. Price, *Journal of the American Chemical Society*, 1982, **104(1)**, 92.
- [18] X. Han, M. Ouyang, L. Lu, J. Li, Y. Zheng, Z. Li, *Journal of Power Sources*, 2014, **251**, 38.
- [19] S. Mukerjee, R. Thurston, N.M. Jisrawi, X.O. Yang, J. McBreen, M.L. Daroux, X.K. Xing, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, 466.
- [20] D. Fang, J. Li, X. Liu, P. Huang, T. Xu, M. Qian, C. Zheng, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **640**, 82.
- [21] D. Susanto, H. Kim, J. Kim, S. Lim, J. Yang, S.A. Choi, K.Y. Chung, *Current Applied Physics*, 2015, **15**, S27eS31.
- [22] M.O. Guler, A. Akbulut, T. Cetinkaya, M. Uysal, H. Akbulut, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 21447.
- [23] M. Molenda, M. Bakierska, D. Majda, M. Świętosławski, R. Dziembaj, *Solid State Ionics*, 2015, **272**, 127.
- [24] J. Zeng, M. Li, X. Li, C. Chen, D. Xiong, L. Dong, D. Li, A. Lushington, X. Sun, *Applied Surface Science*, 2014, **317**, 884.
- [25] J. Zhang X. Feng, L. Yin, *Powder Technology*, 2016, **287**, 77.
- [26] Y. Shang, X. Lin, X. Lu, T. Huang, A. Yu, *Electrochimica Acta*, 2015, **156**, 121.
- [27] T. Qiu, J. Wang, Y. Lu, W. Yang, *Electrochimica Acta*, 2014, **147**, 626.
- [28] D. Zhan, F. Yang, Q. Zhang, X. Hu, T. Peng, *Electrochimica Acta*, 2014, **129**, 364.
- [29] K. Jo, S. Han, J.M. Lee, I.Y. Kim, S. Nahm, J. Choi, S. Hwang, *Electrochimica Acta*, 2013, **92**, 188.
- [30] S. Chung, J.T. Bloking, Y. Chiang, *Nature materials*, 2002, **1**, 123.
- [31] B. Kang, G. Ceder, *NATURE*, 2009, **458**, 190.
- [32] H. Shu, X. Wang, Q. Wu, Q. Liang, X. Yang, S. Yang, L. Liu, Q. Wei, B. Hu, M. Zhou, M. Chen, L. Zhang, *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, **159(11)**, A1904.
- [33] C. Wang, J. Hong, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, **10(3)**, A65.
- [34] X. Rui, X. Zhao, Z. Lu, H. Tan, D. Sim, H.H. Hung, R. Yazami, T.M. Lim, Q. Yan, *ACS Nano*, 2013, **7(6)**, 5637.
- [35] J. Garche, C.K. Dyer, P.T. Moseley, Z. Ogumi, D.A.J. Rand, B. Scrosati, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 2009.
- [36] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *Adv. Energy Mater.*, 2012, **2**, 922.
- [37] H. Zhang, X. Yu, P.V. Braun, *NATURE NANOTECHNOLOGY*, 2011, **6**, 277.

FOTOAKTYWNE UKŁADY POLIMEROWE O ROZMIARACH NANOMETRYCZNYCH

NANOMETRIC SCALE PHOTOACTIVE POLYMER SYSTEMS

Mateusz Jan Wróbel

*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
e-mail: mat.wrobel@student.uj.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Procesy fotochemiczne

1.1. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego

1.2. Stany wzbudzone

1.3. Procesy rozpraszania energii stanów wzbudzonych

1.4. Przekaz energii w molekułach sprzężonych

2. Przegląd wybranych materiałów fotoaktywnych

2.1. Fotoaktywne filmy polimerowe wytwarzane metodą warstwa po warstwie

2.2. Systemy polimerowe wykazujące zdolność regeneracji

2.3. Materiały oparte na nanorurkach węglowych

2.4. Polimerowe struktury mikroporowate

2.5. Fotoaktywne szczotki polimerowe

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Mateusz Jan Wróbel – urodzony w 1994 roku w Jeleniej Górze. Aktualnie student II roku Zaawansowanych Materiałów i Nanotechnologii na Uniwersytecie Jagiellońskim (studia II stopnia). Był członkiem grupy Nanoinżynierii Polimerowych Materiałów Funkcjonalnych w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii UJ, prowadzonej przez prof. dra hab. Szczepana Zapotocznego, gdzie wraz dr. Michałem Szuwarzyńskim prowadził badania nad fotoaktywnymi szczotkami polimerowymi. Pracę licencjacką pt. „Otrzymanie oraz charakterystyka fotoaktywnych szczotek polimerowych szczepionych z powierzchnią”

obronił w 2016 roku. W tym samym roku praca ta zajęła III miejsce w konkursie „Złoty Medal Chemii”, organizowanym przez Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk oraz firmę DuPont.

ABSTRACT

Sun is the most powerful source of clean, cheap and environmentally friendly source of energy, but still, the usage of this resource cover less than 1% of current world energy requirements [1]. However, nature realizes efficient conversion of solar energy to chemical energy on mass scale in different photoactivated processes like photosynthesis, which are essential for our life on this planet. The process takes place in green parts of plants with exceptional efficiency and precision. Natural photosystems like that attract attention to many researchers to develop artificial energy conversion devices. Many photoactive materials (polymers, nanostructures and small molecules) exhibiting high solar energy conversion and catalytic activity have been synthesized and rapidly applied in fields like pollutant removal [2] or solar cells [3]. Although significant development of artificial devices that can mimic natural processes have been achieved, their commercialization still remains a problem. Construction of molecular structure that can mimic natural photosystems is very challenging with regard to synthetic chemistry and impossibility of use the “top – down” methods which cannot reach the molecular level. Generally, photoactive materials have low stability and short lifetime due to their oxidative and aqueous degradation and decomposition under high intensity of light [4]. One of the most challenging problems during designing of artificial photosystems is directionality of excitation energy transfer along properly ordered chromophores. What is more, the mechanism of energy migration often cannot be described using well-known Förster or Dexter theories [5]. This work will focus on the selected artificial photosystems based on polymers. First, short theory of energy transport is presented, followed by description of devices based on multilayered films, repairable polymeric systems, nanohybrids of carbon nanotubes and photoactive polymers, light harvesting conjugated microporous polymers and polymer brushes.

Keywords: photoactive systems, polymers, energy transfer, nanotechnology

Słowa kluczowe: układy fotoaktywne, polimery, transfer energii, nanotechnologia

WPROWADZENIE

Słońce jest największym znanym, dostępnym źródłem darmowej, a przy tym przyjaznej środowisku energii. Mimo powszechności, wykorzystanie energii słonecznej przez człowieka pokrywa mniej niż 1% globalnego zapotrzebowania energetycznego [1]. Tak niskie wykorzystanie tego zasobu naturalnego jest tym bardziej uderzające, gdy spojrzymy na świat roślin, które wykorzystują energię słoneczną na szeroką skalę. Natura realizuje konwersję energii słonecznej na energię wiązań chemicznych w procesie fotosyntezy, podczas którego zachodzi odżywianie się roślin. Proces ten zachodzi w zielonych częściach roślin z wyjątkową wydajnością i precyzją oraz jest podstawą całego życia na Ziemi. Bez niego życie w znanej nam formie nie mogłoby istnieć, ponieważ jednym z produktów fotosyntezy jest potrzebny do oddychania człowiekowi tlen. By poznać mechanizm działania procesów fotofizycznych u roślin prowadzone są badania na coraz szerszą skalę w dziedzinie tworzenia sztucznych układów do wydajnej konwersji energii słonecznej. Wiele materiałów fotoaktywnych (polimerów, nanostruktur bądź małych molekuł) wykazujących wysoką konwersję energii słonecznej oraz aktywność katalityczną zostało zsyntetyzowanych i momentalnie wykorzystanych na przykład do usuwania zanieczyszczeń [2] czy konstrukcji ogniw słonecznych [3].

Mimo że rozwój fotoaktywnych materiałów jest stosunkowo zaawansowany, komercjalizacja takich układów nadal pozostaje problemem oraz wymaga rozwiązania. Konstrukcja molekularnej struktury, która byłaby w stanie naśladować fotosystemy występujące w naturze jest bardzo wymagająca w odniesieniu do mechanizmu syntezy chemicznej oraz niemożliwości wykorzystania obecnie stosowanych metod typu „top – down”¹, w których poziom molekularny wciąż pozostaje nieosiągalny. Dużym problemem organicznych fotoaktywnych kompleksów jest ich generalna mała stabilność oraz krótki czas życia, spowodowany niszczeniem pod wpływem czynników takich jak tlen lub woda oraz procesem fotodegradacji [4].

Jednym z największych wyzwań przy projektowaniu sztucznych układów konwersji energii słonecznej jest kierunkowość transferu wzbudzenia elektronowego wzduł regularnie rozmieszczonych chromoforów. Co ważne, mechanizm przepływu energii w układach polimerowych bardzo często nie może zostać opisany klasycznymi teoriami, takimi jak model Förstera czy Dexter [5].

¹ Czyli metod w mikroskali naśladujących większe struktury, powstałe na drodze miniaturyzacji.

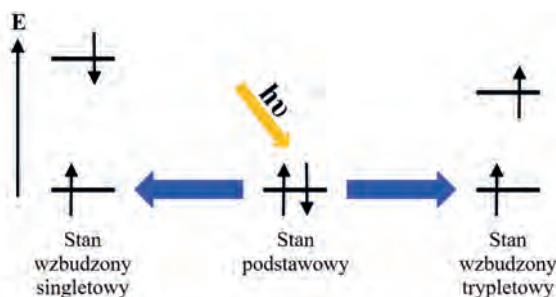
1. PROCESY FOTOCHEMICZNE

1.1. ABSORPCJA PROMIENIOWANIA ELEKTROMAGNETYCZNEGO

Jednym z możliwych procesów zachodzących podczas oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z molekułami jest absorpcja. Kwant promieniowania zostaje w tym przypadku pochłonięty przez cząsteczkę, co powoduje jej wzbudzenie do stanu o wyższej energii. Atomy lub cząsteczki odpowiedzialne bezpośrednio za absorbcję promieniowania nazywane są chromoforami. Jeśli związek chemiczny absorbuje promieniowanie z zakresu światła widzialnego w sposób wybiórczy to posiada on barwę, przez co często nazywany jest barwnikiem. Pojęcia barwnik i chromofor mogą być używane zamiennie, jeśli zakres absorpcji przypada na zakres pomiędzy długościami fali 400–780 nm. Promieniowanie z zakresu widzialnego oraz ultrafioletowego cechuje się energią porównywalną z energią przejść elektronowych cząsteczek. Zatem absorpcja światła z tego zakresu powoduje zmiany w obsadzeniu orbitali molekularnych – elektron ze stanu podstawowego zostaje przeniesiony do stanu wzbudzonego. Proces ten jest odpowiedzialny np. za barwy pigmentów czy też proces fotosyntezy, w którym cząsteczka chromoforu – chlorofil – absorbuje światło czerwone oraz niebieskie, sprawiając, że rośliny (zazwyczaj) posiadają barwę zieloną, która nie jest przez nie pochłaniana.

1.2. STANY WZBUDZONE

Przeniesienie elektronu do stanu wzbudzonego wiąże się z powstaniem dwóch niesparowanych elektronów obsadzonych na dwóch różnych orbitalach. Elektrony te mogą występować wzajemnie w dwóch konfiguracjach: ze spinami skierowanymi równolegle bądź antyrównolegle do siebie. Stany takie nazywamy odpowiednio stanami trypletowymi lub singletowymi. Molekuły znajdujące się w stanach o różnej multipletowości różnią się właściwościami fizycznymi oraz chemicznymi. Stanem o niższej energii dla tego samego poziomu jest stan trypletowy. Wynika to z odpychającego charakteru oddziaływań spin–spin między elektronami o spinach równoległych [6].



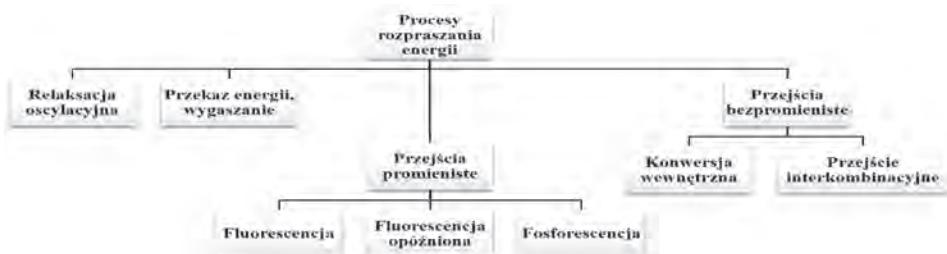
Rysunek 1. Absorpcja światła prowadzi do przeniesienia elektronu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego: singletowego (lewa strona) lub trypletowego (prawa strona)

Figure 1. Absorption of light leads to electron transfer from ground state to excited state: singlet (left side) or triplet (right side)

Stanem wzbudzonym powstającym bezpośrednio po absorpcji kwantu promieniowania elektromagnetycznego jest prawie zawsze stan singletowy. Spowodowane jest to tym, że niemalże wszystkie cząsteczki organiczne charakteryzują się singletowym stanem podstawowym (wszystkie elektryny są sparowane), a reguły wyboru dla absorpcji wyraźnie uprzywilejowują procesy zachodzące bez zmiany spinu [6].

1.3. PROCESY ROZPRASZANIA ENERGII STANÓW WZBUDZONYCH

Stany wzbudzone posiadają bardzo krótkie czasy życia (rzędu 10^{-9} s). Procesy fizyczne lub chemiczne prowadzące do innego stanu wzbudzonego mogą w małym stopniu opóźnić deeksycytację elektronów. Ostatecznie wszystkie układy znajdujące się na wyższych stanach energetycznych muszą w szybkim tempie wrócić do stanu podstawowego. Procesy prowadzące do rozproszenia nadmiarowej energii cząsteczek wzbudzonych można podzielić w sposób przedstawiony na Rysunku 1.



Rysunek 2. Procesy rozpraszania energii układów wzbudzonych
Figure 2. Processes of energy dissipation of excited systems

1.4. PRZEKAZ ENERGII W MOLEKUŁACH SPRZĘŻONYCH

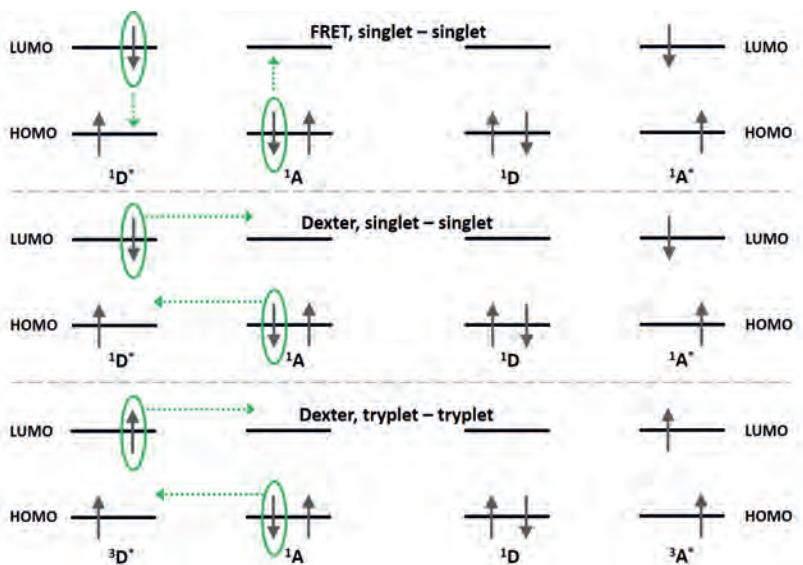
Znane są dwa główne mechanizmy bezpromienistego przenoszenia energii: mechanizm rezonansowy FRET (ang. *Förster/Fluorescent Resonance Energy Transfer*) oraz mechanizm wymienny Dextera. Przedstawiony zostanie tutaj krótki opis tych procesów.

Mechanizm Förstera

Zjawisko transferu energii elektronowej od donora D do akceptora A, podczas którego nie dochodzi do emisji oraz ponownej reabsorpcji fotonu nazywa się bezpromienistym rezonansowym przekazywaniem energii. Pierwsze prace nad takim procesem prowadził Förster, stąd też często nazywa się go mechanizmem Förstera bądź rezonansowym transferem energii Förstera (FRET). Proces ten posiada duże znaczenie w fotochemii i może prowadzić do przemian fizycznych i chemicznych akceptora. W przypadku cząsteczek wieloatomowych warunek rezonansu może być dużo łatwiej spełniony, gdyż różnica energetyczna poziomów donora i akceptora może być zrównoważona poprzez liczne stany oscylacyjne (bądź rotacyjne). Jeżeli „przejścia wirtualne” (zachodzące bez rzeczywistego przeniesienia elektronu między różnymi stanami) są dozwolone (np. są przejściami typu singlet–singlet), przekazywanie elektrodynamiczne elektrycznych dipoli przejścia umożliwia przekazywanie energii z bardzo dużą wydajnością. Podczas takiego procesu występuje dalekozasięgowe oddziaływanie kulombowskie między sprzężonymi dipolami, które cechuje się dość dużą siłą, nawet na odległościach około 5 nm. Ponadto, proces może zachodzić nawet, gdy donor i akceptor znajdują się w odległości około 10 nm. Największą wydajność procesu otrzymuje się, gdy widmo absorpcji akceptora jest delikatnie przesunięte w kierunku fal czerwonych w stosunku do widma emisji donora [7].

Mechanizm Dextera

Podobnie jak w mechanizmie Förstera, przeniesienie energii między donorem D a akceptorem A może zachodzić tylko dla ich bliskiej wzajemnej odległości (rzędu kilku nm). Proces ten polega na bezpośrednim przeniesieniu elektronu ze wzbudzonego stanu donora D^* do pustego stanu wzbudzonego akceptora A z równoczesnym przeskokiem elektronu z najwyższego okupowanego poziomu donora D^* . Wymiana ta jest możliwa jedynie wówczas, gdy w wyniku nakładania się chmur elektronowych D^* i A ich elektrony stają się nieroróżnicalne. Jako że oba procesy przeniesienia elektronu z D^* do A oraz z A do D^* są równoczesne, cząsteczki A i D są w trakcie wymiany obojętne i nie tworzą się rodnikojony. W odróżnieniu od procesu FRET, w mechanizmie Dextera przejścia typu tryplet–tryplet są całkowicie dozwolone [7].



Rysunek 3. Mechanizmy transportu energii wzbudzenia: a) według Förstera; b) według Dextera z przejściem singlet–singlet; c) według Dextera z przejściem tryplet–tryplet

Figure 3. Excitation Energy transfer mechanisms: a) by Förster; b) by Dexter with singlet–singlet transition; c) by Dexter with triplet–triplet transition

2. PRZEGŁĄD WYBRANYCH MATERIAŁÓW FOTOAKTYWNYCH

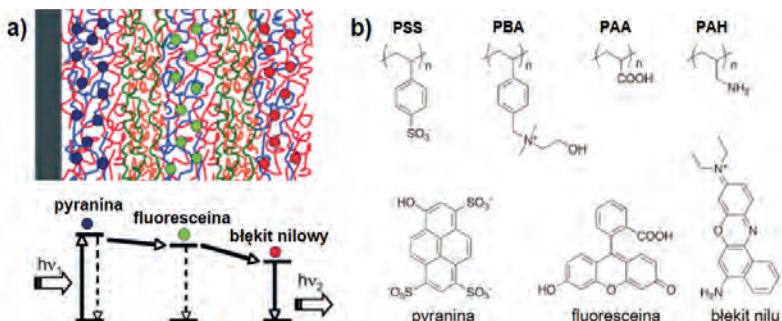
Materiały potrafiące absorbować energię słoneczną oraz efektywnie ją transportować cieszą się niemalejącym zainteresowaniem badaczy na całym świecie. Poniżej przedstawione zostaną wybrane materiały wykazujące fotoaktywność, których bazą są polimery.

2.1. FOTOAKTYWNE FILMY POLIMEROWE WYTWARZANE METODĄ WARSTWA PO WARSTWIE

Przeniesienie warstwy cząsteczek amfifilowych znajdujących się na granicy faz woda–powietrze na podłoże stałe (tzw. metoda Langmuir'a lub Langmuir'-Blodgett) pozwala na sporządzenie filmów wielowarstwowych. Jednak aby to osiągnąć, wymagana jest duża czystość podłoża oraz zapewnienie bezpyłowej atmosfery. W dodatku warstwy utworzone tą metodą nie są wytrzymałe mechanicznie, a sam proces depozycji jest powolny. Potrzeba przewyciężenia tych niedogodności doprowadziła do uzyskania warstwowych konstrukcji wykonanych z polimerów obdarzonych ładunkiem – polielektrolitów. Samoorganizacja polielektrolitów napędzana oddziaływaniami elektrostatycznymi, często określana jako metoda „warstwa po warstwie” (ang. *layer-by-layer*, LbL), jest bezpośrednią techniką otrzymywania

nanokompozytowych materiałów o zadanej strukturze i odpowiedniej stabilności mechanicznej. Z powodu dobrej kontroli nad budową filmu polimerowego oraz grubością poszczególnych warstw rzędu nanometrów, która jest odpowiednia do zajścia fotoindukowanego transferu elektronu bądź elektronowego transportu energii, technika LbL wydaje się być idealną do przygotowania nanostrukturyzowanych filmów do badania procesów fotofizycznych i fotochemicznych.

W większości publikowanych wcześniej badań dotyczących fotoaktywnych warstw polimerowych uzyskanych metodą LbL, barwniki były szczepione do łańcuchów polielektrolitów, co zapewniało, że ich pozycja była określona poprzez sekwencję cykli nakładania [8]. Zawartość barwników musiała jednak być ograniczona, aby zapobiec rozpuszczalności łańcuchów w wodzie. Większe zawartości barwników mogą zostać osiągnięte np. poprzez zastąpienie jednego z polielektrolitów przez barwnik obdarzony ładunkiem [9] bądź przez adsorpcję molekuł barwnika podczas budowania wielowartswy [10]. Pozwala to osiągnąć duże zawartości cząsteczek barwników, jednakże ze względu na dużą ruchliwość molekuł barwników struktury te szybko tracą uporządkowanie (barwniki dyfundują przez warstwy polielektrolitów mieszając się ze sobą wzajemnie), co powoduje utratę kierunkowości przekazu energii [11]. Rozwiązaniem jest stosowanie nieprzepuszczalnych dla barwników barier do rozdzielenia obszarów występowania różnych barwników.



Rysunek 4. Struktura wielowarstwy polimerowej z wydzielonymi przedziałami domieszkowanymi komplementarnymi barwnikami, pozwalającymi na kaskadę przejść typu FRET oraz struktura chemiczna użytych polimerów oraz barwników. Umieszczono za zgodą z [8]. Prawa autorskie 2009, ChemPhysChem

Figure 4. Structure of nanocompartmentalized multilayers doped with complementary dyes allowing a cascade of FRET and chemical structures of the polymers and dyes. Reprinted with permission from ref. 8. Copyright 2009, ChemPhysChem

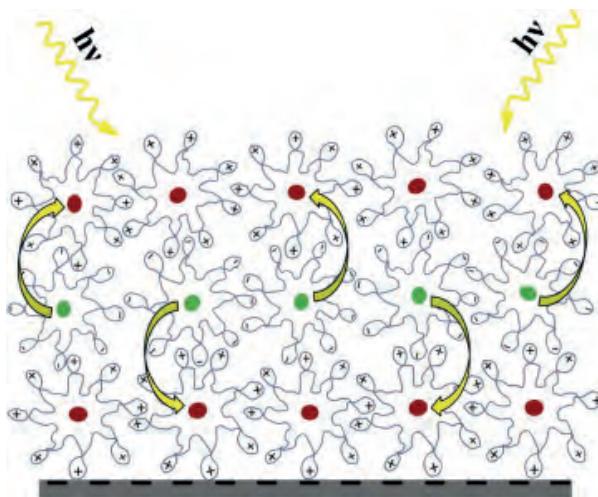
Profesor Jonas z Katolickiego Uniwersytetu w Leuven wraz z zespołem [8] stworzył układ wielowarstwowy utworzony metodą LbL, zawierający zestaw nanodomów rozdzielonych ultracienką warstwą nieprzepuszczalną dla barwników, z których każda zawierała inny rodzaj barwnika. Cząsteczki chromoforów zostały wprowadzone do poszczególnych warstw poprzez adsorpcję molekuł wraz z depozycją warstwy polielektrolitu. W układzie tym następowały dwa procesy rezonansowego

transferu energii (FRET), w wyniku czego energia zaabsorbowana w pierwszym obszarze zawierającym pyraninę (zlokalizowanym na dole filmu polimerowego) transferowana najpierw do drugiego obszaru z fluoresceiną, a na końcu do zewnętrznego obszaru z błękitem nilu (Rys. 1).

W pierwszym etapie badań przygotowano dwa obszary składające się z poli-(kwasu styreno-sulfonowego) (ang. *poly(styrene sulfonate)*, PSS) w roli polianionu oraz poli(winylobenzylowej czwartorzędowej pochodnej chlorku amonu) (ang. *poly(vinyl benzyl quaternary ammonium chloride)*, PBA) w roli polikationu, zawierające fluoresceinę oraz błękit nilu. Badania fluorescencyjne wykazały, że emisja takiego układu była prawie identyczna do układu, w którym oba barwniki były zmieszane na etapie adsorpcji, co świadczy o mieszaniu się obu barwników zamkniętych w dwóch różnych obszarach. W drugim etapie użyto dodatkowej membrany nieprzepuszczalnej dla barwników. Zbadano trzy różne materiały jako bariery: warstwy PBA/PSS, PBA/glinka oraz termicznie usieciowane warstwy PAH/PAA, gdzie glinkę stanowią ujemnie naładowane płytki Laponitu, syntetycznie eksfoliowanego hektorytu, PAH to poli(chlorowodorek allyloaminy) (ang. *poly(allylamine hydrochloride)*), PAA to poli(kwas akrylowy) (ang. *poly(acrylic acid)*). Efektywność barier zbadano na podstawie silnej zależności zjawiska FRET od odległości. Pomiary efektywności emisji akceptora w obecności bariery znormalizowanej do efektywności emisji akceptora bez bariery w przejrzysty sposób pokazują jej skuteczność. Gdy znormalizowana efektywność emisji jest niezależna od grubości membrany, oznacza to mieszanie się wzajemne składników i zarazem nieskuteczność bariery. Spadek znormalizowanej efektywności emisji wraz ze wzrostem grubości bariery natomiast zwiększenie odległości między donorem i akceptorem, a co za tym idzie, rozseparowanie poszczególnych barwników. Pomiary takie wykazały zupełną nieskuteczność warstw PBA/PSS (które użyte zostały jako punkt odniesienia) oraz wysoką skuteczność dwóch pozostałych barier, z lepszym wynikiem dla termicznie sieciowanych warstw PAH/PAA. W trzecim etapie badań przygotowano układ składający się z trzech obszarów zawierających trzy różne barwniki, oddzielone warstwami PAH/PAA. Wykazano, że układ taki spełnia zamierzone cele i wykazuje zdolność dwuetapowego transferu energii. Dzięki zastosowaniu membran nieprzepuszczalnych dla barwników uzyskano kierunkowy transfer energii, co jest jednym z kluczowych problemów nowoczesnych układów konwersji energii słonecznej.

Innym ciekawym układem pozwalającym oddzielić od siebie poszczególne barwniki jest układ zaproponowany przez profesora Zapotocznego z Uniwersytetu Jagiellońskiego. Jego grupa przygotowała nanostrukturyzowane, wielowarstwowe micelarne fotoaktywne filmy polimerowe osadzone na powierzchni krzemu, bądź kwarcu przy użyciu fotoaktywnych amfifilowych polielektrolitów metodą LbL [12]. Osadzone polielektrolity zachowały tą samą micelarną konformację, jaką przejawiały w rozтворze i posiadały zdolność uwięzienia we wnętrzu swojej struktury pojedynczych molekuł barwników organicznych. Ilość tych molekułów można łatwo kontrolować poprzez grubość naniesionej warstwy. Ponadto zakres spektralny

aktywności fotochemicznej (położenia maksimów absorpcji i emisji) jest bardzo szeroki dzięki możliwości użycia rozległej gamy chromoforów. Tego typu materiały mogą znaleźć szerokie zastosowanie jako biosensory, emitery światła, fotosensibilizatory czy układy konwersji energii słonecznej. Z powodu dynamicznej natury struktur micelarnych, zawarte w nich barwniki często uwalniają się z nich do otaczającego filmu polimerowego. Używając stabilnych jednomolekularnych miceli można w znaczący sposób ograniczyć ten proces oraz proces dyfuzji polimerów, co jest jednym z warunków koniecznych do otrzymania warstwowej konstrukcji wymaganej w zastosowaniach optoelektronicznych bądź konwersji energii słonecznej. Warstwy zostały utworzone z amfifilowego kopolimeru PSS-stat-VN jako polianionu, gdzie VN to winylonaftalen (ang. *vinylnaphthalene*), natomiast jako polikationu użyto PAH zamiennie z poli(chlorkiem diallylodimetyloamonu), PDADMAC (ang. *poly(diallyldimethylammonium chloride)*). W wytworzonych w ten sposób filmach polimerowych typu PDADMAC/PSS-stat-VN oraz PAH/PSS-stat-VN zaobserwowano transfer energii z grup naftalenowych (budujących cząsteczki PSS-stat-VN) do rozpuszczonego w nich barwnika – perylenu. Co ważne, nie zaobserwowano ani wygaszania emisji sond fluoresencyjnych w filmie polimerowym, ani formowania ekscymerów. Potwierdza to, że molekuły były dobrze izolowane od siebie i główny problem tego typu rozwiązań, czyli agregacja chromoforów, został wyeliminowany. Intensywność fluorescencji wzrastała wraz z grubością filmu polimerowego (a zatem z ilością zdeponowanych chromoforów), co potwierdza, że molekuły pozostają uwięzione w strukturach micelarnych i nie dyfundują w głąb warstw.

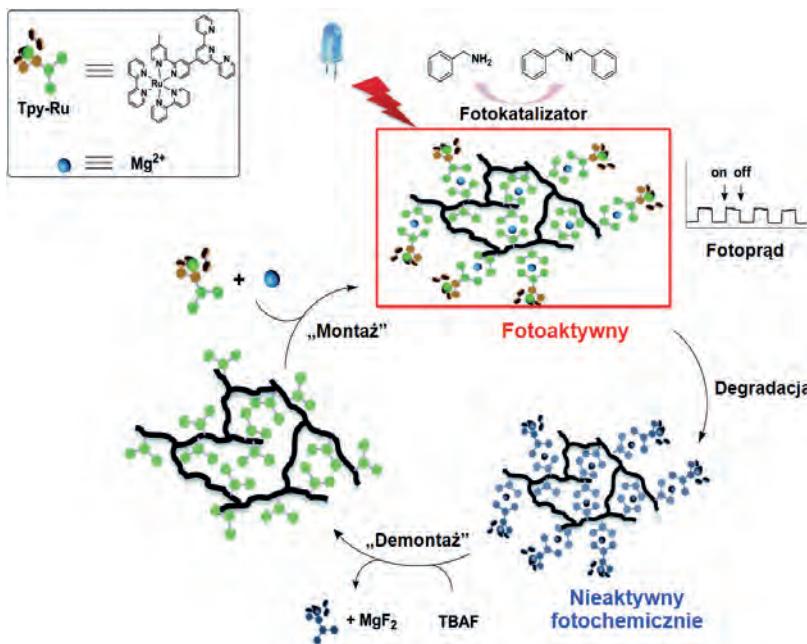


Rysunek 5. Schematyczna ilustracja micelarnej wielowarstwy zbudowanej z amfifilowych polielektrolitów z chromoforami osadzonymi w hydrofobowych micelach. Zaznaczone zostały fotoindukowane procesy transferu energii/elektronu pomiędzy odizolowanymi molekułami donora (zielone kółka) i akceptora (czerwone kółka) przebywającymi w sąsiednich warstwach. Umieszczone za zgodą z [21]. Prawa autorskie 2015, European Polymer Journal

Figure 5. Schematic illustration of a micellar PEM constructed using amphiphilic polyelectrolytes with chromophores embedded inside the hydrophobic micelles. Photoinduced energy/electron transfer processes between isolated donor (green circles) and acceptor (red circles) molecules residing in the neighboring layers are indicated. Reprinted with permission from ref. 21. Copyright 2015, European Polymer Journal

2.2 SYSTEMY POLIMEROWE WYKAZUJĄCE ZDOLNOŚĆ REGENERACJI

Promieniowanie słoneczne stanowi źródło energii dla fotosystemów, jednak z drugiej strony pozbawione kontroli jest jednym z ich największych zagrożeń. Tak jak żarówka, przez którą przepuścimy zbyt duży prąd ulegnie przepaleniu, tak samo, gdy układ konwersji energii słonecznej zostanie naświetlony zbyt mocnym światłem może ulec nieodwracalnemu uszkodzeniu. Naturalnie występujące fotosystemy potrafią doskonale radzić sobie z tym problemem. Zbudowane z materiałów organicznych, takich jak proteiny i koenzymy, są zdolne przeprowadzać fotosyntezę, nawet pod bardzo dużą ekspozycją na promieniowanie ultrafioletowe. Interesującym jest fakt, że kompleksy białkowe w naturalnych fotosystemach ulegają uszkodzeniu oksydacyjnemu pod wpływem nadmiaru światła. Mimo to, uszkodzone proteiny są szybko degradowane i ponownie składane w centrum reakcji, co umożliwia ciągłą absorbcję i przekaz energii nawet pod wpływem intensywnego światła. Sztuczne systemy, które byłyby w stanie naśladować ten proces, wykazywałyby się wyraźnie zwiększoną stabilnością i żywotnością.



Rysunek 6. Schematyczna reprezentacja wykazujących zdolność regeneracji fotoaktywnych systemów, możliwa dzięki samoorganizacji polimerów funkcjonalizowanych terpirydyną oraz kompleksów rutenu pod wpływem jonów Mg^{2+} i F^- . Umieszczono za zgodą z [13]. Prawa autorskie 2017, Polymer Chemistry

Figure 6. Schematic representation of repairable photoactive systems enabled by the reversible self-assembly of terpyridine-functionalized polymers and Ru complexes using Mg^{2+} and F^- . Reprinted with permission from ref. 13. Copyright 2017, Polymer Chemistry

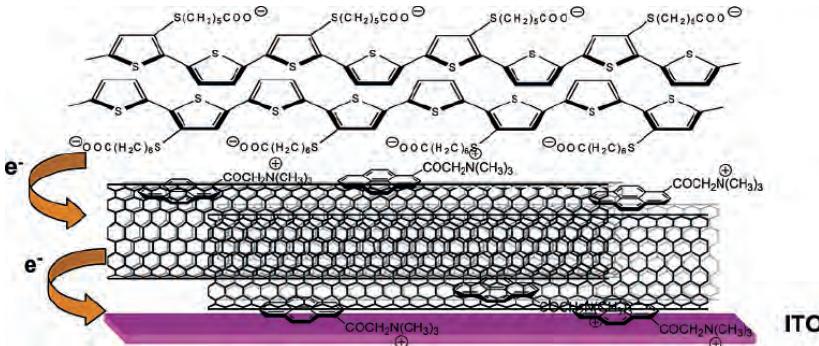
Changsik Song wraz z innymi zsyntetyzował układ oparty na polimerach sfunkcjononalizowanych terpirydyną (tpy) za pomocą polimeryzacji z metatyetycznym otwarciem pierścienia (ang. *ring-opening metathesis polymerization*, ROMP), z wykorzystaniem różnych pochodnych norbornenu [13]. W celu nadania temu układowi fotoaktywności, otrzymano kompleks rutenu(II) sfunkcjononalizowany terpirydyną ($\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}-\text{tpy})\text{Cl}_2$), w którym ugrupowanie terpirydynowe może wiązać się ze zmodyfikowanym polimerem poprzez jony metali. Wykorzystując te dwa elementy składowe, wykazałano zdolność układu do odwracalnej samoorganizacji oraz zastosowano ją do generacji fotoprądu oraz fotokatalizy. Zasada działania takiego systemu opiera się na „wymianie” uszkodzonych elementów na „świeże” w przypadku fotodegradacji układu i spadku jego wydajności. Kompleks rutenu (tpy-Ru) może zostać osadzony na sfunkcjononalizowanym polimerze poprzez dodanie do układu jonów Mg^{2+} które tworzą kompleks $(\text{tpy})_2\text{Mg}^{2+}$ (jedna grupa tpy należy do kompleksu tpy-Ru, druga natomiast do polimeru), działając jako stan fotoaktywny. Uszkodzony fotochemicznie układ (bądź pod wpływem innych czynników) przechodzi w stan fotonieaktywny, który może zostać naprawiony na drodze demontażu kompleksu tpy-Ru poprzez dodanie do układu jonów F^- . Jony Mg^{2+} sil-

niej wiążą się do jonów F^- niż do tpy, co powoduje rozerwanie kompleksu $(tpy)_2Mg^{2+}$ i zarazem odłączenie kompleksu tpy-Ru od polimeru. Ponowny montaż nowej porcji kompleksu tpy-Ru może zostać przeprowadzony poprzez dodanie jonów Mg^{2+} , regenerując tym samym stan fotoaktywny. Proces ten może zostać powtórzony wieleokrotnie bez znaczącego spadku wydajności całego systemu.

2.3. MATERIAŁY OPARTE NA NANORURKACH WĘGLOWYCH

Jednościenne nanorurki węglowe (ang. *single-walled carbon nanotubes* (SWNTs)) przyciągają dużo uwagi od czasu ich odkrycia w 1993 przez Ijima. Ze względu na sztywną, pretopodobną strukturę oraz wysoce zdelokalizowany system elektronów typu π , rozciągający się w całej ich strukturze, te jednowymiarowe nanodruty mają wiele unikatowych własności zarówno mechanicznych, jak i elektronicznych. Dzięki temu są obiecującą platformą dla zastosowań optoelektronicznych oraz fotowoltaicznych. Posiadają one ciekawe właściwości elektrono-akceptorowe, co sprawia, że są idealnymi układami do transportu elektronów z kwasi-balistycznymi cechami. W połączeniu ze wzbudzanymi światłem donorami elektronów stanowią idealny układ do badania procesów transferu ładunku. Tworzenie takich hybryd za pomocą wiązań kowalencyjnych między nanorurkami a grupami funkcyjnymi (np. chromoforami) przynosi bardzo dobre rezultaty, jednak dramatycznie wpływa na strukturę elektronową nanorurek. Dla każdej dodanej grupy funkcyjnej, dwa elektrony typu π zostają usunięte z układu zdelokalizowanych elektronów. Potrzeba zatem sposobu, aby połączyć donory elektronów z nanorurkami bez modyfikacji ich struktury elektronowej. Prostym rozwiązaniem jest wykorzystanie oddziaływań van der Waals'a lub elektrostatycznych. W 2005 roku ukazały się dwie prace grupy badawczej pod kierownictwem profesora Prato [14,15], które przedstawiają połączenie fotoaktywnych polimerów z SWNT. W pierwszej z prac jako donor elektronów został wykorzystany β -podstawiony politiofen, poli(kwas 7-(thien-3-ylsulfanylo)heptanowy) (ang. *poly(7-(thien-3-ylsulfanyl)heptanoic acid)*) (PSCOOH), który jest organicznym półprzewodnikiem o dobrej stabilności [14]. Nanorurki węglowe były wpierw pokrywane pochodną pirenu, która utrzymywana była dzięki oddziaływaniom $\pi-\pi$, a następnie z pirenu szczepiony został politiofen PSCOOH. Tak przygotowany układ osadzany był na powierzchni krzemu, kwarcu bądź tlenku indowo-cynowego (ang. *indium tin oxide*, ITO) pokrytej polianionem PSS, który dzięki oddziaływanemu elektrostatycznemu z pozytywnie naładowaną grupą pochodnej pirenu, wiązał cały układ z powierzchnią. W drugim artykule, jako fotoaktywny polimer został wykorzystany kopolimer poli(metakrylanu metylu) (ang. *poly(methyl methacrylate)*, PMMA) i pochodnej porfiryny (donora elektronów), w stosunku PMMA:porfiryna około 10:1 [15]. W trakcie reakcji syntezy kopolimer pokrywał nanorurki, tworząc fotoaktywny materiał hybrydowy. Dla pierwszego z przedstawionych układów głównym badaniem były pomiary generowanego fotoprądu. Wykazały one stabilność układu po długim naświetlaniu oraz po kilku cyklach naświetlania. Dla

drugiego systemu wydajność procesu transferu energii wyznaczono na podstawie pomiarów fluorescencyjnych. Wykazały one mocne wygaszanie emisji porfiryny (znajdującej się w kopolimerze) związanej z nanorurkami węglowymi w stosunku do emisji kopolimeru niezwiązanego z SWNT, co wskazuje na efektywny transport energii wzbudzenia (transfer elektronu) z chromoforu do nanorurki. Oba układy są zatem obiecującymi platformami do konstrukcji układów napędzanych światłem.



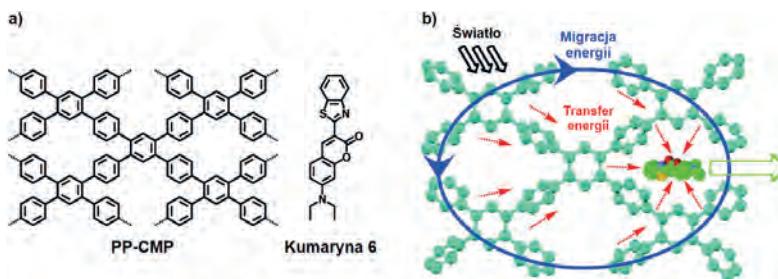
Rysunek 7. Schematyczna reprezentacja transferu elektronu w zmodyfikowanych elektrondach ITO z nanieionową pojedynczą warstwą SWNT-piren/PSCOOH. Umieszczone za zgodą z [14]. Prawa autorskie 2005, Journal of the American Chemical Society

Figure 7. Schematic representation of electron transfer events in modified ITO electrodes bearing a single SWNT-pyrene/PSCOOH sandwich layer. Reprinted with permission from ref. 14. Copyright 2005, Journal of the American Chemical Society

2.4. POLIMEROWE STRUKTURY MIKROPOROWATE

Sprzężone mikroporowane polimery (ang. *conjugated microporous polymers*, CMPs) to nowa klasa materiałów porowatych z amorficzną trójwymiarową strukturą organiczną. Mogą one zostać wykorzystane nie tylko jako adsorberzy gazów [16], ale również jako anteny do niekowalencyjnych systemów akumulacji i transportu energii słonecznej. W pracy Long Chen'a [17] przedstawiono tego typu układ, który w założeniach miał być zbudowany z CMP, służących jako donor energii, o wysoce rozwiniętej sieci zdelokalizowanych elektronów typu π . W porach mogłyby być zamknięte molekuły zdolne do przyjęcia energii, która byłaby do nich przenoszona poprzez trójwymiarową strukturę mikroporową. System taki udało się otrzymać wykorzystując bazowany na polifenylene sprzężony mikroporowy polimer (ang. *polyphenylene-based conjugated microporous polymer*, (PP-CMP)), charakteryzujący się rozmiarem porów na poziomie 1,56 nm, emitującym światło niebieskie, zdolnym do migracji energii w strukturze mikroporowej oraz szybkiego transportu nośników ładunku z wewnętrzną mobilnością na poziomie $0,04 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Jako akceptor energii wykorzystano kumarynę 6, wykazującą emisję w zakresie światła zielonego. Wzbudzenie układu zbudowanego z tych dwóch elementów światłem o długości fali 363 nm (UV) spowodowało bardzo silną emisję światła zielonego,

którego intensywność była 21-razy większa od intensywności emisji odizolowanej kumaryny 6. Ponadto, emisja ta zachodziła dla długości fal odpowiadających emisji niezagregowanych molekuł kumaryny 6, po czym można wnioskować, że cząsteczki są od siebie dobrze izolowane i nie tworzą ekscimerów. Emisja w zakresie światła niebieskiego (pochodząca od polifenylenu) została całkowicie wygaszona, co dowodzi bardzo efektywnego przekazu energii z polimeru do kumaryny 6. Właściwości te są unikatowe dla układów CMP i pozwalają na wyzwalanie szybkiego, kierunkowego i wysoce efektywnego przenoszenia energii w szklecie polimeru.



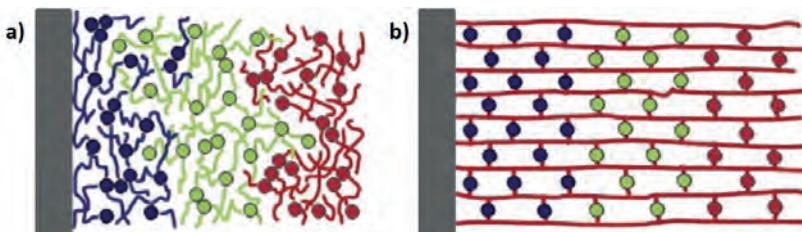
Rysunek 8. a) struktura PP-CMP oraz kumaryny 6; b) schematyczna reprezentacja obiegu energii z PP-CMP do przestrzennie ograniczonej kumaryny 6. Umieszczone za zgodą z [17]. Prawa autorskie 2010, Journal of the American Chemical Society

Figure 8. a) structure representation of PP-CMP and Coumarin 6 and (b) schematic representation of energy funneling from PP-CMP to spatially confined coumarin 6. Reprinted with permission from ref. 17. Copyright 2010, Journal of the American Chemical Society

2.5. FOTOAKTYWNE SZCZOTKI POLIMEROWE

Synteza układów molekularnych zdolnych do absorpcji światła i jej kierunkowego przekazu, zawierających kilka różnorodnych chromoforów o różnych, niepowtarzających się zakresach absorpcji występujących w jak najszerzym spektrum promieniowania słonecznego, stanowi duże wyzwanie dla fotochemików. Jednakże uzyskanie takiego układu, złożonego z tak zwanych drutów fotonicznych, o regularnym rozmieszczeniu chromoforów przybliżyoby nas do zrozumienia procesów zachodzących w naturze oraz pozwoliło uzyskać wysoką wydajność absorpcji i transferu energii. Materiały takie można zbudować w oparciu o gwiazdopodobne struktury dendrytyczne [18], wielocząsteczkowe samoorganizujące się komponenty [19] czy też wykorzystując strukturę kwasu deoksyrybonukleinowego (z ang. *deoxyribonucleic acid, DNA*) [20]. Wymienione powyżej sposoby nie pozwalają jednak na uzyskanie dłuższych sekwencji chromoforów. Rozwiążaniem może być układ fotoaktywnych szczotek polimerowych. Termin „szczotka polimerowa” stosuje się w przypadku łańcuchów polimerowych, które są gęsto naszpicerowane z powierzchnią stałej oraz charakteryzujących się określoną orientacją przestrenną. Powierzchnią, do której mogą być przyczepione szczotki polimerowe, jest zazwyczaj podłoże metaliczne (np. złoto), niemetaliczne (np. krzem) czy też tlenek indowo-cynowy (ITO).

System taki, zaproponowany przez grupę profesora Zapotocznego [21], składałby się ze szczotek polimerowych z kowalencyjnie związanymi do grup bocznych łańcuchów chromoforami. Przyłączenie molekuł chromoforów do szczotek polimerowych może zostać przeprowadzone poprzez azydkowo/alkinową cykloaddycję katalizowaną jonami miedzi(I) (czyli tak zwaną reakcję „click”) [22]. W tym celu należy przygotować monomer zawierający w grupach bocznych wiązanie potrójne oraz odpowiednio zmodyfikowane cząsteczki chromoforów, zawierające ugrupowania azydikowe. Monomerem spełniającym takie wymagania może być metakrylan 3-trimetylosilylo-2-propynu (ang. *3-trimethylsilyl-2-propynyl methacrylate*), w którym wiązanie potrójne jest zabezpieczone grupą trimetylosilylową [23]. Odpowiednia struktura polimeru, która zapewnia jednakowe i określone odległości między kolejnymi grupami bocznymi (a tym samym i chromoforami przyłączonymi w wyniku reakcji „click”), powoduje odizolowanie poszczególnych cząsteczek barwników od siebie przy równoczesnym zachowaniu odległości pomiędzy nimi odpowiedniej do wydajnego transportu energii. Dodatkowo, uporządkowanie cząsteczek chromoforów w płaszczyźnie horyzontalnej wyróżnia tą strukturę w stosunku do warstw otrzymanych metodą LBL (gdzie możliwa jest kontrola położenia molekuł tylko względem normalnej do płaszczyzny). Co więcej, nie potrzeba dodatkowo modyfikować otrzymanego układu polimerowego w celu ograniczenia dyfuzji barwników między poszczególnymi warstwami, jako że chromofory są kowalencyjnie związane do szczotek polimerowych.



Rysunek 9. Dwa układy fotoaktywnych filmów polimerowych: a) skonstruowanego z fotoaktywnych polielektrolitów zawierających trzy różne chromofory (kółka o różnych kolorach) w sąsiadujących warstwach; b) układ zawierający trzy różne chromofory bazujący na szczotkach polimerowych. Umieszczone za zgodą z [21]. Prawa autorskie 2015, European Polymer Journal

Figure 9. Two types of photoactive polymer thin films: a) constructed from photoactive polyelectrolytes containing three various chromophores in the neighboring layers; b) system containing three various chromophores based on photoactive polymer brushes. Reprinted with permission from ref. 21. Copyright 2015, European Polymer Journal

UWAGI KOŃCOWE

Energia słoneczna stanowi bardzo ważny zasób naturalny. Wzrastające z każdym rokiem zapotrzebowanie energetyczne doprowadzi w końcu do wyczerpania się paliw kopalnych. Będziemy wtedy zmuszeni do eksploatacji odnawialnych

źródeł energii. Dlatego kluczowe jest opracowanie wydajnych układów do konwersji energii słonecznej. Przedstawione zostały tutaj wybrane syntetyczne fotosystemy oparte na polimerach. Wybór zarówno materiałów budulcowych, jak i metod ich otrzymywania jest bardzo szeroki. Mimo posiadania pewnych wad, cienkie warstwy otrzymywane metodą LbL wydają się być odpowiednim układem do takich zastosowań, głównie dzięki prostej preparatyce filmów oraz łatwości przeskalowania syntezy do skali przemysłowej. Systemy polimerowe oparte na nanorurkach węglowych oraz mikroporowate polimery sprzężone wykazują się wysoce efektywnym transportem energii wzbudzenia, dodatkowo przejawiają dużą wytrzymałość mechaniczną. Natomiast zaimplementowanie możliwości regeneracji struktury po uszkodzeniu (na przykład w wyniku zbyt intensywnego światła) znacząco poprawia stabilność oraz czas użytkowania takich systemów. Zastosowanie szczotek polimero-wych z kowalencyjnie przyczepionymi do nimi chromoforami pozwala na uzyskanie bardzo regularnej struktury kluczowej w zagadnieniach związanych z kierunkową migracją energii, wymaga jednak dalszych badań. Fotosystemy naśladujące naturę, która miała miliony lat na doskonalenie struktury i mechanizmów prowadzących do wykorzystania promieni słonecznych, zdają się być dobrym kierunkiem badań prowadzonych w tej dziedzinie.

PODZIĘKOWANIA

Chciałbym z całego serca podziękować Panu prof. dr. hab. Szczepanowi Zapotocznemu, za opiekę naukową oraz umożliwienie wykonywania interesującej pracy badawczej, dr. Michałowi Szuwarzyńskiemu oraz dr. Karolowi Wolskiemu za liczne konsultacje i pomoc w trakcie pracy. Chciałbym również podziękować wsparciu z projektów NCN (2013/11/D/ST5/02898) oraz z FNP (TEAM/2016-1/9).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] D.G. Nocera, M.P. Nash. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2006, **103**, 15729.
- [2] J. Xiao, Y. Xie, H. Cao, Chemosphere, 2015, **121**, 1.
- [3] L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A.M. Schneider, D. Zhao, L. Yu, Chem. Rev., 2015, **115**, 12666.
- [4] P. Cheng, X. Zhan, Chem. Soc. Rev., 2016, **45**, 2544.
- [5] G.D. Scholes, G.R. Fleming, A. Olaya-Castro, R. van Grondelle, Nat. Chem., 2011, **3**, 763.
- [6] J.A. Barltrop, J.D. Coyle, *Fotochemia: podstawy*, tł. J. Kotlicka, PWN, Warszawa 1987.
- [7] J. P. Simons, tł. P. Mordak, *Fotochemia i spektroskopia*, PWN, Warszawa, 1976.
- [8] S. Peralta, J.L. Habib-Jiwan, A.M. Jonas, ChemPhysChem, 2009, **10**, 137.
- [9] J.R. Heflin, M.T. Guzy, P.J. Neyman, K.J. Gaskins, C. Brands, Z. Wang, H.W. Gibson, R.M. Davis, K.E. Van Cott, Langmuir, 2006, **22**, 5723.
- [10] A. Guyomard, B. Nysten, G. Muller, K. Glinel, Langmuir, 2006, **22**, 2281.
- [11] Z. Dai, L. Dähne, E. Donath, H. Mchwald, J. Phys. Chem. B, 2002, **106**, 11501.
- [12] S. Zapotoczny, M. Golonka, M. Nowakowska, Langmuir, 2008, **24**, 5868.

- [13] D.C. Jeong, J. Lee, Y.H. Ro, C. Song, *Polym. Chem.*, 2017, **8**, 1923.
- [14] G.A. Rahman, D.M. Guldi, R. Cagnoli, A. Mucci, L. Schenetti, L. Vaccari, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10051.
- [15] D.M. Guldi, H. Taieb, G.A. Rahman, N. Tagmatarchis, M. Prato, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 871.
- [16] R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 6909.
- [17] L. Chen, Y. Honsho, S. Seki, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6742.
- [18] M. Kozaki, S. Suzuki, K. Okada, *Chem. Lett.* 2013, **42**, 1112.
- [19] MR. Wasielewski. *Acc. Chem. Res.* 2009, **42**, 1910.
- [20] M. Heilemann, P. Tinnefeld, G.S. Mosteiro, M.G. Parajo, N.F. Van Hulst, M. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 6514.
- [21] K. Wolski, M. Szuwarzyński, M. Kopeć, S. Zapotoczny, *Eur. Polym. J.*, 2015, **65**, 155.
- [22] K.B. Sharpless, M.G. Finn, H.C. Kolb, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2004.
- [23] M. Szuwarzyński, J. Kowal, S. Zapotoczny, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 20179..

Praca wpłynęła do Redakcji 26 maja 2018

CHEMOMETRYCZNE METODY MODELOWANIA DANYCH. STUDIUM PORÓWNAWCZE

CHEMOMETRIC METHODS OF DATA MODELLING. A COMPARATIVE STUDY

Andrzej J. Kałka

*Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemiczny
ul. Gronostajowa 2, 30-387, Kraków
e-mail: andrzej.kalka@student.uj.edu.pl*

*Praca wyróżniona w konkursie Krakowskiego Oddziału PTChem na konferencji
studenckiej Horyzonty Nauki – Forum prac Dyplomowych 2017*

Abstract

Wprowadzenie

1. Podstawy metod modelowania danych
2. „Twarde” metody modelowania danych
3. „Miękkie” metody modelowania danych
4. „Twardo-miękkie” metody modelowania danych

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Andrzej J. Kałka, student chemii stopni magisterskiego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, pod opieką naukową Zespołu Badań Fotochemicznych i Luminescencyjnych. Zainteresowania: natura, wykorzystanie i podstawy teoretyczne zjawisk fotochemicznych, chemia teoretyczna i obliczeniowa.

ABSTRACT

The chemometric methods of data analysis allow to resolve complex multi-component systems by decomposing a measured signal into the contributions of pure substances. Mathematical procedure of such decomposition is called empirical data modelling. The main aim and subject of this article is to provide some basic information on the chemometric analysis.

The chemometric techniques are divided into three categories, resulting from the assumed premises. A base of hard type of modelling is an assumption, that the measured dataset can be a priori described by generally accepted physical or chemical laws, expressed by analytical forms of mathematical functions, however with unknown values of parameters [1]. Numerical values of those constants are optimised by using procedures such as the least squares curve fitting [1, 2]. When explicit form of equations are found, the whole system of data can be resolved. Therefore, the white types of data modelling are often used for kinetic measurements [3–8] and analysis of fluorescence quenching [9–13].

Completely different approach to data modelling is offered by so called soft chemometric methods [14–20]. Those techniques do not require any presumptions; solutions obtained for the considered system are thus far much more unconstrained. The black types of analysis make use not only of the least squares fitting procedures [18, 19], but also some other geometrical optimisation algorithms [16, 17]. The results of that approach suffer however from one main drawback: the final outcome is not unique – system is described by a set of feasible solutions. As a consequence, soft data modelling is generally applied to resolve empirical data, which cannot be easily expressed by an explicit form of a function. Such measurement techniques are for example chromatography or volumetry.

However, if some conjecture could be made about the measurement system and the obtained data, it is possible to stiffen the black methods by applying white constraints [20]. These types of the chemometric analysis are called grey or hard-soft, and are a practical combination of model-free optimisation with the limitations of feasible solutions, resulting from conformity with physical or chemical laws.

Due to the fact, that data modelling provides an opportunity for simultaneous identification of several components of the analysed mixture, the chemometric procedures, although not so popular yet, are extremely powerful research tools.

Keywords: chemometrics, hard data modelling, hard-soft data modelling, soft data modelling

Słowa kluczowe: chemometria, „twarde” metody modelowania danych, „twardo-miękkie” metody modelowania danych, „miękkie” metody modelowania danych

WPROWADZENIE

Od niepamiętnych czasów, naukowcy zgłębiający naturę otaczającego ich świata zmierzyć musieli się z niezwykłą złożonością badanych układów. Duża liczba zmiennych i parametrów znacząco utrudnia, bądź wręcz uniemożliwia jednoznaczny opis obserwowanych zjawisk. Naturalną zatem wydaje się tendencja do upraszczania skomplikowanych układów poprzez eliminację lub marginalizację pewnych mniej istotnych czynników. Utworzone w ten sposób układy nazywa się modelowymi.

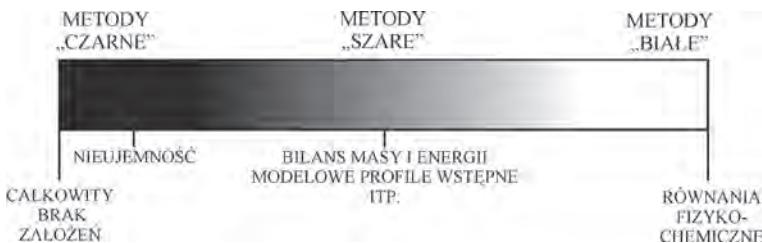
Wraz z postępującym udoskonaleniem aparatury pomiarowej możliwe stało się uwzględnienie i opis co raz większej ilości zmiennych mających wpływ na badane zjawiska i procesy. Nadal jednak problem stanowiły układy wieloskładnikowe, które w niektórych przypadkach należało sprowadzić do kilku układów jednoskładnikowych. Remedium w tym wypadku stanowiło zastosowanie rozwijających się równolegle procedur matematycznych. Tę swoistego rodzaju hybrydę empirycznych metod badawczych z teoretycznymi algorytmami obliczeniowymi nazwano chemometrią. Rozwiązywanie dużej ilości różnorodnych równań było jednak czasochłonne, dlatego pełny rozwój analizy chemometrycznej przyniosła popularyzacja urządzeń obliczeniowych i ostatecznie komputeryzacja. Modelowanie metodami chemometrycznymi tysiące danych, otrzymanych najczęściej przez pomiary chromatograficzne i spektroskopowe, stało się pełnoprawną dziedziną chemii o ogromnych możliwościach, która na dzień dzisiejszy pozostaje jednak z niewiadomych przyczyn względnie mało znana.

1. PODSTAWY METOD MODELOWANIA DANYCH

1.1. PODZIAŁ METOD CHEMOMETRYCZNYCH

Główny podział metod chemometrycznych opiera się na ilości przyjętych założeń wstępnych, sprowadzających badany układ do układu modelowego. Wyróżnić zatem można dwa skrajne podejścia. Pierwszym jest narzucenie pełnej zgodności z modelem chemicznym bądź fizycznym, wyrażonym przez równania i zależności matematyczne – metody takie nazywane są „twardymi”, ze względu na małą dowolność przyjmowanych w czasie analizy możliwości, lub „białymi”, gdyż postać modelu je opisującego jest jawną. Przeciwstawnym tokiem myślenia jest całkowity brak wprowadzania jakichkolwiek uprzednich założeń – metody zwane są wówczas „miękkimi” bądź „czarnymi”, a cechuje je duża swoboda rozwiązań i „przyciemniony” obraz wzajemnych powiązań matematycznych. Trzecią, najbardziej obszerną grupę stanowią metody „szare”, zwane także „twardo-miękkimi”, które dopełniają obszar pomiędzy dwoma powyższymi granicznymi podejściami, łącząc w sobie rozwiązania zarówno „miękkie”, jak i „twarde”. Schematycznie, wszystkie trzy typy ana-

lizy chemometrycznej, zwanej także modelowaniem danych, przedstawiono poniżej (Rys. 1.1.).



Rysunek 1.1. Umowny schemat podziału metod chemometrycznych

Figure 1.1. The chemometric methods types – conventional scheme

1.2. NOTACJA MACIERZOWA I CEL MODELOWANIA

Analiza chemometryczna badanych układów zakłada, iż wszystkie dane opisać można za pomocą równania macierzowego [1] (Rys. 2.1):

$$\mathbf{Y} = \mathbf{CS}^T$$

Diagram ilustrujący notację macierzową równania $\mathbf{Y} = \mathbf{CS}^T$:

- Macierz \mathbf{Y} ma wymiar $n \times c$.
- Macierz \mathbf{S}^T ma wymiar $s \times n$.
- Macierz \mathbf{C} ma wymiar $c \times s$.

Rysunek 1.2. Notacja macierzowa analizowanych danych

Figure 1.2. Matrix form of the analysed data

Każda z trzech macierzy ma swoją konkretną interpretację i wymiar, odpowiadający następującym parametrom układu: n określa liczbę składników, czyli faktorów układu, s – określa liczbę punktów pomiarowych pojedynczej próbki (np. długość/częstotliwość fal w przypadku spektroskopii), natomiast c jest liczbą próbek związanych ze zmianą stężenia składników, czasem pomiaru, ilością dodanej do układu substancji, etc. Wszystkie zarejestrowane wartości pomiarowe zbierane są w macierzy \mathbf{Y} , zwanej macierzą danych – każdy jej wiersz odpowiada kolejnej próbce, natomiast kolumna – punktowi pomiarowemu. Transponowana macierz \mathbf{S}^T zawiera profile widmowe czystych substancji, natomiast macierz stężeniowa \mathbf{C} określa zmiany intensywności sygnałów pochodzących od pojedynczych składników.

W przypadku niemal każdego modelowania, elementy macierzy \mathbf{Y} zawsze pozostają znane, natomiast poszczególne wartości macierzy \mathbf{C} i \mathbf{S}^T pozostają niewiadomymi - celem analiz jest zatem znalezienie takich ich wartości, aby po wykonaniu działania:

$$\mathbf{R} = \mathbf{Y} - \mathbf{CS}^T$$

elementy macierzy błędu \mathbf{R} były jak najbliższe zeru, co jest tożsame z optymalnym dopasowaniem danych obliczonych i rzeczywistych.

2. „TWARDE” METODY MODELOWANIA DANYCH

2.1. ALGORYTM OGÓLNY

Podstawą „białych” metod chemometrycznych jest założenie, iż empiryczne dane można opisać stosując model fizyko-chemiczny. Jest to pewne uproszczenie, które pozwala jednak na wstępne oszacowanie, a następnie optymalizację elementów macierzy \mathbf{C} – poszczególne jej elementy buduje się w oparciu o znaną analityczną postać funkcyjną, której parametry pozostają jednak nieznane. W celu ich wyznaczenia wprowadza się szacunkowe wartości do macierzy stężeniowej, na postawie których obliczana jest wstępna macierz profili \mathbf{S}^T . Reprodukując macierz danych poprzez iloczyn \mathbf{CS}^T , a następnie porównując ją z macierzą oryginalną \mathbf{Y} , wyznaczona zostaje macierz błędu, która w „twardym” podejściu zależna jest tylko i wyłącznie od parametrów funkcji opisującej model. Metodami algorytmów optymalizacyjnych najmniejszych kwadratów [1, 2] można zatem wyznaczyć taką ich wartość, aby reprodukowane „białe” dane jak najlepiej oddawały rzeczywistą zmienność układu.

2.2. KINETYKA REAKCJI

Jednymi z najpowszechniejszych zastosowań „twardych” metod chemometrycznych są badania związane z kinetyką reakcji chemicznych [3–8]. Stężenia poszczególnych substratów, jak i produktów są bowiem związane zależnością funkcyjną z czasem pomiaru. Wykorzystując zatem techniki spektroskopii, najczęściej absorpcyjnej UV-Vis lub IR, śledzić można zmiany intensywności sygnału w czasie, poprzez rejestrację widm mieszanin, zebranych następnie w macierz \mathbf{Y} . Macierz \mathbf{C} buduje się na podstawie równań opisujących zależności stężeń poszczególnych składników przy określonym mechanizmie i rzędzie reakcji. Podając przykład pierwszorzędowej reakcji następcej [1]:



poszczególne elementy „białej” macierzy stężeniowej będą równe:

$$\mathbf{C}(t, A) = [A_0] \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$$

$$\mathbf{C}(t, B) = [A_0] \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)]$$

$$\mathbf{C}(t, C) = [A_0] - \mathbf{C}(t, A) - \mathbf{C}(t, B)$$

przy czym t – czas, $[A_0]$ – stężenie początkowe substancji A, k_1 i k_2 – stałe szybkości reakcji. Wprowadzając zatem szacunkowe wartości stałych szybkości, możliwa jest taka ich optymalizacja, aby jednocześnie otrzymać wszystkie wartości maksymalnie zbliżone do spodziewanych. W wyniku działania algorytmu otrzymuje się też profile spektralne pojedynczych składników. W przypadku znanych widm substratu i produktu, zweryfikować zatem można, który z zakładanych modeli kinetycznych jest zgodny z rzeczywistością. Metoda pozwala też na wyznaczanie przebiegu profili widmowych produktów przejściowych, co jest niejednokrotnie niemożliwe do zrealizowania klasycznymi technikami pomiarowymi.

2.2. WIDMA WYGASZANIA FLUORESCENCJI

Metody „twarde” wykorzystuje się także w przypadku analizy widm emisyjnych, gdyż intensywność fluorescencji bądź fosforescencji jest związana z ilością dodanego do układu w zakresie niskich stężeń wygaszacza, przez liniową zależność Stern-Volmera:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV} \cdot Q$$

gdzie F_0 – intensywność emisji w nieobecności wygaszacza, F – intensywność emisji przy stężeniu wygaszacza równym Q , K_{SV} – stała Stern-Volmera. W przypadku mieszanin kilku fluoroforów, całkowita intensywność emisji jest sumą natążeń fluorescencji każdego ze składników. Kolumny macierzy stężeniowej, odpowiadające i -temu składnikowi, buduje się zatem w następujący sposób:

W wyniku modelowania otrzymuje się zatem rozdzielone widma emisji pojedynczych składników w postaci macierzy \mathbf{S}^T [9].

Warto w tym miejscu także wspomnieć o historycznie uzasadnionych punktowych metodach analizy danych, operujących na jednej, bądź kilku wybranych liniach emisji, a nie na pełnym widmie fluorescencji. Zastosowane po raz pierwszy dla układów dwuskładnikowych [10, 11], umożliwiały określenie stosunku frakcji ulegających

w różnej mierze wygaszeniu, poprzez wprowadzenie pojęcia ułamka intensywnościowego i -tego składnika f_i :

$$\mathbf{C}(t,i) = \frac{1}{1 + K_{SV}^i \cdot Q}$$

gdzie F_0^i – natężenie punktowej (przy jednej linii emisji) niewygaszanej fluorescencji i -tego składnika, F_0 – natężenie punktowej fluorescencji mieszaniny fluoroforów w nieobecności wygaszacza. Stosując zatem powyższą notację, wyprowadzić można następujące modyfikacje równania Stern-Volmera:

$$\frac{F}{F_0} = \sum_i^n \frac{f_i}{1 + K_{SV}^i \cdot Q} \quad \frac{F_0 - F}{F_0} = \sum_i^n \frac{f_i \cdot K_{SV}^i \cdot Q}{1 + K_{SV}^i \cdot Q}$$

które poprzez zastosowanie algorytmów optymalizacyjnych dla analizowanych danych, pozwalają na wyznaczenie wkładu danego składnika do emisji całej próbki. Zastosowanie metod punktowych zostało wykorzystane między innymi do badań układów białkowych i poszczególnych grup fluoroforów w nich zawartych [12, 13]. Traktując poszczególne ugrupowania jako pojedyncze składniki, poprzez obserwację stałych Stern-Volmera im odpowiadającym, określić można, do których części złożonych związków wygaszacz ma większy „dostęp”, a które fragmenty poprzez zawadę steryczną wygaszane są w mniejszym stopniu.

Zastosowanie jednakże metod punktowych pozwala raczej na analizę jakościową niż ilościową zachodzących w układzie procesów, gdyż wyznaczone optymalne wartości stałych wygaszania Stern-Volmera wykazują znaczny rozrzut w zależności od badanej linii emisji.

2.3. „TWARDE” METODY A INNE TECHNIKI POMIAROWE

Niezbędnym i teoretycznie jedynym warunkiem możliwości wykorzystania „białych” metod chemometrycznych są jawne zależności funkcyjne opisujące badany układ. Modelowanie „twarde” może nie przynieść spodziewanych rezultatów, jeżeli takowe nie istnieją lub mają bardzo zawiłą i złożoną postać, chociaż w drugim przypadku można próbować zastosować pewne uproszczenia. Dobrym przykładem jest analiza danych chromatograficznych – poszczególne chromatogramy mogą być aproksymowane za pomocą obwiedni gaussowskich [1], których parametry są optymalizowane z wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów. W przypadku zastosowania modeli przybliżonych należy jednak zachować szczególną ostrożność interpretując otrzymane rezultaty rozdzielenia chemometrycznego.

3. „MIĘKKIE” METODY MODELOWANIA DANYCH

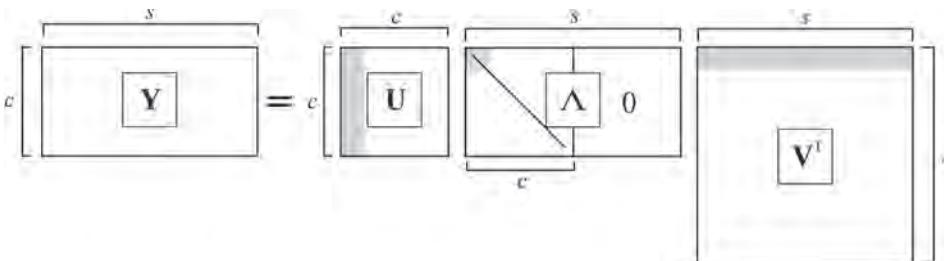
3.1. ALGORYTM OGÓLNY

„Miękkie” metody chemometryczne wykorzystują model „czarnej” skrzynki, o której zawartości nic a priori nie wiadomo – w podejściu tym analizowanych danych nie wiążą zatem w ogólności żadne analityczne zależności funkcyjne, z wyjątkiem dopuszczonego przez konwencję więzu nieujemności. Postać zarówno macierzy stężeniowej, jak i macierzy profili widmowych składników, pozostaje nieznana – aby podjąć jakąkolwiek procedurę optymalizacyjną, należy jednak wyznać najpierw szacunkową postać jednej z nich.

W tym celu wykorzystać można algorytm rozkładu macierzy według wartości szczególnych SVD (ang. *Singular Value Decomposition*) [1]. Macierz danych \mathbf{Y} przedstawia się w postaci iloczynu trzech macierzy:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{U}\Lambda\mathbf{V}^T = \mathbf{C}\mathbf{S}\mathbf{T}^T$$

Graficznie, operację tę przedstawiono na Rysunku 3.1. Macierz Λ , jest macierzą diagonalną o wymiarze $c \times c$, zawierającą w malejącej kolejności wartości szczególne macierzy kowariancji $\mathbf{Y}\mathbf{Y}^T$; ze względu jednak na specyfikę działań na macierzach, „dopełnieniem” Λ do rozmiaru $c \times s$ jest macierz zerowa. Macierze \mathbf{U} i \mathbf{V}^T (lub \mathbf{V} w zależności od notacji) są macierzami ortonormalnych wektorów, będących wektorami własnymi odpowiednio macierzy $\mathbf{Y}\mathbf{Y}^T$ i $\mathbf{Y}^T\mathbf{Y}$.



Rysunek 3.1 Macierzowe przedstawienie rozkładu według wartości szczególnych (SVD); kolorem szarym zaznaczono wektory odpowiadające istotnym faktorom układu

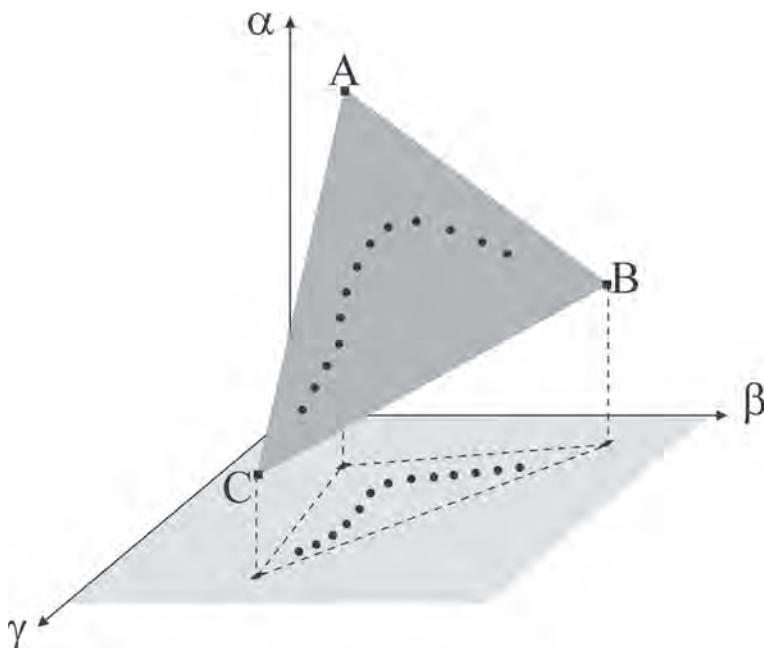
Figure 3.1. Singular Value Decomposition (SVD) in matrix notation; vectors referring to principal factor(s) are marked in gray

Znając ilość składników – istotnych faktorów f – w mieszanie, możliwe jest tzw. „odszumienie”, czyli redukcja niedoskonałości danych pomiarowych. Poprzez rozkład macierzy \mathbf{Y} przy pomocy algorytmu SVD, a następnie jej reprodukcję przy użyciu ograniczonej liczby f wektorów macierzy \mathbf{U} , Λ , i \mathbf{V}^T (szare obszary na rysunku 3.1), eliminuje się wkład innych czynników wpływających na wariancję układu, często przejawiających się właśnie jako „szum”, zawarty w macierzy „ błędów” \mathbf{R} .

Główym celem chemometrycznego rozdzielenia danych jest jednak odtworzenie przebiegu macierzy stężeniowej i profili widmowych czystych składników. Korzystając z ortogonalnych własności macierzy \bar{V}^T :

$$\mathbf{Y} = \bar{\mathbf{U}}\bar{\Lambda}\bar{\mathbf{V}}^T + \mathbf{R}$$

Powyzsze wyrażenie prowadzi do następujących wniosków: kolejne wartości danych pomiarowych można zapisać w układzie utworzonym przez wektory zredukowanej macierzy \bar{V}^T , o współrzędnych równych wierszom macierzy $\bar{U}\Lambda$. Ponadto, wszystkie wektory pomiarowe powinny zawierać się w zależności od liczby faktorów w płaszczyźnie lub hiperplaszczyźnie utworzonej i ograniczonej przez wektory własne czystych składników (ilustracja – Rys. 3.2).



Rysunek 3.2. Graficzna interpretacja punktów pomiarowych (kropki) w przestrzeni rozpiętej na wektorach własnych pochodzących z rozkładu SVD (α, β, γ)
Figure 3.2. Graphical depiction of the measured three-component (A, B, C) data (dots), represented in a SVD eigenvector space (α, β, γ)

Graficzna interpretacja wyników wydaje się jednak być mało praktyczną – zdecydowanie bardziej pożądane byłyby jawne postaci macierzy stężeniowej i macierzy widm pojedynczych składników. Przejście pomiędzy układem abstrakcyjnym $\bar{U}\bar{\Lambda}\bar{V}^T$ a przewidywanym układem rzeczywistym $\hat{C}\hat{S}^T$ odbywa się przez kwadratową macierz rotacji (transformacji) T o wymiarach $f \times f$ [17, 19]:

$$\mathbf{Y} \approx \bar{\mathbf{U}}\bar{\Lambda}\bar{\mathbf{V}}^T = \bar{\mathbf{U}}\mathbf{T}\mathbf{T}^{-1}\bar{\Lambda}\bar{\mathbf{V}}^T = \hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{S}}^T$$

$$\hat{\mathbf{C}} = \bar{\mathbf{U}}\mathbf{T}$$

$$\hat{\mathbf{S}}^T = \mathbf{T}^{-1} \bar{\Lambda} \bar{\mathbf{V}}^T$$

Znalezienie poszczególnych jej elementów jest zatem kluczowym celem „miękkiej” analizy chemometrycznej.

3.2. WYBRANE „MIĘKKIE” ALGORYTMY ANALIZY

Kamieniem milowym „czarnych” metod chemometrycznych było opracowanie algorytmu Lawtona-Sylvestra [14], pozwalającego na rozdział dwuskładnikowych układów spektrofotometrycznych. Jego trójskładnikowym uogólnieniem jest metoda zaproponowana pierwotnie przez Borgena i Kowalskiego [15], a udoskonalona przez Rajkó [16]. W tym podejściu dane pomiarowe leżą na płaszczyźnie ograniczonej trójkątem, którego wierzchołki odpowiadają czystym składnikom (analogicznie do Rys. 3.2). Ich położenia pozwalają wyznaczyć poszczególne elementy macierzy \mathbf{T} [17]. Normując jeden z wektorów macierzy transformacji, można sprowadzić badany układ do współrzędnych dwuwymiarowych, co znaczco ułatwia wyznaczenie poszczególnych wartości macierzy rotacji.

Nieco innym podejściem cechuje się metoda sympleksów [17]. Wprowadzając normalizację jednego z wektorów macierzy rotacji \mathbf{T} , otrzymuje się dla układów trójskładnikowych:

$$\mathbf{T} = \begin{vmatrix} 1 & t_{12} & t_{13} \\ 1 & t_{22} & t_{23} \\ 1 & t_{32} & t_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & \mathbf{t} \\ \mathbf{1} & \mathbf{M} \end{vmatrix} \quad \mathbf{1} = \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix} \quad \mathbf{t} = \begin{vmatrix} t_{12} & t_{13} \end{vmatrix} \quad \mathbf{M} = \begin{vmatrix} t_{22} & t_{23} \\ t_{32} & t_{33} \end{vmatrix}$$

Dla każdej wprowadzonej pary liczb \mathbf{t} optymalizuje się wartości macierzy \mathbf{M} metodą simpleksów geometrycznych. Następnie, znając wszystkie elementy macierzy \mathbf{T} , odtwarza się macierz stężeniową i macierz profili widmowych pojedynczych składników, nakładając przy tym więzy nieujemności. Reprodukując macierz danych i porównując z oryginalną macierzą \mathbf{Y} , znaleźć można rozwiązania wykazujące największą zgodność z wartościami spodziewanymi. Optymalizacja macierzy \mathbf{M} może odbyć się także poprzez algorytmy geometryczne [16, 17], dopasowujące obwiednię badanego obszaru w układzie wektorowym wyznaczoną poprzez czyste składniki.

Ostatecznie należy tutaj wspomnieć o leżącej na pograniczu metod „miękkich” metodzie MCR-ALS (ang. *Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares*) [18, 19]. Wykorzystuje ona macierze stężeniowe oraz widmowe pojedynczych składników, jednak w ogólności nie opisane żadną zależnością funkcyjną. Poszczególne elementy \mathbf{C} oraz \mathbf{S}^T przedstawić zatem można przy pomocy pewnych krzywych o niekoniecznie znanej formule matematycznej. Algorytm tej metody oparty jest na naprzemiennej optymalizacji metodą najmniejszych kwadratów przebiegu krzy-

wych stężeńiowych oraz profili widmowych tak, aby otrzymana przy ich użyciu macierz reprodukowanych danych wykazywała największą zgodność z oryginalną macierzą \mathbf{Y} . Metoda wymaga jednak podania wstępnych krzywych \mathbf{C} – można w tym wypadku posłużyć się procedurami szeroko pojętej analizy faktorowej [1] lub zastosować wstępny model „biały”, co jednak kwalifikuje metodę do „twardszej” kategorii.

„Czarne” metody chemometryczne szczególnie dobrze nadają się do analizy układów, w których nie można wprost zastosować jawnych funkcji analitycznych. Dobrym przykładem mogą być tutaj krzywe miareczkowania oraz chromatogramy. Należy jednak brać pod uwagę to, iż otrzymane rezultaty mogą być niekiedy wiele znaczne lub stanowić pewien zbiór odpowiedzi, zamiast jednego konkretnego rozwiązania.

4. „TWARDO-MIĘKKIE” METODY MODELOWANIA DANYCH

Kategoria „szarych” metod chemometrycznych jest zdecydowanie najobszerniejsza – zawiera bowiem połączenia algorytmów „białych” i „czarnych” w dowolnej niemalże konfiguracji, co stwarza możliwości wprowadzania nieskończonych ilości wersji i modyfikacji algorytmów. W rozdziale tym Autor zdecydował się posłużyć przykładem dwóch często stosowanych procedur „twardo-miękkich”.

Pierwszą z nich jest wspomniana już metoda MCR-ALS [18, 19]. Narzucając odpowiednie więzy na wstępную macierz stężeńiową, budowaną zgodnie z jawną analityczną formułą, oczekując możliwą optymalizacji w kierunku zgodnym z przyjętą zależnością. Rozdzielenie chemometryczne odbywa się więc w kolejności: model „biały”, dopasowanie „czarne”. Oczywiście, każdą z kolejnych otrzymywanych na drodze optymalizacji macierzy \mathbf{C} można sprowadzić do spodziewanej postaci funkcyjnej, jednakże analiza przesuwa się wówczas znacznie w stronę metod „białych”.

Drugim podejściem [20] może być odwrócenie kolejności stosowanych algorytmów. Za pomocą „miękkiego” rozdziału i rozkładu SVD wyznacza się poszczególne elementy abstrakcyjnych macierzy stężeńiowych i profili widmowych. Poprzez macierz rotacji oblicza się rzeczywiste wartości wyżej wymienionych przewidywanych macierzy $\hat{\mathbf{C}}$ i $\hat{\mathbf{S}}^T$, a następnie metodą „białą” odtwarza się przebieg pierwszej z nich zgodnie z przyjętym równaniem fizyko-chemicznym. Na podstawie tak zmodyfikowanej macierzy $\hat{\mathbf{C}}$ reprodukuje się macierz danych widmowych $\hat{\mathbf{Y}}$ i porównuje z oryginalnymi punktami pomiarowymi \mathbf{Y} .

Jak zauważono na wstępie, ilość możliwych rozwiązań, mających na celu usprawnienie optymalizacji połączonymi metodami „twardo-miękkimi” jest znaczna, a każde kolejne powstaje w wyniku narzucenia dowolnych więzów na badany układ „czarnej” skrzynki.

UWAGI KOŃCOWE

Korzystając z „twardych” metod, opartych na względnie prostych algorytmach optymalizacyjnych, możliwy jest rozdział danych pomiarowych na składowe pochodzące od pojedynczych składników. Bazujące na jawnych zależnościach fizyko-chemicznych „białe” procedury świetnie nadają się do określania zgodności z teoretycznymi założeniami przyjętymi dla rzeczywistych układów, szczególnie w przypadku rozważań kinetycznych i procesów luminescencyjnych. Analizując otrzymane na drodze rozdziału chemometrycznego widma spektroskopowe, możliwa staje się jakościowa lub nawet ilościowa identyfikacja poszczególnych substancji, co często nie jest możliwe w trakcie interpretacji „suchych” wyników pomiarowych.

W przypadku procesów, których natury nie sposób opisać analitycznymi zależnościami funkcyjnymi, rozsądnym rozwiązaniem wydaje się zastosowanie „czarnych” metod modelowania, nie wymagających żadnych wstępnych informacji odnoszących się do badanego układu. Jeżeli jednak zasadne jest przypuszczenie, iż dany zbiór danych pomiarowych ograniczony jest przez pewne więzy, najlepszym rozwiązaniem jest użycie algorytmów „szarych”, łączących w sobie swobodę „miękkich” metod z ich usztywnieniem przez „twarde” elementy procedur „białych”.

Możliwości oferowane przez analizę chemometryczną wydają się ogromne: od „odszumiania” uzyskanych danych pomiarowych po opis skomplikowanych układów wieloskładnikowych. Autor wyraża zatem szczerą nadzieję zainteresowania czytelników metodami modelowania danych oraz zastosowania tychże procedur w prowadzonych przez nich badaniach.

PODZIĘKOWANIA

Składam serdeczne podziękowania Kierownikowi Zespołu Badań Fotochemicznych Luminescencyjnych Wydziału Chemii UJ, p. dr hab. Andrzejowi M. Turkowi za udzielone wsparcie merytoryczne.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Maeder, Y.M. Neuhold, Practical Data Analysis in Chemistry, Elsevier, Amsterdam 2007.
- [2] M. Maeder, A.D. Zuberbühler, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 2220.
- [3] K.J. Molloy, M. Maeder, M.M. Schumacher, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1999, **46**, 221.
- [4] M. Maeder, Y.M. Neuhold, G. Puxty, P. Gemperline, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2006, **82**, 75.
- [5] G. Puxty, M. Maeder, K. Hungerbühler, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2006, **81**, 149.
- [6] G. Puxty, Y.M. Neuhold, M. Jecklin, M. Ehly, P. Gemperline, A. Nordon, D. Littlejohn, J.K. Basford, M. De Cecco, K. Hungerbühler, *Chem. Engin. Scien.*, 2008, **63**, 4800.
- [7] J. Billeter, Y.M. Neuhold, L. Simon, G. Puxty, K. Hungerbühler, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2008, **93**, 120.

- [8] M. Hasani, M. Shariati-Rad, H. Abdollahi, *Anal. Chim. Acta*, 2009, **636**, 175.
- [9] L.J. Witek, A.M. Turek, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2017, **160**, 77.
- [10] S.S. Lehrer, *Biochem.*, 1971, **10**(17), 3253.
- [11] A.U. Acuña, F.J. Lopez-Hernandez, J.M. Oton, *Biophys. Chem.*, 1982, **16**, 253.
- [12] W. Stryjewski, Z. Wasylewski, *Eur. J. Biochem.*, 1986, **158**, 547.
- [13] S. Matsumoto, E. Nishimoto, H. Soejima, S. Yamashita, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 2010, **74** (7), 1396.
- [14] W.H. Lawton, E.A. Sylvestre, *Technometrics*, 1971, **13**, 617.
- [15] O.S. Borgen, B.R. Kowalski, *Anal. Chim. Acta*, 1985, **174**, 1.
- [16] R. Rajkó, *J. Chemom.*, 2009, **23**, 265.
- [17] A. Golshan, H. Abdollahi, S. Beyramysoltan, M. Maeder, K. Neymeyr, R. Rajkó, M. Sawall, R. Tauler, *Anal. Chim. Acta*, 2016, **911**, 1.
- [18] J. Diewok, A. Anna de Juan, M. Maeder, R. Tauler, B. Lendl, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 641.
- [19] J. Jaumot, A. de Juan, R. Tauler, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2015, **140**, 1.
- [20] A. Golshan, H. Abdollahi, M. Maeder, *Anal. Chim. Acta*, 2012, **709**, 32.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 maja 2018

OTRZYMYWANIE NANOCZĄSTEK SUBSTANCJI BIOAKTYWNYCH METODĄ SONOCHEMICZNĄ W KIERUNKU ICH OSADZANIA NA POWIERZCHNIACH BIOMATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

SONOCHEMICAL SYNTHESIS OF BIOACTIVE NANOPARTICLES TOWARDS DIRECT EMBEDDING INTO POLYMERIC BIOMATERIALS SURFACES

Paulina Chytrosz

*Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej,
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30387 Kraków
e-mail: paulina.chytrosz@gmail.com*

Abstract

Wprowadzenie

1. Nanocząstki wytwarzane sonochemicznie
2. Depozycja nanocząstek na powierzchni polimerów
3. Przykłady bioaktywnych nanocząstek wytwarzanych metodą sonochemiczną

Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Autorka niniejszej pracy jest studentką II stopnia międzywydziałowego kierunku Zaawansowanych Materiałów i Nanotechnologii na Uniwersytecie Jagiellońskim. Jest członkiem Grupy Chemii Powierzchni i Materiałów, w której prowadzi badania dotyczące ochronnych powłok polimerowych implantów metalowych pod opieką prof. dr hab. Andrzeja Kotarby oraz dr inż. Moniki Gołdy-Cępy. Pracę licencjacką pt. „Polimerowa powłoka implantów metalowych zbudowana z parylenu C i PLGA z funkcją kontrolowanego uwalniania leków” obroniła na Wydziale Chemii w 2016 roku.

ABSTRACT

Nanomaterials are the latest group of materials which owes its special features thanks to their nanosize. The most characteristic properties include the large surface area, strong chemical reactivity and tendency to agglomerate. Nanomaterials have wide applications in several disciplines, i.e. materials engineering, medicine and food technology. These materials have high potential in biomedical engineering thanks to increased biological activity when compared with the bulk material. Recent advances in nanotechnology are currently mostly focused on improvement of effective synthesis methods. Sonochemical irradiation is an effective technique for the synthesis nanoparticles. This method is widely used for inorganic nanoparticles production in contrast to organic ones, which could open powerful possibilities of creating bioactive, therapeutic or self-cleaning surfaces.

In principle, the introduction of a strong acoustic field into an aqueous solution induces acoustic cavitation. The nucleation, growth and collapse of the bubble during acoustic cavitation are graphically shown in Figure 1. When the bubble reaches a certain size it becomes resonant with ultrasonic radiation and rapidly increase in size. Then, the bubble becomes unstable and violently collapses. The collapse of microbubbles produces extremely high localized pressures and temperatures (hundreds bar and thousands K) which lead to hot spot. Conditions of sonochemistry are rather radical in comparison to other chemical processes. Moreover, the synthesis and simultaneously embedding nanoparticles into polymer surfaces are possible.

This paper constitutes a review of the recent literature in sonochemical synthesis of organic, bioactive nanoparticles. The introduction will focus on a short overview of sonochemistry, the next part will present the mechanism of formation nanoparticles using ultrasounds. Also, some advantages of sonochemistry as a tool for nanomaterials fabrication is presented. In the next section some examples of bioactive nanoparticles prepared in sonochemical reaction are listed and advantages of sonochemical synthesis are discussed.

Keywords: ultrasounds, sonochemistry, acoustic cavitation, nanoparticles, bioactive nanoparticels

Słowa kluczowe: ultradźwięki, sonochemia, kawitacja akustyczna, nanocząstki, bioaktywne nanocząstki

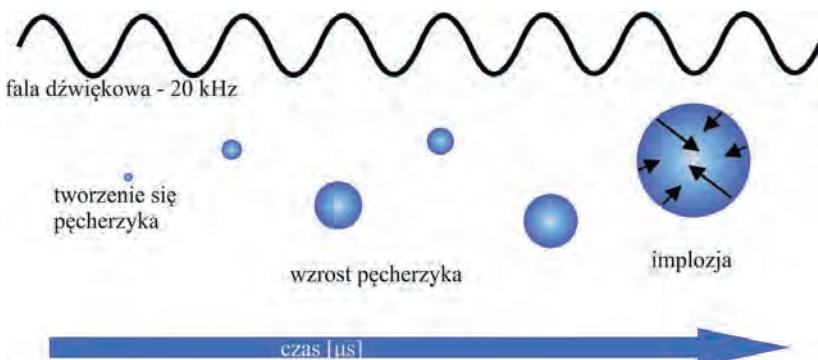
WPROWADZENIE

W tym rozdziale czytelnikowi zostaną przybliżone podstawowe pojęcia dotyczące sonochemii. Opisana zostanie propagacja fali dźwiękowej w cieczach oraz zostanie przedstawione zjawisko kawitacji akustycznej.

Ultradźwiękiem nazywamy falę dźwiękową o częstotliwości z zakresu powyżej 20 kHz, który dla większości ludzi jest już niesłyszalny. Zwierzęta (np. delfiny i nietoperze) emitują oraz odbierają ultradźwięki jako źródło komunikacji w stadzie. Ultradźwięki znalazły zastosowanie w chemii oraz inżynierii materiałowej do wspomagania przebiegu reakcji chemicznych, czy też wytwarzania nowych materiałów. Ponadto ich stosowanie umożliwia obserwację głębin morskich a także narządów wewnętrznych organizmów żywych [1].

Pierwsze wzmianki dotyczące wpływu ultradźwięków na zjawiska takie jak: wytwarzanie emulsji, agregację cząstek czy przyspieszanie reakcji chemicznych zostały zawarte w artykule Woola i Loomisa opublikowanym w 1927 roku [2]. Choć artykuł ten zawierał jedynie wstępne badania oraz postulaty, stał się punktem przełomowym w dynamicznym, jak się później okazało, rozwoju sonochemii. Po raz pierwszy pojęcie sonochemii zostało użyte w tytule artykułu Weisslera w 1953 roku [3]. Obejmuje ono dział chemii i fizyki dotyczący krótkotrwałych, lokalnych zjawisk zachodzących w roztworach pod wpływem wysokiego ciśnienia oraz temperatury powstały w wyniku działania ultradźwięków. Fundamentalnym procesem zachodzącym podczas działania wysokoenergetycznego promieniowania ultradźwiękowego na roztwór jest kawitacja akustyczna. Zjawisko to jest podstawą działania m.in. płuczek ultradźwiękowych. Umieszczenie generatora ultradźwiękowego, w cieczy lub w gazie, sprawia, że płyn znajdujący się bezpośrednio w kontakcie z drgającą powierzchnią jest przemieszczany przez składową ruchu prostopadłą do powierzchni. W wyniku tego, ciśnienie w warstwie tuż przy powierzchni drgającej ulega dramatycznym zmianom – jest zwiększone bądź zmniejszone odpowiednio przez skurcze bądź rozciągnięcie ośrodka. Chwilowa zmiana ciśnienia powoduje przesunięcie się sąsiadujących molekuł płynu poza tę warstwę, a następnie kolejne molekuły znajdujące się bliżej warstwy drgającej są poddawane temu samemu procesowi [4]. Ruch okresowy propagujący w opisany sposób jest nazywany falą dźwiękową. Przemieszczenie ośrodka jest równoległe do kierunku, w którym rozchodzi się fala. Prędkość rozchodzenia się fali w różnych ośrodkach zależy głównie od ich gęstości, np. w wodzie szybkość fali dźwiękowej wynosi 1480 m/s, w etanolu 1180 m/s, natomiast w powietrzu spada do 331 m/s [5]. Ponadto, fala dźwiękowa ulega analogicznym zjawiskom jak fala elektromagnetyczna, tj. podczas oddziaływania z ośrodkiem ciekłym obserwuje się dla niej również rozpraszanie, zmianę amplitudy, załamanie, odbicie, ugięcie oraz interferencję [6]. Natomiast specyficzny zjawiskiem obserwowanym dla fali dźwiękowej jest kawitacja akustyczna. Może być ona wywołana przez fale dźwiękowe z zakresu od ok. 20 kHz do 10 MHz [7], i jest obserwowana w wodzie oraz innych cieczach. Opisane wyżej zjawisko rozchodzenia się fali dźwiękowej powoduje zmiany ciśnienia w warstwie cieczy tuż

przy powierzchni obiektu drgającego, wskutek czego dochodzi do powstania pęcherzyków gazu. Gaz znajdujący się w otaczającej cieczy dyfunduje, zgodnie z prawem Henry'ego, do powstającego pęcherzyka powodując jego wzrost. Po kilku okresach drgań fali dźwiękowej pęcherzyki osiągają rozmiar krytyczny i spontanicznie się zapadają [8]. Ze względu na krótki czas tego procesu wymiana ciepła pomiędzy wnętrzem pęcherzyka a otaczającą go cieczą jest minimalna. W konsekwencji parametry termodynamiczne (temperatura i ciśnienie) gazu wewnętrz pęcherzyków, ulegających gwałtownemu skurczowi, osiągają bardzo wysokie wartości: tysiące stopni Kelwina oraz setki atmosfer [8]. Miejsce zlokalizowanego chwilowo pola o wysokiej temperaturze i ciśnieniu nosi nazwę *hot spot* i jest odpowiedzialne za chemiczne oraz fizyczne konsekwencje kawitacji akustycznej. Ten zlokalizowany stan wysokiej temperatury szybko dostarcza ciepło do cieczy a powstały gradient prowadzi do szybkiego ochładzania sięgającego nawet 1010 K/s [8].



Rysunek 1. Graficzny schemat tworzenia się pęcherzyków kawitacyjnych pod wpływem działania ultradźwięków

Figure 1. Graphical representation of the formation of cavitation bubbles under ultrasonic radiation

1. NANOCZĄSTKI WYTWARZANE SONOCHEMICZNIE

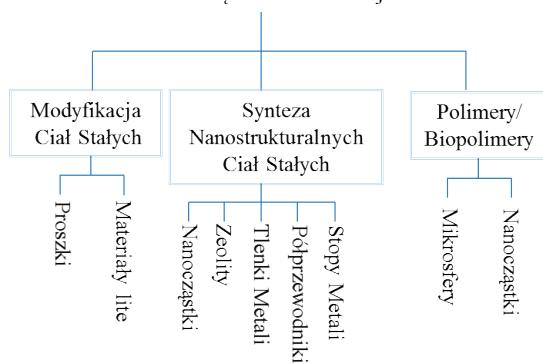
W tym rozdziale przedstawiony zostanie proces tworzenia nanocząstek wykorzystujący działanie ultradźwięków.

W ostatnich latach gwałtownie wzrosło zainteresowanie nanotechnologią, a otrzymywane nanomateriały znajdują coraz więcej zastosowań w wielu dziedzinach m.in. przemyśle spożywczym, technice czy inżynierii biomedycznej. Nanomateriały do zastosowań medycznych są aktualnie najbardziej dynamicznie rozwijającą się gałęzią nanotechnologii. Szczególnie istotne wydają się zagadnienia kontrolowanego uwalniania leków i substancji aktywnych osadzanych na powierzchni biomateriałów w postaci nanocząstek. Dobierając odpowiednio rozmiar i liczbę zdeponowanych nanocząstek można bowiem kontrolować ilość uwalnianej substancji bioaktywnej w czasie.

Materiały o rozmiarach nanometrycznych wykazują inne właściwości fizyko-chemiczne niż w skali mikro i makro, ze względu na ograniczenia kwantowe elektronów w małych nanocząstkach, oraz zwiększyony stosunek liczby atomów/jonów powierzchniowych do objętościowych [9]. W konsekwencji, nanocząstki wykazują większą powierzchnię właściwą, a co z tym bezpośrednio związane - większą aktywność niż ich mikro- i makrometryczne odpowiedniki. Ta ważna cecha wpływa również na energię całkowitą układu, co może powodować występowanie innych, niż w ciele stałym, struktur oraz wzmożoną podatność do aglomeracji. Nie bez znaczenia jest również fakt, że nanocząstki, (ze względu na swój rozmiar) mają większą zdolność penetracji materiałów porowatych oraz przenikania do układów biologicznych [10], co umożliwia funkcjonalizację materiałów oraz zwiększa biodostępność substancji aktywnych dla organizmów żywych.

Nanostrukturyzowane materiały można wytwarzać na wiele sposobów metodami top-down i bottom-up jak np. litografia czy synteza zol-żel, większość jednak jest dedykowana do tworzenia nanocząstek substancji nieorganicznych [11]. W 1996 Suslick i Prince [12] dokonali jednego z pierwszych przeglądów literatury dotyczącego wytwarzania nanostrukturyzowanych materiałów w oparciu o wykorzystanie ultradźwięków. Obecnie, metoda ta jest klasyfikowana jako jedno z najpotężniejszych narzędzi do syntezy nanomateriałów. Na Rysunku 2 zaprezentowano schemat ukazujący możliwe zastosowania ultradźwięków do produkcji różnego rodzaju nanomateriałów. Podział zawiera trzy podejścia ich wytwarzania: poprzez modyfikację ciał stałych (proszków, materiałów litych), syntezę nanostrukturalnych ciał stałych (półprzewodników, zeolitów) oraz syntezę polimerów/biopolimerów w postaci nanocząstek czy mikrosfer.

Zastosowania Ultradźwięków do Produkcji Nanomateriałów



Rysunek 2. Schemat przedstawiający zastosowania ultradźwięków do produkcji różnego rodzaju nanomateriałów

Figure 2. Classification of ultrasound's application for production of various nanostructured materials

Sonochemiczna synteza nanocząstek jest skomplikowanym procesem, schematycznie przedstawionym na Rysunku 3, w którym można wyróżnić kilka procesów składowych. Gdy w roztworze są zdyspergowane duże agregaty molekuł, to zastoso-

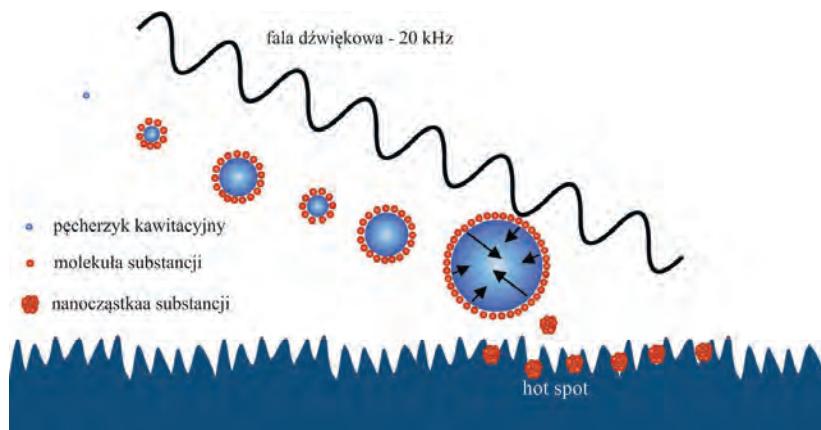
wanie fali dźwiękowej (z zakresu 20 kHz–1MHz) powoduje ich rozbicie na molekuły substancji, które następnie ulegają zjawisku kawitacji akustycznej [13]. Formowane są pęcherzyki kawitacyjne, których objętość wzrasta do momentu osiągnięcia rozmiaru granicznego. Rozmiar ten zależy od szeregu parametrów syntezy takich jak: rodzaj substancji i jej stężenie, rodzaj rozpuszczalnika oraz ilość dostarczonej lokalnie energii. Po osiągnięciu krytycznej objętości pęcherzyk imploduje. Dostępna energia może być wykorzystana do zrywania/tworzenia wiązań chemicznych dzięki zjawisku lokalnego przegrzania (nawet > 5000 K). Implozja pęcherzyka trwa mniej niż 2 ns, a tempo schładzania wynosi 10^{11} K/s [14]. Takie warunki utrudniają tworzenie się krystalicznych cząstek i w konsekwencji produktami syntezy sonochemicznej najczęściej są nanocząstki o strukturze amorficznej.

Ze względu na niezwykłą szybkość i złożoność tego procesu, wciąż nie jest poznany dokładny mechanizm powstawania nanocząstek pod wpływem ultradźwięków. W literaturze można znaleźć dwa postulowane mechanizmy tworzenia nanocząstek: pierwszy zakłada, że molekuły danej substancji otaczają pęcherzyk (tworzą na nim warstwę) [15], a podczas implozji otoczka zbudowana z molekuł zapada się wraz z pęcherzykiem tworząc nanocząstkę. Inny z opisywanych mechanizmów zakłada, że wewnątrz pęcherzyka kawitacyjnego podczas zapadania tworzy się i wzrasta zarodek nanocząstki [16].

2. DEPOZYCJA NANOCZĄSTEK NA POWIERZCHNI POLIMERÓW

W tej części omówiona zostanie możliwość bezpośredniego wbudowania nanocząstek w powierzchnię polimerów.

W ostatnich latach gwałtownie wrosło zainteresowanie materiałami zawierającymi nanocząstki, szczególną popularnością cieszą się filmy polimerowe zawierające zdyspergowane nanocząstki (np. SiO_2) [11]. Takie połączone systemy (polimerowy film + nanocząstka) wykazują hybrydowe właściwości: pochodzące od polimerów oraz nanocząstek. Jest wiele metod pozwalających na wytworzenie tego typu materiałów, z których coraz większą popularność zyskuje zastosowanie fal ultradźwiękowych. Dzięki takiemu podejściu możliwy jest jednoetapowy, proces *in situ* wytworzenia oraz osadzenia nanocząstek na powierzchni polimeru. Zjawisko kawitacji akustycznej prowadzi do powstawania nanocząstek substancji rozpuszczonych w roztworach, natomiast zastosowanie fal dźwiękowych pozwala na lokalne przegrzania i tworzenie tzw. *hot spot* na powierzchni polimeru. W tych punktach obserwuje się rozluźnienie wiązań pomiędzy łańcuchami polimerowymi wskutek czego, możliwe jest wbudowanie w powierzchnię polimeru powstały nanocząstek. Wbudowane nanocząstki nie tworzą agregatów i formują homogeniczną warstwę na powierzchni polimeru.



Rysunek 3. Graficzny schemat tworzenia i wbudowywania nanocząstek na powierzchnię filmu polimerowego
Figure 3. Graphical scheme for creating and embedding nanoparticles onto the surface of a polymer film

Opisany powyżej sposób wbudowywania w powierzchnię polimerów aktywnych nanocząstek jest nowatorską metodą, która może być zastosowana w celu wytwarzania antybakterialnych powłok implantów metalowych. Technologia ta umożliwia wprowadzanie substancji aktywnych bezpośrednio w warstwę przypowierzchniową materiału i stanowi atrakcyjną alternatywę dla powłok terapeutycznych uwalniających leki w oparciu o zjawisko degradacji matrycy polimerowej.

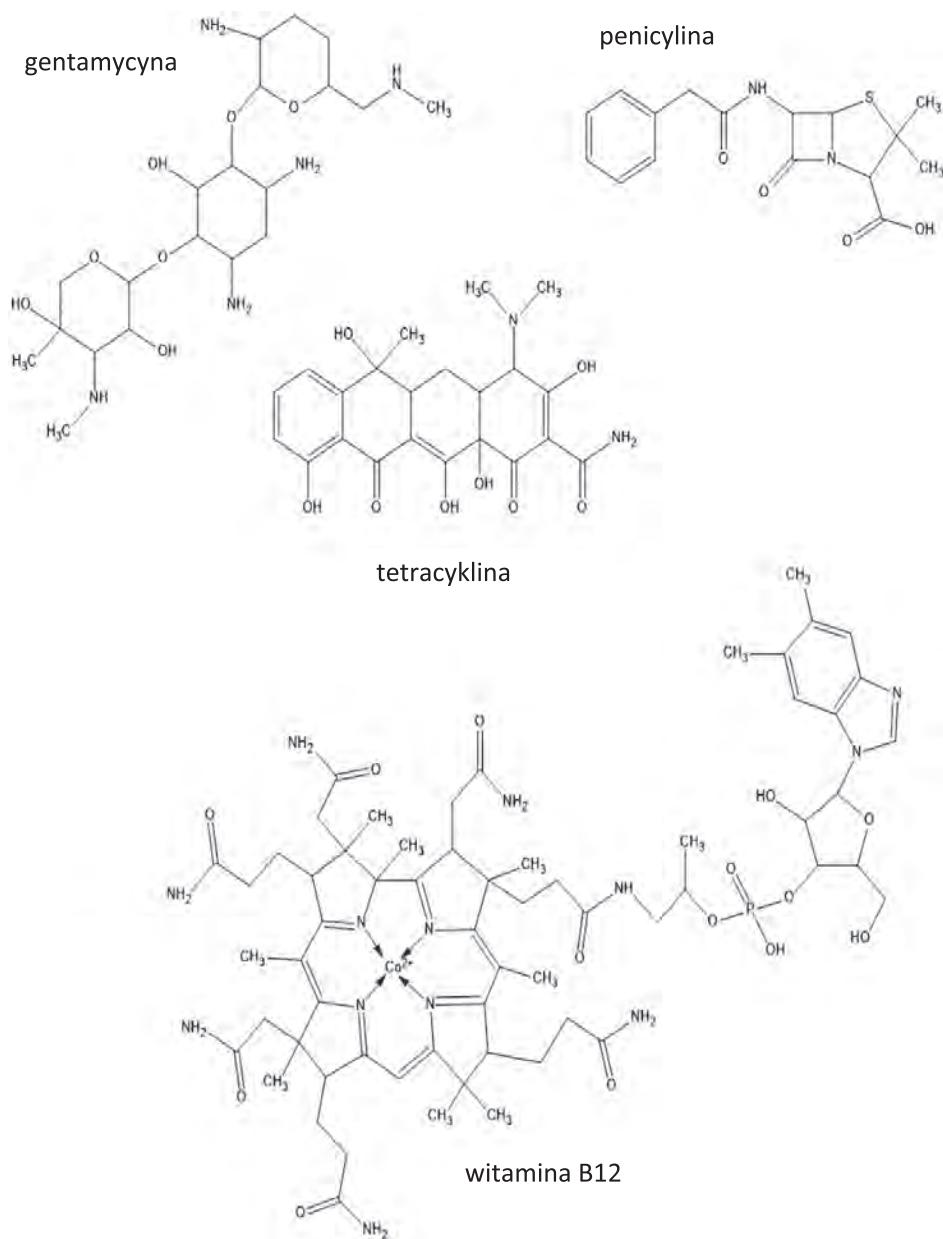
W Polsce, tylko w 2015 roku, zostało wykonanych 66 540 endoprotezoplastyk różnych stawów, z czego statystycznie ok. 2% zabiegów (czyli ponad 1300) narażonych jest na powikłania związane z infekcjami i ostrymi stanami zapalnymi [17]. W związku z tym, pojawia się coraz więcej badań i prac dotyczących wytwarzania powłok zawierających nanocząstki antybiotyków. Zastosowanie w tym celu fal ultradźwiękowych znacznie skraca proces produkcji powłoki, ograniczając go do jednego etapu. W porównaniu do wieloetapowego nakładania biodegradowalnych powłok, jest to duży postęp technologiczny. Co więcej, metoda sonochemiczna pozwala na ograniczenie użycia rozpuszczalników oraz innych dodatkowych substancji mogących mieć negatywny wpływ na organizm człowieka. Na przykład, stosowany w preparatyce biodegradowalnej powłoki dichlorometan [18], działa drażniąco na tkanki a nawet podejrzewany jest o kancerogenność [19]. W metodzie sonochemicznej do wytwarzania i wprowadzenia nanocząstek na powierzchnię polimeru wykorzystuje się zazwyczaj wodę destylowaną, co jest ogromną zaletą w porównaniu do preparatyki biodegradowalnych powłok, gdzie wykorzystywane są toksyczne rozpuszczalniki organiczne. Nie mniej jednak, metoda sonochemiczna nie jest pozbawiona wad, czasochłonny jest dobór optymalnych parametrów procesu, aby wytworzyć nanocząstki o pożądanym rozmiarze. Ponadto, w przypadku próby zwiększenia skali syntezy sonochemicznej, pojawia się problem związany z odprowadzaniem ciepła z układu, co na etapie badań podstawowych ze względu na małe objętości układów reakcyjnych jest łatwe w kontroli.

3. PRZYKŁADY BIOAKTYWNYCH NANOCZĄSTEK WYTWARZANYCH METODĄ SONOCHEMICZNĄ

W tym rozdziale czytelnikowi zostanie przybliżony przegląd i charakterystyka bioaktywnych nanocząstek wytwarzonych metodą sonochemiczną.

W wielu pracach zostało potwierdzone, że metoda sonochemiczna jest wydajną i efektywną techniką wytwarzania nanocząstek [13, 15, 20–22]. Od wielu lat tą metodą są prowadzone syntezy nieorganicznych nanocząstek, jednakże ostatnio obserwuje się jej intensywny rozwój w kontekście syntezy nanocząstek aktywnych biologicznie substancji. Nowatorska metoda wytwarzania nanocząstek α -amylazy została przedstawiona przez Gedankena w 2012 roku [20]. Substancja ta jest enzymem rozkładającym m. in. skrobię oraz glikogen poprzez rozerwanie wiązania α -1,4-glikozydowego. Amylaza jest stosowana w przemyśle spożywczym, tekstylnym i papierniczym [20]. Następnie w 2014 roku została zaprezentowana metoda wytwarzania nanocząstek antybiotyku – tetracykliny [21]. Jest to antybiotyk o szerokim spektrum przeciwbakteryjnym. Kolejne nanocząstki antybiotyków zostały opisane w 2015 roku: penicylina [13] – najstarszy antybiotyk o szerokim spektrum działania oraz gentamycyna [22] – działający tylko na bakterie tlenowe. Ponadto, udało się również wytworzyć nanocząstki witaminy B_{12} [13] – związek regulujący wytwarzanie erytrocytów w organizmach żywych.

Na Rysunku 4 przedstawiono wzory strukturalne wymienionych wyżej związków.



Rysunek 4. Wzory strukturalne bioaktywnych związków
Figure 4. The structural formulas of bioactive compounds

Synteza przedstawionych związków w formie nanocząstek pozwoliła na zwiększenie ich aktywności i dostępności biologicznej. Szczególnie w przypadku witaminy B₁₂ oraz penicyliny zaobserwowano znaczące zwiększenie ich biologicznej

i chemicznej aktywności, co skutkowało wzrostem głębokości dyfuzji nanocząstek przez tkanki. Ponadto, dzięki wykonaniu pomiarów spektroskopii Ramana, nie zaobserwowano żadnych zmian w strukturze chemicznej spowodowanych przez działanie ultradźwięków.

Tworzenie się nanocząstek i ich rozmiar zależy od parametrów procesu sonikacji. Charakterystyczną częstotliwością, przy której jest przeprowadzany ten proces jest 20 kHz. Indywidualnie należy dobierać amplitudę fali dźwiękowej, długość trwania impulsu a także całego procesu syntezy. Tworzenie nanocząstek zależy również od stężenia substancji w roztworze poddawanym sonikacji. Badania wykazały, że im niższe stężenie substancji, tym mniejszy jest rozmiar wytworzonych nanocząstek [21]. Należy jednak pamiętać, że dla każdej substancji istnieje inne graniczne stężenie, poniżej którego nanocząstki nie będą formowane metodą sonochemiczną.

Zbadano również wpływ czasu sonikacji na wielkość tworzonych cząstek i dowiedziono, że istnieje prosta zależność spadku rozmiaru wraz ze wzrostem czasu trwania procesu [13]. W Tabeli 1. przedstawiono porównanie parametrów metody ultradźwiękowego wytwarzania nanocząstek dla przedstawionych przykładów związków bioaktywnych.

Tabela 1. Zestawienie parametrów procesu sonikacji oraz rozmiaru uzyskanych nanocząstek
Table 1. Summary of sonication process parameters and size of obtained nanoparticles

związek	para-metry	stężenie [mg/mL]	rozpuszczalnik	amplituda fali [%]	czas trwa-nia sonika-cji [min]	rozmiar nano-cząstek [nm]	źródła
α -amylaza	–	H ₂ O		25	10	30	[20]
Tetracykлина	0,50	H ₂ O		22	1–10	45–70	[21]
Gentamycyna	3,00	H ₂ O +C ₂ H ₅ OH		30	6	50–150	[22]
Penicylina	0,61	H ₂ O		25	10	~70	[13]
witamina B ₁₂	0,05	H ₂ O		25	10	120–180	[13]

W przypadku α -amylazy, tetracykliny oraz gentamycyny zostały przeprowadzone eksperymenty mające na celu wytworzenie powłok polimerowych zawierających na powierzchni zdyspergowane nanocząstki. We wszystkich przypadkach osiągnięto zamierzony cel. Ponadto, zbadano kinetykę uwalniania tych związków z powierzchni polimerów i przeanalizowano ich stopniowe uwalnianie w czasie.

Dzięki zastosowaniu sonochemii udało się wytworzyć i immobilizować nanocząstki α -amylazy na powierzchni polietylenu. Na skutek tego kinetyka rozkładu skrobi została poprawiona, co przypisywane jest zwiększonemu powinowactwu enzymu do substratu dzięki unieruchomieniu go na powierzchni ciała stałego.

Sonochemiczne wbudowanie tetracykliny i gentamycyny w powierzchnię parylenu C pozwoliło na uzyskanie kontrolowanego uwalniania leków przez okres 7 dni. Wymywanie leku z powierzchni polimeru jest możliwe, ponieważ pomiędzy polimerem a lekiem nie tworzą się wiązania chemiczne, a nanocząstki są wbudowane mechanicznie w powierzchniową warstwę parylenu C. Jednakże w przypadku tetracykliny nie osiągnięto minimalnego stężenia hamującego (MIC) tego antybiotyku przez co jego antybakterjalne działanie jest możliwe jedynie w kontakcie bakterii z nanocząstkami na powierzchni polimeru. Natomiast uwolniona ilość gentamycyny spełniała wymagania okna terapeutycznego dla tego leku, co zwiększało aktywność antybakterialną w otaczającym go środowisku a nie tylko na powierzchni.

PODSUMOWANIE

Wzrastające zainteresowanie i zapotrzebowanie na nanostrukturyzowane materiały powoduje gwałtowny rozwój wielu metod pozwalających na ich wytwarzanie. Jedną z najbardziej obiecujących jest technika oparta o działanie fal ultradźwiękowych z zakresu 20 kHz–1 MHz. Sonochemiczna synteza, jest dobrą metodą do wytwarzania nanocząstek począwszy od tlenków nieorganicznych po bioaktywne związki organiczne. Ponadto, dzięki lokalnym wysokim temperaturom powstającym w wyniku działania ultradźwięków, które tworzą tzw. *hot spot* na powierzchni polimerów, możliwa jest modyfikacja tych materiałów poprzez wprowadzenie nanocząstek. Ogromną zaletą sonochemicznego tworzenia kompozytów: nanocząstka–polimer jest jednoetapowy proces oraz ograniczenie użycia rozpuszczalników niewodnych.

metody sonochemiczna tradycyjne	kontrola rozmiaru	czas syntezы	nietoksyczność odczynników	uniwersalność metody	łatwość depozycji
+	+ w wąskim zakresie	– kilka godzin	– organiczne, zawierające jony metali ciężkich	– nieorganiczne związki	– konieczność prowadzenia wielu etapów
	+++ w szerokim zakresie	+++ kilkanaście minut	+++ woda destylowana, alkohol etylowy	+++ organiczne i nieorganiczne związki	+++ możliwość jednoetapowej syntezy nanocząstek i jednoczesnej depozycji

Rysunek 5. Porównanie zalet tradycyjnych metod syntezy nanocząstek i metody sonochemicznej
Figure 5. Comparison of the advantages of traditional nanoparticle synthesis and sonochemical methods

Mimo wielu zalet metoda ta posiada też wady. W chwili obecnej brak jest dokładnej wiedzy o procesach zachodzących w układzie, na który działają ultra-

dźwięki. Co więcej, czasochłonność doboru optymalnych parametrów procesu może być zniechęcająca. Nie mniej jednak, gdy już raz warunki syntezy nanocząstek danego materiału zostaną zoptymalizowane, sonochemia staje się metodą tanią i efektywną.

PODZIĘKOWANIA

Chciałabym serdecznie podziękować Panu prof. dr hab. Andrzejowi Kotarbie oraz Pani dr inż. Monice Gołdzie-Cępie za poświęcony czas oraz cenne rady związane z niniejszą pracą.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] D.L. Miller, N.B. Smith, M.R. Bailey, G.J. Czarnota, K. Hynynen, I.R.S. Makin, J. Ultras. Med., 2012, **31**(4), 623.
- [2] R.W. Wood, A.L. Loomis, Philos. Mag., 1927, **4** (22), 417.
- [3] A. Weissler, J. Acoust. Soc. Am., 1953, **25** (4), 651.
- [4] F. Grieser, P.K. Choi, N. Enomoto, H. Harada, K. Okitsu, K. Yasui, Sonochemistry and the acoustic bubble, Elsevier, (2015).
- [5] T. Szymczyk, S. Rabiej, A. Pielesz, J. Desselberger, *Tablice matematyczne, fizyczne, chemiczne, astronomiczne*, PARK, Bielsko-Biała 2003.
- [6] F.A. Everest, K.C. Pohlmann, McGraw-Hill Professional, 2015.
- [7] K.S. Suslick, S.B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, Nature, 1991, **353**, 414.
- [8] J.H. Bang, K.S. Suslick, Adv. Mater., 2010, **22** (10), 1039.
- [9] R.W. Kelsal, I.W. Hamley, M. Geoghegan, *Nanotechnologie*, PWN, Warszawa 2008.
- [10] J.P.M. Almeida, A.L. Chen, A. Foster, R. Drezek, Nanomedicine (Lond.), 2011, **6** (5), 815.
- [11] I.A. Rahman, V. Padavettan, J. Nanomater., 2012, **2012**, 1.
- [12] K.S. Suslick, T.W. Hyeon, M.W. Fang, Chem. Mater., 1996, **8**, 2172.
- [13] I. Yariv, A. Lipovsky, A. Gedanken, R. Lubart, D. Fixler, Int. J. Nanomed., 2015, **10**, 3593.
- [14] A. Gedanken, Ultrasonics sonochemistry, 2007, **14**(4), 418.
- [15] J.J. Hinman, K.S. Suslick, Top. Curr. Chem., 2017, **375**(1), 59.
- [16] A. Gedanken, Ultrason. Sonochem., 2004, **11**(2), 47.
- [17] Centralna Baza Endoprotezoplastyk NFZ, Realizacja świadczeń endoprotezoplastyki stawowej w 2015 r., www.nfz.gov.pl/o-nfz/publikacje (dostęp 08.05.2017).
- [18] M. Golda-Cepa, A. Chorylek, P. Chytrosz, M. Brzychczy-Włoch, J. Jaworska, J. Kasperczyk, A. Kotarba, 2016, ACS Appl. Mater. Inter., **8**(34), 22093.
- [19] Karta charakterystyki substancji chemicznej – dichlorometan [online], Avantor Performance Materials Poland Spółka Akcyjna, [dostęp: 14-05-2017]. Dostępny w Internecie: http://www.poch.com.pl/1/wysw/msds_clp.php?A=5497ec255505787c0001
- [20] D. Meridor, A. Gedanken, Ultrason. Sonochem., 2013, **20**(1), 425.
- [21] O. Grinberg, M. Natan, A. Lipovsky, A. Varvak, H. Keppner, A. Gedanken, E. Banin, J. Mater. Chem. B, 2015, **3**(1), 59.
- [22] M. Gołda-Cepa, P. Chytrosz, A. Chorylek, A. Kotarba, Nanomed. Journal, 2018, **14**(3), 941.

**DYDAKTYKA NA WYDZIALE CHEMII
UNIWERSYTETU WROCŁAWSKIEGO W LATACH
1945–2017**

Kazimiera Lukjan

*Wydział Chemiczny Uniwersytetu Wrocławskiego
e-mail: kazimiera.lukjan@chem.uni.wroc.pl*



mgr Kazinmiera Lukjan ukończyła studia w 1979 roku na Wydziale Filologicznym Uniwersytetu Wrocławskiego. W tymże roku podjęła pracę w Bibliotece Wydziału Chemiczno-Metaliowego, gdzie pracuje do chwili obecnej. Od 2008 roku pracuje na stanowisku starszego kustosza dyplomowanego. Od 1980 roku na stałe współpracuje z czasopismem „Wiadomości Chemiczne”, a od roku 2006 z Gabinetem Historii Chemicznej.

Dynamiczny rozwój chemii w zniszczonym wojną Wrocławiu następował dzięki entuzjazmowi i niepowtarzalnej ofiarności przybyłych tu pracowników naukowych. W pierwszych latach po wojnie w mieście działała wspólna uczelnia Politechniki i Uniwersytetu. W jej ramach utworzono też pierwsze placówki chemiczne. Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, który skupiał uczonych reprezentujących nauki podstawowe i stosowane, w tym technologię chemiczną.

Kształcenie przyszłych chemików szło w dwóch kierunkach: podstawowym – tu kierownikami katedr byli profesorowie Uniwersytetu, oraz technologicznym, gdzie kierownikami byli profesorowie Politechniki.

Zajęcia dydaktyczne prowadzone były najpierw w budynkach Politechniki Wrocławskiej. Studentów kształciło tylko siedmiu pracowników naukowych, wśród nich m.in. Stanisław Wajda, Lech Pajdowski, Lucjan Sobczyk, Bogusława Jeżowska-Trzebiatowska.

Katedra Chemii Nieorganicznej kształciła kilkuset studentów. Zakres zadań dydaktycznych w latach 1955–59 zwiększał się stale, głównie za przyczyną wzrostu liczby studentów pierwszego roku. Organizowano też nowe wykłady i ćwiczenia dla studentów lat wyższych.

Od roku akademickiego 1955/56: działało laboratorium z chemii analitycznej ilościowej, rozpoczęły się wykłady oraz ćwiczenia z chemii organicznej. W następnym roku zorganizowano wykłady i ćwiczenia z chemii fizycznej.

Rok 1957 przyniósł kolejne wykłady i ćwiczenia z krystalografii, wprowadzono wykłady i ćwiczenia z analizy instrumentalnej.

Ciągła praca dydaktyczna, prowadzona na coraz to wyższym poziomie, przyczyniła się do tego, że w 1959 roku pierwsi studenci chemii ukończyli ten dział nauki już jako absolwenci Uniwersytetu Wrocławskiego.

W kolejnych latach liczba studentów ciągle wzrastała – w roku akademickim 1966/67 było ich 80. Naukowców naturalnie też przybywało – w 1960 roku pracowników naukowych było ok. 50, a w 1969 – już 95. Wobec stale rosnących obowiązków dydaktycznych, było ich zdecydowanie za mało.

Powstawały nowe działy nauczania i nowe pracownie. Utworzono pracownię specjalistyczną z chemii nieorganicznej i fizycznej dla studentów IV roku chemii, także przy Katedrze Chemii Organicznej pracownię specjalistyczną, która kształciła w zakresie syntezy organicznej i mechanizmów reakcji organicznych. Pracownia, poświęcona głównie chemii strukturalnej, miała na celu przygotowanie studentów z zakresu spektroskopii, magnetochemii, rentgenografii i metod elektrochemicznych.

Naukowcy, oprócz zajęć dydaktycznych dla chemików, prowadzili również wykłady dla studentów biologii, biochemii, geologii i fizyki. W 1969 roku na Wydziale Matematyki Fizyki i Chemii, na kierunku chemia, w trzech różnych trybach szkoleniowych dyplom uzyskało 351 studentów.

Naukowcy udostępniali swoją wiedzę nie tylko przez wykłady i seminaria, ale także przez opracowywanie skryptów, podręczników i monografii. Ukazały się pierwsze, niezwykle wówczas potrzebne pozycje książkowe, m.in. skrypty Lidii Pra-

jer-Janczewskiej „Chemia organiczna”, Lucjana Sobczyka i Adolfa Kiszy „Chemia fizyczna”, oraz monografie Bogusławej Jeżowskiej Trzebiatowskiej „Teoretyczne problemy chemii koordynacyjnej” i Lucjana Sobczyka „ Wiązanie wodorowe”.

W roku akademickim 1969/70 dyrektorem niedawno utworzonego Instytutu Chemii była prof. Bogusława Jeżowska-Trzebiatowska, zastępcą dyrektora do spraw dydaktycznych był doc. Stanisław Wajda, zastępcą dyrektora do spraw współpracy z przemysłem – doc. dr Józef J. Ziółkowski, a doc. dr Lech Pajdowski został zastępcą dyrektora do spraw studiów doktoranckich i podyplomowych.

W latach 70. Instytut Chemii posiadał nowoczesną aparaturę naukowo-badawczą, rozdysponowaną pomiędzy nowo utworzone pracownie spektroskopii elektronowej, oscylacyjnej, magnetycznego rezonansu jądrowego, elektronowego rezonansu paramagnetycznego, magnetochemii, pracowni dielektrycznej, polarograficznej, rentgenografii strukturalnej oraz analiz chemicznych.

Studenci Instytutu Chemii poznawali wszystkie najnowsze metody badawcze, które potem mogli wykorzystywać w swojej przyszłej pracy. Oprócz tego, mieli do dyspozycji bogate zbiory biblioteczne, czasopisma naukowe, podręczniki, monografie. Korzystali z dostępnych informacji naukowych, dzięki możliwości powielania ich w pracowni reprograficznej.

Programy dydaktyczne były wtedy realizowane w 8 zakładach dydaktycznych (obecnie jest ich 12)

- Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej
- Zakład Chemii Organicznej
- Zakład Chemii Fizycznej
- Zakład Chemii Teoretycznej i Fizyki Chemicznej
- Zakład Chemii dla Przyrodników
- Zakład Analizy Instrumentalnej
- Zakład Chemii Jądrowej
- Zakład Krystalografii

Kształcenie studentów odbywało się w dwóch sekcjach: Sekcji Chemii Podstawowej i Stosowanej oraz Sekcji Nauczycielskiej. Różnice w studiach w obu sekcjach dotyczyły przedmiotów pedagogicznych i zakresu niektórych przedmiotów podstawowych.

Zakładem Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, (od 1973 zmienił nazwę na Zakład Chemii Nieorganicznej) kierowała od 1973 do 1979 prof. Bogusława Jeżowska Trzebiatowska, od 1979 do 2004. prof. Józef J. Ziółkowski, a od 2004 kieruje nim prof. Anna M. Trzeciak.

Podstawowe miejsce w kształceniu studentów zajmowała chemia ogólna, traktująca zintegrowaną chemię jako naukę o budowie materii, związkach chemicznych, ich właściwościach i strukturze. Wykłady z chemii ogólnej obejmowały zagadnienia budowy atomu i cząsteczek chemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem struktury elektronowej, podstaw teorii wiązania chemicznego, przemian fazowych, struktury faz skondensowanych, podstaw dynamiki chemicznej, teorii roztworów i elektrochemii, charakterystyki pierwiastków i innych.

Ćwiczenia rachunkowe ułatwiały zrozumienie wiadomości zdobytych na wykładach. Natomiast ćwiczenia laboratoryjne stwarzały możliwość doświadczalnego potwierdzenia praw i zjawisk poznanych na wykładzie. Studenci poznawali metody chemiczne i fizyczne, uczyli się prawidłowego dedukowania praw.

Chemia nieorganiczna zaznajamiała studentów ze specyfiką pierwiastków chemicznych. Wprowadzała w chemię i fizykochemię związków chemicznych na tle struktury elektronowej. Istotnym działem chemii nieorganicznej była, jest i będzie chemia koordynacyjna, dziedzina nauki, która zajmowała się i zajmuje syntezą, właściwościami i zastosowaniem związków kompleksowych (koordynacyjnych). W laboratoriach chemii nieorganicznej przeprowadzano nowoczesną syntezę nieorganiczną, poznawano właściwości i charakterystykę związków chemicznych i mechanizm chemicznych reakcji nieorganicznych.

Profesor Józef J. Ziółkowski prowadził interesujące wykłady, zajmując się w nich strukturą i reaktywnością związków koordynacyjnych i metaloorganicznych, omawiał pojęcia struktury i reaktywności katalitycznej, objaśniał typy reakcji związków koordynacyjnych, ważne reakcje w katalizie homogenicznej, mechanizmy reakcji katalitycznych, związki metali przejściowych z tlenkiem węgla, z wiązaniem metal-wódór, metal-metal, z ligandami koordynującymi przez węgiel.

Chemię nieorganiczną środowiska prowadziła prof. Anna M. Trzeciak, omawiając chemię pierwiastków odgrywających ważną rolę w atmosferze, hydrosferze, ale też chemię niektórych pierwiastków śladowych i toksycznych. W 1995 roku ukazał się skrypt dla studentów kierunku chemii środowiska, i nie tylko, poświęcony chemii atmosfery, wody i gleby z uwzględnieniem składników tworzących obraz zanieczyszczeń środowiska, autorstwa Anny M. Trzeciak. W laboratoriach zajmowano się również syntezą i reaktywnością związków metali.

W Zakładzie Chemii Organicznej, w latach 1971–1979 kierowanym przez prof. Lidię Prajer-Janczewską, od 1979–2002 przez prof. Ignacego Z. Siemiona, a obecnie przez prof. Lechosława Latosa-Grażyńskiego, studenci poznawali chemię organiczną w oparciu o współczesne teorie wiązań i struktur molekularnych, zaznajamiali się z chemią i stereochemią, metodami projektowania syntezy związków organicznych. Wyjaśniali właściwości połączeń organicznych, mechanizmy reakcji tworzenia i przekształceń związków organicznych. W laboratoriach ugruntowywali wiedzę poznątą i przeprowadzali podstawowe syntezy, poznawali metody oczyszczania oraz analizy związków organicznych metodami fizycznymi.

W 1971 roku kierownikiem Zakładu Chemii Fizycznej został prof. Lucjan Sobczyk. Funkcję tę pełnił do 1991 roku, a po nim kolejno: prof. Zbigniew Malarski, w latach 1988–2004, prof. Adolf Kisza i od 2004 do 2009 prof. Aleksander Koll. Od 2009 r. Zakładem kieruje prof. Ryszard Jakubas. Od początku istnienia Zakładu Chemii Fizycznej studenci zdobywali wiedzę z zakresu termodynamiki i jej powiązań z przemianami makroskopowymi oraz strukturami molekularnymi związków chemicznych. Oferowane w Zakładzie ćwiczenia rachunkowe, wykształciły w studentach umiejętności prowadzenia obliczeń dotyczących różnorodnych procesów fizykochemicznych. W laboratorium fizykochemicznym zapoznawali się z apa-

turą naukowo-badawczą oraz zdobywali umiejętności prowadzenia pomiarów, między innymi dla procesów termodynamicznych, elektrochemicznych, czy też dotyczących przemian fazowych.

W 1970 roku kilku młodych chemików, a wśród nich prof. Henryk Ratajczak, uzyskało interesujące wyniki w zastosowaniu mechaniki kwantowej do zagadnień oddziaływań międzymolekularnych. Wzbudziły one wielkie zainteresowanie studentów i były przyczyną niespotykanie licznego uczestnictwa w wykładach.

W pracowni stopionych soli prof. Adolf Kisza opracował nowe oryginalne metody otrzymywania spektralnie czystych metali. Uzyskane wyniki miały nie małe znaczenie dla gospodarki narodowej, przy czym w dużym stopniu wpłynęły na atrakcyjność prowadzonych w Instytucie zajęć. Do rozwoju Zakładu Chemii Fizycznej w niemałym stopniu przyczyniło się powstanie laboratorium badań mikrofalowych. Laboratorium badań mikrofalowych powstało dzięki pionierskiej pracy naukowców, którzy wyposażycieli ją w nową, wykonaną własnymi siłami aparaturę. Pracownicy tego Zakładu byli autorami lub współautorami cenionych książek i skryptów: A. Kisza, P. Freundlich „Ćwiczenia rachunkowe z chemii fizycznej”, „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej” i innych.

Profesor Henryk Ratajczak kierował Zakładem Chemii Teoretycznej i Fizyki Chemicznej od 1971 roku, od 1996 roku do 2015 roku, kierownikiem była prof. Zofia Mielke.

W ramach dydaktyki przekazywana była wiedza obejmująca zakres teoretycznych podstaw współczesnej chemii, praw i zjawisk wступujących w świecie atomów, molekuł.

Studenci rozwiązywali zagadnienia nowoczesnej chemii, w laboratoriach natomiast poznawali metody pomiaru widm molekularnych, aparaturę do rejestracji widm optycznych, rezonansowych. Interpretowali widma molekularne i następnie starali się je zastosować w analizie. Zajmowali się także metodami pomiaru podatności magnetycznej.

Zakładem Chemii dla Przyrodników kierowała od 1971 do 1991 r. prof. Maria Wrońska, a następnie kierownictwo przejął prof. Piotr Sobota. Od roku 1970 prof. Maria Wrońska równolegle prowadziła wykład dla studentów z kinetyki reakcji chemicznych.

W Zakładzie, który wtedy nazywał się Zakładem Chemii dla Przyrodników, oprócz Pani Profesor pracowali również Jan Biernat, prowadzący wykład dla studentów z metodyki polarograficznej w badaniach chemicznych, prof. Helena Przywarska-Boniecka, wykładająca na temat roli metali w procesach biochemicznych. Z inicjatywy prof. Wrońskiej skonstruowano w 1972 roku unikatową, pierwszą w Polsce aparaturę do badań reakcji szybkich metodą zatrzymanego przepływu („stopped-flow”), dzięki której można było rozpoczęć badania kinetyki reakcji szybkich w roztworach.

W latach dziewięćdziesiątych i później wykłady w tym Zakładzie prowadził prof. Piotr Sobota. Dotyczyły wiązania chemicznego, struktury cząsteczek (teoria VSEPR), teorii kwasów i zasad, teorii orbitali molekularnych, chemii koordynacyj-

nej, izomerii, reakcji substancji i mechanizmów reakcji przeniesienia elektronów, karbonylków, kompleksów olefinowych i innych.

W laboratorium, w którym kierownikiem był Witold Rybak, zajmowano się metodami otrzymywania, izolowania i oczyszczania związków na przykładzie prostych połączeń nieorganicznych, zajmowano się również kompleksami zawierającymi ligandy organiczne i makrocykliczne.

Zakładem Analizy Instrumentalnej od 1971 do 1991 kierował prof. Lech Pajdowski, a w latach 1991–2004 prof. Krystyna Bukietyńska-Słopecka.

Profesor Lech Pajdowski był uczonym wielce zasłużonym dla nauki polskiej. W okresie powojennym, ale też później, działając w niezwykle skromnych warunkach, przyczynił się do rozwoju myśli naukowej i w kraju, i za granicą. W 1951 roku zaczął pracę jako asystent, najpierw na Politechnice Wrocławskiej, dalsze szczeble kariery zawodowej zdobywał już na Uniwersytecie Wrocławskim.

Był bardzo dobrym nauczycielem akademickim, szczególnie lubianym i cenionym przez studentów. W 1961 roku, po odbytym stażu naukowym w Sztokholmie, u profesora L.G. Sillena – najwybitniejszego na świecie specjalisty w zakresie równowag reakcji kompleksowania – rozwinął tego typu badania w Polsce i szybko stał się uznany specjalistą w tej dziedzinie. Badania te wymagały od Profesora ogromnej pracy dodatkowej, m.in. sam projektował urządzenia pomiarowe, które wtedy spełniały standardy światowe.

Zdobyte doświadczenia przenosił na grunt Instytutu Chemii. Z Jego inicjatywy powstała pracownia Analizy Instrumentalnej, w której studenci uczyli się nowoczesnych (jak na owe czasy w Polsce) fizycznych metod analizy.

W 1968 roku był prodziekanem ds. studenckich ówczesnego Wydziału Matematyki Fizyki i Chemii. Z myślą o nich napisał podręcznik „Chemia ogólna,” który później doczekał się aż 11 wydań i został przetłumaczony na kilka języków.

W późniejszych latach analizą instrumentalną zajmowała się prof. dr hab. Krystyna Bukietyńska. Wykładami na temat: spektroskopowych metod jakościowych i ilościowych w analizie chemicznej, chromatograficznych metod analizy i rozdziału substancji, elektrochemicznych metod analizy i metod kombinowanych; przybliżano studentom wiedzę z tej ciekawej dziedziny. Praktyczne zajęcia prowadziły wówczas m.in. Zofia Karwecka, Salomea Krzewska, Halina Podsiadły, Halina Ratajczak oraz Michał Wilgocki, wnosząc duży wkład do udoskonalenia metod nauczania pH-metrii, potencjometrii, konduktometrii, kulometrii i elektroforezy. Pod redakcją prof. Bukietyńskiej powstał w 1994 skrypt „Podstawy analizy instrumentalnej”. W 2004 roku Zakład Analizy Instrumentalnej zakończył działalność.

Od roku 1954, tzn. od chwili reaktywowania studiów chemicznych na Uniwersytecie Wrocławskim, prof. Stanisław Wajda aktywnie uczestniczył w organizowaniu kilku pracowni m.in. chemii nieorganicznej i analitycznej dla studentów I i II roku chemii Wydziału Matematyki Fizyki i Chemii, oraz od 1962 roku pracowni chemii nieorganicznej i analitycznej jakościowej. Był jednym z współautorów opracowywanych tablic i programów ćwiczeń mających na celu stałe, coroczne modyfikowanie i unowocześnianie prowadzonych ćwiczeń.

W 1957 roku opracował i prowadził wykłady i ćwiczenia z chemii jądrowej, dbał stale o poziom nauczania chemii analitycznej, jądrowej dla chemicznych studiów uniwersyteckich. W latach 1964–66 prowadził wykłady monograficzne na temat metod wymiany radioizotopowej do badania struktury związków chemicznych i mechanizmu procesów chemicznych.

Od 1971 roku do 1995 był kierownikiem Zakładu Chemii Jądrowej. W tym samym czasie chemią jądrową zajmował się także dr hab. Antoni Keller. Prowadził wykład z teorii budowy materii, jądra atomowego, jego siły, radiometrii, efektów izotopowych, reakcji wymiany izotopowej i innych.

W laboratorium studenci zajmowali się detekcją promieniowania jądrowego, właściwościami promieniowania α , β , γ , oddziaływaniem promieniowania jądrowego z materią, spektroskopią Mössbauera. Prowadzący zajęcia: Krzysztof Drabant, Antoni Keller, Stanisław Wołowiec, w 1994 roku, wydali skrypt: „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii jądrowej”.

Zakładem Krystalografii od 1971 do 2003 kierował prof. Tadeusz Gąowiak, a od 2003 zajmuje się nim prof. Zbigniew Ciunik. W latach siedemdziesiątych wykłady z krystalografii prowadzone przez prof. Tadeusza Gąowiaka obejmowały krystalografię geometryczną, opartą na teorii sieci przestrzennej, rentgenografię stosowaną oraz krystalochemię, podającą zasady klasyfikacji struktur krystalicznych i ich właściwości.

W 1995 roku prof. Tadeusz Lis na swoich wykładach omawiał budowę mikroskopów: elektronowego, polowego, tunelowego. Zaznajamiał studentów z problematyką: źródeł promieniowania X i neutronów; przestrzeni, przekształceń, operacji symetrii, sieci przestrzennych, grup przestrzennych, budowy strukturalnej makrocząsteczek, otrzymywaniem monokryształów, struktury szkieł. W laboratoriach poznawano bazy krystalograficzne, metody Weissenberga, metody proszkowe, obliczenia krystalograficzne i optykę kryształów.

W tym samym roku prof. Zbigniew Ciunik prowadził wykłady z budowy i symetrii kryształów, aparatury do rejestracji obrazu dyfrakcyjnego monokryształów i preparatów polikrystalicznych, analizy strukturalnej monokryształów i badania preparatów polikrystalicznych. Laboratoria z krystalografii zawierały badania z monokryształów, badania preparatów polikrystalicznych, korzystanie z komputerowych baz danych.

Pani dr Wanda Sawka-Dobrowolska na wykładach przedstawiała symetrię zbiorów skończonych, klasy krystalograficzne, układy krystalograficzne i inne. Laboratoria natomiast ukazywały praktyczne przykłady stosowania metod fotograficznych, parametry elementarnej komórki sieciowej, opis struktur i obliczenia krystalograficzne.

Ćwiczenia laboratoryjne z Krystalografii pozwalały studentom praktycznie poznać metodykę najczęściej stosowanych badań rentgenograficznych z uwzględnieniem rentgenografii stosowanej. Efektem pracy zespołu były wydane „Instrukcje do ćwiczeń z krystalografii”, Cz. 1–3 pod red. Zbigniewa Ciunka.

Od 2010 r. wykłady i ćwiczenia z Krystalografią dla studentów studiów niestacjonarnych prowadziła dr hab. Agata Białońska. W trakcie zajęć studenci ostatniego roku studiów poznawali tajniki budowy kryształów, ich symetrię, zjawiska towarzyszące dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na kryształach oraz metody rozwiązywania struktur krystalicznych.

W tym samym roku prof. Zbigniew Ciunik wprowadził dla studentów III roku studiów stacjonarnych krystalochemię jako nowy, samodzielny przedmiot. W ramach zajęć studenci poznają elementarną wiedzę o budowie i symetrii kryształów oraz uczą się umiejętności wykorzystywania wyników badań krystalograficznych do celów chemicznych.

W Zakładzie Krystalografii wprowadzono całkiem nowe wykłady i ćwiczenia – krystalografię białek. Nowe przedmioty prowadzone przez prof. Tadeusza Lisa, dr hab. Katarzynę Ślepokurę oraz dr Annę Pyrę są przeznaczone głównie dla studentów Wydziału Biotechnologii oraz Wydziału Chemii (specjalność chemia biologiczna).

W 1979 r. utworzono Zakład Podstaw Chemii i Dydaktyki Chemii, który w 1994 roku rozdzielono na Zakład Podstaw Chemii i Zakład Dydaktyki Chemii.

Kierownikiem Zakładu od 1979 do 1983 był prof. Stanisław Wajda, od 1983 do 1988 – doc. Helena Przywarska-Boniecka, a w latach 1988–1994 – doc. Mikołaj Rudolf.

Wcześniej, bo w 1974 roku, kształcenie studentów na kierunku chemia prowadzono w dwóch sekcjach: Sekcji Chemii Podstawowej i Stosowanej oraz Sekcji Nauczycielskiej.

Sekcja Nauczycielska miała istotne znaczenie w kształceniu kadr nauczycielskich w zakresie chemii. Instytut Chemii UWr. szkolił nowoczesnych chemików w pełni przygotowanych do nauczania chemii w szkołach podstawowych, średnich i zawodowych.

Absolwenci dysponowali doskonałą wiedzą merytoryczną i byli przygotowywani do podjęcia pracy pedagogicznej, gdyż w trakcie studiów – oprócz zajęć i wykładów podstawowych, monograficznych, zajęć laboratoryjnych, seminariów – uzyskiwali dobre wykształcenie z pedagogiki, psychologii i metodyki nauczania chemii, musieli wykazać się zdolnością do samodzielnej i twórczej pracy.

Kiedy w 1979 roku kierownikiem Zakładu został prof. Stanisław Wajda, chemia zaczęła odgrywać istotną rolę w życiu codziennym każdego z nas. Była nie tylko przedmiotem nauczania, ale wpływała na rozwój osobowości studiujących, a obejmując także ogromny obszar przyrodoznawstwa wyrabiała analityczny i krytyczny stosunek do otaczających zjawisk, odgrywała dużą rolę w rozwoju przemysłu i związanych z nim problemów ochrony środowiska.

Naukowcy: prof. Stanisław Wajda, dr Maria Baranowska-Żrałko, dr Wanda Sawka-Dobrowolska, dr Maria Kubiak dążyli do stworzenia ścisłych kontaktów i wymiany doświadczeń między pracownikami szkół wyższych, ówczesnym Instytutem Kształcenia Nauczycieli i Badań Oświatowych oraz nauczycielami szkół. Ponadto, starali się znaleźć metody przekazywania wiedzy interdyscyplinarnej

w zakresie nauk przyrodniczych, a w szczególności między chemią i fizyką, chemią a biologią, jak również opracowania nowych technik nauczania i wykorzystywania ich w procesach dydaktycznych.

Sporo uwagi w dydaktyce chemii poświęcano problemom realizacji programów szkolnych na styku szkół średnich i akademickich.

Nieoceniony wkład w metodę nauczania chemii wniosła dr Maria Źrałko, wspaniały pedagog, chemik, człowiek wielkiego serca. Zajmowała się analizą i strukturyzacją programów nauczania. Przygotowywała wraz ze studentami konkursy zajęć z chemii i chemii środowiska. Opracowywała zintegrowane programy, przygotowywała fazogramy do projekcji wybranych zagadnień z chemii, instrukcje do ćwiczeń laboratoryjnych na różnych poziomach nauczania. Nadzorowała montowanie modelowych zestawów do laboratoryjnych doświadczeń dla uczniów i studentów. Współpracowała z nauczycielami szkół w zakresie realizacji pomysłów dydaktycznych dla liceów ogólnokształcących, klas o profilu biologiczno-chemicznym i ekologicznym.

Zajęcia z chemii prowadziła w sposób bardzo jasny, zrozumiałe dla studiujących w systemie studiów dziennych bądź zaocznych, ale też i uczniów. Najtrudniejsze zadania starała się rozwiązywać tak, aby wszystkim studentom dać szansę zrozumienia problemu i oswojenia się z trudnym przedmiotem.

Problemom dydaktyki chemii poświęcano organizowane co dwa lata seryjne spotkania w Karpaczu, gdzie odbywały się wykłady i sesje posterowe. Przygotowywano w formie książkowej „Materiały Wiosennej Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii”, każdorazowo pod innym tytułem: „Struktura materii”, „Energetyka reakcji chemicznych”, „Kinetyka i kataliza”, „Procesy redoks”, „Ochrona środowiska w nauczaniu chemii” i inne.

W 1994 r. nastąpiła wspomniana wyżej reorganizacja Zakładu. Kierownikiem Zakładu Podstaw Chemii w latach 1994–2012 był dr hab. Mikołaj Rudolf, a od 2012 kieruje nim prof. Eugeniusz Zych.

Wykłady prof. Mikołaja Rudolfa dotyczyły budowy atomu, porównania modelu Bohra i modelu falowego budowy atomu, parametrów atomowych, układu okresowego pierwiastków, wiązań chemicznych, wiązań jonowych, teorii wiązań walencyjnych i innych.

W laboratorium studenci poznawali równowagi w roztworach elektrolitów, roztwory buforowe, miareczkowanie alkacymetryczne, iloczyn rozpuszczalności, potencjały półogniw metalicznych, elementy preparatyki chemicznej. Do precyzyjnego funkcjonowania laboratorium z Podstaw Chemii przyczyniła się niezwykle pracowita i oddana studentom Lidia Jabłonka. Swoje innowacyjne pomysły wykorzystywała podczas ćwiczeń ze studentami i wraz z dr Andrzejem Vogtem propagowała je na pokazach i w trakcie eksperymentów uczniom, w ramach Festiwalu Nauki.

Pracownia cieszyła się uznaniem nie tylko władz Wydziału, ale też samych studentów i uczniów wielu szkół średnich. Dobrze przygotowywana do ćwiczeń podczas zajęć, festiwali, olimpiad była wizytówką Wydziału nie tylko dla szkół z Wrocławia ale z całego Dolnego Śląska.

W roku 1994 kierownictwo Zakładu Dydaktyki Chemii objął prof. Jerzy Mroziński. Do 2009 roku prowadził zajęcia dydaktyczne dla studentów chemii studiów dziennych, zaocznych, studium doktoranckiego oraz studium podyplomowego dla nauczycieli.

Od 1993 roku był przewodniczącym Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej we Wrocławiu. W tym miejscu należałoby wspomnieć, że inicjatorką utworzenia we Wrocławiu, w 1976 roku, Komitetu Okręgowego Olimpiady była prof. Bogusława Jeżowska-Trzebiatowska, ówczesna dyrektor Instytutu Chemii UWr.

Pierwszą przewodniczącą Komitetu była prof. Maria Wrońska, a sekretarzem została dr Maria Cyfert. Dwa lata później funkcję tę objęła dr Danuta Mrozińska. Wobec wielkiego zainteresowania olimpiadą, priorytetem zespołu stała się pomoc olimpijczykom i szukanie dla nich wsparcia nie tylko na Uniwersytecie, ale też na pozostałych uczelniach Wrocławia.

W 1983 roku funkcję sekretarza objęła dr Krystyna Chmieleńska i pełni ją do dziś. Siedzibą Komitetu Okręgowej Olimpiady Chemicznej we Wrocławiu był i pozostaje Wydział Chemii UWr. Obecnie Przewodniczącym Olimpiad jest dr hab. Kazimierz Orzechowski, prof. UWr. Dzięki ogromowi jego pracy i wielkiemu zaangażowaniu, współpraca dydaktyków akademickich z nauczycielami szkół średnich układa się harmonijnie.

Od 2012 roku funkcję kierownika Zakładu Dydaktyki Chemii pełni dr hab. Maria Jolanta Korabik. Członkami zakładu są: dr hab. Alina Bieńko, dr Julia Kłak, dr Michał Kobyłka i doktorantka mgr Marta Löffler.

Zakład Dydaktyki Chemii dysponuje Pracownią Metodyki Nauczania Chemii, którą opiekuje się mgr Zuzanna Kruk. Podstawowym zadaniem, które realizują pracownicy Zakładu, jest przygotowanie studentów do zawodu nauczyciela chemii. Od wielu lat Zakład współpracuje z Wydziałem Edukacji Urzędu Miejskiego Wrocławia, z Dolnośląskim Ośrodkiem Doskonalenia Nauczycieli oraz Wrocławskim Centrum Doskonalenia Nauczycieli, a także indywidualnie, z zainteresowanymi z nauczycielami szkół wrocławskich.

Owocem tej współpracy są spotkania z nauczycielami chemii, współprorganizacja konkursów chemicznych dla uczniów, np. „Zdolny Ślązak gimnazjalista”. Powstała także książka „Eksperyment chemiczny w zadaniach maturalnych” autorstwa Julii Kłak, Michała J. Kobyłki, Marii Korabik, wydana w 2013 roku, przeznaczona dla uczniów i nauczycieli, ale przydatna też studentom.

W ostatnich latach w pracowni Metodyki Nauczania Chemii odbywają się również zajęcia dla uczniów szkół, które za zgodą Senatu Uniwersytetu Wrocławskiego prowadzą pracownicy dydaktyczni Wydziału Chemii.

W zajęciach laboratoryjnych dla studentów i uczniów szkół duży nacisk kładzie się na eksperyment chemiczny – bardzo ważny element procesu nauczania chemii. Student, uczeń musi opanować zasady samodzielnego wykonywania doświadczeń, rozwinąć umiejętności posługiwania się sprzętem laboratoryjnym i odczynnikami chemicznymi. W zajęciach stale uczestniczą uczniowie z kilku dolnośląskich miast, m.in. z Oleśnicy, Lubina, Polkowic, Wałbrzycha, Dzierżoniowa, Głogowa, Jawora,

Brzegu Dolnego, Góry, Trzebnicy, Świdnicy a także z Wielkopolski – m.in. Krotoszyna.

Warsztaty dla gimnazjalistów ułatwiają zrozumienie podstaw chemii, a przeznaczony dla licealistów „Eksperyment chemiczny w zadaniach maturalnych” ułatwia przygotowanie do egzaminu maturalnego.

Zakład Dydaktyki Chemii od 2012 roku uczestniczy w nowym projekcie edukacyjnym Wrocławskiego magistratu „Szkoła w mieście”. Jego cel to wzbogacenie oferty edukacyjnej, wzrost uczestnictwa w życiu kulturalnym oraz podniesienie jakości nauczania. Projekt ten był związany z objęciem przez Wrocław w 2016 r. tytułu „Europejskiej Stolicy Kultury”.

Od roku szkolnego 2014/2015 prowadzony jest projekt „Chemiczno-biologiczne partnerstwo edukacyjne”, wspólnie z Liceum Ogólnokształcącym w Brzegu Dolnym, tamtejszymi Zakładami Chemicznymi PCC Rokita oraz Wydziałami Chemii i Nauk Biologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego. Jest to innowacyjny projekt łączący nauczanie chemii i biologii w liceum z Uniwersytetem oraz uwzględniający oczekiwania pracodawców.

W roku szkolnym 2014/2015, Uniwersytet Wrocławski objął patronat nad „klasą uniwersytecką” w gimnazjum nr 29. Uczniowie klasy uniwersyteckiej o profilu biologiczno-chemicznym odbywają zajęcia laboratoryjne w Pracowni Metodyki Nauczania Chemii Wydziału Chemii .

W Zakładzie Dydaktyki Chemii pracuje grupa naukowców, dydaktyków, którzy niezależnie od własnej pracy naukowej, entuzjastycznie angażują się również do pracy dydaktycznej. Często przekraczając stawiane sobie zadania, działają na rzecz promocji Wydziału Chemii i Uniwersytetu Wrocławskiego.

Zakładem Chemii Analitycznej w latach 1979–1993 kierował doc. Władysław Kąkołowicz, później, w latach 1993–2007 – prof. Janina Legendziewicz, a od 2007 Zakładem kieruje prof. Jacek Gliński. W latach dziewięćdziesiątych wkłady z chemii analitycznej tłumaczyły podstawy teoretyczne reakcji proteolitycznych, utleniania–redukci, kompleksowania w układach homogennych i heterogennych, obejmowały też zastosowanie tych reakcji w jakościowej i ilościowej analizie chemicznej itp.

W laboratoriach przyswajano wiedzę praktyczną, dotyczącą analizy jakościowej i ilościowej, w szczególności reakcji charakterystycznych kationów i anionów, alkacymetrię redoksymetrię, kompleksometrię . Profesor Janina Legendziewicz omawiała na swoich wykładach pierwiastki grup głównych i wiązania chemiczne, w tym wiązania dla wybranych grup molekuł. Zajmowała się teorią wiązań walencyjnych, chemią pierwiastków grup głównych.

Kiedy w 2007 roku kierownikiem Zakładu Chemii Analitycznej została prof. Jacek Gliński, Zakład prowadzi wykład dla połączonych specjalności (chemia ogólna, chemia biologiczna i chemia środowiska). Obejmuje on działy: analiza jakościowa związków nieorganicznych, klasyczna analiza ilościowa, a także podstawy teorii i obliczeń związanych z równowagowymi reakcjami chemicznymi w roztworach (reakcje kwas-zasada, strącania osadów, wymiany elektronów, tworzenia

związków kompleksowych). Część teoretyczna, zwłaszcza obliczenia z nimi związane, są pogłębiane na seminariach.

Zajęcia laboratoryjne z koleją uczą podstaw pracy laboratoryjnej. Wykonywane są reakcje charakterystyczne dla poszczególnych jonów, studenci analizują jakościowo mieszaniny kationów i anionów oraz proste sole. W części ilościowej wykonywane są analizy wolumetryczne z każdego z podstawowych działów analizy: alkacymetrii, redoksometrii, kompleksometrii, analizy strąceniowe oraz grawimetryczne.

Od roku 2013/2014 Zakład prowadzi dwa przedmioty do wyboru: „Chemia analityczna środowiska i materiałów” oraz „Wybrane specjalne techniki w chemii analitycznej”, do których także przypisane są zajęcia laboratoryjne. Studenci wykonują eksperymenty będące niejako wprowadzeniem do instrumentalnych technik analitycznych.

Zakład prowadzi niezależnie zajęcia dla kierunku *Chemistry* (w języku angielskim) oraz – co warto podkreślić – zajęcia z chemii analitycznej dla Międzywydziałowego Studium Ochrony Środowiska.

Przy prezentacji tego Zakładu nie można nie wspomnieć o pani Elżbiecie Martynie, która sumienną pracą, wręcz „analitycznym” zaangażowaniem w istotny sposób przyczyniała się do wzorowego wizerunku pracy ze studentami w laboratorium Chemii Analitycznej.

Kierownikiem Zakładu Technologii Chemicznej od 1979 do 1991 roku był prof. Florian Pruchnik. W latach 1991–2004 funkcję tę pełnił prof. Janusz Drożdzyński, a od 2004 do 2012 – prof. Hubert Kołodziej. Obecnie Zakładem kieruje dr hab. Jolanta Ejfler.

W latach siedemdziesiątych technologia chemiczna wprowadzała w procesy jednostkowe wielkiej syntezy chemicznej, zajmowała się elementami inżynierii chemicznej oraz podstawowymi procesami produkcji przemysłu chemicznego. Studenci mieli możliwość zapoznawania się z procesami przemysłowymi i produkcją, odbywając specjalistyczne wycieczki i praktyki w przemysłowych zakładach chemicznych.

Technologia chemiczna prowadzona przez dr hab. Janusza Drożdżyńskiego obejmowała ogólne podstawy technologii chemicznej, w tym operacje dynamiczne, cieplne, dyfuzyjne, schematy aparatury, konstrukcje, rozdzielenie mieszanin wieloskładnikowych i jeszcze inne tematy.

Laboratoria poświęcone były analizie paliw płynnych, dehydratacji etanolu, katalizie przeniesienia fazowego, utlenianiu poksylenu, nanoszeniu powłok itd.

W 1983 roku powstał Zakład Zastosowań ETO w chemii, od 1988 nosił nazwę Zakład ETO, a od 2012 jest Zakładem Zastosowań Informatyki w Chemii.

Kierownikiem Zakładu od 1983 do 2012 był prof. Jerzy P. Hawranek, od 2012 funkcję tę pełni prof. Mirosław Czarnecki.

Podstawowym celem Zakładu Elektronicznych Technik Obliczeniowych (ETO) było nauczanie Informatyki oraz modułów związanych z informatyką, takich jak:

Sieci Komputerowe, Bazy Danych, Matlab, Interfejsy i Sterowanie Komputerowe, Architektura Komputerów oraz Systemy Operacyjne.

Początkowo wykład z Informatyki obejmował teoretyczne podstawy numerycznej i statystycznej analizy danych. Obecnie w ramach wykładu z informatyki studenci zapoznają się również z metodami wyszukiwania, edycji oraz prezentacji informacji naukowej.

W czasie ćwiczeń laboratoryjnych rozwijają i doskonalą praktyczne umiejętności, przydatne w trakcie dalszych studiów i nie tylko.

Od 2012 roku Zakład ETO nosi nazwę Zakład Zastosowań Informatyki w Chemii, a kieruje nim nadal prof. Mirosław Czarnecki.

Ostatnio ważnym elementem dydaktyki prowadzonej przez Zakład Zastosowań Informatyki w Chemii stała się chemometria, stanowiąca integralną część Bloków Specjalnościowych na większość specjalności istniejących na naszym Wydziale, ale też funkcjonująca jako przedmiot do wyboru na I i II stopniu studiów.

W 1991 roku powstał Zakład Chemii i Ochrony Środowiska, prowadzony w latach 1991–2009 przez prof. Floriana Pruchnika. W tamtym czasie zajmował się nauczaniem – obok podstawowych przedmiotów, jakim była matematyka, fizyka, chemia nieorganiczna, analityczna, organiczna i in. – modułami związanymi z chemią środowiska, obejmującymi m.in. chemiczne aspekty toksykologii, chemię bio-organiczną, bionieorganiczną, techniki analityczne w ochronie środowiska, metody monitorowania skażeń itp.

W laboratoriach poznawano techniki pracy laboratoryjnej, zasady BHP w laboratorium chemicznym, sączenie, krystalizację, sublimację, destylację, itd. W czasie studiów studenci odbywali ćwiczenia terenowe z takich przedmiotów jak: fizyko-chemiczne metody analizy, metody monitorowania skażeń.

Zakład Chemii Bionieorganicznej powstał w 1993 roku, a w 2006 zmienił nazwę na Zakład Chemii Biologicznej. Od roku 1993 do roku 2016 kierownikiem był prof. Henryk Kozłowski. Od 2016 roku do chwili obecnej kierownikiem była prof. Małgorzata Jeżowska-Bojczuk.

W Zakładzie prowadzono wykłady na temat pierwiastków podstawowych i toksycznych, omawiano ogólne właściwości jonów metali, właściwości koordynacyjnych metali podstawowych w układach bionieorganicznych, zajmowało się zastosowaniem metod fizykochemicznych w badaniach układów bionieorganicznych, oddziaływaniem jonów metali z białkami i ich podjednostkami, lekami nie-organicznymi, toksycznością jonów metali. itd.

Elementem dydaktyki było przygotowywanie przez studentów referatów dotyczących zagadnień chemii biologicznej.

Na kierunku Chemia Biologiczna zajmowało się rolą jonów metali w chemii biologicznej, metalami w procesach biologicznych, metaloproteinami, metaloenzymami, metalami w medycynie, procesami toksycznymi zachodzącymi z udziałem jonów metali.

Studenci zaznajamiali się z nowoczesnymi metodami badawczymi w chemii biologicznej: potencjometrią, spektroskopią absorpcyjną (UV-vis), spektroskopią dichroizmu kołowego i magnetycznego dichroizmu kołowego (CD i MCD), elektroforezą żelaza, HPLC, zanieczyszczeniami żywności.

W 2009 roku wskutek podziału powstał Zakład Analizy Instrumentalnej, którym kierowała prof. Zofia Mielke, obecnie kierownikiem została dr hab. Maria Wierzejewska, prof. UWr. oraz Zakład Chemii Teoretycznej, którego kierownikiem jest prof. Zdzisław Latajka.

W Zakładzie Analizy Instrumentalnej zajmowano się metodami spektroskopii atomowej: spektroskopią emisyjną (EAS), spektroskopią emisyjną ze wzbudzeniem plazmowym (ICP), atomową spektroskopią absorpcyjną (ASA), metodami spektroskopii molekularnej w analizie, zastosowaniem spektroskopii IR i Ramana do identyfikacji związków chemicznych.

W laboratorium zapoznawano studentów z metodami elektrochemicznymi w analizie, potencjometrią, metodą kulometryczną w analizie przemysłowej i monitoringu zanieczyszczeń atmosfery, polarograficzną metodą analizy z liniowymi i nienliniowymi zmianami potencjału, woltamperometrią, metodą konduktometryczną w analizie wody i innymi.

Oznaczano niektóre składniki surowicy krwi, oznaczano jony potasu, sodu, wapnia metodą fotometrii płomiennej, oznaczano glukozę i całkowitą zawartość białka metodą spektrofotometryczną itd.

Zakład Chemii Teoretycznej zajmował się podstawowymi pojęciami mechaniki klasycznej: wektorami położenia, prędkości, przyspieszenia, pędu i momentu pędu, prostymi zastosowaniami mechaniki kwantowej, kwantowym oscylatorem harmonicznym: postać równania Schrödingera niezależnego od czasu, postać funkcji falowych, widmo energii itd. Na zajęciach studenci poznawali przybliżone metody rozwiązywania równania Schrödingera, rachunek zaburzeń, metody obliczeniowe chemii kwantowej: półempiryczne, nieempiryczne. W ramach konwersatoriów rozwiązywano problemy i zadania dotyczące zagadnień omawianych na wykładach.

PODSUMOWANIE

Lata siedemdziesiąte to czasy, gdy na kierunku chemii Uniwersytetu Wrocławskiego zajęcia z fizyki chemicznej, radiochemii, krystalografii czy analizy instrumentalnej były już czymś normalnym, na innych polskich uczelniach zaledwie o nich słyszano.

Nic więc dziwnego, że Uniwersytet posiadał wyspecjalizowaną kadrę, i niezłe wyposażone pracownie, a studenci zdobywali kompleksowe, nowoczesne wykształcenie. Dydaktyka wciąż się udoskonalała i przybierała najbardziej efektywne formy.

W latach dziewięćdziesiątych, kiedy powstał Wydział Chemiczny, proces dydaktyczny był ściśle powiązany z prowadzonymi przez pracowników Wydziału nowo-

czesnymi badaniami naukowymi. Studenci mieli wolny dostęp do wszystkich pracowni naukowych. Dzięki współpracy międzynarodowej, wielu skorzystało z możliwość kontynuowania studiów w uczelniach zagranicznych.

Dziś pracownicy Wydziału z wielkim zaangażowaniem przygotowują wykłady i zajęcia laboratoryjne. Studenci chętnie uczestniczą w pracach Koła Chemicznego, i nie tylko: często sami bezpośrednio uczestniczą w pracach badawczych, w laboratoriach, biorą udział w konferencjach naukowych, publikując wraz ze swoimi opiekunkami naukowymi artykuły w renomowanych czasopismach naukowych. Wielu z nich decyduje się potem na studia doktoranckie.

Dydaktyka chemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w pełni spełniła i spełnia swoje cele i zadania. Sformuowała główne zadania nauczania chemii, ustaliła właściwe kryteria doboru treści nauczania chemii, realizowała w pełni proces nauczania i uczenia się chemii. Współczestniczyła w organizowaniu pracowni chemicznych, w opracowywaniu środków dydaktycznych mających za cel podniesienie efektywności procesu nauczania chemii.

Duże podziękowania za podniesienie poziomu kształcenia naszych studentów należałyby złożyć wszystkim dotychczasowym dyrektorom Instytutu Chemii, dziekanom Wydziału Chemii, pracownikom naukowym, szczególnie tym, którzy nie szczędzili środków na zakup baz danych, w tym baz bibliograficznych, pełno tekstowych, na zakup najnowszych podręczników, monografii, odczynników, aparatury, sprzętu laboratoryjnego.

Nowocześnie wykształconej kadrze naukowej zawsze zależało i będzie dalej zależeć, aby studenci otrzymywali wiedzę zgodną ze współczesnymi trendami w nauce, aby Wydział Chemii UWr tworzył nowoczesne programy studiów obejmujące szeroki wachlarz specjalności z dużą ilością zajęć praktycznych.

A wszystko po to, aby rozwijać zdolności i zainteresowania studentów, aby wysoki poziom ich wiedzy gwarantował im udany start do kariery zawodowej.

W artykule opisano dydaktykę, jak na przestrzeni lat rozwijała się na Wydziale Chemii UWr.

Stan obecny obrazuje poniższa tabela, z której wynika, że programy dydaktyczne realizowane są nie jak dawniej w 8 zakładach, lecz w 12 zakładach dydaktycznych. Poniżej przedstawiono kierowników Zakładów Dydaktycznych.

OBECNE ZAKŁADY DYDAKTYCZNE

1.	Zakład Analizy Instrumentalnej	Kierownik: dr hab. Maria Wierzejewska, prof. UWr.
2.	Zakład Chemii Analitycznej	Kierownik: prof. Jacek Gliński
3.	Zakład Chemii Biologicznej i Medycznej	Kierownik: dr hab. Elżbieta Gumienna-Kontecka
4.	Zakład Chemii Fizycznej	Kierownik: prof. Ryszard Jakubas
5.	Zakład Chemii Nieorganicznej	Kierownik: prof. Anna Trzeciak
6.	Zakład Chemii Organicznej	Kierownik: prof. Lechosław Łatos-Grażynski
7.	Zakład Chemii Teoretycznej	Kierownik: prof. Zdzisław Latajka
8.	Zakład Zastosowań Informatyki w Chemii	Kierownik: prof. Mirosław Czarnecki
9.	Zakład Krystalografii	Kierownik:
10.	Zakład Podstaw Chemii	Kierownik: prof. Eugeniusz Zych
11.	Zakład Technologii Chemicznej	Kierownik: dr hab. Jolanta Ejfler, prof. UWr.
12.	Zakład Dydaktyki Chemii	Kierownik: dr hab. Maria Korabik

Analizując historię, to co zrobili naukowcy dla wszystkich studentów, widać dokładnie, że budowali przyszłość chemiczną. Misja kulturotwórcza Wydziału została spełniona, ponieważ studentów kształcili wybitni chemicy, którzy sami dostali solidne wykształcenie uniwersyteckie, i nie tylko, sami prowadzili ważne dla edukacji badania naukowe.

DAWNE ZAKŁADY DYDAKTYCZNE

prof. Bogusława
Jeżowska-Trzebiatowska
Kierownik Zakładu Chemii
Ogólnej i Nieorganicznej
w latach 1973–1979



prof. Józef J. Ziółkowski
Kierownik Zakładu Chemii
Ogólnej i Nieorganicznej
w latach 1979–2004



prof. Ignacy Z. Siemion
Kierownik Zakładu Chemii
Organicznej
w latach 1979–2002



prof. Lucjan Sobczyk
Kierownik Zakładu Chemii
Fizycznej
w latach 1971–1991



prof. Aleksander Koll
Kierownik Zakładu Chemii
Fizycznej
w latach 2004–2009

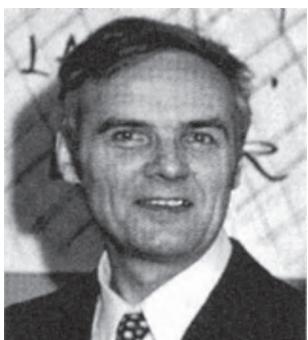


prof. Henryk Ratajczak
Kierownik Zakładu Chemii
Teoretycznej i Fizyki Chemicznej
w latach 1971–1996

DAWNE ZAKŁADY DYDAKTYCZNE



prof. Maria Wrońska
Kierownik Zakładu Chemii
dla Przyrodników
w latach 1971–1991



prof. Lech Pajdowski
Kierownik Zakładu Analizy
Instrumentalnej
w latach 1971–991



prof. Krystyna Bukietyńska
Kierownik Zakładu Analizy
Instrumentalnej
w latach 1991–2004



prof. Stanisław Wajda
Kierownik Zakładu Chemii
Jądrowej w latach 1971–1995
Kierownik Zakładu Podstaw
Chemii i Zakładu Dydaktyki
Chemii w latach 1979–1983



prof. Mikołaj Rudolf
Kierownik Zakładu Podstaw
Chemii i Zakładu Dydaktyki
Chemii w latach 1988–1994
Kierownik Zakładu Podstaw
Chemii w latach 1994–2012



prof. Tadeusz Głowiąk
Kierownik Zakładu Krystalografii
w latach 1971–2003

DAWNE ZAKŁADY DYDAKTYCZNE

prof. Henryk Kozłowski
Kierownik Zakładu Chemii
Bionieorganicznej
zm. nazwy Zakładu Chemii
Biologicznej w latach 1993–2016



prof. Małgorzata Jeżowska-Bojczuk
Kierownik Zakładu Chemii
Biologicznej
w latach 2016–2018



prof. Hubert Kołodziej
Kierownik Zakładu Technologii
Chemicznej w latach 2004–2012



prof. Jerzy Mroziński
Kierownik Zakładu Dydaktyki
Chemii w latach 1994 –2012



prof. Zbigniew Ciunik
Kierownik Zakładu Krystalografii
latach 2003–2016



doc. Władysław Kąkołowicz
Kierownik Zakładu Chemii
Analitycznej w latach 1979–1993

DAWNE ZAKŁADY DYDAKTYCZNE



doc. Helena Przywarska-Boniecka
Kierownik Zakładu Podstaw
Chemii i Dydaktyki Chemii
w latach 1983–1988



prof. Zbigniew Malarski
1933–1998



prof. Lidia Prajer-Janczewska
Kierownik Zakładu Chemii
Organicznej w latach 1971–1979

OBECNE ZAKŁADY DYDAKTYCZNE

dr hab. Maria Wierzejewska
Kierownik Zakładu Analizy
Instrumentalnej



prof. Jacek Gliński
Kierownik Zakładu Chemii
Analytycznej



dr hab. Elżbieta
Gumienka-Kontecka
Kierownik Zakładu Chemii
Biologicznej i Medycznej



prof. dr hab. Ryszard Jakubas
Kierownik Zakładu Chemii
Fizycznej



prof. dr hab. Anna Trzeciak
Kierownik Zakładu Chemii
Nieorganicznej



prof. dr hab. Lechosław
Łatos-Grażyński
Kierownik Zakładu Chemii
Organicznej

OBECNE ZAKŁADY DYDAKTYCZNE



prof. dr hab. Zdzisław Latajka
Kierownik Zakładu Chemii
Teoretycznej

prof. dr hab. Mirosław Czarnecki
Kierownik Zakładu Zastosowań
Informatyki w Chemii

prof. Eugeniusz Zych
Kierownik Zakładu Podstaw
Chemii



dr hab. Jolanta Ejfler
Kierownik Zakładu Technologii
Chemicznej

dr hab. Maria Korabik
Kierownik Zakładu Dydaktyki
Chemii

DYDAKTYKA, OLIMPIADY CHEMICZNE, LABORATORIA

dr Maria Baranowska-Žrałko
Pracownik Zakładu Dydaktyki
Chemii w latach 1994–2012

dr hab. Kazimierz Orzechowski
Przewodniczący Komitetu
Okręgowego Olimpiady
Chemicznej

dr Krystyna Chmieleńska
Sekretarz Komitetu Okręgowego
Olimpiady Chemicznej



dr Danuta Mrozińska

Lidia Jabłonka
Laborant w Zakładzie Podstaw
Chemii w latach 1967–2012

Elżbieta Martyna
Laborant w Pracowni Chemii
Analitycznej



mgr Elżbieta Łyczyńska
Pracownia Chemii Organicznej

dr Wanda Sawka-Dobrowolska

dr Maria Kubiak

BIBLIOGRAFIA

- [1] *Uniwersytet Wrocławski w służbie nauki kultury i gospodarki narodowej 1945–1975*, J. Zimecki (Red. nauk.), Wrocław 1975, s. 115.
- [2] Florian W., *Uniwersytet Wrocławski po dwudziestu pięciu latach*, [w:] *Uniwersytet Wrocławski w latach 1945–1970. Księga jubileuszowa*, W. Florian (Red.), Wrocław 1970, s. 1.
- [3] J. Mergenthaler, *Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii* [w:] *Uniwersytet Wrocławski w latach 1945–1970. Księga jubileuszowa*, W. Florian (Red.), Wrocław 1970, s. 151.
- [4] M. Cyfert, B. Latko, Wiad. Chem., 2009, **5–6**, 358.
- [5] Inauguracja roku akademickiego 1969/1970, J. Trznadlowski (Red.), Wrocław 1970.
- [6] Inauguracja roku akademickiego 1992/1993. J. Rozynek (Red.), Wrocław 1993.
- [7] Nauki ścisłe w Uniwersytecie Wrocławskim, Wrocław 1974.
- [8] [Informator o studiach]. Chemia, Wrocław 1995.
- [9] [Informator o studiach]. Chemia z fizyką, Wrocław 1995.
- [10] [Informator o studiach]. Chemia Środowiska, Wrocław 1995.
- [11] [Informator o studiach]. Chemia Nauczycielska (studia zaoczne), Wrocław 1995.
- [12] ECTS (Europejski System Transferu Punktów) Pakiet Informacyjny, Wrocław 1997.
- [13] Jak wyżej, Wrocław 1998/99.
- [14] Jak wyżej, Wrocław 1999/2000.
- [15] Jak wyżej, Wrocław 2005/2006.
- [16] Jak wyżej, Wrocław 2006/2007.
- [17] LV Olimpiada Chemiczna: (XXXIII w okręgu wrocławskim), K. Chmieleńska (Red.), Wrocław 2008/2009.
- [18] Dydaktyka chemii, A. Burewicz, Hanna Gulińska (Red.), Poznań 1993.

Praca wpłynęła do Redakcji 5 kwietnia 2018

NOWE WYDAWNICTWA



Krótka historia niektórych wzorów związków organicznych, Wojciech Kroszczyński, Kraków 2017, wydanie I [miejsce i data wydania według danych Biblioteki Narodowej] oprawa miękka, s. 94.

Tytuł tej książki może wprowadzić w błąd, ponieważ jej treść właściwie nie jest poświęcona historii, lecz raczej przedstawia chronologicznie uszeregowane prace badawcze, podejmowane od połowy XIX wieku, w celu ustalenia wzorów sumarycznych i strukturalnych dla kilkunastu substancji organicznych. Wprawdzie w rozdziale I znajduje się nieco wiadomości historycznych, ale nie są one wolne od potknięć kontrastujących z wysokim skądiną poziomem naukowym tej książki. Na przykład już na początku pojawia się niczym nie poparte przypuszczenie, że porcelanę wynaleziono przy okazji poszukiwania kamienia filozoficznego, a proch strzelniczy powstał podczas produkcji eliksiru życia. Nie miejsce tu na przytaczanie odległych dziejów obu tych chińskich wynalazków (o których zresztą napisano już wiele tomów), ale trudno powstrzymać się od uwagi, że są one znacznie starsze niż alchemiczne pojęcia funkcjonujące w kulturze europejskiej. Następnym anachronizmem jest sugestia, że w 1808 r. znany był skład chemiczny chlorowodoru. Chlor był jeszcze wówczas traktowany jako ciało złożone, zawierające tlen, co wprost wynikało z tlenowej teorii kwasów.

Podobnych anachronizmów można by znaleźć więcej, co przemawia za tym, że książki tej nie napisał historyk nauki, lecz naukowiec zajmujący się współczesną chemią organiczną. Dla Autora o wiele ważniejsze są bowiem etapy i sposoby dochodzenia do odkryć niż to, w jakich okolicznościach, w jakim kontekście historycznym i kto tych odkryć dokonał. Stąd przy nazwiskach często brakuje imion, nie mówiąc o datach życia. Stąd nazwisko Stanisława Bądryńskiego, naszego wybitnego biochemika, widnieje bez żadnego komentarza jako St. Bondzynski – zgodnie z transkrypcją niemiecką. W odróżnieniu od Autora tej książki, historyk chemii piszący dla polskiego czytelnika o strukturze barwników roślinnych zatrzymałby się również przy takich nazwiskach jak Stanisław Kostanecki i Wiktor Lampe.

Czymże, wobec tego jest recenzowana książka, jeśli nie „krótką historią niektórych wzorów...”? Wydaje się, że jest raczej rodzajem zbioru kronik pisanych dla każdego z wybranych związków chemicznych oddzielnie i ukazujących zmieniające się w czasie formy ich wzorów. Głównymi bohaterami tych kronikarskich opisów są: glikoza; nikotyna i chinina; morfina, alkaloidy grązela oraz składniki olszówki; kamfora i santonina; kariofilen, ursinolid i stewiol; cholesterol, kardenolidy, witaminy D; luteolina, chryzyna, brazyolina; penicyliny, kwas mykofenolowy, gryzeofulfina. W tym samym porządku uszeregowane zostały w książce poszczególne rozdziały. Nie wydaje się to przypadkowe, gdyż wraz z zachowaniem chronologii osiągnął Autor także efekt stopniowania trudności w ustalaniu typu wiązań chemicznych, rodzaju grup funkcyjnych oraz ich przestrzennego usytuowania itp. Przy tej okazji niejako samorzutnie uwidocz-

nił się również stale poszerzany arsenał sposobów weryfikacji intuicyjnych prób i błędów, podejmowanych przez dawnych i współczesnych chemików w dążeniu do ustalenia chemicznej formuły, najbardziej prawdopodobnej dla poznawanej, nowej substancji.

Nie wiadomo natomiast, jaką metodą badawczą w tworzeniu recenzowanej pracy posłużył się Autor. Możemy się tylko domyślać, że korzystał z baz danych w rodzaju *Chemical Abstracts*, *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, *Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry*, czy też *Chemisches Zentralblatt* dostępnych także on-line w bibliotekach posiadających odpowiednie licencje. Na korzystanie z tych baz wskazuje również sposób, w jaki Autor cytuję literaturę (nazwisko, inicjał imienia, ujednolicony skrót nazwy czasopisma, nr tomu, rocznika) czyli dokładnie tak, jak jest to przyjęte w *Chemical Abstracts* lub *Chemisches Zentralblatt* oraz pozostałych. Jest to jednocześnie forma, jaką wystarczy wpisać do wyszukiwarki, aby móc swobodnie czytać wybraną pozycję.

Według słów samego Autora, celem, dla którego podjął trud chronologicznego zestawienia i skomentowania wyników badań zaczerpniętych ze światowej literatury, dotyczących ustalania budowy niektórych związków organicznych, była chcąc wykazać, „że dochodzenie do wzoru chemicznego było i jest równe pasjonujące, jak rozwiązywanie krzyżówek”. Trudno nie przyznać tu racji. Nie mniej entuzjastyczne podejście do zagadnień chemii podzielali już wcześniej także inni. Pięknie o tym napisał Eugeniusz Kwiatkowski w książce *Dzieje chemii i przemysłu chemicznego* twierdząc, „że problematyka chemiczna posiadała magnetyczną siłę w stosunku do wielu umysłów twórczych i pionierskich” [s. 139].

Do jakiego stopnia udało się Autorowi osiągnąć postawiony sobie cel – ocenią czytelnicy.

Prof. dr hab. Halina Lichocka
Instytut Historii Nauki PAN, Warszawa

INFORMACJE

INFORMACJE REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

CENY PRENUMERATY NA ROK 2018

Redakcja miesięcznika PTChem „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2018 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 2018 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



**PATRONAT MEDIALNY PUBLIKACJI KSIĄŻKOWYCH
WYDAWNICTWA NAUKOWEGO PWN SA**

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

Arthur Israel-Vogel

Preparatyka organiczna

(z ang. przełożyli: Maria Bukowska, Daniela Buza, Ewa Kołaczkowska, Mariola Koszytkowska-Stawińska, Hanna Krawczyk, Tadeusz Mizerski, Magdalena Popławska, Przemysław Szczeciński)

Renata Jastrząb, Romualda Bregier-Jarzębowskiej, Małgorzata T. Kaczmarek,
Martyny Nowak

Zbiór zadań z podstaw chemii

Grzegorz Wielgosiński, Roman Zarzycki

Technologie i procesy ochrony powietrza

Maria Cieślak-Golonka, Jan Starosta, Anna Trzeciak

Chemia koordynacyjna w zastosowaniach

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

Gottfried W. Ehrenstein, Żaneta Brocka-Krzemińska
Materiały polimerowe. Struktura, właściwości, zastosowanie

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 tlum. 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 strzegień 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” (któro 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 odwoływaniu się do tabel rysunków itp., nie należy stosować odsyłaczy hipertekstowych).**
- Tekst powinien być napisany poprawnym językiem, wszystkie skróty muszą być wyjaśnione, oznaczenia i jednostki miar należy podawać według układu SI, pozycje cytowanej literatury należy oznaczać numerami umieszczoneymi 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

Wspomnienie o Profesorze Kazimierzu Gatnerze 1943–2017	239
Maurycy SZLENKIER: Aktywność biologiczna modyfikowanych nukleozydów. Część II	245
Kamil URBANEK: Ogniwa litowo-jonowe wysokiej mocy: przegląd materiałów katodowych	265
Mateusz Jan WRÓBEL: Fotoaktywne układy polimerowe o rozmiarach nanometrycznych	279
Andrzej J. KAŁKA: Chemometryczne metody modelowania danych. Studium porównawcze	299
Paulina CHYTROSZ: Otrzymywanie nanocząstek substancji bioaktywnych metodą sonochemiczną w kierunku ich osadzania na powierzchniach biomateriałów polimerowych	313
Kazimiera LUKJAN: Dydaktyka na wydziale chemii uniwersytetu wrocławskiego w latach 1945–2017	327
Nowe wydawnictwa	353
Informacje	357

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIE:

Prace dedykowane pamięci prof. dr hab Małgorzaty Jeżowskiej-Bojczuk