



SEKCJA STUDENCKA
POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



„KWADRANS DLA CHEMII”

MONOGRAFIA

ZJAZD WIOSENNY
SEKCJI STUDENCKIEJ
POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

10-14.04.2019 r.
USTRÓŃ



OFICyna
EDUKACYJNA

KRZYSZTOF PAZDRO

MONOGRAFIA

„KWADRANS DLA CHEMII”

Aktualne badania i doniesienia ze świata chemii

Słowa kluczowe: *bioczujniki, biokompozyty, biosensory, bor, borofosfoniany, Ce/HKUST-1, chemia metaloorganiczna, diody OLED, DNA, drukowanie, elektrochemia, elektroda, elektronika organiczna, fosfor, grafit pirolityczny, grafit, HKUST-1, interakcje DNA, katalizator Ce-Cu, klatki molekularne, materiały hybrydowe, materiały kompozytowe, modyfikacja, MOF, naparowywanie próżniowe, SAM, spin-coating, synergizm, uwodornienie CO₂, woltamperometria, złoto*

Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej
Polskiego Towarzystwa Chemicznego

10-14 kwietnia 2019 r.
Ustroń

Recenzenci:

prof. dr hab. Włodzimierz Lewandowski (Politechnika Białostocka)
prof. dr hab. Robert Pietrzak (Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu)
prof. dr hab. Janusz Ryczkowski (Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie)
dr hab. Anna Adach (Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach)
dr hab. Dagmara Jacewicz, prof. UG (Uniwersytet Gdański)
dr hab. inż. Beata Jędrzejewska, prof. UTP (Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy)
dr hab. Alicja Kuban-Jankowska (Gdański Uniwersytet Medyczny)
dr hab. Bogumiła Kupcewicz (Collegium Medicum im. Ludwika Rydygiera w Bydgoszczy Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu)
dr hab. inż. Rafał Latajka, prof. PWr (Politechnika Wrocławska)
dr hab. inż. Joanna Niedziółka-Jönsson (Instytut Chemii Fizycznej PAN w Warszawie)
dr hab. Jacek Ścianowski, prof. UMK (Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu)
dr hab. inż. Paweł Zagrodzki, prof. UJ (Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie)

Wszystkie opublikowane artykuły zostały pozytywnie zrecenzowane
Wersja kolorowa monografii dostępna jest na stronie internetowej www.ssptchem.pl

© Copyright by Sekcja Studencka PTChem

ISBN 978-83-7594-191-3

IŁOŚĆ ARKUSZY WYDAWNICZYCH: 7,5

Wydawca:



Oficyna Edukacyjna * Krzysztof Pazdro Sp. z o.o.

Redakcja naukowa i skład:

mgr Piotr Stasiewicz
inż. Daria Jaworska
mgr Tomasz Kostrzewa

Niniejsza pozycja jest monografią naukową dotyczącą aktualnych badań i doniesień ze świata chemii. Jej rozdziały zostały opublikowane po zaakceptowaniu przez recenzentów przesłanych artykułów przez czynnych uczestników Zjazdu Wiosennego Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2019. SSPTChem nie ponosi odpowiedzialności za treść prezentowanych artykułów.

Komitety Naukowy Zjazdu Wiosennego Sekcji Studenckiej PTChem 2019

dr hab. Jacek Lipok, prof. UO (Uniwersytet Opolski)
dr hab. Jacek Ścianowski, prof. UMK (Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu)
dr hab. inż. Paweł Zagrodzki (Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego)
dr Zofia E. Iskierko (University of Verona)

Komitety Organizacyjny Zjazdu Wiosennego Sekcji Studenckiej PTChem 2019

mgr Tomasz Kostrzewa – Przewodniczący Sekcji Studenckiej PTChem
mgr Maciej Cieślak – Wiceprzewodniczący Sekcji Studenckiej PTChem
mgr Nikola Fajkis
mgr inż. Paulina Filipczak
mgr Aleksandra Skoczeń
mgr Piotr Stasiewicz
Tomasz Swebocki
dr Justyna Piechocka – Doradca Zarządu

mgr inż. Hanna Makowska
dr hab. Jacek Lipok, prof. UO

Doradca Sekcji Studenckiej PTChem
Opiekun Sekcji Studenckiej PTChem

Przedmowa

Jest nam niezmiernie miło, że do Państwa rąk trafiła już czwarta edycja monografii „Kwadrans dla Chemii” wydanej po Zjeździe Wiosennym Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, który odbył się dniach 10-14 kwietnia 2019 roku w Ustroniu.

W niniejszej monografii naukowej uczestnicy Zjazdu Wiosennego SSPTChem 2019 mieli szansę publikacji artykułów na temat wybranych badań i doniesień chemicznych. Rozdziały zostały napisane zarówno na podstawie badań własnych autorów, jak i przeglądu literaturowego. Ponadto, w niniejszej pozycji znajduje się relacja ze Zjazdu Wiosennego Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2019.

Mamy nadzieję, że kolejny zjazd SSPTChem przyniesie wydanie kolejnej edycji monografii „Kwadrans dla Chemii”.

Pragniemy podziękować Oficynie Edukacyjnej * Krzysztof Pazdro Sp. z o.o. za wydanie niniejszej pozycji. Liczymy na dalszą owocną współpracę z Państwa wydawnictwem.

Przyjemnej lektury życzy
Komiteta Organizacyjny Zjazdu Wiosennego
Sekcji Studenckiej PTChem 2019

SPIS TREŚCI

Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2019	6
<i>Tomasz Kostrzewa, Maciej Cieślak, Nikola Fajkis, Paulina Filipczak, Justyna Piechocka, Aleksandra Skoczeń, Piotr Stasiewicz, Tomasz Swebocki</i>	
Wykorzystanie małowcząsteczkowych związków organicznych w diodach OLED	16
<i>Justyna Anna Adamczyk, Adam Marek Pieczonka</i>	
Obecne trendy w syntezie i badaniach materiałów kompozytowych	33
<i>Alicja Bosacka, Małgorzata Zienkiewicz-Strzałka</i>	
Właściwości elektrochemiczne elektrod wykonanych z wysoce zorientowanego grafitu pirolitycznego	42
<i>Natalia Festinger, Kamila Morawska, Witold Ciesielski</i>	
Synteza i charakterystyka fizykochemiczna Ce/HKUST-1	55
<i>Paulina S. Jagódka, Michalina Stawowy, Agata I. Łamacz</i>	
Elektrochemiczne biosensory DNA	68
<i>Kamila Morawska, Natalia Festinger, Witold Ciesielski, Sylwia Smarzewska</i>	
Borofosfoniany klatkowe – struktura, synteza, właściwości	79
<i>Natalia Pietras, Dawid Frąckowiak</i>	
Zastosowanie nanomateriałów węglowych w konstrukcji czujników potencjometrycznych	92
<i>Karolina Pietrzak, Cecylia Wardak</i>	
Elektrochemiczne bioczujniki wykorzystujące elektrody złote jako przykład nowoczesnych narzędzi stosowanych do wykrywania patogenów	101
<i>Tomasz Swebocki</i>	
Indeks autorów i współautorów	112

Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2019

Spring Meeting of Student Section of Polish Chemical Society 2019

Tomasz Kostrzewa, Maciej Cieślak, Nikola Fajkis, Paulina Filipczak, Justyna Piechocka, Aleksandra Skoczeń, Piotr Stasiewicz, Tomasz Swebocki

Sekcja Studencka Polskiego Towarzystwa Chemicznego

ul. Freta 16, 00-227 Warszawa

ssptchem@ptchem.pl

STRESZCZENIE

W dniach 10–14 kwietnia 2019 roku w Ośrodku Wypoczynkowo-Szkoleniowym Ondraszek w Ustroniu odbył się Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej PTChem. W Zjeździe udział wzięło 96 uczestników, z licznych ośrodków akademickich w Polsce. Przedstawiono 37 komunikatów ustnych oraz 33 posterów z badań własnych oraz 22 postery popularnonaukowe.

Uczestnicy poza zaprezentowaniem własnej tematyki badawczej mieli również okazję wysłuchać wykładów plenarnych znakomitych polskich uczonych w trzech oddzielnych sesjach: „Doświadczony Naukowiec”, „Młody Naukowiec” oraz „Chemia i Przemysł”. Niezwykle atrakcyjne położenie ośrodka również zachęcało do złapania chwili oddechu, dlatego w czasie wolnym uczestnicy konferencji mogli wybrać się na wycieczkę w góry, korzystając z licznych szlaków znajdujących się w pobliżu Ustronia. Mamy nadzieję, że czas spędzony podczas tegorocznego Zjazdu Wiosennego pozwolił Państwu na rozwinięcie swoich zainteresowań, zapoznanie się z nową tematyką naukową oraz nawiązanie nowych znajomości.

Zapraszamy, do zapoznania się z krótkimi notkami biograficznymi naszych tegorocznych wykładowców oraz laureatów nagród na najlepsze zaprezentowane komunikaty ustne i prezentacje posterowe.

ABSTRACT

On April 10-14, 2019, the Spring Meeting of SSPTChem took place at the Ondraszek Hotel in Ustroń. 96 participants from numerous academic centers in Poland took part in the conference. During the conference 37 presentations and 33 posters from own research and 22 popular science posters were presented.

In addition to presenting their own research, participants had also the opportunity to listen to plenary lectures of outstanding Polish scientists in three separate sessions: "Experienced Scientist", "Young Scientist" and "Chemistry and Industry". An extremely attractive location of the Hotel also encouraged our participants to catch a moment of breath, which is why in their free time they could go on a trip to the mountains, using the numerous trails located in the area of Ustroń. We hope that the time spent during this year's Spring Meeting has allowed you to develop your interests, learn about new scientific topics and make new connections in the network of young scientists.

We encourage you to read the short biographical notes of this year's lecturers and prize winners for the best oral messages and poster presentations presented.

DOŚWIADCZENI NAUKOWCY

Dr hab. Jacek Ścianowski, prof. UMK

Uniwersytet Mikołaja Kopernika

Katedra Chemii Organicznej, Wydział Chemii

Dr hab. Jacek Ścianowski, prof. UMK jest kierownikiem Zespołu Naukowego „Stereokontrolowana Synteza Organiczna” zajmującego się syntezą połączeń chalkogenidowych o znaczeniu syntetycznym i farmakologicznym. Aktualnie badania Zespołu skoncentrowane są głównie na syntezie selenoorganicznych pochodnych terpenów oraz *N*-podstawionych pochodnych benzisoselenazol-3(2*H*)-onów. Dotychczas opracowane zostały nowe metodologie syntezy diselenidów, selenidów, selenoli, soli selenoniowych oraz ich analogów siarkowych i tellurowych. Otrzymane pochodne znalazły zastosowanie w syntezie asymetrycznej oraz jako potencjalne leki antyoksydacyjne i antynowotworowe. Wyniki badań zostały zaprezentowane w formie 50 publikacji z tzw. „Listy Filadelfijskiej”, dwóch rozdziałów w monografiach i 117 doniesień zjazdowych. Profesor od 2013 roku pełni funkcję prodziekana ds. Nauki i Organizacji na Wydziale Chemii UMK, jest Kierownikiem Katedry Chemii Organicznej i członkiem PTChem.

Dr hab. Paweł Zagrodzki

Uniwersytet Jagielloński Collegium Medicum

Wydział Farmaceutyczny

Zakład Bromatologii

Dr hab. Paweł Zagrodzki jest kierownikiem Zakładu Bromatologii w Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego. We współpracy z wieloma ośrodkami w kraju i za granicą prowadzi badania o bardzo zróżnicowanej tematyce. Obejmują one takie zagadnienia jak – dla przykładu – ustalenie związków pomiędzy stężeniami pierwiastków toksycznych oraz biogennych a parametrami biochemicznymi w materiałach diagnostycznych pobranych w różnych grupach ludzi zdrowych i chorych. Albo, co bliższe bromatologii, określenie statusu antyoksydacyjnego i innych właściwości biochemicznych środków spożywczych – kandydatów do miana żywności funkcjonalnej. Szczególną uwagę poświęca badaniu biochemicznej roli selenu i jodu. Od roku 2000 regularnie bierze udział w konferencjach z cyklu „Selenium in Biology and Medicine”. Konferencje te są najważniejszym międzynarodowym forum badaczy zajmujących się biochemią selenu. Często stosuje metody chemometryczne w interpretacji wyników badań. Jest autorem ponad 120 publikacji naukowych, ponad 130 wystąpień konferencyjnych oraz kilku rozdziałów w książkach. Dr hab. Paweł Zagrodzki był związany z Sekcją Studencką PTChem w początkowych latach jej istnienia. W jej pierwszym zarządzie pełnił funkcję Zastępcy Przewodniczącego, zaś w latach 1988-91 był Przewodniczącym SSPTChem.

MŁODZI NAUKOWCY

Dr Zofia E. Iskierko

Uniwersytet w Weronie/Wydział Biotechnologii

Instytut Chemii Fizycznej PAN w Warszawie

Zainteresowania naukowe dr Zofii Iskierko dotyczą wykrywania chemicznego. W 2008 r. dr ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej (UMCS) w Lublinie, zaś trzy miesiące później na WAT w Warszawie. Pod kierunkiem prof. Barbary Gawdzik (UMCS), obroniła swoją pierwszą pracę magisterską poświęconą mikrosferom polimerowym. Pod kierunkiem prof. Andrzeja Świątkowskiego (WAT) dr Iskierko obroniła swoją drugą pracę magisterską poświęconą oczyszczaniu wody z chlorofenoli. W 2017 r. dr Iskierko uzyskała stopień doktora w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie (IChF PAN). Tytuł jej rozprawy doktorskiej brzmiał: "Czujniki chemiczne z polimerami wdrukowanymi molekularnie jako warstwami rozpoznającymi wybrane związki chemiczne o kluczowym znaczeniu medycznym". Odkąd dołączyła do grupy prof. Kutnera w IChF PAN w 2012 r., sensory chemiczne na bazie polimeru wdrukowanego molekularnie stanowią jej główny temat badawczy. W tym czasie dr Iskierko również aktywnie uczestniczyła w wydarzeniach łączących naukę z biznesem, tj. była laureatką pierwszej polskiej edycji "Girls Go Start-up! Academy", w której współpracowała z prof. Anną Żaczek z Międzyuczelnianego Wydziału Biotechnologii UG i GUMed. W 2017 roku została uhonorowana wyróżnieniem w VII edycji Konkursu „Student-innovator”, a w 2018 roku stypendium dla wybitnych młodych naukowców z polskiego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obecnie jest stypendystką "Marie Curie" na Wydziale Biotechnologii Uniwersytetu w Weronie we Włoszech, gdzie kontynuuje badania nad chemosensorem epitopu glutenu.

Dr Damian Nieckarz

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Zakład Chemii Teoretycznej

W roku 2016 obronił z wyróżnieniem pracę doktorską „Badania teoretyczne samoorganizacji cząsteczek w metaloorganicznych warstwach zaadsorbowanych” uzyskując stopień naukowy doktora w dziedzinie nauk chemicznych. Obecnie pracuje jako adiunkt w Zakładzie Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Dotychczas brał udział w realizacji kilku projektów badawczych NCN: SONATA BIS 2, IDEAS PLUS i OPUS 9. Obecnie jako kierownik realizuje grant badawczy MINIATURA 2. Jego tematyka badawcza jest związana z zastosowaniem symulacji komputerowych w badaniach procesów samoorganizacji cząsteczek organicznych w warstwach zaadsorbowanych na powierzchniach płaskich. W obszarze jego zainteresowań znajdują się w szczególności deterministyczne struktury fraktalne, stabilizowane przez kierunkowe, odwracalne wiązania chemiczne:

halogenowe, wodorowe i koordynacyjne. Jest autorem 25 publikacji naukowych z „Listy Filadelfijskiej”, jednego rozdziału w książce i 28 wystąpień konferencyjnych.

Dr inż. Alina Brzęczek-Szafran

Politechnika Śląska

Wydział Chemiczny

Od początku kariery akademickiej jest związana z Wydziałem Chemicznym Politechniki Śląskiej, najpierw jako studentka, później słuchaczka studiów doktoranckich, a obecnie jako asystent w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii. W 2017 roku z wyróżnieniem obroniła pracę doktorską ‘Novel Carbazole Based Materials for Optoelectronic Applications’ uzyskując stopień naukowy doktora w dziedzinie nauk chemicznych. Obszar jej zainteresowań naukowych to synteza, charakterystyka i aplikacja materiałów przewodzących, w tym polimerów, związków małowcząsteczkowych o sprzężonym układzie wiązań czy cieczy jonowych. W latach 2014 i 2016 odbyła staże w Intelligent Polymer Research Institute w Australii, gdzie prowadziła badania nad opracowaniem elektroaktywnych materiałów do zastosowań w urządzeniach do pozyskiwania energii (ogniwach i koncentratorach słonecznych). Jest absolwentką rządowego programu (MNiSW) wspierania innowacyjności w nauce: „TransFormation.doc” i programu dla młodych naukowców w Alberta School of Business, na Uniwersytecie w Albercie (Kanada), którego celem było wzmocnienie umiejętności miękkich niezbędnych do współpracy z gospodarką. W 2018 roku została laureatką programu LIDER Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBR), w ramach którego kieruje projektem IoLacTec. Celem projektu jest opracowanie i optymalizacja nowego procesu produkcji laktamów, na drodze przegrupowania Beckmanna oksymów w obecności cieczy jonowej jako katalizatora i rozpuszczalnika.

CHEMIA I PRZEMYSŁ

Dr Marcin Kawczyński

Kronospan Chemical Szczecinek Sp. z o.o.

Dr Marcin Kawczyński jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, studia doktoranckie ukończył na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Tematyka badawcza oscylowała wokół związków biologicznie czynnych, a szczególnie peptydów. Zajmował się syntezą peptydów penetrujących z przyłączonymi związkami o właściwościach przeciwgrzybowych, które potencjalnie stanowić mogły chemoterapeutyki w leczeniu grzybic układowych. Obecnie pracuje jako specjalista ds. rozwoju i aplikacji produktu w firmie Kronospan Chemical Szczecinek. Zajmuje się rozwijaniem technologii syntezy żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych oraz wprowadzaniu ich do produkcji różnego rodzaju płyt drewnopochodnych. Początkowo w firmie Kronospan współtworzył i przez pewien czas kierował nowopowstałym Centrum Badawczo-Rozwojowym. Jednostką,

która naukowo wspiera technologów na co dzień zajmujących się rozwojem produkcji.

WYRÓŻNIENI UCZESTNICY

Jak co roku, uczestnicy, którzy podczas Zjazdu zaprezentowali najlepsze wystąpienia zostali nagrodzeni podczas zakończenia konferencji. W tym roku, przykładem lat poprzednich, nagrody zostały przydzielone zarówno decyzją Komitetu Naukowego (w skład, którego wchodził: dr hab. Jacek Lipok, prof. UO; dr hab. Jacek Ścianowski, prof. UMK; dr hab. Paweł Zagrodzki oraz dr Zofia E. Iskierko) oraz głosami publiczności. Z racji na wysoki poziom oraz zróżnicowaną tematykę prezentowaną podczas zjazdu Komitet Naukowy postanowił przyznać nagrody w kategoriach: studentów studiów I, II stopnia zarówno w przypadku komunikatów ustnych jak i posterowych.

Nagrody Komitetu Naukowego

Maciej Durajski, Komunikat ustny – studia I stopnia
Politechnika Łódzka

„Próby wykorzystania peptydomimetyków w diagnozie reumatoidalnego zapalenia stawów”

Miłośnik przyrody, od dziecka interesowały go nauki ścisłe. Wolontariat naukowy w Instytucie Chemii Organicznej w Zespole Chemii i Inżynierii Peptydów i Białek rozpoczął pod koniec pierwszej klasy liceum. Finalista Olimpiady Chemicznej. W 2016 roku zaczął studiować Technologię Chemiczną na Politechnice Łódzkiej i od razu dołączył do koła naukowego „Trotyl”, gdzie brał udział w organizowaniu wydarzeń promujących naukę. W 2018 roku został laureatem Stypendium Ministra. W pracy naukowej łączy fascynację chemią i biologią, syntetyzując i badając aktywne biologicznie peptydy. Po obronie pracy inżynierskiej planuje studia II i III stopnia.

Jakub Jóźiewicz, Komunikat ustny – studia I stopnia
Politechnika Łódzka

„Wpływ współczynnika załamania światła na pomiary absorbancji w spektroskopii UV-Vis”

Student Nanotechnologii na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Pracę w laboratorium w pod opieką dr hab. inż. Marcina Kozaneckiego, prof. PŁ rozpoczął jeszcze w liceum syntetyzując hydrożele polimerowe z poli(kwasu akrylowego) służące do wychwytywania jonów metali ciężkich z wody. Przychodząc na studia od pierwszego semestru dołączył do SKN NANO i wkrótce został przewodniczącym sekcji eksperymentalnej tego koła, po czym brał udział w pokazach promujących Wydział Chemiczny. W Katedrze Fizyki Molekularnej kontynuował badania, lecz podejmując inną tematykę. Zaczął syntezę PMEO2MA metodą ATRP oraz badania

wpływu współczynnika załamania światła na pomiary absorbancji w spektroskopii UV-VIS.

Natan Rychłowicz, Komunikat ustny – studia II stopnia

Wojskowa Akademia Techniczna

„Synteza wybranych chiralnych naftoesanów o właściwościach ferro- i antyferro-elektrycznych”

Urodzony w Krakowie, w 2015 roku rozpoczął studia chemiczne na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej. Od drugiego roku studiów związany z Grupą Ciekłych Kryształów, w której pod kierownictwem prof. płk Przemysława Kuli prowadzi badania w zakresie syntezy ferroelektrycznych ciekłych kryształów. W 2019 roku obronił pracę inżynierską pt. „Synteza wybranych chiralnych naftoesanów o właściwościach ferro- i anty-ferroelektrycznych”. Prezentację o tym samym tytule zaprezentował na Zjeździe Wiosennym SSPTChem. Jego zainteresowania naukowe skupiają się wokół szeroko pojętej syntezy organicznej, a w szczególności syntezy związków chiralnych, w tym syntezy asymetrycznej. Z poza jego obszaru badawczego fascynują go fotokataliza i biokataliza. Oprócz syntezy ferroelektrycznych ciekłych kryształów badał również możliwości wykorzystania układów policyklicznych w syntezie nematyków o wysokiej anizotropii dielektrycznej, a także reakcje wymiany izotopowej, mające na celu otrzymanie deuterowanych związków ciekłokrystalicznych. W trakcie studiów odbył staż badawczy na Uniwersytecie we Florencji, w grupie prof. Stefano Menichettiego, gdzie zajmował się wykorzystaniem chiralnych kwasów Lewisa w asymetrycznej syntezie związków heterocyklicznych. Wyniki prowadzonych przez siebie badań zaprezentował na 7 konferencjach o zasięgu ogólnopolskim i międzynarodowym, dwukrotnie zdobywając nagrody lub wyróżnienia. Jest aktywnym członkiem Koła Naukowego Chemików WAT oraz Royal Society of Chemistry. Prywatnie jest fanem reportaży, turystyki górskiej oraz podróży autostopem.

Natalia Pietras, Komunikat posterowy popularnonaukowy

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

„Borofosfoniany klatkowe – intrygujące analogi silseskwioksanów”

Jest studentką III roku chemii materiałowej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Działa także jako członek Naukowego Koła Chemików UAM. W pracy naukowej zajmuje się chemią metaloorganiczną oraz mechanochemią. Prowadzi badania dotyczące borofosfonianów, nie trudno więc odgadnąć, że bor i fosfor to jej ulubieńcy wśród pierwiastków. W laboratorium czuje się jak w domu, ale i od niego trzeba czasem odpocząć. Lubi wtedy zasiąść przy dobrej książce czy serialu. Chętnie wybiera się na długie spacery w trakcie których może pogрузić się w rozmyślania nad otaczającym światem."

Karolina Gąsior, Komunikat posterowy z badań własnych – studia I stopnia
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

„Ocena przydatności funkcjonału gęstości 153LYP w przewidywaniu anharmoniczności wybranych cząsteczek diatomowych”

Studentka Analityki chemicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. W 2019 roku ukończyła studia licencjackie na kierunku Chemia broniąc pracy „Widma oscylacyjno-rotacyjne cząsteczek diatomowych w ujęciu wariacyjnym” napisanej przy współpracy z promotorem dr hab. Piotrem Borowskim, prof. UMCS. Na Zjeździe Wiosennym Sekcji Studenckiej PTChem w Ustroniu zaprezentowała poster pt. „Ocena przydatności funkcjonału gęstości B3LYP w przewidywaniu anharmoniczności wybranych cząsteczek diatomowych” który został uznany za najlepszy plakat z badań własnych w kategorii studiów I stopnia. Od 2017 roku jest wice prezesem Koła Naukowego Alkahest oraz organizatorem Turnieju All-chemicznego.

Joanna Klara, Komunikat posterowy z badań własnych – studia II stopnia
Uniwersytet Jagielloński

„Badanie wpływu kwasu 2-hydroksyoleinowego na organizację molekularną wieloskładnikowych monowarstw i dwuwarstw lipidowych”

Była studentka Chemii na Uniwersytecie Jagiellońskim. Swoją pracę, zarówno licencjacką, dotyczącą badania organizacji molekularnej modelowych błon lipidowych (2017 r.), jak i magisterską (2019 r.) realizowała w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii w Zespole Fizykochemii Powierzchni pod kierownictwem doktora habilitowanego Pawła Wydro profesora UJ. Na Zjeździe Wiosennym Sekcji Studenckiej PTChem-u przedstawiła poster „Badanie wpływu kwasu 2-hydroksyoleinowego na organizację molekularną wieloskładnikowych monowarstw i dwuwarstw lipidowych.”, co jednocześnie stanowiło jej pracę magisterską. Obecnie, po uzyskaniu tytułu magistra chemii w specjalizacji fizykochemiczne podstawy nanotechnologii, rozpoczęła kształcenie w Szkole Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych na Wydziale Chemii UJ. Swoje badania dotyczące wykorzystania hydrożeli i materiałów krzemianowych, przeprowadza w Zespole Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów. Jej zainteresowania naukowe obejmują wykorzystanie badań fizykochemicznych do zastosowaniach biomedycznych.

Nagrody publiczności

Andrzej J. Kałka, Komunikat ustny

Uniwersytet Jagielloński

„Gorejący węzeł gordyjski spektroskopii UV-Vis, czyli o kompensacji efektów temperaturowych słów kilka”

Doktorant na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Swoją pracę naukową rozpoczął w roku 2017, nawiązując trwającą do dziś współpracę z Zespołem Badań Fotochemicznych i Luminescencyjnych (Wydział Chemii UJ), pod kierownictwem p. dra hab. Andrzeja M. Turka. W ramach pracy licencjackiej (2017 r.), podjął zwięzłe sukcesem badania dotyczące możliwości rozkładu widm fluorescencji mieszaniny wieloskładnikowej przy użyciu metod matematycznych (a więc bez konieczności fizycznego oddzielenia składników). W roku 2019 ukończył studia drugiego stopnia na Wydziale Chemii UJ, uzyskując tytuł zawodowy magistra chemii, o specjalizacji chemia teoretyczna i komputerowa. Przedmiot jego pracy dyplomowej stanowiła próba zbadania złożonych właściwości spektroskopowych układu konformerycznego trans-1-(2-antrylo)-2-fenylotenu, przy użyciu metod chemometrycznych oraz kwantowo-mechanicznych. Po jej obronie, rozpoczął kształcenie w Szkole Doktorskiej. Głównym obiektem jego zainteresowań naukowych pozostaje rozwijanie algorytmów chemometrycznych wraz z ich praktycznym zastosowaniem w dziedzinie chemii fizycznej i spektroskopii. Przez swoje wystąpienia konferencyjne oraz opublikowane artykuły, stara się popularyzować wykorzystanie metod matematycznych do obróbki i analizy danych pomiarowych – tzw. „data miningu”. Pozostaje także sympatykiem obliczeń o charakterze kwantowo-mechanicznym.

Jakub Piątkowski, Komunikat posterowy

Uniwersytet Warszawski

„Highly Effective Semi-Heterogenous Method for Removal of Ruthenium Impurities”

Student Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W bieżącym roku rozpoczął studia drugiego stopnia ze specjalizacją Synteza Organiczna. W 2019 roku ukończył studia licencjackie na tym samym uniwersytecie w ramach Międzywydziałowych Interdyscyplinarnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych (MISMaP) na kierunku chemicznym broniąc pracy „Wymiana ligandów jodkowych w rutenowych kompleksach metatezy alkenów zawierających czwartorzędowe ugrupowanie amoniowe”. Od początku studiów pracuje w Laboratorium Syntezy Metalooorganicznej pod przewodnictwem prof. dr hab. inż. Karola Grela. Obecnie uczestniczy w realizacji programu TEAM-TECH finansowanego przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej. Jest współautorem dwóch publikacji naukowych w czasopiśmie Organic Process Research & Development oraz Synlett. W swoim dorobku ma również udział w 8 konferencjach naukowych, zarówno międzynarodowych, jak i krajowych, w tym na Zjeździe Wiosennym PTChem 2019 w Ustroniu, gdzie zaprezentował poster

„Highly effective semi-heterogenous method for removal of ruthenium residues”. Jego zainteresowania naukowe koncentrują się na szeroko pojętej chemii metaloorganicznej oraz koordynacyjnej ze szczególnym uwzględnieniem *N*-heterocyklicznych karbenów NHC jako ligandów w reakcjach katalizowanych metalami przejściowymi, głównie rutenem, miedzią oraz żelazem. W swoich badaniach zajmował się także efektywnym usuwaniem pozostałości metali przejściowych z mieszanin poreakcyjnych oraz alternatywnymi metodami syntezy kompleksów rutenowych zawierających w swojej budowie czwartorzędowe ugrupowanie amoniowe. Ponadto, jest głęboko zainteresowany chemią metalocenów, a Jego największym marzeniem naukowym jest przeprowadzenie reakcji metatezy alkenów z użyciem kompleksów żelaza. Od roku 2019 piastuje stanowisko wiceprezesa SKNCh UW „Fulleren”. Prywatnie, Jakub jest zapalonym fanem siatkówki, żeglarsstwa oraz dżudo.

Andrzej J. Kałka z Uniwersytetu Jagiellońskiego otrzymał dodatkowo nagrodę pieniężną w wysokości 150 EURO ufundowaną przez firmę EVONIK i European Young Chemists' Network za najlepszą prezentację ustną. Zaś nagrodę Chemii Przemysłowej otrzymał **Andrii Aleksieiev** z Politechniki Łódzkiej.

PODSUMOWANIE

Partnerami Zjazdu Wiosennego SSPTChem 2019 byli: Studenckie Koło Naukowe Chemików Politechniki Śląskiej, EVONIK, European Young Chemists' Network. **Patronat Honorowy nad Zjazdem objęli:** JM Rektor Uniwersytetu Śląskiego Prof. dr hab. Andrzej Kowalczyk, Polskie Towarzystwo Chemiczne, Burmistrz Miasta Ustroń Ireneusz Szarzec. **Ponadto Patronat nad Zjazdem objęli:** Dziekan Wydziału Farmaceutycznego ŚUM Prof. dr hab. n. med. Krystyna Olczyk, Oddział Katowicki Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Oddział Gliwicki Polskiego Towarzystwa Chemicznego. **Patronat Medialny nad Zjazdem objęli:** Laboratorium – Przegląd Ogólnopolski, Chemia Przemysłowa, kierunekchemia.pl, Wiadomości chemiczne. **Słowa podziękowań kierujemy również do grona Sponsorów.**

SPONSOR PLATYNOWY: Kancelaria prawna LDS Łazewski Depo i Wspólnicy oraz Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego;

SPONSOR DIAMENTOWY: HYDRLOLAB Sp. z o.o. Sp.k., Oficyna Edukacyjna * Krzysztof Pazdro Sp. z o.o., Synthos S.A.;

SPONSOR ŻŁOTY: Kronospan Szczecinek, SHIM-POL A.M. Borzymowski;

SPONSOR: ABLE & E-Jasco Polska Sp. z o.o., LaQ, Oddział Gliwicki Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wydawnictwo Naukowe PWN, TriMen Chemicals S.A.

Mamy nadzieję, że czas spędzony z nami na tegorocznym Zjeździe Wiosennym pozwolił na nawiązanie nowych więzi i przyjaźni w świecie Młodych Chemików, na rozwinięcie swoich naukowych możliwości, zaowocował nowymi badawczymi pomysłami oraz pomógł rozwijać horyzonty dzięki zróżnicowanej tematyce zaprezentowanych wykładów. Do wysokiego poziomu konferencji przyłożyli się znacznie uczestnicy, których prezentacje zarówno ustne jak i plakatuowe pokazały jak

wiele ciekawych i trudnych problemów badawczych rozwiązują tak młodzi naukowcy. Cieszymy się, że jak co roku Zjazd Wiosenny cieszył się ogromnym zainteresowaniem i wierzymy, że następne Zjazdy Sekcji Studenckiej pokażą, jak duża, zintegrowana i wysoko wykształcona jest społeczność młodych chemików w Polsce.



Rys 1. Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej PTChem 2019 w Ustroniu.

Wykorzystanie małowcząsteczkowych związków organicznych w diodach OLED

The use of low molecular weight organic compounds in OLED diodes

Justyna Anna Adamczyk¹, Adam Marek Pieczonka¹

¹Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej
jadamczyk73@gmail.com

słowa kluczowe: diody OLED, elektronika organiczna, *spin-coating*, naparowywanie próżniowe, drukowanie

STRESZCZENIE

Do najnowszych urządzeń elektroniki organicznej należą organiczne diody elektroluminescencyjne OLED (ang. *Organic Light Emitting Diode*). Wyświetlacze bazujące na technologii OLED cechuje między innymi bardzo dobre odwzorowanie barw oraz znacząca poprawa kontrastu. Można także uniknąć utraty jakości kolorów obrazów oglądanych pod kątem. Organiczna dioda elektroluminescencyjna budową przypomina „kanapkę”. Składa się z kilku cienkich warstw nałożonych na siebie. Grubość kompletnej diody wynosi około 500 nm. Jednym z najważniejszych elementów urządzenia jest warstwa emisyjna. Istotnym zadaniem jest dobór odpowiedniej techniki nanoszenia cienkich warstw związków organicznych. Wśród popularnych technik wyróżnić można *spin-coating* oraz naparowywanie próżniowe, a w ciągu ostatnich lat bardzo szybko rozwijająca techniką jest drukowanie warstw aktywnych. Oprócz polimerów coraz częściej w tej roli sprawdzają się związki małowcząsteczkowe, bazujące na dużych układach aromatycznych z wieloma wiązaniami podwójnymi.

ABSTRACT

Organic electronics including organic light emitting diodes (OLED) is an extremely rapidly developing field of science. Displays based on OLED technology are characterized by, among others, very good color reproduction and a significant improvement in contrast. The thickness of the complete organic diode is about 500 nm. One of the most important elements of the diode is the emission layer. An important task is the selection of the appropriate technique for applying thin layers. Popular techniques include *spin-coating* and vacuum evaporation. In recent years, printing has also become a rapidly developing technique. Beside to polymers, a small-molecule compounds based on large aromatic systems with many double bonds are increasingly useful in this role.

WSTĘP

Chemia i światło mają ze sobą wiele wspólnego. Dzięki odpowiedniej strukturze związków chemicznych możemy wpływać na oddziaływania cząsteczek ze światłem oraz reakcje i procesy zachodzące pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego. Z kolei dynamiczny rozwój nowoczesnych technologii z zakresu elektroniki organicznej przyczynia się do poszukiwania nowych małowcząsteczkowych materiałów wykazujących właściwości elektroluminescencyjne. Oprócz tego istotne są właściwości fizykochemiczne otrzymanych związków: kształt, rozkład atomów w cząsteczce, ich wielkość oraz organizacja w przestrzeni.

Elektroluminescencję, czyli emitowanie światła pod wpływem płynącego prądu elektrycznego dla związków organicznych zauważono już w latach 60. XX wieku, jednakże na początku nie wiązano z tym większych nadziei.¹ Sytuacja zmieniła się kiedy w latach 90. zaczęto publikować pierwsze wzmianki o związkach organicznych, w których następuje zjawisko emisji światła pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Rozpoczęto badania nad pierwszymi prototypami wyświetlaczy, i tak w 1996 roku firma *Cambridge Display Technology* przedstawiła światu pierwszy monochromatyczny ekran OLED. Od tego czasu w bardzo szybkim tempie na rynku zaczęły pojawiać się kolejne urządzenia takie jak wyświetlacze do telefonów komórkowych, aż do roku 2007, w którym ukazał się prototyp telewizora w technologii OLED, wyprodukowanego przez firmę *Sony*. Telewizor ten miał przekątną 11 cali, a jego grubość wynosiła zaledwie 3 mm.² W tej chwili urządzenia tego typu można już spotkać w każdym sklepie z elektroniką. Z najnowszych doniesień wynika również, że już w 2020 roku mogą pojawić się pierwsze zwijane telewizory, posiadające elastyczny panel OLED o wielkości nawet 80 cali.³

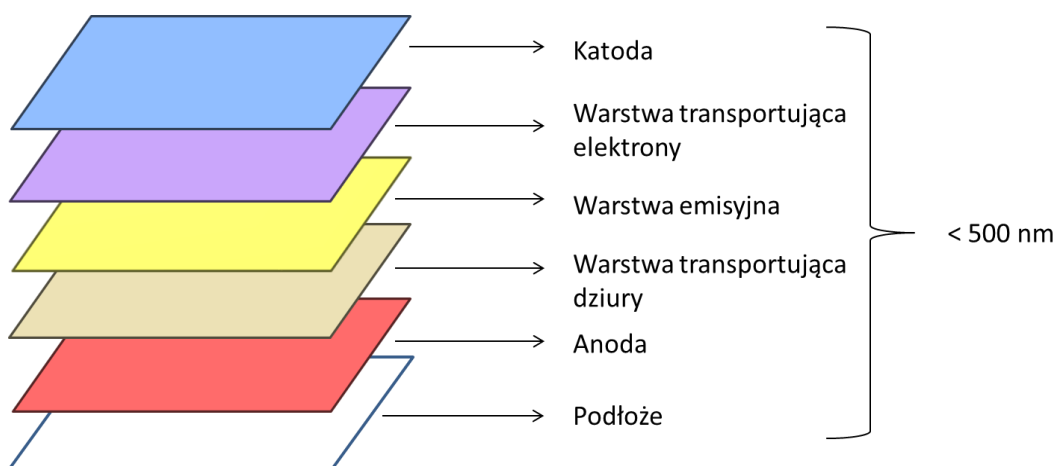
Celem pracy jest przedstawienie jakimi metodami wytwarzane są warstwy aktywne diod OLED z wykorzystaniem związków małowcząsteczkowych na przestrzenie ostatnich kilku lat. Technologia wytwarzania warstw aktywnych jest szczególnie istotna ze względu na unikalne właściwości związków organicznych, a także ze względu na cenę projektowanego urządzenia.

BUDOWA DIODY OLED

Urządzenia w technologii OLED bazują na powierzchniowych źródłach światła, którymi są organiczne diody elektroluminescencyjne OLED (ang. *Organic Light-Emitting Diode*). Typowe diody OLED zbudowane są z kilku elementów, nakładanych w postaci cienkiej warstwy ciała stałego. Coraz większy nacisk kładzie się na to, aby wykonane były one w większości z materiałów organicznych, które po połączeniu i przyłożeniu prądu elektrycznego emitują światło.¹ Ze względu na małowcząsteczkową strukturę związku w warstwie emisyjnej do szczegółowego opisu diody stosuje się nazwę SMOLED (ang. *Small Molecule OLED*). Bardziej skomplikowane, duże, polimerowe struktury noszą nazwę POLED (ang. *Polymer OLED*). Z uwagi na fakt, iż diody OLED samodzielnie wytwarzają światło za sprawą odpowiedniego przepływu elektronów, nie ma potrzeby ich podświetlania. Wiąże się z tym ich stosunkowo prosta budowa oraz jedna z najważniejszych zalet – mogą być wyjątkowo cienkie. Diody OLED osiągają grubość do 500 nm. Istotnym aspektem, który wyróżnia

wyświetlacze, w których wykorzystuje się OLED, w porównaniu do wyświetlaczy ciekłokrystalicznych LCD (ang. *Liquid crystal display*) jest bardzo dobre odwzorowanie barw. Związane jest to z konstrukcją najmniejszych jednolitych elementów obrazu, które zostają wyświetlane na ekranie, czyli pikseli. W diodzie OLED poza obecnością jednego z podstawowych modeli przestrzeni barw RGB (ang. *red, green, blue*), obecny jest także dodatkowy subpiksel o barwie białej, co znacznie wzmacnia odwzorowanie kolorów. Dodatkowo, dzięki wykorzystaniu materiałów organicznych można znacząco poprawić kontrast, i uniknąć utraty jakości kolorów obrazów oglądanych pod kątem.⁴ Różnicę tą najlepiej widać przy porównaniu wyświetlania czarnych obrazów na ekranie.⁵ Wynika to z tego, że w matrycy OLED można sterować pojedynczym pikselem, czyli na przykład go wyłączyć. W matrycy tej nie występuje więc charakterystyczna dla klasycznych, nieorganicznych wyświetlaczy LED poświata, dzięki czemu uzyskujemy głęboką czerń, stanowiącą idealne tło dla pozostałych kolorów.

Produkcja diody OLED polega na nakładaniu na siebie poszczególnych warstw tworzących urządzenie, według odpowiednich procesów technologicznych. Pierwszym z utrudnień jakie występuje podczas tworzenia urządzenia jest scalenie wielu diod emitujących światło i zgromadzenie kilku subpikseli składających się na jeden piksel. Schemat konstrukcji diod OLED jest uproszczony w przeciwieństwie do innych urządzeń tego typu, w których konieczne jest zastosowanie dodatkowej warstwy podświetlającej. Pomimo to, produkcja diod OLED jest znacznie bardziej kosztowna, co przekłada się na wciąż wysoką cenę urządzeń wykorzystujących tę technologię. Priorytetem jest więc obniżenie kosztów produkcji, poprzez udoskonalenie procesów technologicznych oraz wykorzystanie możliwie jak najtańszych materiałów. Prosta organiczna dioda elektroluminescencyjna swoją budową przypomina „kanapkę” składającą się z kilku elementów (Rys. 1). Każda z warstw jest możliwie jak najcieńsza, dzięki temu dioda osiąga grubość zaledwie do kilkuset nanometrów. Pierwszym elementem odpowiadającym za elastyczność jest transparentne podłoże. W tej roli wykorzystać można szkło lub elastyczne materiały takie jak folia. Na podłoże naniesiona zostaje przezroczysta anoda. Do najpopularniejszego związku pełniącego tę funkcję należy tlenek indow-cynowy (ITO- *Indium Tin Oxide*). Anoda zostaje przykryta warstwą transportową dla dziur. W skład warstwy wchodzi cząsteczki, które dobrze stabilizują ładunek dodatni. Najważniejszym elementem jest warstwa emisyjna zbudowana z organicznego materiału półprzewodnikowego, którym zazwyczaj jest mieszanka polimerów, ale również coraz częściej związki małowczątkowe. Kolejny element diody to warstwa transportowa dla elektronów. Tworzą ją związki organiczne, które dzięki swej strukturze dobrze stabilizują ładunek ujemny. Ostatnim składnikiem jest katoda, umożliwiająca swobodny przepływ elektronów pod wpływem przyłożonego napięcia. Materiał wykorzystywany jako katoda musi charakteryzować się niską pracą wyjścia w celu wstrzyknięcia elektronów do odpowiedniej warstwy. Najpopularniejsze katody wykonane są z metali takich jak glin lub wapń, przy czym niewymagana jest tutaj przezroczystość materiału.



Rys. 1. Budowa prostej diody OLED.

Głównym zadaniem diody jest przetworzenie energii elektrycznej w energię świetlną.⁶ Konieczna jest przy tym sprawna współpraca wszystkich warstw tworzących diodę. Każdy element ma swoją funkcję, która wynika z jego budowy i właściwości. W momencie przyłożenia prądu elektrycznego do diody, następuje przepływ elektronów w kierunku od katody do anody. Rozpoczyna się więc przejście elektronów z katody do warstwy emisyjnej. Jednocześnie, z drugiej strony anoda podaje, tzw. dziury elektronowe do warstwy emisyjnej, usuwając elektrony z warstwy przewodzącej. Dziury elektronowe stanowią ubytek elektronu w strukturze chemicznej, tworząc dodatni nośnik ładunku elektrycznego. Z katody napływają nowe elektrony do warstwy emisyjnej, które spotykając na swojej drodze powstałe dziury, rekombinują ze sobą pod wpływem oddziaływania elektrostatycznego. W wyniku rekombinacji elektron przechodzi na niższy stan energetyczny, uwalniając nadmiar energii w postaci promieniowania elektromagnetycznego z zakresu widma widzialnego.

TECHNIKI NANOSZENIA CIENKIEJ WARSTWY CIAŁA STAŁEGO

Warstwy tworzące urządzenie muszą być kolejno naniesione jedna na drugą. Związki chemiczne tworzące warstwy w OLED-ach występują w postaci ciała stałego. Stąd też pojawia się wyzwanie dotyczące znalezienia optymalnej techniki nanoszenia cienkich warstw ciała stałego. W zależności od cech danego materiału i właściwości fizykochemicznych, dobierane są odpowiednie techniki, które pozwolą utworzyć odpowiedniej grubości warstwę.

Do głównych metod zalicza się metodę wirującego podłoża oraz naparowywanie próżniowe. Obydwie techniki pozwalają na wytworzenie jednolitej warstwy przy odpowiednim doborze parametrów procesu. Techniki różnią się między innymi tym, że metoda wirującego podłoża to metoda rozpuszczalnikowa co oznacza, że związek nanosi się z roztworu, a przy naparowywaniu próżniowym cząsteczki nanosi się w postaci ciała stałego. Alternatywą dla obu metod może być drukowanie warstw ciała stałego, co pozwoli na uproszczenie procesu technologicznego oraz na znaczną redukcję jego kosztów.

Spin-Coating

Technika wirującego podłoża, częściej nazywana z języka angielskiego *spin-coating* należy do chemicznych metod otrzymywania warstw.⁷ Sam proces tworzenia warstwy polega na zbliżaniu się atomów do podłoża i trwałym wiązaniu z nim. W trakcie jego trwania mogą zachodzić konkurencyjne procesy, takie jak odbijanie od podłoża lub też desorpcja, czyli parowanie powodujące zmniejszenie grubości warstwy, stąd też bardzo ważnym elementem jest dobór odpowiednich warunków procesu.

Proces składa się z kilku etapów.⁸ Pierwszym jest przygotowanie podłoża oraz przymocowanie go do tarczy obrotowej *spin-coater'a*. W tym celu najczęściej wykorzystuje się podciśnienie. Kolejnym krokiem jest dozowanie odpowiedniej ilości materiału, który chcemy nanieść na podłoże. W pierwszym etapie należy sporządzić roztwór powlekanej substancji w odpowiednim rozpuszczalniku. Do dozowania można użyć pipety, strzykawki lub innego odpowiedniego urządzenia dozującego, pamiętając o tym, aby substancję nanieść na środkową część podłoża, co ułatwi równomierne pokrycie. Następnie, uruchamiana jest tarcza obrotowa, która wprawiona w ruch pozwala na pokrycie całego podłoża substancją powlekającą. Jest to metoda statyczna, ale alternatywą może być również metoda dynamiczna, w której na początku tarczę wprawia się w ruch obrotowy, a później dozuje roztwór substancji powlekającej. Pod wpływem ruchu obrotowego podłoże zostaje pokryte cienką warstwą filmu cieczy. Nadmiar roztworu zostaje samoczynnie usunięty poza podłoże i następuje proces suszenia. Choć proces wydaje się prosty, dobranie odpowiednich warunków zajmuje dużo czasu, gdyż pod uwagę należy wziąć między innymi siły odśrodkowe, siły przylegania, napięcie powierzchniowe oraz lepkość roztworu, która zmienia się w czasie. Najczęściej optymalizację procesu wykonuje się doświadczalnie, zmieniając prędkość kątową wirowania w zależności od czasu oraz przyspieszenia. Przyjmuje się, że grubość warstwy jest wprost proporcjonalna do lepkości i odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka z prędkości kątowej wirowania.⁹ *Spin-coating* wymaga rozpuszczenia związku w rozpuszczalniku organicznym, stąd też w metodzie tej pojawia się kolejne ograniczenie dotyczące właśnie rozpuszczalności substancji. Zaletą tworzenia cienkich warstw ciała stałego za pomocą tej metody jest z kolei jej niski koszt.

Naparowywanie próżniowe

Inną techniką wytwarzania cienkiej warstwy ciała stałego jest naparowywanie próżniowe (ang. *Vacuum evaporation*). W metodzie tej związki chemiczne używa się w postaci ciała stałego. Osadzanie próżniowe polega na transferze cząsteczek ze źródła parowania do elementu pokrywano. Wszystkie procesy osadzania próżniowego wykonywane są w wysokiej próżni. Im niższe ciśnienie uda się uzyskać w komorze tym lepiej, gdyż znacząco ograniczamy wtedy zderzanie się cząstek naparowywanej substancji z cząstkami gazów znajdujących się w powietrzu oraz zanieczyszczeniem warstwy innymi cząsteczkami. Pożądany poziom ciśnienia wynosi około 10^{-7} mbara. Fundamentalne dla poprawnego przebiegu procesu jest również dobranie odpowiedniego źródła, w którym umieścimy związek organiczny.

Podgrzewanie organicznych cząsteczek w komorze próżniowej prowadzi do zmiany stanu skupienia. Po osadzeniu się cząsteczek powierzchnia podłoża jest schładzana i dochodzi do kondensacji. Technika ta niestety wiąże się z bardzo wysokim kosztem oraz wyspecjalizowanym sprzętem.

Drukowanie

Drukowanie jest procesem wielokrotnego powielania informacji (ilustracji, grafiki, tekstu), polegającym na nanoszeniu materiału barwiącego na podłoże za pomocą nośnika obrazu.¹⁰ Drukowanie natryskowe (ang. *ink-jet*) należy do technik drukowania cyfrowego, w których proces drukowania odbywa się na podstawie zapisanych w pamięci komputera danych cyfrowych.¹¹ Sprzętem wykorzystywanym przy drukowaniu natryskowym są specjalne urządzenia drukujące, wyposażone w głowice natryskowe. Głowice te posiadają zestaw dysz, z których w odpowiednim momencie wypuszczane są krople atramentu. Do druku dochodzi wówczas, gdy elektroniczny system sterujący wyśle do głowicy sygnał w postaci impulsu elektrycznego.¹² Proces drukowania materiałów organicznych jest kontrolowany dzięki zamontowanym kamerom. Daje również możliwość zaprojektowania własnego nadruku. Jedną z zalet tej techniki jest szeroki zakres stosowanych podłoży, a szybki rozwój pozwala na zwiększenie rozdzielczości, a także zwiększenie jakości nadruku. W przypadku drukowania natryskowego związki organiczne nanoszone są w postaci atramentu (rozpuszczone w zależności od używanej drukarki w rozpuszczalnikach organicznych). Atramenty muszą spełniać standardowe wymagania i posiadać ściśle określone właściwości fizykochemiczne, narzucane przez stosowane różnego rodzaju głowice drukujące, stąd też dobranie odpowiedniego związku organicznego do wyrobu atramentu jest procesem czasochłonnym.

Metoda ta znalazła zastosowanie w fotowoltaice i elektronice organicznej dzięki temu, że jest to sposób drukowania bezkontaktowego – nadaje się do drukowania wielkoformatowego na wybranym podłożu jak również do drukowania precyzyjnego. Podkreślić należy, że podłoże może być dowolnego kształtu oraz może być elastyczne. Obecnie druk natryskowy jest najbardziej dynamicznie rozwijającą się techniką drukowania, która pozwala na kontrolę powstających warstw i zapewnia odpowiednią szybkość powlekania przy niezbyt wygórowanych kosztach.

ORGANICZNE MATERIAŁY PÓŁPRZEWODNIKOWE

Do organicznych materiałów półprzewodnikowych zaliczamy dwie grupy związków: polimery i związki małowartościowe, czyli molekuły.¹³ Molekuły są to najmniejsze jednostki, wykazujące charakterystyczne dla danego związku chemicznego właściwości. Polimery to związki wielkowartościowe zbudowane z powtarzających się jednostek strukturalnych zwanych merami. Zdolność materiałów polimerowych, czy też małowartościowych związków organicznych do transportu prądu elektrycznego i absorbowania/emitowania promieniowania elektromagnetycznego w obszarze widma widzialnego i ultrafioletu związana jest z atomami węgla o hybrydyzacji sp^2 .¹⁴ Jest to możliwe dzięki koniugacji, czyli sprzęgnięciu się cząsteczek oraz zdelokalizowanym systemem π -elektronowym.

Liczne badania w tym aspekcie wykazały, że związki chemiczne o takiej budowie umożliwiają półprzewodzenie (dziurowe lub elektronowe) prądu. Wiązanie π jest znacznie słabsze od wiązania σ , tworzącego szkielet cząsteczki. Wynikiem tego, wzbudzenie elektronowe sprzężonych molekuł, występujące podczas przejścia π - π^* , jest najmniej energetyczne. Przejście typu π - π^* wynika z absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, a następnie dochodzi do emisji w zakresie światła widzialnego. W zależności od stopnia sprzężenia konkretnych układów w cząsteczce, możliwa jest kontrola i modyfikacja emisji światła związków organicznych.

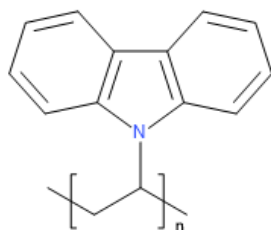
Ze względu na właściwości fizyczne, a zwłaszcza elektryczne związków chemicznych będących ciałami stałymi możemy podzielić je na przewodniki (metale), półprzewodniki oraz izolatory (dielektryki).¹⁵ Główną cechą odróżniającą od siebie przewodniki, półprzewodniki i izolatory są pasma energetyczne. Wyróżniamy dwa rodzaje pasm: walencyjne (podstawowe) i przewodnictwa.¹⁶ Pasma walencyjne określa jaką energię mają elektrony walencyjne związane z jądrem atomu (pasma wypełnione elektronami), natomiast pasmo przewodnictwa określa zakres energii, jaką mają elektrony walencyjne będące swobodnymi nośnikami ładunku w ciele stałym). W metalach pasma te nachodzą na siebie, dzięki czemu możliwe jest przemieszczanie się elektronów pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. W metalach koncentracja elektronów przewodnictwa jest duża (ok. 10^{28} m^{-3}), ruchliwości są rzędu $10^{-3} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, a przewodność elektryczna wynosi ok 10^7 S/m . W związkach, które nie wykazują własności metalicznych pasma energetyczne nie zachodzą na siebie, ale są oddzielone pasmami wzbronionymi. Pasma wzbronione są zakresami stanów energetycznych, których elektrony nie mogą przyjmować. W izolatorach przerwa energetyczna między pasmami wynosi 5-10 eV i przyjmuje się, że nie przewodzą one prądu. W przypadku półprzewodników bariera energetyczna wynosi około 1-2 eV. Podczas przeniesienia elektronu z pasma podstawowego do pasma przewodnictwa, w tym pierwszym pozostaje wolny poziom energetyczny nazywany dziurą elektronową, która może się przemieszczać w pasmie podstawowym. Traktuje się to jako przemieszczanie dodatniego ładunku.

Czyste półprzewodniki noszą nazwę półprzewodników samoistnych. Podczas przenoszenia elektronów z pasma podstawowego do pasma przewodnictwa (kosztem energii cieplnej lub energii pochłanianych fotonów) powstają nośniki elektron-dziura. Liczbę nośników można zwiększyć poprzez dodanie odpowiednich domieszek powodujących wychwyt elektronów z pasma podstawowego, bądź dostarczenie dodatkowych nośników do pasma przewodnictwa. Jeżeli do półprzewodnika wprowadzi się domieszkę atomów zawierających o jeden więcej elektron walencyjny (arsen wprowadzony do germanu), to ten nadmiarowy elektron stanie się swobodnym i znacznie podniesie przewodnictwo układu. Mówimy wtedy o przewodnictwie typu n. Wprowadzenie atomów, które posiadają jeden elektron walencyjny mniej (bor wprowadzony do germanu) powoduje wytworzenie w układzie dziur elektronowych, w takim przypadku mamy do czynienia z przewodnictwem typu p.

Przewodnictwo półprzewodników można stosunkowo precyzyjnie kontrolować, a to decyduje o szerokich i różnorodnych zastosowaniach praktycznych (np.

w tranzystorach, diodach półprzewodnikowych, fotokomórkach półprzewodnikowych). Wyróżnić można dwa typy przewodnictwa. Pierwszym z nich jest przewodnictwo dziurowe, gdzie stosuje się opis przewodnictwa za pomocą poruszającej się "dziury" o ładunku dodatnim, drugie to przewodnictwo elektronowe - nośnikami ładunku są elektrony.

Wyższość polimerów nad małowcząsteczkowymi związkami wynika głównie ze względu na ich znakomite właściwości wykorzystywane podczas tworzenia warstw. Materiały te wyróżnia duża odporność mechaniczna oraz łatwość modyfikacji. Ważną cechą polimerów jest to, że w wyniku niewielkich zmian w składzie można łatwo modyfikować ich właściwości fizykochemiczne, np. zmianę przewodnictwa. Można wyróżnić przewodniki samoistne oraz domieszkowane. Dodanie dodatkowej grupy chemicznej do istniejącego układu na drodze syntezy chemicznej daje wiele możliwości kontrolowania właściwości makrowcząsteczek. Cechą, która pozwala tym cząsteczkom na dobrą organizację w warstwie, jest ich dobra rozpuszczalność w wielu różnych rozpuszczalnikach. Umożliwia to uzyskanie dowolnej grubości i kształtu materiału przewodzącego. Przykładem związku wielowcząsteczkowego wykorzystywanego jako materiał w diodach organicznych jest poli(*N*-winylokarbazol) (PVK) (Rys.2).



Rys 2. Poli(*N*-winylokarbazol).

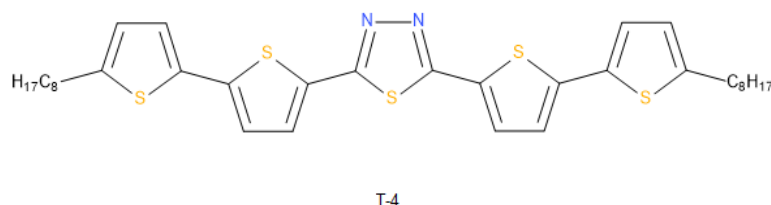
Małowcząsteczkowe materiały półprzewodnikowe stają się jednak coraz bardziej popularne. Istnieje cała gama komercyjnie dostępnych materiałów. W zależności od funkcji danej warstwy tworzącej diodę, stosuje się związki chemiczne o odpowiednich właściwościach wynikających z ich struktury i budowy. Obecnie są one już wykorzystywane na dużą skalę, wciąż bada się nowe grupy związków, próbując znaleźć dla nich jak najlepsze parametry, aby mogły znaleźć zastosowanie w wielowymiarowej, nowoczesnej technologii OLED. Zaletą materiałów małowcząsteczkowych jest łatwość ich modyfikacji w celu uzyskania oczekiwanych właściwości oraz wysoka wydajność kwantowa luminescencji, tak rzadko spotykana dla materiałów polimerowych. Badania właściwości małowcząsteczkowych związków chemicznych skupiają się na wielu parametrach, które pozwoliłyby na zastosowanie ich w produkcji OLED. Są to, obok odpowiednich właściwości elektronowych, przede wszystkim zdolność wytwarzania cienkich i jednolitych warstw. Aby uzyskać ciągłą, warstwę o odpowiedniej grubości, zsyntezowany związek powinien cechować się dobrą rozpuszczalnością. Niemalże w każdej metodzie wytwarzania warstw, przygotowanie próbki wymaga wcześniejszego rozpuszczenia związku. W przypadku, gdy właściwości te są słabe, towarzyszą temu niepożądane efekty

związane z gorszą jakością otrzymanych warstw. Po przyłożeniu napięcia, następuje sprawny, jednolity przepływ elektronów, co w rezultacie prowadzi do efektywnej emisji światła. Kolejnym ważnym parametrem jest odpowiedni efekt fluorescencji. Na wszystkie te parametry duży wpływ ma wyjściowy etap, czyli synteza związków i przeprowadzenie dokładnej analizy metodami spektroskopowymi w celu identyfikacji otrzymanych produktów. Związki te powinny posiadać także duży układ chromoforowy, który odpowiada za efekt fluorescencji.

Jako związki emisyjne doskonale sprawdzają się duże układy aromatyczne z wieloma wiązaniami podwójnymi. W przypadku syntezy związków bardzo ważne są reakcje umożliwiające utworzenie nowego wiązania węgiel-węgiel, lub węgiel-heteroatom, natomiast w wytworzonym już urządzeniu istotne są dwa parametry, takie jak wydajność kwantowa luminescencji oraz luminancja. Wydajność kwantowa luminescencji jest to natężenie promieniowania emisji w stosunku do natężenia promieniowania wzbudzającego, luminancja natomiast jest miarą wrażenia wzrokowego, jakie odbiera oko ze świecącej powierzchni, inaczej jest to właściwość fotometryczna, która jest miarą natężenia oświetlenia padającego w danym kierunku. Wyrażana jest w kandelach na metr kwadratowy.

Poniżej przedstawiono przykłady małowartościowych związków, które w ciągu ostatnich lat zostały przetestowane jako warstwy emisyjne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych oraz podzielono je ze względu na metody nanoszenia warstwy emisyjnej.

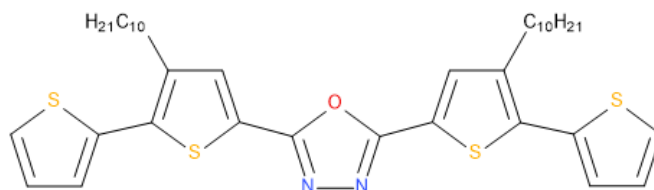
Jednym z przykładów związków nanoszonych metodą spin-coating mogą być pochodne 1,3,4-tiadiazoli.¹⁷ Na *Rysunku 3* przedstawiono przykładowy związek (**1**), który z powodzeniem został wykorzystany jako warstwa emisyjna w diodzie OLED.



Rys. 3. 2,5-Bis(5'octyl-2,2'bitiofen-5-yl)-1,3,4-tiadiazol (**1**).

Schemat diody to ITO/PEDOT:PSS/Warstwa emisyjna/BCP/Alq₃/Ca/Al, gdzie PEDOT:PSS to mieszanina poli(3,4-etylenodioksyfenu) i poli(styrenosulfonianu) stanowiących warstwę wstrzykującą elektrony. Warstwą emisyjną tworzył związek **1**, który został zawieszony w matrycy, którą stanowiła mieszanina polimerów składająca się w 70 wt% z poli(*N*-winylokarbazolu) (PVK) i 30 wt% to 2-tert-butylofenylo-5-bifenylo-1,3,4-oksadiazolu (PBD). BCP to 2,9-dimetylo-4,7-diphenylo-1,10-fenantrolina (warstwa blokująca dziury), a Alq₃ to tris(8-hydroksychinolinato)aluminium (warstwa transportująca elektrony). Wydajność świetlna tak wykonanego urządzenia wynosiła 0.4 cd/A, a luminancja sięgała 750 cd/m². Długie łańcuchy alifatyczne wprowadzane do cząsteczek pozwoliły na lepszą organizację cząsteczek w cienkiej warstwie ciała stałego.

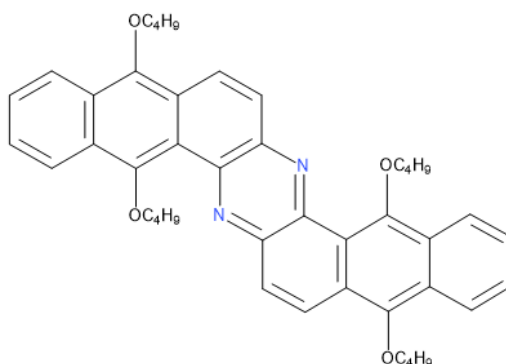
Związki mające w swej strukturze ugrupowania tiofenowe są bardzo popularne, ponieważ cechuje je wzmacnianie luminescencji.¹⁸ Ugrupowania oksadiazolowe również zostały przebadane pod kątem wykorzystania jako warstwy emisyjne w diodzie OLED.



Rys. 4. 2,5-Bis(3-decylo-2,2'-bitiofen-5-yl)-1,3,4-oksadiazol (**2**).

Charakterystyka związków opierała się na widmach absorpcji i widmach emisji. Maksima dla pochodnej **2** przedstawionej na *Rysunku 4* wynosiły kolejno 376 nm, dla absorpcji oraz 440 i 465 nm dla emisji. Wydajność kwantowa luminescencji dla tej pochodnej wynosiła 0.42, a bariera energetyczna 2.87 eV. Dioda posiadająca warstwę emisyjną typu gość-gospodarz, wytworzoną metodą spin-coating, składała się z 1,4 wt% luminoforu osadzonego w matrycy złożonej w 70 wt% z poli(*N*-winylokarbazolu) (PVK) i 30 wt% z 2-tert-butylofenylo-5-bifenylo-1,3,4-oksadiazolu (PBD). Anodę stanowił tlenek indowo-cynowy (ITO), a katodę glin. Urządzenie z kolei charakteryzowało się emisją światła od niebieskiego do seledynowego oraz luminancją w okolicach 71,5 cd/m². Uzyskanie barwy emisji koloru niebieskiego jest bardzo ważne, ponieważ niewiele związków emituje światło w tym kolorze.

Im więcej sprzężonych układów wiązań podwójnych w cząsteczce tym lepiej, ponieważ to właśnie dzięki nim następuje silna absorpcja promieniowania elektromagnetycznego z zakresu UV-Vis oraz możliwa jest zmiana barwy emisji, poprzez wprowadzanie ugrupowań powodujących przesunięcia bato- lub hipsochromowe. Synteza dużych układów jest więc czymś bardzo pożądanym w dziedzinie elektroniki organicznej. Do takich dużych ugrupowań należą układy indantronowe. Indantron jest bardzo dobrze znanym błękitnym barwnikiem kadziowym, odkrytym w 1901 roku.¹⁹ Wykorzystano go do syntezy związku **3** (*Rys.5*).

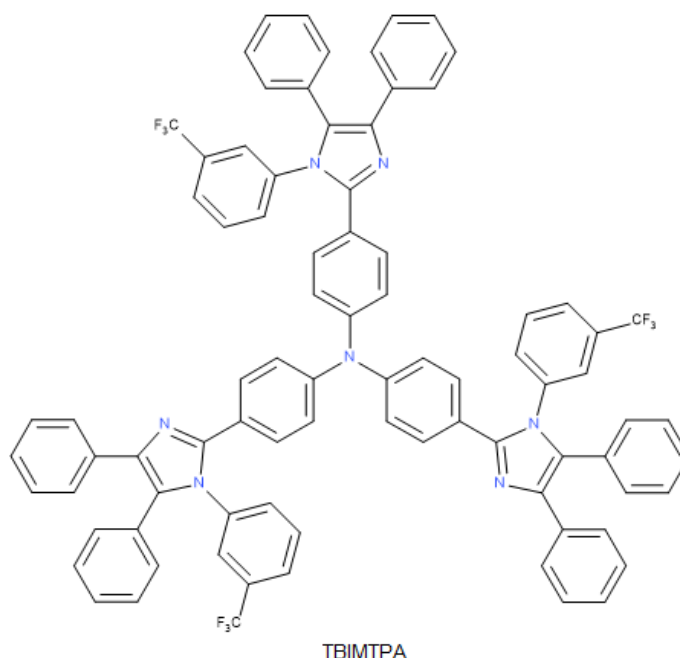


Rys. 5. Tetraalkoksydinaftylo[2,3-a;2',3'-h]fenazyna (**3**).

Z badań wynika, że związki tego typu mają tendencję do samoorganizacji w dobrze uporządkowane struktury 2D.²⁰ Zostało to potwierdzone poprzez zbadanie mikroskopem skaningowym na podłożu HOPG, czyli wysoko zorientowanym graficie

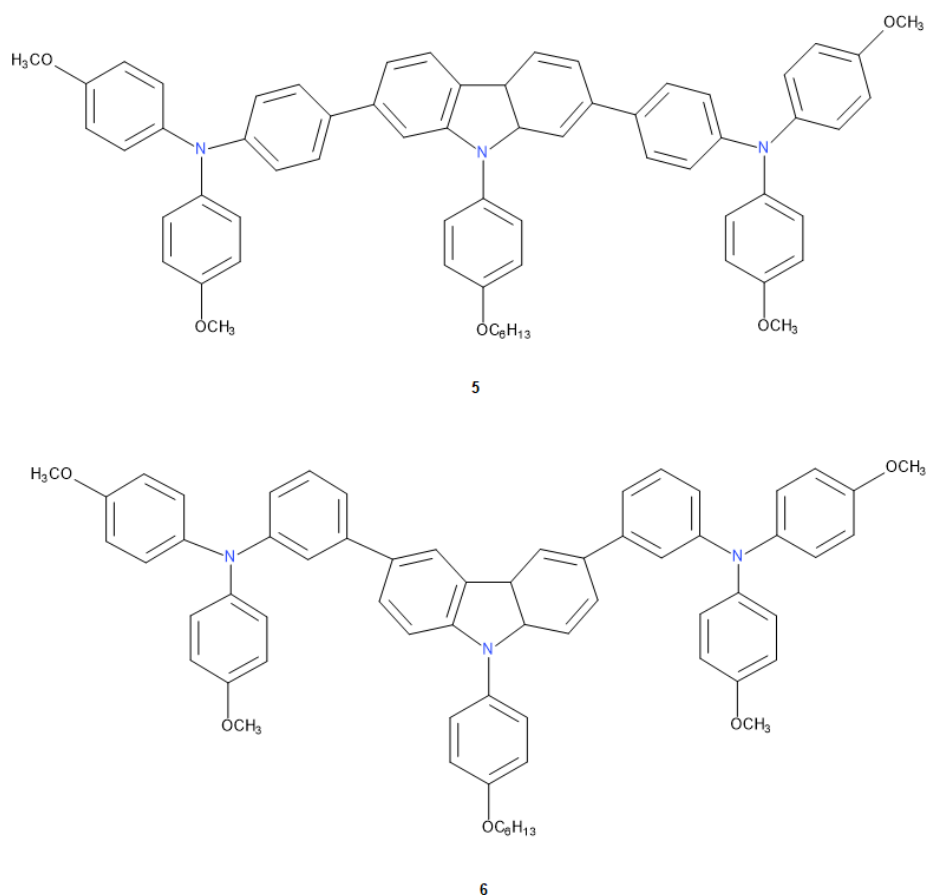
pirolitycznym. W kolejnym etapie wykonano diodę OLED. Wykorzystano układ typu „gość-gospodarz”, w którym cząsteczki luminoforu zostały zawieszone w mieszanice polimerów, a następnie naniesione metodą spin-coating. Ta trójskładnikowa mieszanina składała się z matrycy (70 wt% z PVK, 30 wt% z PBD), w której zawieszono emiter. Natomiast schemat urządzenia wyglądał następująco: ITO/PEDOT:PSS/trójskładnikowa warstwa emisyjna/LiF/Al. Wydajność kwantowa luminescencji badanego związku wynosiła 60%, a luminancja otrzymanej diody 1670 cd/m².

Innym przykładem związków z wykorzystaniem których wytworzono warstwę emisyjną poprzez spin-coating są pochodne trifenyloaminoimidazolu **4**. Wykazują one niebieską fluorescencję i zostały sprawdzone jako diody OLED o konfiguracji ITO/PEDOT:PSS/emiter/TPBi/LiF/Al.²¹ Bariera energetyczna dla związku **4**, którego struktura przedstawiona jest na *Rysunku 6* wynosi 2.16 eV. Posiada on właściwości transportujące dziury i elektrony. Urządzenie, które zostało wykonane z jego udziałem charakteryzowało się luminacją 994 cd/m², a wydajność świetlna 2.6 cd/A.



Rys. 6. Struktura pochodnej trifenyloaminoimidazolu (**4**).

Wartymi przedstawienia są również pochodne karbazolu, ponieważ są one popularnymi blokami budulcowymi w małowielopierścieniowych związkach wykazujących interesujące właściwości elektrochemiczne. W 2017 roku grupa polskich naukowców opracowała struktury pochodnych karbazolu (**5** i **6**), które różniły się miejscem podstawienia.²² Wykazywały one silną absorpcję w zakresie 300-380 nm odpowiadającą przejściu π - π^* .

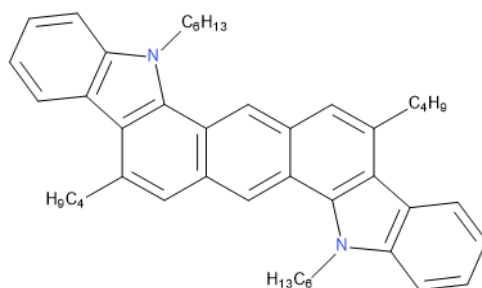


Rys. 7. 4,4'-(9-(4(Heksyloksyfenylo)-9*H*-karbazoli-2,7-dylo)bis(*N,N*-bis(4-metoksyfenylo)anilina (**5**),
3,3'-(9-meoksyfenylo)-9*H*-karbazoli-3,6-dylo)bis(*N,N*-bis(4-metoksyfenylo)anilina (**6**).

Cechą odróżniającą obydwie pochodne okazała się znacząca różnica w maksimach absorpcji, w zależności od typu podstawienia grupy aminofenyłowej. Dodatkowo, związek **5** cechował się bardzo dużą wydajnością kwantową fotoluminescencji, która zależała od rozpuszczalnika, i w toluenie wynosiła 68%, a w THF sięgała nawet 90%. Te wyniki skłoniły do badań nad właściwościami elektroluminescencyjnymi tego układu. Pochodna **5** wykazywała w świetle UV emisję światła barwy niebieskiej, co również przyczyniło się do szczegółowych badań w kierunku wykorzystania jako emiter. Wytworzone zostały testowe diody typu „gość-gospodarz”, których schematy wyglądały następująco: ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD + 1% (3%) **5**/Ca/Ag oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD + 1% (3%) **5**/LiF/Al. Emisję warstwy aktywnej sprawdzano przy różnych dodatkach emitera w matrycy polimerowej wynoszących odpowiednio 1% i 3%. Badając dalsze działanie urządzeń testowych otrzymano luminancję rzędu 800 cd/m², dla diody z Ca/Ag oraz 1000 cd/m² dla diody z LiF/Al. Te wstępne badania dla prostych urządzeń testowych pokazały, że diody wykazują obiecujące właściwości optoelektroniczne.

Do grupy, w której warstwy aktywne nanosi się za pomocą metod naparowywania próżniowego ciała stałego należą heteroaceny. Dzięki swoim właściwościom fizykochemicznym mają one dużą przewagę nad innymi ugrupowaniami. Przykładem jest bis[(1,2)(5,6)indoloantracen (**7**), łączący strukturę

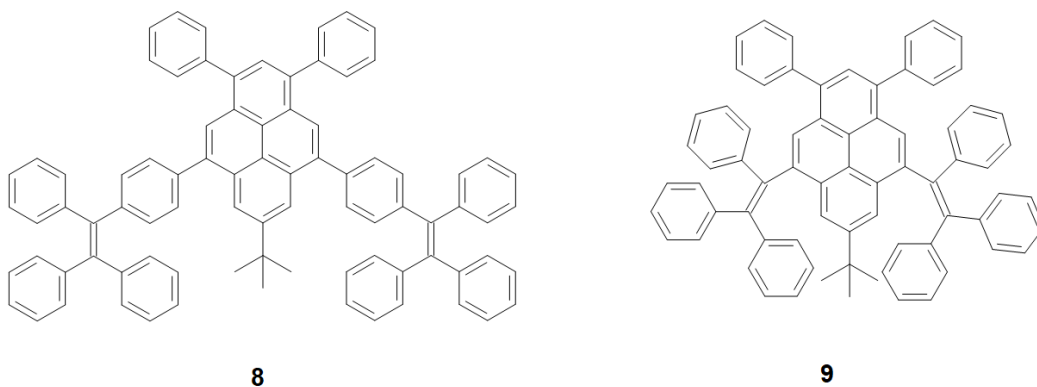
indolu i antracenu, dwóch ugrupowań wykazujących się silnymi właściwościami luminescencyjnymi.²³



Rys. 8. Bis[(1,2)(5,6)]indoloantracen (**7**).

Badając szereg właściwości układu **7** okazało się, że wykorzystując go jako warstwę emisyjną w diodzie można uzyskać luminancję rzędu 10 000 cd/m². Barwa emitowanego światła określona została jako błękitna. Co ciekawe, widać znaczące różnice w barwie emitowanego światła, w zależności od stanu skupienia związku. W ciele stałym emitowane było światło barwy zielonej, w roztworze barwy niebieskiej.

Opracowanie emiterów o barwie niebieskiej ma kluczowe znaczenie dla wyświetlaczy dlatego bardzo często poszukuje się związków pozwalających na emisję niebieskiego światła. Przykładem takich związków są pochodne pirenu, które cechowały się wysoką stabilnością i wzmocnieniem emisji w ciele stałym (ang. *AIE-Aggregation-Induced Emission*).²⁴ Piren należy do wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i przyciąga znaczną uwagę ze względu na swoje doskonałe właściwości luminescencyjne.²⁵ Struktury emiterów **8** i **9** przedstawia Rysunek 9.²⁶

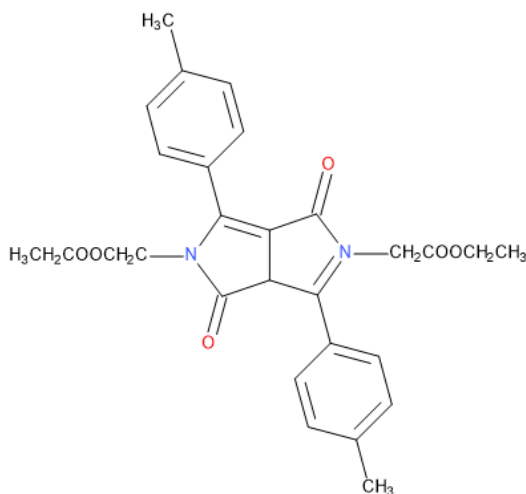


Rys. 9. 7-*Tert*-butyl-1,3-difenyl-5,9-bis[4-(1,2,2-trifenylnwinyl)feryl]piren (**8**) oraz 7-*tert*-butyl-1,3-difenyl-5,9-bis(1,2,2-trifenylnwinyl)piren (**9**).

Bariera energetyczna dla związków wynosiła odpowiednio 3.00 eV dla związku **8** oraz 2.98 eV dla związku **9**, a wydajność kwantowa luminescencji wynosiła odpowiednio 3,35 % dla związku **8** oraz 1,27 % dla związku **9**. Związki wykorzystywane w diodach OLED muszą cechować się wysoką stabilnością termiczną. Dla badanych pochodnych pirenu analiza termiczna wskazała 451 i 428 °C przy 5 % ubytku masy. Dla każdego związku wykonano urządzenie testowe, w którym warstwy nanoszono metodą naparowywania próżniowego. Schemat diody

wyglądał następująco ITO/NPB/TCTA)/emiter **8** lub **9**/TPBi/LiF/Al, gdzie NPB, TCTA, and TPBi pełnią funkcję odpowiednio związku transportującego dziury, blokującego ekscytyny oraz transportującego elektrony. Diody wykazywały emisję światła barwy niebieskiej i są to jedne z najbardziej wydajnych niedomieszkowanych materiałów emitujących światło barwy niebieskiej.

Drukowanie małowcząsteczkowych związków organicznych niesie za sobą wiele zalet. Przede wszystkim jest to prostota w tworzeniu cienkiego filmu, wysoka wydajność urządzeń, a także niski koszt drukowania. Aby uzyskać wysokowydajne urządzenie poprzez drukowanie, konieczne są dobre właściwości filmotwórcze materiałów. Grupa naukowców z Iranu postanowiła sprawdzić pochodne diketopiroli jako atramenty do drukowania natryskowego.²⁷ Diketopirole są związkami, które wykorzystywano między innymi jako barwniki w farbách czy barwne filtry w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych ze względu na ich wysoką stabilność i jasne barwy. Później ukazało się kilka doniesień o wykorzystaniu w ogniwach słonecznych, diodach OLED, czy sondach fluorescencyjnych.^{28,29,30} Do najważniejszych właściwości tych związków należy stabilność na warunki atmosferyczne i światło oraz odporność na czynniki chemiczne. Znaczące są także właściwości optyczne, czyli wysoka emisja fluorescencji i wysoka wydajność kwantowa luminescencji. W badaniach wykorzystano m. in. związek **8**, czyli 3,6-di-(4-metylofenyl)-*N,N'*-dioctanopirolo[3,4-*c*]pirolo-1,4-dion.

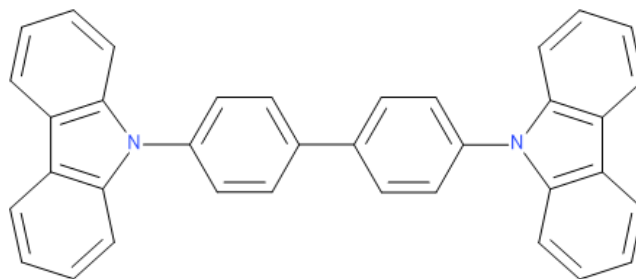


Rys. 10. 3,6-Di-(4-metylofenyl)-*N,N'*-dioctanopirolo[3,4-*c*]pirolo-1,4-dion (**8**).

Bariera energetyczna dla tego związku wynosiła 2.82 eV, wydajność kwantowa luminescencji 0.54%, a maksimum fotoluminescencji było przy 530 nm. Tusz przygotowano w stężeniach od 0.05% do 0.3% wag. i zaobserwowano, że im wyższe stężenie, tym większa intensywność emisji fluorescencji. Jednakże przy zwiększeniu stężenia do 2% zaobserwowano spadek intensywności emisji. Gotowe tusze wydrukowano na podłożu polimerowym. Tak wytworzone elastyczne warstwy wykazywały zieloną fluorescencję.

Cechą wyróżniającą drukowanie jest niski koszt procesu, w porównaniu z metodami próżniowymi, gdzie potrzebny jest wyspecjalizowany sprzęt. Na początku większość doniesień naukowych przyjmowała polimery jako preferowane związki do

drukowania, jednak polimery mają pewne wady związane z ich późniejszym oczyszczaniem i czasem życia urządzenia. Cząsteczki o małej masie z kolei posiadają dobrze zdefiniowaną strukturę, są łatwe do oczyszczenia, ale problemy związane są z ich rozpuszczalnością. W 2012 roku naukowcy z Korei sprawdzili, czy można uzyskać podobne parametry dla diod OLED, w których warstwy aktywne nanoszone są metodami naparowywania próżniowego oraz druku.³¹ W tym celu wykorzystali małowcząsteczkowy związek 4,4-bis(karbazol-9-ilo)bifenyl (CBP) (**9**) jako warstwę emitującą światło domieszkowaną 5% wag. tris(2-fenylpirydyną)irydu (II) (Rys. 11).



Rys. 11. 4,4-Bis(karbazol-9-ilo)bifenyl (**9**).

Schematy urządzeń, w których warstwy aktywne były nanoszone odpowiednio metodą próżniową i druku wyglądały następująco: ITO/TCTA/TCTA:CBP:Ir(ppy)₃/BCP/Alq₃/LiF/Al oraz ITO/TCTA:CBP:Ir(ppy)₃/BCP/Alq₃/LiF/Al, gdzie TCTA to 4,4',4''-tris(carbazol-9-il)trifenylamina (warstwa transportująca dziury). Okazało się, parametry takie jak wydajność kwantowa luminescencji dla warstw drukowanych były bardzo zbliżone do tych nanoszonych próżniowo co powoduje, że metody drukowania są bardzo obiecującymi technikami w wytwarzaniu diod OLED.

PODSUMOWANIE

Szybki rozwój elektroniki organicznej przyczynił się do wzrostu zainteresowania małowcząsteczkowymi związkami organicznymi o właściwościach fluorescencyjnych. Główne zastosowanie tych materiałów to warstwy emisyjne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED). Materiały do warstwy aktywnej nanoszone są w postaci cienkiej warstwy ciała stałego, a do najpopularniejszych technik należą: metoda wirującego podłoża (*spin-coating*) oraz metoda naparowywania próżniowego. Coraz bardziej popularne staje się również drukowanie natryskowe, a wzrost zainteresowania tą metodą wynika głównie z niskiego kosztu procesu oraz szybkości wykonania urządzenia, gdyż po zoptymalizowaniu procesu można nadrukować wiele warstw, w krótkim czasie.

LITERATURA

- ¹Z. Porada, Organiczne diody elektroluminescencyjne oraz wybrane problemy związane z ich trwałością, Wydział IEiK Politechniki Krakowskiej, <http://www.sep.krakow.pl/nbiuletyn/nr63ar1.pdf>
- ²Z. Porada, Wprowadzenie do optoelektroniki i techniki światłowodowej, Podręcznik dla elektryków, Zeszyt 44, INPE SEP, Bełchatów, 2014
- ³<http://www.benchmark.pl/aktualnosci/zwijane-telewizory-oled-od-lg-moga-pojawic-sie-juz-za-kilka-lat.html>
- ⁴<http://www.benchmark.pl/tematyka/oled.html>
- ⁵<https://www.spidersweb.pl/2016/08/dlaczego-oled-2.html>
- ⁶R. Mertens, The OLED Handbook. A guide to OLED Technology, Industry & Market, Ron Mertens, Israel 2015
- ⁷<https://louisville.edu/micronano/files/documents/standard-operating-procedures/SpinCoatingInfo.pdf>
- ⁸D. W. Schubert, T. Dunkel, *Materials Research Innovations*, **2013**, 7, 314-321
- ⁹M. D. Tyona, *Advances in Materials Research*, **2013**, 2 195-208
- ¹⁰http://repozytorium.p.lodz.pl/bitstream/handle/11652/1796/Druk_natrys_ink_jet_Jakucewicz_2017.pdf
- ¹¹S. Khadzhynova, S. Jakucewicz, K. Piłczyńska, Drukowanie natryskowe (ink-jet), Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2017
- ¹²H. Chichon, Natryskowe metody drukowania cyfrowego, *Przegląd Papierniczy*, nr 7, **2006**, 377-381
- ¹³J. Sanetra, Efekt fotowoltaiczny w organicznych ogniwach słonecznych, Politechnika Krakowska, Kraków, 2006, 15-21
- ¹⁴Agnieszka Świsł, Jadwiga Sołoducho, CHEMIK 2012, 66, 4, Wrocław 2012, 289-296
- ¹⁵J. E. Garbacz, Wstęp do fizyki ciała stałego, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2017
- ¹⁶http://home.agh.edu.pl/~radecka/doc/Wyk2_niest.pdf
- ¹⁷R. Grykien, B. Luszczynska, I. Glowacki, E. Kurach, R. Rybakiewicz, K. Kotwica, M. Zagorska, A. Pron, P. Tassini, M. G. Maglione, A. De Girolamo Del Mauro, T. Fasolino, R. Rega, G. Pandolfi, C. Minarini, S. Aprano, *Optical Materials*, **2014**, 37, 193-199
- ¹⁸A. Kostyuchenko, V. Yurpalov, A. Kurowska, W. Domagała, A. Pron, A. Fisyuk, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **2014**, 10, 1596-1602
- ¹⁹<https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/indantron;3914480.html>
- ²⁰K. Kotwica, P. Bujak, D. Wamil, A. Pieczonka, G. Wiosna- Salyga, P. A. Gunka, T. Jarocho, R. Nowakowski, B. Luszczynska, E. Witkowska, I. Glowacki, J. Ulanski, M. Zagorska, A. Pron, *Journal of Physical Chemistry C*, **2015**, 119, 10700- 10708
- ²¹J. Tagare, D. K. Dubey, J. H. Jou, S. Vaidyanathan, *Dyes and Pigments*, **2019**, 160, 944-956
- ²²Ł. Skórka, P. Kurzep, G. Wiosna-Salyga, B. Łuszczynska, I. Wielgus, Z. Wróbel, J. Ulański, I. Kulszewicz-Bajer, *Synthetic Metals*, **2017**, 228, 1-8
- ²³K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, Z. Hotra, B. Minaev, G. Baryshnikov, E. Stromylo, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, A. Lazauskas, S. Tamulevicius, B. Witulski, M. E. Light, P. Gawrys, R. J. Whitby, G. Wiosna- Salyga, B. Luszczynska, *Journal of Physical Chemistry C*, **2016**, 120, 6206- 6217
- ²⁴J. Yang, J. Huang, Q. Li, Z. Li, *Journal of Materials Chemistry C*, **2016**, 4, 2663-84.
- ²⁵T.M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chemical Reviews*, **2011**, 111, 7260-314
- ²⁶X. Yang, Z. Zhao, H. Ran, J. Zhang, L. Chen, R. Han, X. Duan, H. Sun, J. J. Hu, *Dyes and Pigments*, **2020**, 173, 107881
- ²⁷M. M. Irani, F. Nourmohammadian, S. Bastani, F. Najafi, N. M. Mahmoodi, *Journal of Luminescence*, **2018**, 199, 499-508
- ²⁸S. Loser, S.J. Lou, B.M. Savoie, C.J. Bruns, A. Timalisina, M.J. Leonardi, J. Smith, T. Harschneck, R. Turrisi, N. Zhou, C.L. Stern, A.A. Sarjeant, A. Facchetti, R.P.H. Chang, S.S.I. Stupp, M.A. Ratner, L.X. Chen, T.J. Marks, *Journal of Materials Chemistry A*, **2017**, 5, 9217-9232
- ²⁹Z. Fei, L. Chen, Y. Han, E. Gann, A.S.R. Chesman, C.R. McNeill, T.D. Anthopoulos, M. Heeney, A. Pietrangelo, *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, 139, 8094- 8097

³⁰J. Wang, Y. Hang, H. Tan, T. Jiang, X. Qu, J. Hua, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2017**, 346, 265-272

³¹S. H. Jung , J. J. Kim, H. J. Kim, *Thin Solid Films*, **2012**, 520, 6954–6958

Obecne trendy w syntezie i badaniach materiałów kompozytowych

Current trends in the synthesis and study of composite materials

Alicja Bosacka¹, Małgorzata Zienkiewicz-Strzałka¹

¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Fizycznej
alicja.bosacka@poczta.umcs.lublin.pl

słowa kluczowe: materiały kompozytowe, materiały hybrydowe, biokompozyty, synergizm

STRESZCZENIE

Materiały kompozytowe stanowią materiały składające się z różnych faz, gdzie w wyniku istniejącego efektu synergistycznego dochodzi do ulepszenia lub wzmocnienia pewnych pożądanych cech i właściwości. Materiały kompozytowe są materiałami o wielu praktycznych zastosowaniach. Rozwój technologii dotyczących różnych dziedzin nauki i życia człowieka oparty jest o poszukiwanie nowych rozwiązań materiałowych i technologicznych. Innymi słowy, istnieje potrzeba wytwarzania materiałów o ściśle określonych cechach dostosowanych do konkretnych zapotrzebowań. Obiecującymi materiałami okazują się być materiały kompozytowe lub w skrócie kompozyty. Wielofazowość materiałów kompozytowych czyni je materiałami znacznie lepszymi niż ich monolityczne odpowiedniki oraz daje możliwość projektowania układów o ściśle określonych właściwościach.

Praca stanowi przegląd literaturowy poświęcony materiałom kompozytowym, w którym wyjaśniono podstawową terminologię, zaprezentowano podział układów kompozytowych, wymieniono najczęściej stosowane metody ich otrzymywania oraz charakterystyki fizykochemicznej. Szczególną uwagę poświęcono aktualnym tendencjom w syntezie i badaniach, a także przedstawiono potencjalne możliwości aplikacyjne kompozytów.

ABSTRACT

Composite materials are materials consisting of different phases, whereas as a result of the existing synergistic effect some desired features and properties are improved or strengthened. Composite materials are materials with many practical applications. The development of technology affecting various fields of science and human life is based on the search for new material and technological solutions. In other words, there is a need to produce materials with specific characteristics tailored to specific needs. Composite materials, or composites in short form, seem to be promising materials. The multiphase nature of composite materials makes them much better than their monolithic equivalents and gives the opportunity to design systems with strictly defined features.

In the work, composite materials were characterized: the most important definitions, classification, selected manufacturing methods and applied methods of analysis of composites were described. The work was focused on current trends in synthesis and research of composite materials. Moreover, the practical applications of composite materials were presented.

WSTĘP

Rozwój przemysłu budowlanego, motoryzacyjnego, stoczniowego, samolotowego, kosmicznego, a także rozwój elektroniki oraz innych dziedzin i gałęzi nauki jak architektura, budownictwo, medycyna (w tym np. stomatologia) przyczyniły się do wzrostu zapotrzebowania na materiały o ściśle zdefiniowanych właściwościach. Szczególną uwagę kieruje się w stronę ultra wytrzymałych materiałów, odpornych na niskie lub wysokie temperatury, ścieranie, pękanie, rozciąganie, zginanie, korozję itd. Celem staje się poszukiwanie nowych rozwiązań już na etapie syntezy i w efekcie uzyskanie materiałów, które spełnią oczekiwania współczesnej technologii. Materiałami, które mogą uwzględniać te wymagania są materiały kompozytowe.

Koncepcją niniejszej monografii jest zapoznanie czytelnika z definicją i klasyfikacją materiałów kompozytowych oraz zaprezentowanie obecnych trendów w syntezie i badaniach tych nowych i niezwykle złożonych układów.¹

ROZWINIĘCIE

Na początku rozważań nad materiałami kompozytowymi warto się zastanowić nad definicją i znaczeniem tej grupy układów. Materiał można zdefiniować, jako składnik, z którego wytwarza się produkt końcowy.² Można wyróżnić szereg różnych materiałów: tkaniny, metale, półprzewodniki, tworzywa sztuczne i naturalne, minerały, ceramikę czy kompozyty. Szczególną uwagę należy poświęcić tym ostatnim. Kompozytem (materiałem kompozytowym) nazywamy materiał składający się, z co najmniej dwóch faz: osnowy (matrycy, rdzenia) oraz napelnacza (wypełniacza, wzmocnienia, zbrojenia).³ Materiał kompozytowy stanowić może tym samym również element, z którego można otrzymać produkt ostateczny, choć sam otrzymywany jest, z co najmniej dwóch składników (faz), od których zależą unikatowe właściwości materiału. Osnowa nadaje kształt i determinuje większość właściwości fizycznych i chemicznych materiału, natomiast zbrojenie poprawia właściwości danego kompozytu. Matryca stanowi spoiwo dla rozproszonych w niej cząstek lub włókien jednocześnie chroniąc je przed zewnętrznymi uszkodzeniami. Cząstki lub włókna rozproszone w osnowie zwiększają jej wytrzymałość mechaniczną (zbrojenie). Istnieje wiele różnych komponentów, które można zastosować w roli osnowy lub fazy wypełniającej.

Kompozyty można sklasyfikować zarówno ze względu na rodzaj użytej matrycy, jako materiały: metaliczne, ceramiczne oraz polimerowe. Biorąc pod uwagę rodzaj zastosowanego wypełniacza, kompozyty należy podzielić na trzy grupy: materiały ziarniste lub zbrojone cząstkami (dużymi cząstkami lub dyspersyjnie), zbrojone włóknami oraz kompozyty strukturalne (warstwowe). Ten typ klasyfikacji zobrazowany jest na *Rysunku 1*.



Rys. 1. Podział kompozytów ze względu na rodzaj matrycy i zbrojenia.

Kompozyty metaliczne stanowią głównie stopy różnych metali oraz tlenków metali w tym żelaza, magnezu, glinu, miedzi, tytanu oraz niklu. Bazę materiałów ceramicznych stanowią z kolei, węgiel krzemu, tlenek glinu czy też azotek glinu. Kompozyty polimerowe to materiały oparte na osnowie, którą stanowią różnego rodzaju układy wielkocząsteczkowe takie jak polietylen, polipropylen, poliester, polistyren, poliamid, a także żywice polimerowe. Kompozyty ziarniste zbudowane są z osnowy oraz komponentu o strukturze ziarnistej, najczęściej: proszku (tlenki: glinu, krzemu, tytanu, cyrkonu lub węgliki: krzemu bądź tytanu). Materiały włókniste to takie, w których jeden z komponentów występuje w postaci włókien. Najpopularniejszymi włóknami stosowanymi w otrzymywaniu materiałów kompozytowych są włókna: szklane, węglowe, aramidowe, polimerowe oraz naturalne. Kompozyty warstwowe składają się z naprzemiennie ułożonych warstw poszczególnych faz. Znanymi i powszechnie otrzymywanymi materiałami warstwowymi są laminaty.^{1,4}

Materiały zbudowane z większej liczby składników mogą mieć znacznie lepsze właściwości w porównaniu z odpowiednimi materiałami jednoskładnikowymi. Poprawie mogą ulegać właściwości termiczne, optyczne, magnetyczne, mechaniczne, przewodzące (przewodność cieplna i elektryczna), stabilnościowe (pH), adsorpcyjne i katalityczne. Na właściwości danego materiału mają wpływ między innymi dobór odpowiedniego rdzenia i wypełniacza, właściwych proporcji składników, geometria fazy zbrojącej (wielkość cząstek, długość i orientacja włókien) oraz siła wiązania pomiędzy dwiema fazami (im większa tym lepiej). Istotne są także warunki prowadzenia danej syntezy (warunki dobierane indywidualnie w zależności od stosowanych składników i ich proporcji). Pomimo iż materiały monolityczne posiadają wiele zalet, układy kompozytowe są zwykle projektowane z myślą o konkretnym zastosowaniu, a dobór odpowiednich faz pozwala na uzyskanie układów o pożądanych właściwościach.^{4,5}

Pojawia się pytanie: które z wymienionych komponentów są, zatem najlepsze? Nie ma tutaj jednoznacznej odpowiedzi. Wszystko uzależnione jest od celu, jaki dany materiał miałby spełniać. Na przykład kompozyty polimerowe wykazują odporność cieplną do około 150°C, kompozyty z osnową metaliczną do 300°C, rdzenie ze stopów niklu i kobaltu do 1000°C, a z matrycą ceramiczną nawet do 2000°C. Jeżeli zamiarem byłoby stworzenie dobrej jakości materiału odpornego na wysokie temperatury, najlepszym rozwiązaniem byłoby zastosowanie matrycy ceramicznej. Kompozyty ceramiczne mają tę przewagę nad tradycyjną, monolityczną ceramiką, że wykazują znacznie wyższą odporność na pękanie. Kompozyty z matrycą

metaliczną mają znacznie lepsze przewodnictwo cieplne i elektryczne niż materiały polimerowe, ale nie są zbyt często wykorzystywane w praktyce, ponieważ są dużo droższe niż takie odpowiedniki. Stosuje się je głównie w przemyśle lotniczym, jako elementy konstrukcyjne statków, systemach powietrznych, kosmicznych, drogich samochodach, czy też sprzęcie sportowym wysokiej klasy.

Spośród wymienionych typów kompozytów najczęściej stosowane są kompozyty polimerowe. Osnowy polimerowe często łączy się z włóknami szklanymi, węglowymi i aramidowymi. Ponadto materiały te charakteryzuje duża sprężystość i rozciągliwość, dlatego popyt na te materiały gwałtownie rośnie. Największy jest rynek polimerów zbrojonych włóknami szklanymi, ponieważ kompozyty te cechuje stosunkowo niska cena oraz mało skomplikowany proces produkcji. Mówi się nawet, że rynek ten jest przesycony, przez co jego rozwój może zostać spowolniony. Drugim rynkiem pod względem ilości produkowanych kompozytów polimerowych jest rynek kompozytów zbrojonych włóknami węglowymi. Kompozyty polimerowe z włóknami węglowymi cechuje znacznie większa wytrzymałość niż kompozytów z włóknami szklanymi, ale również proporcjonalnie wyższa cena. Najmniej rozpowszechnione są materiały o osnowie polimerowej zbrojone włóknami aramidowymi, gdyż mimo najlepszych właściwości mechanicznych, cena takich materiałów jest bardzo wysoka. Stosuje się je głównie do produkcji układów, gdzie niezbędne jest pochłonięcie dużej ilości energii (na przykład w produkcji kamizelek kuloodpornych). Mimo trochę gorszych właściwości mechanicznych niż włókna węglowe czy aramidowe, nieco niższych cen niż wspomniane wcześniej włókna oraz ze względów ekologicznych, dość prędko rozwija się rynek kompozytów polimerowych wypełnionych włóknami naturalnymi.^{6,7,8,9}

Klasyfikacji włókien naturalnych można dokonać ze względu na pochodzenie. Rozróżnia się włókna roślinne (celulozowe) oraz zwierzęce (białkowe). Włókna bawełniane, lniane, sizalowe, jutowe, konopne, bambusowe i kokosowe należą do włókien roślinnych. Włókna wełniane i jedwabne można zaliczyć do włókien pochodzenia zwierzęcego. Podział włókien naturalnych będących składnikiem układów kompozytowych przedstawiono na *Rysunku 2*.



Rys. 2. Rodzaje włókien naturalnych.

Kompozyty, których przynajmniej jeden ze składników jest biopochodny lub biodegradowalny noszą nazwę biokompozytów.¹⁰ Kompozyty, które posiadają w składzie włókna naturalne są, więc biokompozytami. Materiały kompozytowe zawierające moduły naturalne są mniej toksyczne i łatwiej jest je poddać

recyklingowi. Możliwość przetworzenia materiałów i ich ponownego użycia lub całkowitego szybkiego rozłożenia jest istotna w erze wzmożonej konsumpcji i większej świadomości ekologicznej ludzkości. Biokompozyty najczęściej otrzymuje się stosując moduł polimerowy. Zaobserwować można także trend w otrzymywaniu biokompozytów, w którym zwraca się uwagę na to, aby matryca także była jak najbardziej naturalna, czyli jak najmniej toksyczna. Obecne badania skupiają się między innymi na tworzeniu osnów z biodegradowalnych poliestrów, takich jak: poli(kwas mlekowy) (ang. *polylactic acid*, PLA). Mimo tego, że idea aplikacji włókien naturalnych jest obiecująca, istnieje wciąż wiele problemów związanych z ich stosowaniem, ponieważ każde tego typu włókno ma inny skład chemiczny, przez co także inne właściwości. Na właściwości włókien naturalnych wpływają takie czynniki jak: klimat, czas zbioru, miejsce przechowywania, transport. Nie jest łatwe odtworzenie jednakowego materiału kompozytowego. Niemniej jednak cały czas trwają prace nad udoskonalaniem procesu technologicznego otrzymywania biokompozytów i ta tematyka badawcza jest prężnie rozwijana.^{11,12}

Rozwój technologii otrzymywania materiałów, w tym materiałów kompozytowych następuje bardzo szybko. Aktualnie technologia *nano* stała się numerem jeden na świecie. Przykładem transformacji ze skali makroskopowej do nanoskopowej w praktycznym zastosowaniu może być karta SIM do telefonów komórkowych (aktualnie smartfonów). Wymiary karty w krótkim czasie zostały zredukowane z *makro* poprzez *mini*, *micro* do *nano*. Tendencję tę można zaobserwować praktycznie w każdej dziedzinie życia, w tym także w produkcji materiałów kompozytowych. Nanokompozyty to materiały, których przynajmniej jeden z komponentów ma wymiary w przedziale 1-100 nm.¹³ Komponentem o wymiarach *nano* (o wymiarach 10^{-9} m) jest najczęściej wypełniacz nazywany nanonapełniaczem (nanowypełniaczem lub nanozbrojeniem). Nanonapełniaczami mogą być nanocząstki lub nanowłókna. Nanomateriały kompozytowe mają znacznie lepsze właściwości niż tradycyjne materiały kompozytowe. Przejście ze skali *makro* do *nano* pozwala na otrzymanie materiałów o wyjątkowo jednorodnej strukturze (zwiększa się stosunek powierzchni to objętości cząstek (cząstki są mniejsze), a więc występują silniejsze oddziaływania pomiędzy komponentami w danym kompozycie), a to przekłada się na ich lepsze właściwości chemiczne i fizyczne niż materiałów otrzymanych ze składników o większych wymiarach. Nanowypełniacz dodany nawet w małej ilości do matrycy może drastycznie zmienić właściwości materiału.

Nanonapełniacze można poddać klasyfikacji, między innymi ze względu na wymiarowość i kształt nanocząstek (*Rysunek 3*). Wyróżnić można trzy grupy nanowypełniaczy: 1-wymiarowe (1D), liniowe (np. nanorurki węglowe), 2-wymiarowe (2D), płytkowe (na przykład montmorylonit (glinokrzemian warstwowy)), a także 3-wymiarowe (3D), proszkowe, np. nanocząstki srebra, złota, platyny lub innych metali.^{4,14}



Rys. 3. Klasyfikacja nanowypełniaczy ze względu na wymiarowość i kształt nanocząstek.

Najczęściej stosowanymi nanowypełniaczami liniowym są nanorurki węglowe (ang. *carbonnanotubes*, CNT's). Konstrukcję nanorurek węglowych stanowią warstwy grafenowe. Kompozyty z nanorurkami węglowymi posiadają dobre właściwości mechaniczne i elektryczne. Drugą grupą nanowypełniaczy są glinokrzemiany o strukturze płytkowej, którego przedstawicielem jest montmorylonit. Dodatek montmorylonitu do matrycy znacznie poprawia właściwości mechaniczne i termiczne kompozytu. Nanokompozyty zbrojone glinokrzemianami znalazły praktyczne zastosowanie w produkcji elementów do silników, przemyśle lotniczym i kosmicznym. Wśród nanowypełniaczy proszkowych popularne są nanocząstki metali, takie jak nanocząstki srebra, złota lub miedzi. Kompozyty takie cieszą się popularnością między innymi w medycynie bądź kosmetologii, ponieważ nanocząstki tych metali wykazują właściwości antyseptyczne.^{15,16} Spośród wypełniaczy proszkowych dużą popularnością cieszą się także poliedryczne silseskwioxany (ang. *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, POSS'y). Związki te są opisywane wzorem sumarycznym $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, gdzie R jest podstawnikiem (może nim być atom wodoru, grupa alkilowa lub arylowa), natomiast n wynosi 6, 8, 10, 12 lub więcej. Związki te mogą przyjmować różne struktury, takie jak struktura nieuporządkowanej sieci, struktura drabinkowa bądź struktury klatkowe. Możliwość dopasowania architektury oraz zastosowania niemal dowolnego podstawnika pozwala projektować układy o ściśle określonych właściwościach.^{4,17,18,19}

Kolejnym typem materiałów kompozytowych są materiały hybrydowe. Materiały hybrydowe to układy, które składają się z dwóch komponentów zmieszanych w skali nanometrowej: organicznego i nieorganicznego, w wyniku, czego otrzymywany jest materiał o nowych właściwościach chemicznych i fizycznych. Popularnymi układami są materiały hybrydowe oparte na nanocząstkach krzemionki z różnymi komponentami organicznymi, takimi jak: nanorurki węglowe, nanocząstki metali lub naturalne komponenty organiczne, na przykład: lignina, celuloza, chityna, chitozan. Krzemionka jest często wykorzystywanym surowcem w syntezie materiałów hybrydowych z uwagi, iż jest stosunkowo niedroga, łatwo dostępna handlowo, charakteryzuje się niską toksycznością i jest łatwa w modyfikacji.²⁰

Wyróżnić można różne metody otrzymywania materiałów i nanomateriałów kompozytowych. Metody te uzależnione są od typu docelowego materiału, a ich ogólna klasyfikacja przedstawiona została w Tabeli 1. Wśród metod wytwarzania materiałów kompozytowych na bazie osnowy metalicznej dominują: metalurgia

proszków oraz techniki odlewnicze. Spośród metod otrzymywania kompozytów z matrycą ceramiczną stosuje się głównie prasowanie i spiekanie (głównie kompozyty zbrojone cząstkami), chemiczne i fizyczne metody osadzania z fazy gazowej (ang. *Chemical Vapour Deposition*, CVD, *Physical Vapour Deposition*, PVD) oraz samo rozwijającą się syntezę wysoko temperaturową. Wyróżnić można także trzy główne metody wytwarzania materiałów na bazie modułu polimerowego. Są to metody polimeryzacji *in situ*, metody rozpuszczalnikowe oraz metody mieszania polimeru z uplastycznionym polimerem.

Tabela 1. Metody otrzymywania kompozytów.

Metody syntezy kompozytów		
Matryca metaliczna	Matryca ceramiczna	Matryca polimerowa
• Metalurgia proszków; • Techniki odlewnicze.	• Prasowanie i spiekanie; • CVD, PVD; • Samo rozwijająca się syntezę wysoko temperaturową.	• Metoda polimeryzacji <i>in situ</i>; • Metoda rozpuszczalnikowa; • Metoda mieszania polimeru z uplastycznionym polimerem.

Metod otrzymywania kompozytów jest oczywiście o wiele więcej. Wymieniono jedynie te najczęściej stosowane.^{5,18,21}

Otrzymane materiały kompozytowe należy poddać analizie w celu sprawdzenia parametrów strukturalnych, wytrzymałościowych, termicznych, i innych w zależności od przeznaczenia materiałów. Istnieją jednak metody, które są najpowszechniej wykorzystywane w badaniach materiałów kompozytowych, a ich zbiór przedstawiono na *Rysunku 4*.

techniki mikroskopii elektronowej:

- transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. *Transmission Electron Microscope*, TEM);
- skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscope*, SEM),

techniki dyfrakcji rentgenowskiej:

- dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (ang. *X-ray diffraction*, XRD);
- niskokątowe rozpraszanie promieni rentgenowskich (ang. *Small-Angle X-ray Scattering*, SAXS);

analiza termiczna:

- termograwimetria (ang. *Thermogravimetric analysis*, TGA);
- skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC);

metody spektroskopowe:

- spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. *Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*, FTIR);
- spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR).

Rys. 4. Popularne metody wykorzystywane w analizie materiałów kompozytowych.

Techniki mikroskopowe, dyfrakcja rentgenowska oraz metody spektroskopowe (np. FTIR) służą do oceny właściwości strukturalnych próbek materiałów. Analiza termiczna ma na celu określenie zachowania materiału pod wpływem temperatury (ubytki masy, przemiany fazowe i efekty cieplne im towarzyszące).^{22,23,24}

Materiały kompozytowe znalazły zastosowanie na wielu różnych płaszczyznach, jednak głównie wykorzystywane są w budownictwie, lotnictwie, kosmonautyce, produkcji sprzętu sportowego (rakiety tenisowe, narty, oszczepy, rowery), produkcji rur oraz zbiorników (odpornych na korozję), przemyśle stoczniowym, motoryzacyjnym, militarnym, medycynie i stomatologii (kompozyty z hydroksyapatytem, które posiadają właściwości podobne do ludzkich kości). Materiały kompozytowe o dobrym przewodnictwie elektrycznym wykorzystywane są do budowy czujników chemicznych (popularne są na przykład układy z nanorurkami węglowymi). Materiały kompozytowe stosowane są tam, gdzie wysoka jakość materiałów jest nieodzowna i mimo wysokiej ceny istnieje na nie wysokie zapotrzebowanie.^{25,26}

PODSUMOWANIE

Celem pracy było prześledzenie obecnych trendów w syntezie i badaniu materiałów kompozytowych. Najpowszechniej wytwarzanymi kompozytami okazały się polimerowe materiały kompozytowe zbrojone włóknami, głównie ze względu na bardzo dobre cechy wytrzymałościowe. Gwałtowny rozwój widoczny jest w badaniach nad nanomateriałami kompozytowymi i materiałami hybrydowymi. Ma to związek z rozwojem nanotechnologii. Widocznym trendem wynikającym z troski o środowisko, a także poszukiwania materiałów kompatybilnych z tkankami (medycyna) jest poszukiwanie nowych rozwiązań w syntezie materiałów i nanomateriałów biokompozytowych. Metod syntezy kompozytów jest wiele i należy je dobrać w zależności od rodzaju materiału, który chcemy otrzymać. W pracy tej wymieniono najczęściej stosowane metody syntezy materiałów w oparciu o używany rdzeń. W zależności od typu osnowy (metaliczne, ceramiczne, polimerowe) wykorzystuje się różne metody otrzymywania materiałów kompozytowych. Najczęściej stosowane metody analizy kompozytów polegają na ich ocenie strukturalnej (mikroskopia elektronowa, techniki dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopia), ale także powszechnie wykorzystywana jest analiza termiczna (w celu przeprowadzenia charakterystyki termicznej materiału).

Mimo tego, że kompozyty mają przewagę nad tradycyjnymi jednoskładnikowymi materiałami pod względem ich właściwości, największą barierą, która hamuje ich powszechne wykorzystanie i rozwój na rynku, jest ich wysoka cena, która wiąże się przede wszystkim z trudnością wytwarzania, a następnie przetwarzania tych materiałów. Rynek kompozytów jednak błyskawicznie się rozwija a wymusza go rozwój technologii. Prowadzone są działania w celu usprawnienia procesu otrzymywania i obniżenia kosztów produkcji i przetwarzania kompozytów. Istnieje wyraźna szansa na to, że już w niedalekiej przyszłości materiały kompozytowe (w tym także nanomateriały i kompozyty hybrydowe) staną się materiałami powszechnie dostępnymi, a kierunek ich wytwarzania rozwinie się w stronę metod ekologicznych i efektywnych, co spowoduje znaczny wzrost zainteresowania i popytu na materiały kompozytowe.

LITERATURA

- ¹D. Dzianok, P. Postawa, *Przetwórstwo tworzyw*, **2015**, 5, 389-397
- ²sjp.pwn.pl/sjp/materiał;2481808.html (dostęp: 12.08.2019 r.)
- ³encyklopedia.pwn.pl/haslo/kompozyt;3924636.html (dostęp: 12.08.2019 r.)
- ⁴J. Barton, A. Niemczyk, K. Czaja, Ł. Korach, B. Sacher-Majewska, *Chemik*, **2014**, 68, 280-287
- ⁵Huang, Zhi (Edytorzy), *Polymer Nanocomposites. Electrical and Thermal Properties*, Springer, Switzerland, 2016, 51-82
- ⁶<https://www.chemiaibiznes.com.pl/aktualnosc/kompozyty-polimerowe-branza-z-przyszloscia> (dostęp: 12.08. 2019 r.)
- ⁷Husain, Khan, *Advances in Nanomaterials*, Springer, India, 2016, 232-234
- ⁸Cuevas, Becerril, Martínez, Ruiz, *Metal Matrix Composites. Wetting and Infiltration*, Springer, Switzerland, 2018, 1-5
- ⁹Wallenberger, Weston, *Natural fibers, Plastics and Composites*, Springer Science&Business Media, LLC, USA, 2004, 3-7
- ¹⁰<http://biokompozyt.pl> (dostęp: 12.08.2019 r.)
- ¹¹Jawaid, Salit, Alothman (Edytorzy), *Green Biocomposites. Design and Applications*, Springer, Switzerland, 2018, 2-8
- ¹²Muthu (Edytor), *Green Composites. Sustainable Raw Materials*, Springer, Singapore, 2019, 83-89.
- ¹³encyklopedia.pwn.pl/haslo/nanokompozyt;3945651.html (dostęp: 12.08.2019 r.).
- ¹⁴Ray (Edytor), *Processing of Polymer-based Nanocomposites. Introduction*; Springer, Switzerland, 2018, 1-15
- ¹⁵J. Rzeszutek, M. Matysiak, M. Czajka, K. Sawicki, P. Rachubik, M. Kruszewski, L. Kapka-Skrzypczak, *Hygeia Public Health*, **2014**, 49, 449-457
- ¹⁶J. Miedzianowska, M. Masłowski, K. Strzelec, *Technologia i jakość wyrobów*, **2018**, 63, 45-54
- ¹⁷Kalia, Pielichowski (Edytorzy), *Polymer/POSS Nanocomposites and Hybrid Materials. Preparation, Properties, Applications*, Springer, Switzerland, 2018, 28-44
- ¹⁸M. Kacperski, *Polimery*, **2002**, 47, 801-806
- ¹⁹J. Gołębiewski, *Przemysł chemiczny*, **2004**, 83, 18-20
- ²⁰Merhari (Edytor), *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology. Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical applications*; Springer, USA, 2009, 131-166
- ²¹Ray (Edytor), *Processing of Polymer-based Nanocomposites. Introduction*, Springer, Switzerland, 2018, 29-37
- ²²Merhari (Edytor), *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology. Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical applications*, Springer, USA, 2009, 193-224
- ²³Kalia, Pielichowski (Edytorzy), *Polymer/POSS Nanocomposites and Hybrid Materials. Preparation, Properties, Applications*, Springer, Switzerland, 2018, 14-23
- ²⁴M. Guglielmi, G. Kickelbick, A. Martucci, *Sol-Gel Nanocomposites*, Springer, London, 2014, 83-108
- ²⁵L. Stipnice, I. Narkevica, M. Sokolova, J. Locs, J. Ozolins, *Ceramic International*, **2016**, 42, 1530-1537
- ²⁶Merhari (Edytor), *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology. Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical applications*, Springer, USA, 2009, 795-825

Właściwości elektrochemiczne elektrod wykonanych z wysoce zorientowanego grafitu pirolitycznego

Electrochemical properties of electrodes made of highly oriented pyrolytic graphite

Natalia Festinger¹, Kamila Morawska¹, Witold Ciesielski¹

¹Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

natalia.festinger@chemia.uni.lodz.pl

słowa kluczowe: grafit, grafit pirolityczny, elektroda, woltamperometria, elektrochemia

STRESZCZENIE

Grafit jest szeroko rozpowszechnionym minerałem, będącym odmianą alotropową węgla. Obiecującą odmianą grafitu jest wysoce zorientowany grafit pirolityczny (HOPG) będący sztucznie wytwarzaną formą węgla. HOPG jest zbudowany z heksagonalnych płaszczyzn atomów węgla ułożonych prawie idealnie równolegle. Pomiedzy atomami znajdującymi się w jednej warstwie węglowej występują silne wiązania, natomiast płaszczyzny połączone są ze sobą poprzez słabe oddziaływania van der Waalsa. Obecność tych odmiennych wiązań powoduje powstanie właściwości anizotropowych w zależności od przekroju – poprzecznego czy podłużnego. Dlatego też z HOPG możliwe jest otrzymanie dwóch rodzajów elektrod roboczych. W przypadku cięcia materiału grafitowego wzdłuż sieci krystalicznej otrzymuje się elektrodę z równolegle położonymi warstwami grafitowymi (BPPGE – ang. *basal-plane pyrolytic graphite electrode*), natomiast kiedy cięcie następuje poprzecznie do sieci krystalicznej to mamy do czynienia z elektrodą z prostopadle położonymi warstwami grafitowymi (EPPGE – ang. *edge-plane pyrolytic graphite electrode*). Obie elektrody robocze znalazły szerokie zastosowanie w oznaczaniu leków, sterydów czy jonów metali. Celem niniejszej pracy jest przedstawienie właściwości HOPG i zastosowania go w elektrochemii jako materiał do produkcji elektrod roboczych.

ABSTRACT

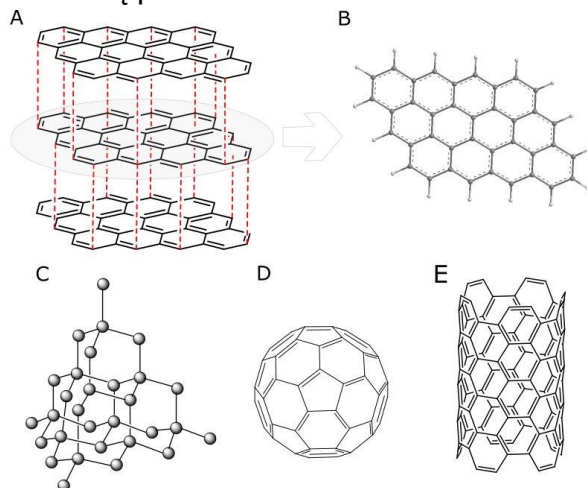
Graphite is widely used allotropic form of carbon. The highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) is found to be interesting form of graphite. HOPG is artificially grown graphite with an almost perfect alignment perpendicular to the carbon planes. Pyrolytic graphite is built from hexagonal planes of carbon atoms. Between the atoms in one layer are strong bonds, while between the communicating layers are weak van der Waals bonds. The presence of these different bonds causes the anisotropic properties depending on the cross section. Therefore, two types of working electrodes can be obtained from HOPG – basal-plane pyrolytic graphite electrode (BPPGE) and edge-plane pyrolytic graphite electrode (EPPGE). Both mentioned electrodes are widely applied in the determination of drugs, steroids or metal ions. The aim of this work is to present the properties of HOPG and its use in electrochemistry as a material for the production of working electrodes.

WĘGIEL I GRAFIT

Najbardziej rozpowszechnionym na kuli ziemskiej pierwiastkiem jest węgiel. Ze względu na zmiany cywilizacyjne w obrębie środowiska naturalnego bardzo ważne jest monitorowanie bilansu węgla, co pozwala na ocenę funkcjonowania ekosystemów czy rozwoju społeczno-gospodarczego. Bardzo ważną rolę w kształtowaniu bilansu węgla odgrywa gleba, która magazynuje zapasy tego pierwiastka w postaci materii organicznej. W glebie zawarta jest większość węgla organicznego, przekraczająca kilkakrotnie zawartość w atmosferze, czy organizmach żywych.¹ Niestety zmiana terenu z leśnego na rolniczy znacznie zmniejsza ilość węgla w glebie, nawet o 50% w przeciągu 40-50 lat gospodarowania rolniczego.^{2,3} Na zmniejszenie ilości węgla ma również wpływ efekt cieplarniany i idące za nim podwyższanie temperatury gleby.⁴ Zubożenie gleby w substancję organiczną powoduje zmniejszenie jej żyzności.⁵

Węgiel służy do produkcji niemalże 40% energii elektrycznej na całym świecie. W Polsce udział paliwa węglowego jest znacznie wyższy i wynosi ponad 90%. Światowe zasoby węgla są dość duże. Szacuje się, że węgla kamiennego i brunatnego starczy na kilkaset lat przyjmując, że zużycie będzie na takim poziomie jak obecnie.⁶

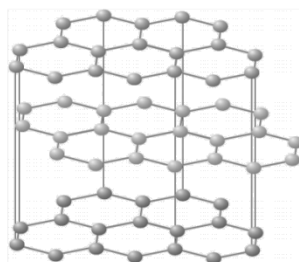
Węgiel występuje w wielu odmianach alotropowych (*Rysunek 1*). Od setek lat znany jest diament i grafit, jednakże w ostatnich latach liczba znanych odmian węgla wzrosła. W 1985 roku odkryto fulereny – struktury węglowe o kształcie przypominającym kule, w 1991 roku cylindryczne nanorurki węglowe, a w 2004 roku grafen, przypominający strukturą plaster miodu.⁷



Rys. 1. Odmiany alotropowe węgla. A – grafit, B – grafen, C – diament, D – fulereny, E – nanorurki węglowe.⁸

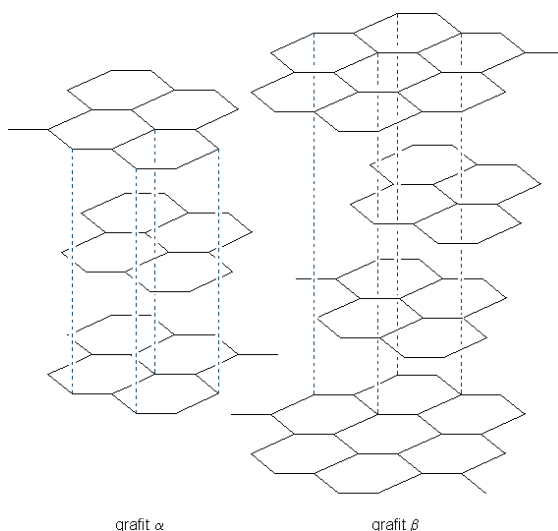
Grafit składa się z ułożonych równolegle do siebie płaskich warstw węglowych (*Rysunek 2*). Taka pojedyncza warstwa sieci o grubości jednego atomu zwana jest grafenem. Grafen charakteryzuje heksagonalne ułożenie atomów węgla⁹, a każdy atom połączony jest z trzema sąsiednimi poprzez silne wiązanie σ tworzone przez orbitale sp^2 . Wiązania C–C w stanie równowagi mają długość 0.142 nm i położone są względem siebie pod kątem 120° . Wiązania te odpowiedzialne są za płaską,

jednowymiarową strukturę grafenu i wyjątkowe właściwości mechaniczne i termiczne.¹⁰



Rys. 2. Sieć krystaliczna grafitu.¹¹

Grafit występuje w różnych formach, które różnią się czystością, kształtem, strukturą krystaliczną, a także przewodnictwem elektrycznym i cieplnym. Struktura grafitu opisywana jest jako warstwowa i krystaliczna ze względu na obecność dwóch rodzajów wiązań. Pomiedzy atomami węgla znajdują się wiązania silne, natomiast pomiędzy sąsiednimi warstwami są one słabe.¹² Odległość sąsiednich warstw węglowych wynosi w przybliżeniu 3.35 Å, natomiast odległość pomiędzy atomami w sieci krystalicznej 1.42 Å. Ze względu na słabe oddziaływanie między warstwami węglowymi, grafit charakteryzuje się dużą miękkością i łupliwością.¹³ Różnice energii wiązań atomowych wewnątrz i między warstwami węglowymi powodują anizotropię własności grafitu.¹⁴ Grafit charakteryzuje się wyraźną budową warstwową¹⁵, a warstwy węglowe mogą być ułożone w dwojaki sposób (*Rysunek 3*). Jeden z nich polega na tym, iż połowa atomów węgla jednej warstwy usytuowana jest nad punktem środkowym sześcioboku kolejnej warstwy. Trzecia warstwa położona jest dokładnie tak samo jak warstwa pierwsza. Takie ułożenie nazywamy strukturą heksagonalną czyli ułożeniem typu ABAB (grafit α). Drugim rodzajem jest struktura romboedryczna zwana ułożeniem typu ABCABC (grafit β). Polega ona na tym, że pierwsze dwie warstwy ułożone są tak samo jak w strukturze heksagonalnej, natomiast trzecia leży tak, iż punkty środkowe sześcioboków znajdują się pod połową atomów węgla warstwy drugiej. Struktura romboedryczna spotykana jest dużo częściej. Grafit o strukturze heksagonalnej jest stabilniejszy, a w wyniku ściskania może przechodzić częściowo w postać romboedryczną. Przejście odwrotne jest możliwe przy ogrzewaniu grafitu α w temperaturze 2000-3000°C.¹⁶



Rys. 3. Struktury grafitu: grafit α oraz β .¹⁷

Grafit może być zarówno pochodzenia naturalnego, jak i syntetycznego. Biorąc pod uwagę jego budowę, grafit naturalny dzieli się na amorficzny i płatkowy (krystaliczny). Pierwszy z nich, nazywany grafitem bezpostaciowym, występuje powszechnie i ma słabo uporządkowaną strukturę krystaliczną. Grafit płatkowy jest szlachetną odmianą grafitu naturalnego o wysokim uporządkowaniu sieci krystalicznej. Grafit syntetyczny charakteryzuje się dużą zawartością węgla mieszczącą się w zakresie od 95 do 99%. Wytwarzany jest na drodze różnych procesów technologicznych, m.in. w procesie kalcynacji koksu naftowego z zastosowaniem temperatury 1000–3000°C.¹⁸

Materiały węglowe otrzymywane na drodze pirolizy uzyskują różne właściwości fizyko-chemiczne w zależności od parametrów procesu technologicznego. Dla przykładu węgiel aktywny posiada dużą ilość porów tworzących rozbudowaną sieć, natomiast węgiel pirolityczny porów właściwie nie posiada.¹⁹

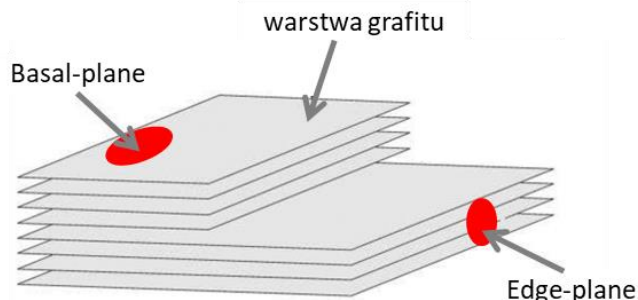
WYSOCE ZORIENTOWANY GRAFIT PIROLITYCZNY

Wysoce zorientowany grafit pirolityczny (HOPG; ang. *highly oriented pyrolytic graphite*) jest powszechnie stosowanym syntetycznym rodzajem grafitu o wysokiej czystości. Grafit ten jest zbudowany z heksagonalnych płaszczyzn atomów węgla ułożonych do siebie właściwie idealnie równolegle²⁰, a kąt pomiędzy arkuszami jest mniejszy niż 1°. Atomy węgla tej samej warstwy są połączone silnymi wiązaniami, natomiast pomiędzy warstwami występują bardzo słabe oddziaływania van der Waalsa.^{22,23} Z powodu silnej anizotropii wiązań występuje słaba dyspersja elektronów wzdłuż kierunku prostopadłego do płaszczyzn węglowych.²⁴ HOPG może być wykorzystywany jako prekursor do otrzymywania grafenu.²⁵

HOPG jest materiałem bardzo stabilnym, który jest odporny na działanie wysokiej temperatury (3000°C w próżni i 500°C w atmosferze). Co ważne, materiał ten jest odporny na prawie każdą substancję chemiczną.²⁶

Ze względu na warstwową strukturę możliwe jest otrzymanie dwóch rodzajów powierzchni HOPG. Wysoce zorientowany grafit pirolityczny można przeciąć wzdłuż i w poprzek warstw (Rysunek 4). W przypadku przecięcia grafitu wzdłuż jego sieci

krystalicznej otrzymuje się powierzchnię basal-plane (*ang.*) z równolegle położonymi warstwami węglowymi, natomiast gdy cięcie następuje poprzecznie (prostopadle) do sieci krystalicznej mamy do czynienia z powierzchnią edge-plane (*ang.*).²⁷



Rys. 4. Struktura przekroju poprzecznego i podłużnego wysoce zorientowanego grafitu pirolitycznego.

Wzdłuż sieci krystalicznej powierzchnia HOPG zawiera większe stężenie węgla (powyżej 99.8%), natomiast w poprzek sieci jedynie 97.4%. Zmniejszona ilość węgla wiąże się z obecnością związków tlenu pochodzących z wilgoci i zanieczyszczeń organicznych w powietrzu. Niemalże wszystkie atomy węgla w sieci krystalicznej powierzchni basal-plane mają konfigurację sp^2 , natomiast atomy budujące powierzchnię edge-plane często mają konfigurację sp^3 i wiążą się z tlenem tworząc wiązania C–O.²⁸

Wysoce zorientowany grafit pirolityczny w zależności od powierzchni (edge-plane lub basal-plane) wykazuje inne właściwości termiczne, elektryczne i optyczne; powierzchnie te różnią się przewodnictwem, rozszerzalnością termiczną, czy przewodnictwem cieplnym (*Tabela 1*).²⁹ HOPG cechuje się bardzo dużą anizotropią rezystancji. Stosunek rezystancji w dwóch płaszczyznach sięga 1000 i zmniejsza się w wyższych temperaturach.³⁰ Wysoce zorientowany grafit pirolityczny wykazuje słaby ferromagnetyzm wynikający z obecności zanieczyszczeń pochodzących z procesu syntezy HOPG. Magnetyzm spowodowany jest obecnością niesparowanych spinów elektronowych na krawędzi grafitu.³¹ Efekt nadprzewodnictwa w graficie został odkryty na początku XXI wieku i jest związany ze specyficzną strukturą grafitu z równolegle ułożonymi arkuszami grafenowymi.³² Warto także wspomnieć, iż powierzchnia HOPG powstała po przecięciu grafitu poprzecznie do sieci krystalicznej wykazuje większą hydrofobowość, co wynika ze zwiększonej chropowatości materiału.³³

Tabela 1. Właściwości fizyczne wysoce uporządkowanego grafitu pirolitycznego w temperaturze 300K.³⁴

	Wzdłuż płaszczyzny warstwy	W poprzek płaszczyzny warstwy
Rezystancja [$\Omega \cdot \text{cm}$]	$3.5 - 5.0 \cdot 10^{-5}$	$0.15 - 0.25$
Przewodnictwo cieplne [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	1700 ± 100	8 ± 1
Rozszerzalność termiczna [K^{-1}]	$-1 \cdot 10^{-6}$	$20 \cdot 10^{-6}$

Grafit pirolityczny powstaje na drodze pirolizy, w wyniku której gaz węglowy, na przykład acetylen, jest krakowany na podłożu grafitowym w temperaturze powyżej 2000°C. W wyniku tego procesu powstaje materiał o wysokim stopniu preferowanej orientacji krystalograficznej. W celu poprawy ustawienia krystalitów stosuje się rekrytalizację, która obejmuje sprasowywanie na gorąco przy ciśnieniach jednoosiowych równych 300–500 kg·cm⁻² w temperaturze 2800–3000°C. Wytwarzane są próbki o grubości większej niż 10 mm i gęstości 2.265 g·cm⁻³, co stanowi ponad 99.95% teoretycznej gęstości czystego monokryształu grafitu. Późniejsze wyżarzanie takiego materiału w temperaturze 3400–3500°C daje HOPG.³⁵

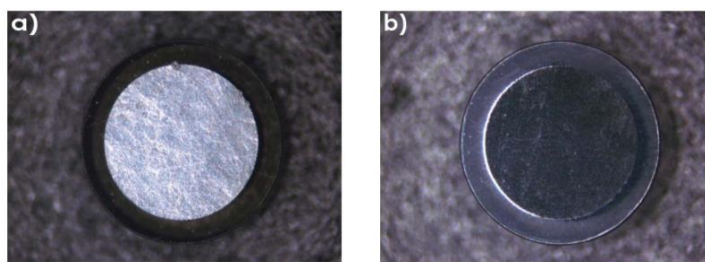
HOPG W ELEKTROCHEMII

Elektrody z materiałów węglowych znalazły szerokie zastosowanie w badaniach elektrochemicznych ze względu na swój stosunkowo niski koszt, wysoką stabilność chemiczną, niskie prądy tła oraz szerokie okno potencjałowe.^{36,37} W elektrochemii do produkcji elektrod roboczych może być wykorzystanych wiele odmian alotropowych węgla (m.in. grafit, grafen, diament czy fulereny), jednakże najczęściej stosuje się grafit.³⁸

W 1958 roku R.N. Adams jako pierwszy stworzył i opisał węglową elektrodę pastową (CPE).³⁹ Elektroda ta powstaje poprzez ucieranie proszku grafitowego z odpowiednią ilością lepiszcza, którym jest na przykład olej parafinowy. Grafitowe elektrody pastowe znajdują szerokie zastosowanie w elektrochemii ze względu na szerokie okno potencjałowe, odporność chemiczną, łatwość odświeżania powierzchni i niską cenę.

Ciekawym rozwiązaniem wykorzystania grafitu do produkcji elektrod jest elektroda ołówkowa, która coraz częściej jest uznawana za alternatywę dla znanych elektrod węglowych. Z grafitu ołówkowego można wytwarzać jednorazowe czujniki, których powierzchnia jest łatwo odnawialna, a elektrody łatwo dostępne.^{40,41} Budowa elektrod umożliwia szybki transfer elektronów, niskie szumy tła, a także odporność chemiczną. Co jest również niezmiernie ważne, elektrody ołówkowe są tanie w produkcji i użytkowaniu.⁴²

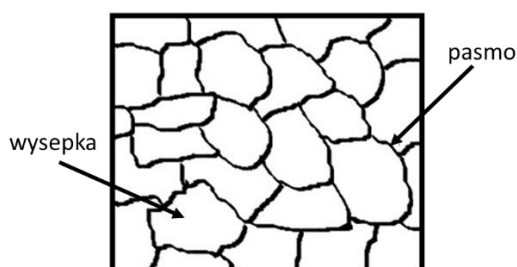
Elektrody robocze wytwarza się również z HOPG. W przypadku przecięcia materiału grafitowego wzdłuż sieci krystalicznej otrzymuje się elektrodę z równoległe położonymi warstwami grafitowymi (BPPGE – ang. *basal-plane pyrolytic graphite electrode*), natomiast kiedy cięcie następuje poprzecznie do sieci krystalicznej to mamy do czynienia z elektrodą z prostopadle położonymi warstwami grafitowymi (EPPGE – ang. *edge-plane pyrolytic graphite electrode*)⁴³ (Rysunek 5).



Rys. 5. Powierzchnia robocza elektrod z grafitu pirolitycznego: a) BPPGE; b) EPPGE.⁴⁴

Elektroda EPPGE wykazuje szybszą (nawet o blisko 10^3 razy) kinetykę elektrodową w porównaniu z BPPGE, a także większą odwracalność sygnałów układu redoks aniżeli BPPGE.⁴⁵

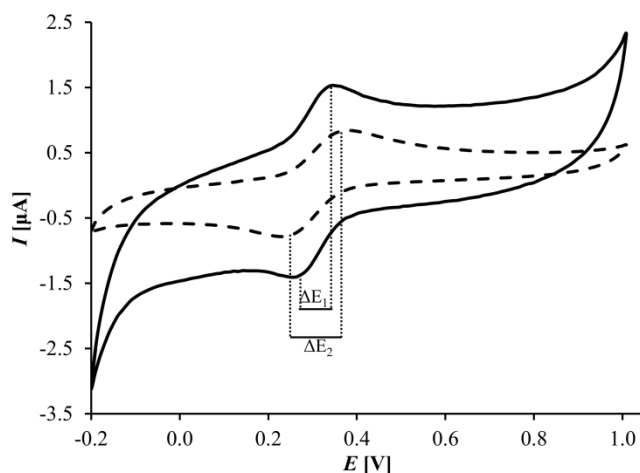
Powierzchnię grafitu pirolitycznego można przedstawić jak na *Rysunku 6*. Obecne są wysepki złożone z powierzchni grafitu wzdłuż sieci krystalicznej (basal-plane), a także pasma, szczeliny, w głąb których można zaobserwować powierzchnię poprzeczną do warstw węglowych (edge-plane). Te defekty płaszczyzny basal-plane powodują szybszy transfer elektronów do tego stopnia, że przez około 1 minutę po odświeżeniu elektrody obserwuje się bardzo zbliżoną szybkość transferu elektronów do tej, która obecna jest na elektrodzie EPPGE. Pokazuje to, że miejsca z przekrojem poprzecznym są miejscami dominującymi, w których zachodzi szybki transfer elektronów. Stwierdzono również, że miejscami elektrokatalizy są wyłącznie pasma, podczas gdy wyspy są obojętne elektrokatalitycznie.⁴⁶



Rys. 6. Powierzchnia elektrody BPPGE z wysepkami (o powierzchni basal-plane) oraz pasmami (szczelinami – o powierzchni edge-plane).

Badania wykazały, iż powierzchnia HOPG zwiększa swoją hydrofobowość, która utrzymuje się jedynie przez kilka minut po wypolerowaniu. Zjawisko to wynika z adsorpcji zanieczyszczeń, głównie lotnych związków organicznych. Grubość zaadsorbowanej warstwy wzrasta w czasie. W ciągu godzinnej ekspozycji na powietrzu warstwa ta osiąga około 0.55 nm. Wolna od węglowodorów powierzchnia grafitowa zachowuje się zupełnie inaczej niż powierzchnia zanieczyszczona. Ważne jest zatem scharakteryzowanie natury chemicznej zanieczyszczeń powierzchniowych.⁴⁷

Do badania właściwości elektrochemicznych elektrod roboczych służy woltamperometria cykliczna. Jak widać na *Rysunku 7* wyższe natężenia prądów heksacyjanożelazanu(II) potasu otrzymuje się na elektrodzie EPPGE. Separacja pików ΔE (różnica potencjału sygnału utlenienia i redukcji) jest również mniejsza, co może świadczyć o lepszych parametrach kinetycznych ww. elektrody.



Rys. 7. Woltamperogramy cykliczne dla heksacyjanożelazianu(II) potasu ($C = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) rejestrowane na EPPGE (linia ciągła) i BPPGE (linia przerywana). Badania własne.

Jak wiadomo w celu wyznaczenia powierzchni elektroaktywnej elektrod roboczych wykorzystuje się woltamperometrię cykliczną modelowego układu redoks, a powierzchnię wylicza z równania Randlesa-Sevčika:

$$I_p = k n^{3/2} A D^{1/2} C^* \nu^{1/2}$$

gdzie I_p to natężenie prądu pikowego, n to liczba elektronów wymienianych podczas reakcji elektrodowej, A to powierzchnia elektroaktywna elektrody, D to współczynnik dyfuzji, C^* to stężenie układu redoks, ν to szybkość skanowania w woltamperometrii cyklicznej.

Na podstawie badań własnych obliczono powierzchnie elektrod EPPGE oraz BPPGE wykonując badania heksacyjanożelazianu(II) potasu w 1 M chlorku sodu jako elektrolicie podstawowym. Powierzchnia geometryczna obu elektrod roboczych wynosiła 7.07 mm^2 , natomiast policzona powierzchnia elektroaktywna BPPGE równa była 2.98 mm^2 , a EPPGE – 4.65 mm^2 . Jak widać większą powierzchnię elektroaktywną wykazuje EPPGE, dlatego też sygnały heksacyjanożelazianu(II) potasu są wyższe na EPPGE.

Woltamperometria jest techniką analityczną stosowaną do wykrywania cząsteczek elektroaktywnych, takich jak leki, pestycydy, czy jony metali. W literaturze można znaleźć wiele metod woltamperometrycznych wykorzystujących materiał HOPG jako elektrodę roboczą. Powierzchnia elektrody może być modyfikowana różnymi modyfikatorami w celu osiągnięcia większej powierzchni elektroaktywnej elektrody lub zwiększenia selektywności metody. Elektroda może również zostać poddana anodyzowaniu, które przeprowadza się w celu rozwinięcia powierzchni elektrody. Anodyzowanie polega na elektrolitycznym wytworzeniu warstwy tlenku poprzez przyłożenie odpowiedniego potencjału w określonym czasie (w przypadku EPPGE jest to potencjał 1.8 V względem elektrody chlorosrebrowej przez 300 sekund, a następnie potencjału -1.0 V przez 60 sekund).⁴⁸

Z wykorzystaniem EPPGE i BPPGE zostały opracowane metody ilościowego oznaczania wielu grup związków chemicznych, takich jak: antybiotyki⁴⁹, przeciwutleniacze (kwas askorbinowy⁵⁰, zredukowany glutation⁵¹), sterydy (estradiol⁵², hydrokortyzon⁵³), alkaloidy (kofeina⁵⁴, kapsaicyna⁵⁵), neuroprzebieżniki

(dopamina, norepinefryna⁵⁶) czy jony metali.⁵⁷ Możliwe jest również oznaczenie ilościowe nadtlenu wodoru⁵⁸ oraz nukleotydu nikotynoamidoadeninowego (NADP).⁵⁹ Zarówno EPPGE, jak i BPPGE znalazły zastosowanie do oznaczania biomolekuł w surowicy krwi ludzkiej czy moczu.⁶⁰ Jak można zauważyć, HOPG stanowi obiecujący materiał elektrodowy w elektroanalityce.

Powierzchnia elektrody z HOPG jest łatwo modyfikowalna, naniesienie modyfikatora (np. nanorurek węglowych, tlenku grafenu, enzymów⁶¹) zwiększa możliwości analityczne elektrody.

Wysocze zorientowany grafit pirolityczny znalazł również zastosowanie w elektrochemii jako katoda w akumulatorze aluminiowo-jonowym.⁶²

ZASTOSOWANIE GRAFITU PIROLITYCZNEGO W MEDYCYNIE

Rozwój medycyny prowadzi do tworzenia różnych zastępczych organów, które mogłyby być zastosowane do poprawy życia ludzkiego. Implanty służące do zastąpienia chorych lub uszkodzonych tkanek organizmu powinny być całkowicie obojętne biologicznie.⁶³ W medycynie stosuje się implanty pokryte węglem aktywnym, węglem szklistym, grafitem czy diamentem. Węglem pokrywa się zarówno metale, stopy, jak i ceramikę, czy materiały organiczne.⁶⁴

Odpowiednie dobranie podłoża oraz pokrycie go warstwą węglową o optymalnych właściwościach biologicznych, chemicznych i fizycznych umożliwia stworzenie takiego materiału, który może być wykorzystywany do produkcji implantów. Istotną cechą takiego materiału jest możliwość kontaktu z krwią.⁶⁵

W medycynie szerokie zastosowanie znajdują implanty pokryte węglem pirolitycznym⁶⁶, które są stosowane od połowy XX wieku. Wykorzystanie grafitu pirolitycznego w implantach jest możliwe dzięki jego trombo rezystancji czyli doskonałej biozgodności z krwią. Dzięki bardzo gładkiej powierzchni grafitu pirolitycznego oraz adsorpcji tylko jednego białka krwi – albuminy (inhibitora procesu zakrzepowego) możliwe jest tworzenie statycznego ładunku na powierzchni węglowej, co przyczynia się do trombo rezystancji.⁶⁷

Niezmiernie ważną cechą węgla pirolitycznego jest jego duża odporność na ścieranie i pęknięcia. Dlatego też węgiel ten znalazł szerokie zastosowanie w kardiochirurgii, szczególnie do wytwarzania zastawek serca, ale także w ortopedii do pokrywania endoprotez stawowych.⁶⁸

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wysocze zorientowany grafit pirolityczny jest materiałem węglowym o wielu ciekawych właściwościach fizyko-chemicznych, znajdującym szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach nauki, m.in. do produkcji implantów w medycynie. HOPG dzięki swojej budowie może być wykorzystany do produkcji dwóch rodzajów elektrod roboczych stosowanych w voltamperometrii: elektrody z równolegle położonymi warstwami grafitowymi (BPPGE) oraz elektrody z prostopadle położonymi warstwami grafitowymi (EPPGE).

Elektroda EPPGE posiada większą powierzchnię elektroaktywną oraz szybszą kinetykę elektrodową modelowego układu redoks, co wskazuje na lepsze parametry elektrochemiczne tej elektrody w stosunku do BPPGE.

Elektrody z HOPG znalazły szerokie zastosowanie w elektroanalizie do oznaczania wielu związków biologicznie czynnych, takich jak antybiotyki, przeciwutleniacze, sterydy, alkaloidy czy neuroprzekazniki.

LITERATURA

- ¹M. Degórski, *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, **2005**, 6, 75-83
- ²M. Degórski, *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, **2005**, 6, 75-83
- ³W. Post, T. Peng, W. Emanuel, A. King, V. Dale, D. De Angelis, *American Scientist*, **1990**, 78, 310-326
- ⁴M. Degórski, *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, **2005**, 6, 75-83
- ⁵J. Kwiatkowska, A. Maciejewska, *Roczniki Gleboznawcze*, **2008**, 1, 128-133
- ⁶J. Dubiński, M. Turek, H. Aleksa, *Górnictwo i Środowisko*, **2005**, 2, 5-21
- ⁷B. Trauzettel, *Postępy Fizyki*, **2007**, 6, 250-256
- ⁸<https://laborant.pl/index.php/grafen-swiat-w-dwoch-wymiarach>, stan na 8.08.201r
- ⁹B. Trauzettel, *Postępy Fizyki*, **2007**, 6, 250-256
- ¹⁰L.C. Alkire, P.N. Bartlett, J. Lipkowski, *Electrochemistry of Carbon Electrodes*; John Wiley & Sons, Weinheim, 2015, 11-12
- ¹¹B. Trauzettel, *Postępy Fizyki*, **2007**, 6, 250-256
- ¹²S. Nosal, T. Orłowski, *Tribologia*, **2010**, 5, 85-93
- ¹³H. Tomaszewski, *Materiały Elektroniczne*, **1978**, 21, 27-39
- ¹⁴S. Nosal, T. Orłowski, *Tribologia*, **2010**, 5, 85-93
- ¹⁵H. Tomaszewski, *Materiały Elektroniczne*, **1978**, 21, 27-39
- ¹⁶H. Tomaszewski, *Materiały Elektroniczne*, **1978**, 21, 27-39
- ¹⁷<http://www.chemmix.edu.pl/artnet/index.php?s1=02&s2=004&s3=003> stan na 12.08.2019 r
- ¹⁸S. Nosal, T. Orłowski, *Tribologia*, **2010**, 5, 85-93
- ¹⁹S. Błażewicz, L. Stoch, *Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000*, tom 4 Biomateriały; Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa, 2003, 331-364
- ²⁰R. Costić, M. Mirić, T. Radić, M. Radović, R. Gajić, Z.V. Popović, *Acta Physica Polonica*, **2009**, 116, 718-721
- ²¹L.C. Alkire, P.N. Bartlett, J. Lipkowski, *Electrochemistry of Carbon Electrodes*; John Wiley & Sons, Weinheim, 2015, 11-12
- ²²R. Costić, M. Mirić, T. Radić, M. Radović, R. Gajić, Z.V. Popović, *Acta Physica Polonica*, **2009**, 116, 718-721
- ²³P. Kaspar, D. Sobola, R. Dallaev, S. Ramazanov, A. Nebojsa, S. Rezaee, L. Grmela, *Applied Surface Science*, **2019**, 493, 673-678
- ²⁴R. Costić, M. Mirić, T. Radić, M. Radović, R. Gajić, Z.V. Popović, *Acta Physica Polonica*, **2009**, 116, 718-721
- ²⁵Ł. Smędowski, R. Muzyka, *Karbo*, **2013**, 2, 79-87
- ²⁶L.C. Alkire, P.N. Bartlett, J. Lipkowski, *Electrochemistry of Carbon Electrodes*; John Wiley & Sons, Weinheim, 2015, 11-12
- ²⁷C.E. Banks, R.G. Compton, *Analyst*, **2006**, 131, 15-21
- ²⁸P. Iamprasertkun, W. Hirunpinyopas, A. Keerthi, B. Wang, B. Radha, M.A. Bissett, R.A.W. Dryfe, *Physical Chemistry Letters*, **2019**, 10, 617-623
- ²⁹L.C. Alkire, P.N. Bartlett, J. Lipkowski, *Electrochemistry of Carbon Electrodes*; John Wiley & Sons, Weinheim, 2015, 11-12
- ³⁰C.A. Klein, *Reviews of Modern Physics*, **1962**, 34, 56-79
- ³¹L.C. Alkire, P.N. Bartlett, J. Lipkowski, *Electrochemistry of Carbon Electrodes*; John Wiley & Sons, Weinheim, 2015, 11-12.
- ³²F.S. Boi, M. Liu, J.C. Xia, O. Odunmbaku, A. Taallah, J. Wen, *Carbon*, **2019**, 150, 27-31.
- ³³P. Iamprasertkun, W. Hirunpinyopas, A. Keerthi, B. Wang, B. Radha, M.A. Bissett, R.A.W. Dryfe, *Physical Chemistry Letters*, **2019**, 10, 617-623.
- ³⁴L.C. Alkire, P.N. Bartlett, J. Lipkowski, *Electrochemistry of Carbon Electrodes*; John Wiley & Sons, Weinheim, 2015, 11-12
- ³⁵L.C. Alkire, P.N. Bartlett, J. Lipkowski, *Electrochemistry of Carbon Electrodes*; John Wiley & Sons, Weinheim, 2015, 11-12

- ³⁶K. Chaisiwamongkhon, C. Batchelor-McAuley, S.V. Sokolov, J. Holter, N.P. Young, R.G. Compton, *Applied Materials Today*, **2017**, 7, 60-66
- ³⁷M. Hadi, E. Honarmand, *Russian Journal of Electrochemistry*, **2017**, 53, 380-390
- ³⁸K. Chaisiwamongkhon, C. Batchelor-McAuley, S.V. Sokolov, J. Holter, N.P. Young, R.G. Compton, *Applied Materials Today*, **2017**, 7, 60-66
- ³⁹R.N. Adams, *Analytical Chemistry*, **1958**, 30, 1576
- ⁴⁰D. Riman, M.I. Prodromidis, D. Jirovsky, J. Hrbac, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2019**, 296, 126618-126622
- ⁴¹M.I. Gadallah, H.R.H. Ali, H.F. Askal, G.A. Saleh, *Materials Science and Engineering: C*, **2019**, 102, 634-645
- ⁴²S. Nagarajan, R. Vairamuthu, R. Angamuthu, G. Venkatachalam, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2019**, 846, 113156-113166
- ⁴³N. Nese Kumar, S. Berchmans, S. Alwarappan, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2018**, 264, 448-466
- ⁴⁴<https://pineresearch.com/shop/wp-content/uploads/sites/2/2016/10/DRP10015-Pyrolytic-Graphite-Electrode-Information-REV001.pdf> stan na 15.08.2019 r
- ⁴⁵C.E. Banks, R.G. Compton, *Analyst*, **2006**, 131, 15-21
- ⁴⁶C.E. Banks, R.G. Compton, *Analyst*, **2006**, 131, 15-21
- ⁴⁷M. Salim, J. Hurst, M. Montgomery, N. Tolman, H. Liu, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2019**, 235, 8-15
- ⁴⁸M. Hadi, E. Honarmand, *Russian Journal of Electrochemistry*, **2017**, 53, 380-390
- ⁴⁹M. Hadi, E. Honarmand, *Russian Journal of Electrochemistry*, **2017**, 53, 380-390
- ⁵⁰C.E. Banks, R.G. Compton, *Analytical Sciences*, **2005**, 21, 1263-1268
- ⁵¹N. Nese Kumar, S. Berchmans, S. Alwarappan, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2018**, 264, 448-466
- ⁵²M. Raj, R.N. Goyal, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2019**, 284, 759-767
- ⁵³R.N. Goyal, S. Chatterjee, A.S. Rana, *Talanta*, **2010**, 83, 149-155
- ⁵⁴M. Raj, R.N. Goyal, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2019**, 284, 759-767
- ⁵⁵K. Chaisiwamongkhon, C. Batchelor-McAuley, S.V. Sokolov, J. Holter, N.P. Young, R.G. Compton, *Applied Materials Today*, **2017**, 7, 60-66
- ⁵⁶I. Álvarez-Martos, E.E. Ferapontova, *Electroanalysis*, **2018**, 30, 1082-1090
- ⁵⁷N.J. Silva Furtado, E.A. de Oliveira Farias, C. Eiras, J. Lopes Magalhães, J. Botelho Silva, *Surfaces and Interfaces*, **2019**, 14, 238-244
- ⁵⁸W.-J. Lin, C.-S. Liao, J.-H. Jhang, Y.-C. Tsai, *Electrochemistry Communications*, **2009**, 11, 2153-2156
- ⁵⁹W.-J. Lin, C.-S. Liao, J.-H. Jhang, Y.-C. Tsai, *Electrochemistry Communications*, **2009**, 11, 2153-2156
- ⁶⁰M. Hadi, E. Honarmand, *Russian Journal of Electrochemistry*, **2017**, 53, 380-390
- ⁶¹E. Lebègue, N.L. Costa, B.M. Fonseca, R.O. Louro, F. Barrière, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2019**, 847, 113232-11323
- ⁶²R.D. Mckerracher, A. Holland, A. Cruden, R.G.A. Wills, *Carbon*, **2019**, 144, 333-341
- ⁶³M. Szymonowicz, A. Janus, S. Pielka, D. Obłakowska, S. Błażewicz, *Engineering of Biomaterials*, **2010**, 13, 83-87
- ⁶⁴S. Błażewicz, L. Stoch, *Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000*, tom 4 Biomateriały; Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa, 2003, 331-364
- ⁶⁵M. Szymonowicz, A. Janus, S. Pielka, D. Obłakowska, S. Błażewicz, *Engineering of Biomaterials*, **2010**, 13, 83-87
- ⁶⁶M. Szymonowicz, A. Janus, S. Pielka, D. Obłakowska, S. Błażewicz, *Engineering of Biomaterials*, **2010**, 13, 83-87
- ⁶⁷S. Błażewicz, L. Stoch, *Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000*, tom 4 Biomateriały; Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa, 2003, 331-364

⁶⁸S. Błażewicz, L. Stoch, Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000, tom 4 Biomateriały; Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa, 2003, 331-364

Synteza i charakterystyka fizykochemiczna Ce/HKUST-1 *Synthesis and physicochemical characterization of Ce/HKUST-1*

Paulina S. Jagódka¹, Michalina Stawowy¹, Agata I. Łamacz¹

¹Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii i Technologii Paliw

paulina.jagodka@pwr.edu.pl

słowa kluczowe: katalizator Ce-Cu, MOF, Ce/HKUST-1, HKUST-1, uwodornienie CO₂

STRESZCZENIE

HKUST-1 jest popularnym szkieletem metaliczno-organicznym (ang. *Metal-Organic Framework*, MOF) składającym się z jonów miedzi (II) oraz kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego.¹ Materiał ten charakteryzuje się wieloma bardzo istotnymi cechami, takimi jak duża powierzchnia właściwa (w zależności od zastosowanej metody syntezy od 692 do ponad 2000 m²/g), porowatość porównywalna z zeolitami, znaczna objętość porów oraz stabilność termiczna do około 300 °C).² Dodatkową zaletą HKUST-1 są dwa wolne miejsca koordynacyjne na atomach miedzi.¹ Wymienione wyżej właściwości HKUST-1 pozwalają na zastosowanie go m.in. jako sorbentu, membrany, sensoru, bądź katalizatora.³⁻¹⁰ Ze względu na obecność pożądanych centrów katalitycznych Cu²⁺ w strukturze, wystarczającą odporność termiczną, a także optymalny rozmiar porów, HKUST-1 jest coraz częściej brany pod uwagę jako katalizator uwodornienia CO₂ do metanolu.^{1,2} W celu wzmocnienia efektu katalitycznego do układu można dodatkowo wprowadzić jony Ce³⁺, które stabilizują produkt przejściowy reakcji.¹¹

W artykule przedstawiono dwie ścieżki syntezy katalizatora Ce/HKUST-1. Pierwsza z nich polega na otrzymaniu HKUST-1 klasyczną metodą solwotermalną, a następnie wprowadzeniu ceru za pomocą mokrej impregnacji. Natomiast druga ścieżka syntezy Ce/HKUST-1 opiera się na otrzymaniu HKUST-1 w roztworze wodnym w temperaturze pokojowej z zastosowaniem modulatorów (trietyloaminy oraz bromku heksadecylotrimetyloamoniowego), a następnie na wprowadzeniu do niego jonów ceru poprzez wymianę z cząsteczkami gościa (CTA⁺). Otrzymane materiały Ce/HKUST-1 poddano charakterystyce fizykochemicznej z wykorzystaniem dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM-EDS), analizy termogravimetrycznej (TGA), sorpcji N₂ oraz spektroskopii w podczerwieni (IR). Określenie właściwości fizykochemicznych Ce-HKUST-1 pozwoliło na dokonanie wstępnej oceny tych materiałów jako potencjalnych katalizatorów reakcji uwodornienia CO₂ do metanolu.

ABSTRACT

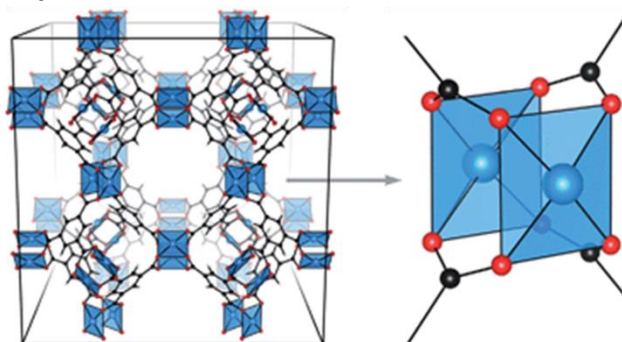
HKUST-1 is a MOF-type material containing copper (II) ions and benzenetricarboxylic acid.¹ The material possess many interesting features such as a very large specific surface area (depending on the synthesis method, from 692.2 m²/g to more than 2000 m²/g), porosity comparable with zeolites, a pore volume equal to 0.333 m³/g and relatively high thermal resistance (to approx. 300 °C).² In addition, this material has another advantage, i.e., two free coordination sites on copper atoms in the nodes.¹ These properties make HKUST-1 attractive to be applied as sensors, membranes or sorbents, as well as in catalysis.³⁻¹⁰ Due to the presence of the desirable Cu²⁺ catalytic sites, sufficient thermal resistance and optimal pore sizes, the HKUST-1 is taken into consideration as the catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol.^{1,2} To enhance the catalytic effect, the system can be enriched with Ce³⁺ which stabilizes the CO₂^{d-} intermediate product.¹¹

In the presented article, two method of the synthesis of cerium supported on HKUST-1 catalyst are described. The first path is based on obtaining HKUST-1 by the solvothermal method followed by wet impregnation. The second route is the synthesis of HKUST-1 in water, at room temperature and

using the modulators: triethylamine and cetrimonium bromide and then, the introduction of cerium ions via the exchange with the guest molecules (CTA⁺). The obtained materials were examined by the use of XRD, SEM-EDS, TGA, N₂ sorption, IR in order to determine their physicochemical properties and evaluate their potential application in reaction of CO₂ hydrogenation.

WPROWADZENIE

HKUST-1 (Cu-BTC) jest materiałem metaliczno-organicznym (MOF, ang. *Metal Organic Framework*), który został opisany po raz pierwszy przez Chui i innych w 1999 r.¹ Składa się on z kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego, który koordynuje jony miedzi tak, że tworzą one dimery, a pojedynczy atom miedzi jest połączony z czterema atomami tlenu z kwasu, czego efektem są węzły SBU (ang. *Secondary Building Units*) (Rysunek 1).^{1,10,12} Powstała w ten sposób struktura charakteryzuje się trójwymiarowym systemem porów o rozmiarach 5, 10 i 11 Å, objętością sięgającą 0,333 m³/g, a także dużą powierzchnią właściwą od 692,2 m²/g do ponad 2000 m²/g. Dodatkową zaletą otrzymanej struktury jest jej wytrzymałość termiczna, w zależności od wybranej metody syntezy od 240 °C do nawet 298 °C,^{1,2} a także dwa wolne miejsca koordynacyjne na atomach miedzi po usunięciu cząsteczek rozpuszczalników.^{1,10} Dzięki wymienionym właściwościom HKUST-1 może być stosowany w wielu obszarach jak: kataliza, sorpcja i separacja gazów, a także jako sensory czy membrany.³⁻¹⁰

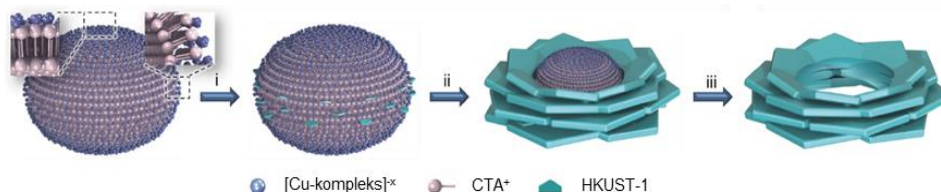


Rys. 1. Struktura HKUST-1 oraz węzeł Cu₂(COO)₄.¹⁰

Jednym z obszarów zastosowania katalizatorów Ce-Cu jest katalityczne uwodornienie CO₂ do metanolu, które może być jedną z metod neutralizacji gazów cieplarnianych powstających w wyniku spalania paliw kopalnych.¹³ Jednym z bardziej interesujących materiałów o potencjalnym zastosowaniu we wskazanym procesie jest HKUST-1, głównie ze względu na obecność jonów Cu²⁺, będących centrami katalitycznymi niezbędnymi w reakcji; niewielki rozmiar cząsteczek reagentów, które z łatwością mogą przechodzić przez pory materiału; a także wystarczającą wytrzymałość termiczną,^{1,2} ponieważ uwodornienie ditlenku węgla zachodzi w stosunkowo niskiej temperaturze 230-280 °C.¹⁴ Aby wzmocnić efekt katalityczny do układu należy wprowadzić jony Ce³⁺, które stabilizują produkt przejściowy reakcji CO₂.¹¹ Oprócz uwodornienia CO₂ do metanolu, katalizator Ce-Cu może być stosowany także w reakcji konwersji tlenku węgla z parą wodną (ang. *Water Gas Shift*), katalitycznym spalaniu metanu oraz redukcji tlenków azotu.¹³⁻¹⁷

Aby otrzymać MOF-y zawierające dwa różne metale, a więc materiały, które mogłyby być zastosowane jako katalizatory bimetaliczne, należy podczas syntezy

użyć prekursorów dwóch różnych metali lub zastosować jedną z metod postsyntetycznej modyfikacji tj. całkowitą lub częściową wymianę jonów metali w węzłach; koordynację jonów metali do grup funkcyjnych obecnych w linkerach; wprowadzenie do struktury cząstek aktywnych katalitycznie, głównie w formie nanocząstek lub wymianę z cząsteczkami surfaktantów.¹⁸⁻²¹ Szczególnie ostatnia z metod, bazująca na zastosowaniu bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (CTAB) oraz trietyloaminy (TEA), wydaje się być interesującą.



Rys. 2. Schemat syntezy HKUST-1 z zastosowaniem CTAB i TEA.²¹

Polega ona na syntezie kompleksu [Cu-kompleks]^x, który reaguje z CTAB czego efektem jest HKUST-1 z wbudowanymi jonami CTAB⁺ (Rysunek 2). W drugim etapie wprowadzone jony CTAB⁺ są wymieniane z jonami Ce³⁺. Istotnym jest, że jony ceru pozostają na III-cim stopniu utlenienia,²¹ co umożliwia katalizowanie reakcji uwodornienia ditlenku węgla do metanolu. Fakt ten pozwala uniknąć etapu stabilizacji termicznej, a także zwiększa ilość centrów katalitycznych w materiale, bowiem standardowo prekursor ceru są utleniane do CeO₂, gdzie pożądane jony Ce³⁺ są obecne tylko w przypadku występowania wakancji tlenowych.²²

Celem pracy było określenie wpływu zastosowania modulatorów (TEA i CTAB) podczas syntezy HKUST-1 oraz Ce/HKUST-1 na właściwości fizykochemiczne tych materiałów.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Odczynniki

Azotan (V) miedzi (II) trójwodny (Cu(NO₃)₂·3H₂O, 99 %), azotan (V) ceru (III) sześciowodny (Ce(NO₃)₃·6H₂O, 99 %), kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy (H₃BTC, 98 %) Sigma-Aldrich; trietyloamina (TEA, 99 %), etanol (EtOH, 96 %), N,N-dimetyloformamid (DMF, 99.5 %) STANLAB Sp. J..

Synteza HKUST-1 metodą solwotermalną (HKUST-1(S))

0,1200 g Cu(NO₃)₂·3H₂O i 0,0693 g H₃BTC dodano do 20 ml mieszaniny DMF/EtOH 1:1. Roztwór poddano działaniu ultradźwięków przez 10 min, a następnie ogrzewano w szczelnym naczyniu w temperaturze 120 °C przez 24 h. Otrzymane niebieskie ciało stałe odsączono pod ciśnieniem, a następnie przemyto 30 ml DMF oraz 40 ml EtOH.

Synteza Ce/HKUST-1 metodą solwotermalną (Ce/HKUST-1(S))

0,1200 g Cu(NO₃)₂·3H₂O i 0,0693 g H₃BTC dodano do 20 ml mieszaniny DMF/EtOH 1:1. Roztwór został poddany działaniu ultradźwięków przez 10 min, a następnie ogrzewany w szczelnym naczyniu w temperaturze 120 °C przez 24 h.

Otrzymane niebieskie ciało stałe zostało odsączone pod ciśnieniem, a następnie przemyte 30 ml DMF oraz 40 ml EtOH. Uzyskany produkt (ok. 0,1 g) rozpuszczono w 150 ml EtOH i całość mieszano przez 5 min. Do otrzymanej niebieskiej zawiesiny wkroplono 10 ml 0,1 M roztworu $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w metanolu, a następnie całość mieszano przez trzy godziny. Produkt odsączone, przemyto 50 ml EtOH, a następnie suszono w temperaturze 60 °C przez 12 h.

Synteza HKUST-1 z zastosowaniem modulatorów (HKUST-1(M))

0,1200 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 1 ml wody i dodano do 45 ml 0,10 M wodnego roztworu CTAB, a następnie do powstałego roztworu dodano 35 ml wody (Roztwór 1). 0,0695 g H_3BTC rozpuszczono w 10 ml wody destylowanej, a do roztworu wkroplono 0,14 ml TEA (Roztwór 2). Roztwory 1 i 2 połączono, a następnie całość mieszano przez 30 min w temperaturze pokojowej. Otrzymane zielone ciało stałe odsączone pod ciśnieniem, a następnie przemyto 70 ml EtOH.

Synteza Ce/HKUST-1 z zastosowaniem modulatorów (Ce/HKUST-1(M))

0,1200 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 1 ml wody i dodano do 45 ml 0,10 M wodnego roztworu CTAB, a następnie do powstałego roztworu dodano 35 ml wody (Roztwór 1). 0,0695 g H_3BTC rozpuszczono w 10 ml wody destylowanej, a do roztworu wkroplono 0,14 ml TEA (Roztwór 2). Roztwory 1 i 2 połączono, a następnie całość mieszano przez 30 min w temperaturze pokojowej. Otrzymane zielone ciało stałe odsączone pod ciśnieniem, a następnie przemyto 70 ml EtOH. Uzyskany produkt rozpuszczono w 150 ml EtOH i całość mieszano przez 5 min. Do otrzymanej niebieskiej zawiesiny wkroplono 10 ml 0,1 M roztworu $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w metanolu, a następnie całość mieszano przez trzy godziny. Produkt odsączone, przemyto 50 ml EtOH, a następnie suszono w temperaturze 60 °C przez 12 h.

Metody charakteryzacji materiałów

Sorpcję N_2 wykonano za pomocą aparatu Autosorb 1C (Quantachrome Instruments) w temp. 77 K. Przed wykonaniem pomiaru próbki odgazowano w próżni w temp. 100 °C for 12 h. Wielkość powierzchni właściwej określono za pomocą metody BET, natomiast wielkość porów zmierzono przy ciśnieniu relatywnym $P/P_0 = 0,99$.

Rentgenowską dyfraktometrię proszkową (XRD) wykonano za pomocą aparatu X'Pert Pro (PANalytical) przy zastosowaniu promieniowania $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Dyfraktogramy odczytano za pomocą programu X'Pert HighScore Plus. Skanowanie próbki wykonano używając kątów padania promieni rentgenowskich od 5° do 40°, zmieniając kąt co 0,03 °/krok.

Analizę termograwimetryczną (TGA) wykonano za pomocą aparatu Mettler-Toledo. Próbkę ogrzewano w atmosferze utleniającej, a masę próbki rejestrowano w temperaturach od 25 °C do 900 °C ze wzrostem 10 °C/min.

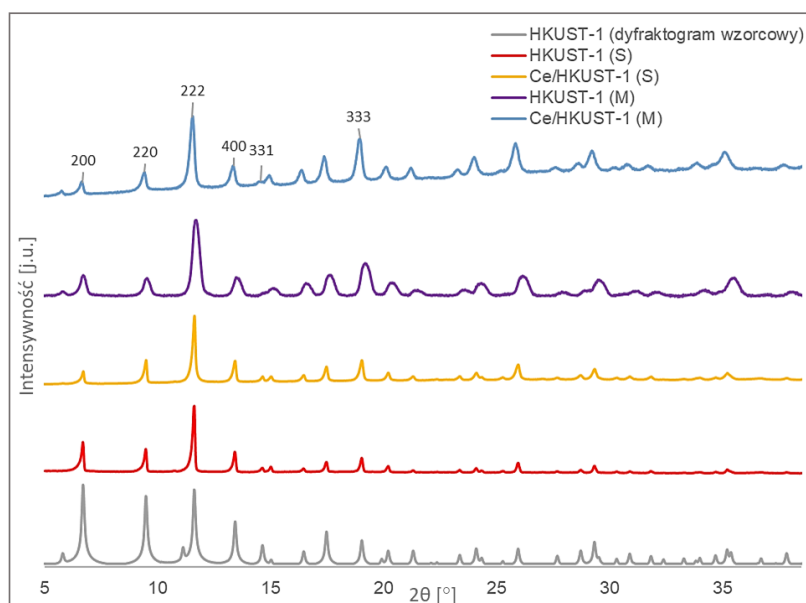
Skaningową mikroskopię elektronową (SEM) przeprowadzono przy użyciu aparatu Jeol JSM-6610LVnx zintegrowanego z detektorem dyspersyjnym energii (EDS; Oxford Aztec Energy) o napięciu od 300 V do 300 kV.

Widma w podczerwieni otrzymano techniką ATR/FT-IR za pomocą spektrofotometru IRAffinity-1S Shimadzu.

WYNIKI I DYSKUSJA

Struktura krystalograficzna

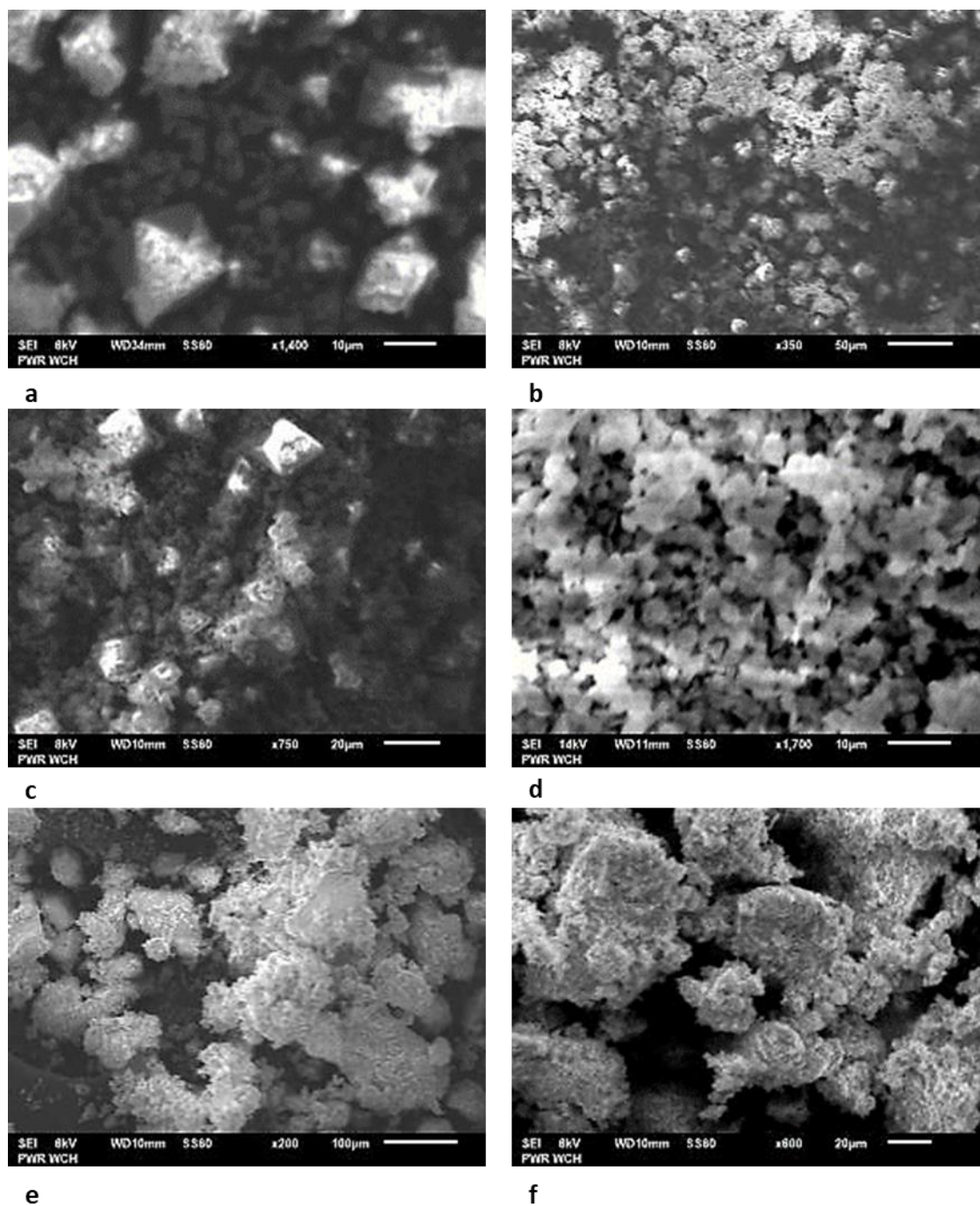
W celu zbadania struktury krystalograficznej otrzymanych materiałów wykonano dyfraktometrię rentgenowską. Dyfraktogramy HKUST-1(S), Ce/HKUST-1(S), HKUST-1(M), Ce/HKUST-1(M) zostały przedstawione na *Rysunku 3* i zestawione z dyfraktogramem wzorcowym otrzymanym na podstawie danych krystalograficznych dla materiału HKUST-1.¹ Wszystkie otrzymane materiały odznaczają się krystaliczną strukturą, charakterystyczną dla HKUST-1, o czym świadczy obecność refleksów odpowiadających następującym płaszczyznom krystalograficznym: 200, 220, 222, 400, 331, 333.¹² Linie dyfrakcyjne dla HKUST-1(M) są nieco szersze niż HKUST-1(S) oraz wzorcowego HKUST-1 co jest prawdopodobnie wynikiem obecności jonów CTA⁺ w strukturze. Natomiast w przypadku Ce/HKUST-1(M) linie te są węższe co świadczy o skutecznym usunięciu jonów CTA⁺ podczas drugiego etapu syntezy.²¹ Dodatkowo, zarówno w przypadku Ce/HKUST-1(S), jak i Ce/HKUST-1(M), nie obserwuje się refleksów odpowiadających cerowi, co może wskazywać na nieefektywną impregnację materiałów cerem lub jego zbyt małą ilość w próbkach.



Rys. 3. Dyfraktogramy materiałów HKUST-1(S), Ce/HKUST-1(S), HKUST-1(M) i Ce/HKUST-1(M).

Morfologia otrzymanych materiałów została zbadana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM. Na *Rysunku 4a* (HKUST-1(S)) widoczne są dobrze wykształcone kryształy oktaedryczne o średnicy 15-20 nm, charakterystyczne dla HKUST-1 otrzymywanego metodą solwotermalną.¹² Na *Rysunku 4b i 4c* widoczne są powierzchnie kryształów Cu/HKUST-1(S) o tym samym pokroju. Na podstawie zdjęcia SEM dla HKUST-1(M) (*Rysunek 4d*) można stwierdzić, że przy użyciu modulatorów otrzymuje się materiały o innej topologii – kryształy mają kształt ściętych sześciątów w rozmiarze kilku mikrometrów. *Rysunki 4e i 4f* przedstawiają

zaś zdjęcia Ce/HKUST-1(M).



Rys. 4. Fotografie SEM: HKUST-1(S) (a), Ce/HKUST-1(S) (b, c), HKUST-1(M) (d) oraz Ce/HKUST-1 (e, f).

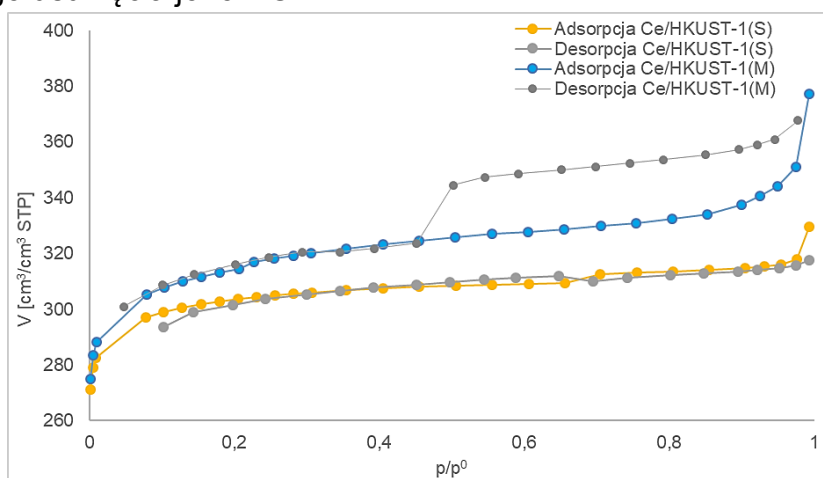
Właściwości teksturalne

W celu określenia właściwości teksturalnych materiałów Ce/HKUST-1(S) i Ce/HKUST-1(M) istotnych z punktu widzenia katalizy tj. powierzchni właściwej oraz porowatości wykonano sorpcję azotu w temperaturze 77 K, a wyniki zestawiono w Tabeli 1. Izotermy adsorpcji dla poszczególnych materiałów zostały przedstawione na Rysunku 5. W obu przypadkach kształt izoterm jest charakterystyczny dla materiałów mikroporowatych (izoterma II typu).²³

Tabela 1. Właściwości teksturalne Ce/HKUST-1(S) i Ce/HKUST-1(M).

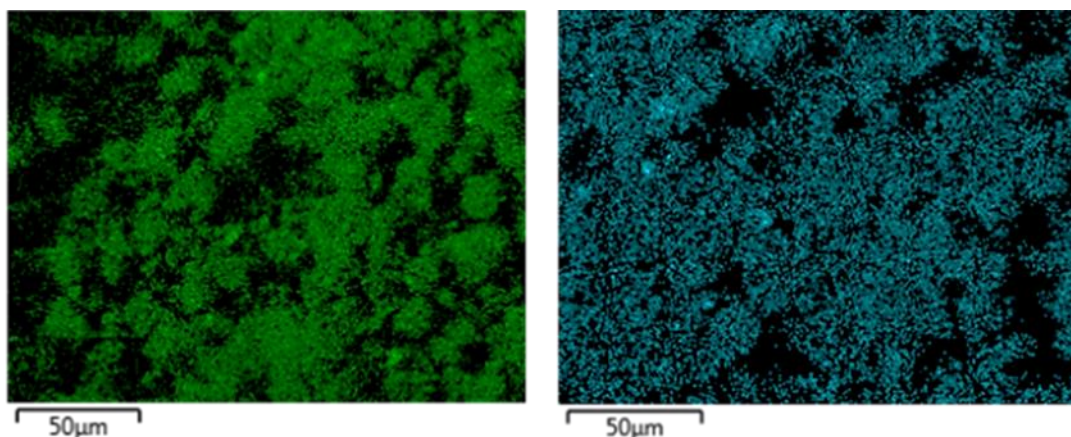
Materiał	Ce/HKUST-1(S)	Ce/HKUST-1(M)
V_{N_2} [cm ³ STP]	300	370
Powierzchnia BET [m ² /g]	924	1115
Średnia średnica porów [nm]	19,3	2,1

Ilość zaadsorbowanego w porach materiału wynosi 300 cm³/g STP (Ce/HKUST-1(S)) oraz 380 cm³/g STP (Ce/HKUST-1(M)). W przypadku próbki otrzymanej metodą solwotermalną, desorpcja azotu jest podobna do adsorpcji, co świadczy o braku trudności w usuwaniu gazu z adsorbentu. Inaczej jest w przypadku Ce/HKUST-1(M) – pojawienie się histerezy wskazuje na nietypowy kształt porów. Powierzchnia właściwa materiału określona metodą BET wynosi 924 m²/g (Ce/HKUST-1(S)) oraz 1115 m²/g (Ce/HKUST-1(M)), a więc obserwuje się znaczny wzrost wielkości powierzchni właściwej dzięki zastosowanej nowatorskiej metodzie syntezy, jednakże w obu przypadkach otrzymane rezultaty są gorsze niż oczekiwano. W przypadku Ce/HKUST-1(S) wynika to prawdopodobnie z obecności w strukturze zarówno mikroporów, jak i mezoporów, na co wskazuje także średnia średnica porów (19,3 nm).² W przypadku Ce/HKUST-1(M) rozmiar porów wynosi ok. 2,1 nm, co potwierdza mikroporowatość materiału, jednak z drugiej strony uzyskane rezultaty są gorsze niż opisywane w literaturze, co prawdopodobnie wynika z niedokładnego usunięcia jonów CTA⁺.²¹

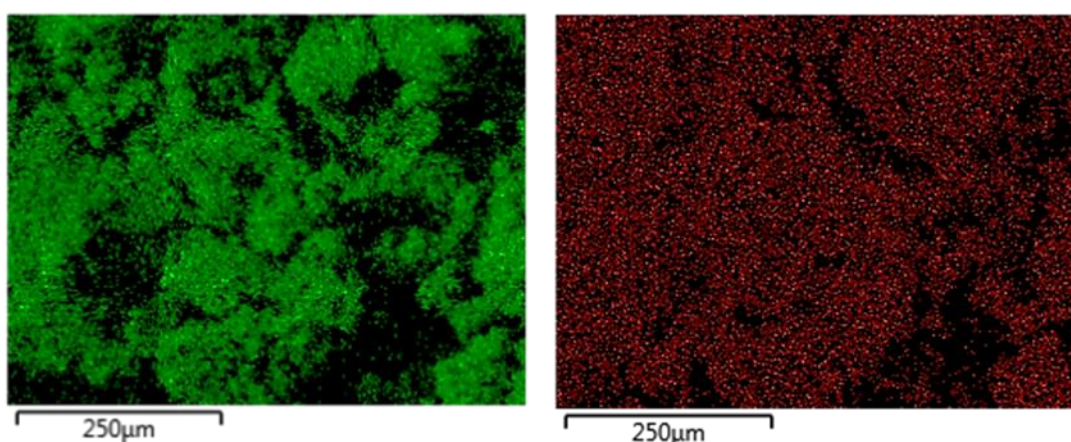
**Rys. 5.** Izotermę adsorpcji i desorpcji Ce/HKUST-1(S) oraz Ce/HKUST-1(M) mierzone w 77 K.

Skład chemiczny i właściwości hydrofilowe

Obecność i zawartość ceru w próbkach została potwierdzona przy użyciu EDS. Otrzymane wyniki przedstawiono na *Rysunkach 6 i 7* oraz zestawiono w *Tabeli 2*. Na podstawie mapowania poszczególnych pierwiastków, można stwierdzić, że cer jest równomiernie osadzony na badanych fragmentach obu próbek.



Rys. 6. Fotografie EDS zarejestrowane podczas mapowania miedzi (po lewej) i ceru (po prawej) w próbce Ce/HKUST-1(S).



Rys. 7. Fotografie EDS zarejestrowane podczas mapowania miedzi (po lewej) i ceru (po prawej) w próbce Ce/HKUST-1(M).

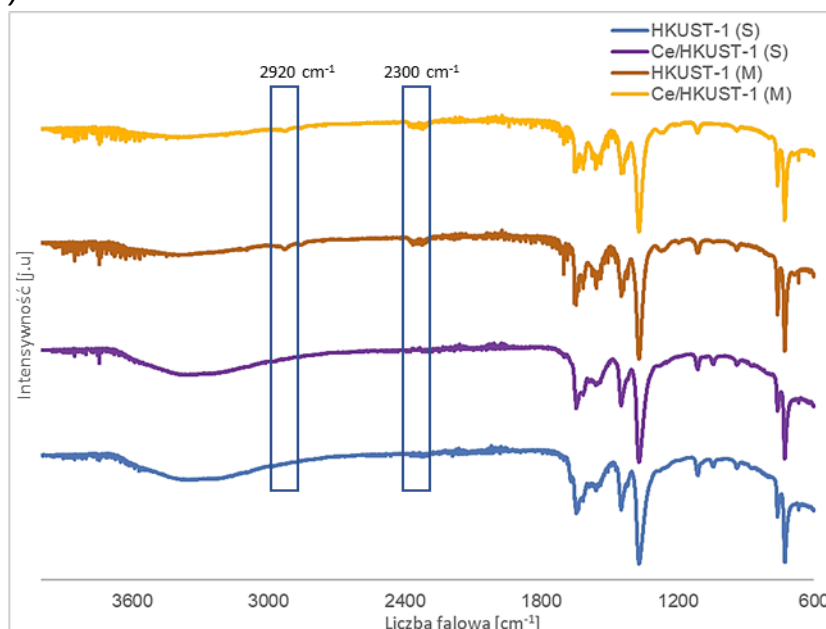
Tabela 2. Wyniki EDS dla próbek Ce/HKUST-1(S) i Ce/HKUST-1(M).

Ce/HKUST-1(S)			Ce/HKUST-1(M)		
Pierwiastek	Rodzaj linii	Wt [%]	Pierwiastek	Rodzaj linii	Wt [%]
Cu	Seria L	56,84	Cu	Seria L	31,33
Ce	Seria L	3,38	Ce	Seria L	36,26
n(Ce)/n(Cu)					
Stosunek oczekiwany na podstawie stechiometrii reakcji	Stosunek obliczony na podstawie wyników EDS	Wydajność	Stosunek oczekiwany na podstawie stechiometrii reakcji	Stosunek obliczony na podstawie wyników EDS	Wydajność
1,77	0,027	1,5 %	1,77	0,53	29,9 %

Na podstawie stechiometrii reakcji stwierdzono, że molowy stosunek Ce/Cu, przy założeniu 100% wydajności wprowadzania ceru, powinien wynosić ok. 1,77 (Tabela 2). Jednakże, na podstawie analizy EDS zaobserwowano, że stosunek molowy Ce/Cu w Ce/HKUST-1(S) wynosi tylko 0,027, a więc wydajność impregnacji materiału cerem jest niewielka (1,5 %), na co wskazywały też wyniki dyfraktometrii rentgenowskiej. W przypadku próbki Ce/HKUST-1(M), stosunek ten wynosi 0,53,

co w porównaniu z wartością teoretyczną daje wydajność osadzania Ce na poziomie 29,9 %. Dodatkowo należy zaznaczyć, że dobra dyspersja ceru we wskazanym fragmencie próbki nie może świadczyć o jego równomiernym osadzeniu na całej próbce.

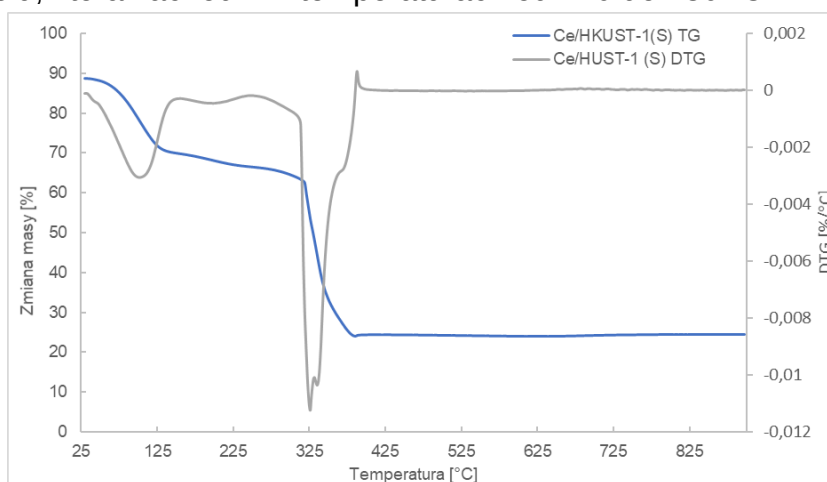
W celu potwierdzenia obecności modulatorów oraz wody w próbkach materiały HKUST-1(S), Ce/HKUST-1(S), HKUST-1(M), Ce/HKUST-1(M) zostały zbadane za pomocą spektroskopii w podczerwieni (IR). Otrzymane widma, przedstawione na *Rysunku 8*, są charakterystyczne dla HKUST-1.² Na widmach dla materiałów HKUST-1(S) i Ce/HKUST-1(S) widoczne są sygnały pochodzące od drgań wiązań w kwasie 1,3,5-benzenotrikarboksylowym: C-C ($1360-1640\text{ cm}^{-1}$), C-O ($1110-930\text{ cm}^{-1}$), C-H ($733, 728\text{ cm}^{-1}$).²⁴ W przypadku próbek HKUST-1(M) i Ce/HKUST-1(M) również obserwuje się sygnały pochodzące od drgań następujących wiązań w kwasie 1,3,5-benzenotrikarboksylowym: C-C ($1340-1640\text{ cm}^{-1}$), C-O ($1100-950\text{ cm}^{-1}$), C-H ($733, 725, 668\text{ cm}^{-1}$).²⁴ Dodatkowo na widmach dla obu próbek otrzymanych z udziałem modulatorów można zobaczyć sygnał przy długości fali 2300 cm^{-1} świadczący o obecności TEA.²⁵ Na widmie HKUST-1(M) obecny jest także dodatkowy sygnał przy 2920 cm^{-1} charakterystyczny dla CTAB,² który jest niemal niewidoczny na widmie Ce/HKUST-1, co może potwierdzać wymianę jonów CTA^+ na Ce^{3+} , jak założono w eksperymencie. Warto dodać, że materiały otrzymane metodą z zastosowaniem modulatorów mają mniejszą tendencję do wiązania cząsteczek wody, niż te otrzymane metodą solwotermalną, co można wnioskować na podstawie obecności szerokiego sygnału pochodzącego od wiązania O-H przy długości $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ na widmach dla HKUST-1(S), Ce/HKUST-1(S).²⁴



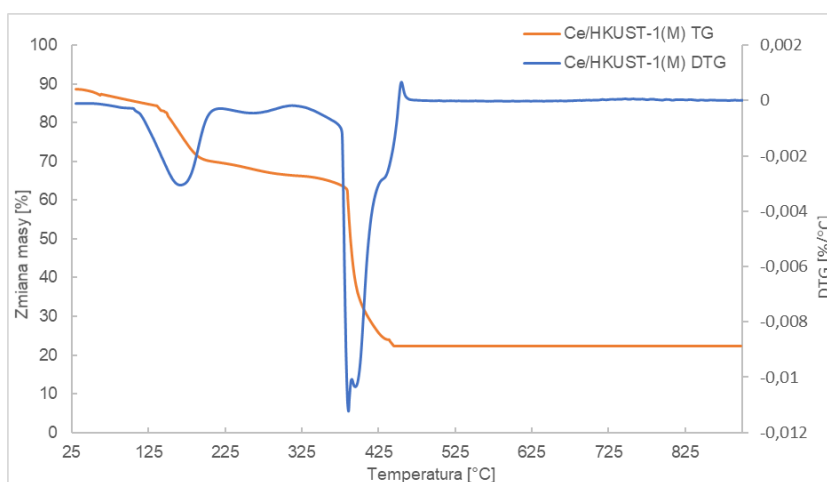
Rys. 8. Widma IR dla materiałów HKUST-1(S), Ce/HKUST-1(S), HKUST-1(M) i Ce/HKUST-1(M).

Badanie stabilności termicznej

W celu określenia stabilności termicznej Ce/HKUST-1 (S) i Ce/HKUST-1(M) wykonano analizy termogravimetryczne w przepływie powietrza. Zmiany masy próbek w funkcji temperatury oraz krzywe DTG zostały przedstawione na Rysunkach 9 i 10. Dekompozycja Ce/HKUST-1(S) zaczyna się w temperaturze ok. 310 °C, co jest rezultatem lepszym niż odnotowano w literaturze.^{1,12} Początkowy spadek masy próbki do temperatury ok. 120 °C jest efektem usunięcia cząsteczek wody obecnych w próbkach. Stabilna masa próbki w temperaturach 120 – 320 °C świadczy o braku zanieczyszczeń, natomiast gwałtowny ubytek masy w temperaturze ok. 325 °C jest związany z rozkładem cząsteczek linkera organicznego, co skutkuje zapadnięciem się struktury szkieletu (*Rysunek 9*). W przypadku próbki Ce/HKUST-1(M) obserwuje się znacznie mniejszy ubytek masy do ok. 150 °C w porównaniu z Ce/HKUST-1(S), co świadczy o mniejszej zawartości wody w próbce otrzymanej w syntezie wspomaganej obecnością modulatora. Ubytek masy od ok. 150 °C może być związany z usunięciem cząsteczek modulatorów, a następująca stabilizacja masy wskazuje na brak zanieczyszczeń w próbce. Dekompozycja Ce/HKUST-1(M) ma miejsce w temperaturze ok. 365 °C (*Rysunek 10*), czyli w temperaturze o 40 °C wyższej niż dla Ce/HKUST-1(S), a to z kolei świadczy o pozytywnym wpływie modulatorów na wytrzymałość termiczną HKUST-1.²² Wyniki analiz termogravimetrycznych Ce/HKUST-1(S) oraz Ce/HKUST-1(M) wskazują, że materiały te mogą zostać wykorzystane jako katalizatory w reakcji uwodornienia CO₂ do metanolu, która zachodzi w temperaturach od 210 do 280 °C.¹⁴



Rys. 9. Krzywe TG i DTG materiału Ce/HKUST-1(S).



Rys. 10. Krzywe TG i DTG materiału Ce/HKUST-1(M).

WNIOSKI

W przedstawionej pracy opisano dwie różne metody otrzymywania bimetalicznego materiału Ce/HKUST-1 który mógłby być zastosowany jako katalizator reakcji uwodornienia CO₂ do metanolu. Materiał ten otrzymano dwoma sposobami: (i) metodą solwotermalną z późniejszą impregnacją otrzymanego HKUST-1(S) azotanem ceru, oraz (ii) innowacyjną metodą syntezy HKUST-1 z zastosowaniem modulatorów (TEA i CTAB) i wymianą wbudowanych jonów CTA⁺ na Ce³⁺.²¹

Na podstawie przeprowadzonej charakterystyki fizykochemicznej z wykorzystaniem dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM-EDS), analizy termogravimetrycznej (TGA), sorpcji N₂ oraz spektroskopii w podczerwieni (IR) określono właściwości otrzymanych materiałów Ce/HKUST-1 co pozwoliło na ocenienie możliwości ich potencjalnego zastosowania jako katalizatorów. Oceniono, że wszystkie próbki posiadają strukturę krystaliczną i topologię odpowiednią dla HKUST-1, a morfologia próbek jest charakterystyczna dla metod ich otrzymywania.

Stwierdzono, że przeprowadzenie syntezy Ce/HKUST-1 z udziałem modulatorów na etapie otrzymywania HKUST-1 pozytywnie wpływa na wielkość powierzchni właściwej w porównaniu do tradycyjnej metody solwotermalnej (1115 m²/g vs. 924 m²/g) oraz stabilność termiczną. Ponadto zaobserwowano, że Ce/HKUST-1 otrzymany z zastosowaniem TEA i CTAB ma mniejszą tendencję do wiązania cząsteczek wody niż materiał uzyskany poprzez impregnację HKUST-1 otrzymanego metodą solwotermalną.

Przeprowadzone badania wykazały również, że sposób syntezy Ce/HKUST-1 wpływa na ilość ceru obecnego w próbce. Zaobserwowano, że znacznie więcej ceru wprowadzono do próbki HKUST-1 otrzymanej z zastosowaniem modulatorów. Dodatkową zaletą stosowania unowocześnionej metody syntezy jest możliwość pominięcia termicznej stabilizacji materiału.

Ze względu na dobrze zdefiniowane centra katalityczne, dużą powierzchnię właściwą i stabilność termiczną, zarówno Ce/HKUST-1(S), jak i Ce/HKUST-1(M)

mogłyby zostać zastosowane jako katalizatory reakcjach uwodornienia CO₂ do metanolu, utleniania CO do CO₂ czy też selektywnej katalitycznej redukcji NO_x. Jednakże materiał otrzymany dzięki zmodyfikowanej metodzie syntezy z zastosowaniem modulatorów charakteryzuje się większą powierzchnią właściwą, większą odpornością termiczną, większą ilością cerowych centrów katalitycznych a także mniejszą tendencją do wiązania cząsteczek wody, co pozwala uważać, że będzie lepszym katalizatorem w wyżej wymienionych reakcjach.

WYKAZ SKRÓTÓW

MOF - sieci metaliczno-organiczne (ang. *Metal Organic Frameworks*)

SBU - drugorzędowa jednostka budulcowa (ang. *Secondary Building Unit*)

H₃BTC - kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy

CTAB - bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (ang. *Cetyl trimethylammonium bromide*)

TEA – trietyloamina

XRD - dyfraktometria rentgenowska (ang. *X-Ray Diffraction*)

SEM - skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscopy*)

EDS – spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*)

IR - spektroskopia w podczerwieni (ang. *Infrared spectroscopy*)

TGA – analiza termogravimetryczna (ang. *Thermogravimetric analysis*)

DTG - termogravimetryczna krzywa różniczkowa (ang. *Derivative Thermogravimetric*)

BET- metoda określania powierzchni właściwej materiałów przy zastosowaniu izotermy Brunauera-Emmetta-Tellera

HKUST-1(S) - materiał HKUST-1 otrzymany metodą solwotermalną

Ce/HKUST-1(S) - materiał HKUST-1 otrzymany metodą solwotermalną i impregnowany cerem metodą mokrą

HKUST-1(M) - materiał HKUST-1 otrzymany metodą z zastosowaniem modulatorów

Ce/HKUST-1(M) - materiał HKUST-1 otrzymany metodą z zastosowaniem modulatorów i impregnowany cerem metodą mokrą

LITERATURA

- ¹S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, **1999**, 283, 1148–1150
- ²Q. Liu, L.-N. Jin, W.-Y. Sun, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 8814–8816
- ³A. Venkatasubramanian, J.-H. Lee, R. J. Houk, M. D. Allendorf, S. Nair, P. J. Hesketh, *ECS Trans.*, **2010**, 33, 229–238
- ⁴T. R. C. Van Assche, G. Desmet, R. Ameloot, D. E. De Vos, H. Terryn, J. F. M. Denayer, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, 158, 209–213
- ⁵N. Campagnol, T. V. Assche, T. Boudewijns, J. Denayer, K. Binnemans, D. D. Vos, J. Fransaer, *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, 1, 5827–5830
- ⁶J. E. Lee, D. Y. Kim, H.-K. Lee, H. J. Park, A. Ma, S.-Y. Choi, D.-S. Lee, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2019**, 292, 289–296
- ⁷A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1284–1293
- ⁸R. Yepez, S. García, P. Schachat, M. Sánchez-Sánchez, J. H. González-Estefan, E. González-Zamora, I. A. Ibarra, J. Aguilar-Pliego, *New J. Chem.*, **2015**, 39, 5112–5115
- ⁹V. V. Guerrero, Y. Yoo, M. C. McCarthy, H.-K. Jeong, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 3938–3943
- ¹⁰C. H. Hendon, A. Walsh, *Chemical Science*, **2015**, 6, 3674–3683
- ¹¹S. D. Senanayake, P. J. Ramírez, I. Waluyo, S. Kundu, K. Mudiyansele, Z. Liu, Z. Liu, S. Axnanda, D. J. Stacchiola, J. Evans, J. A. Rodriguez, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2016**, 120, 1778–1784
- ¹²K.-S. Lin, A. K. Adhikari, C.-N. Ku, C.-L. Chiang, H. Kuo, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 13865–13871
- ¹³L. Spadaro, M. Santoro, A. Palella, F. Arena, *ChemEngineering*, **2017**, 1, 19
- ¹⁴L. C. Grabow, M. Mavrikakis, *ACS Catal.*, **2011**, 1, 365–384
- ¹⁵Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B*, **2000**, 27, 179–191
- ¹⁶Y.-F. Lu, F.-C. Chou, F.-C. Lee, C.-Y. Lin, D.-H. Tsai, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 27389–27398.
- ¹⁷Z. Gholami, G. Luo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, 57, 8871–8883
- ¹⁸L. Ma, W. Lin, *Top Curr Chem*, **2010**, 293, 175–205
- ¹⁹X. Yang, Q. Xu, *Crystal Growth & Design*, **2017**, 17, 1450–1455
- ²⁰F. X. L. i Xamena, J. Gascon, *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*, Royal Society of Chemistry, 2013
- ²¹Y. C. Tan, H. C. Zeng, *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27, 1703765
- ²²B. Choudhury, A. Choudhury, *Materials Chemistry and Physics*, **2012**, 131, 666–671
- ²³Z. A. AlOthman, *Materials*, **2012**, 5, 2874–2902
- ²⁴W. Zieliński, *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995
- ²⁵H. R. Liu, G. X. Shao, W. Jia, Z. X. Zhang, Y. Zhang, J. Liang, X. G. Liu, H. S. Jia, B. S. Xu, *CrystEngComm*, **2013**, 15, 3615–3622

Elektrochemiczne biosensory DNA *DNA-electrochemical biosensors*

Kamila Morawska¹, Natalia Festinger¹, Witold Ciesielski¹, Sylwia Smarzewska¹

¹Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej/Zakład Analizy Instrumentalnej

kamila.morawska@chemia.uni.lodz.pl

słowa kluczowe: biosensory, DNA, woltamperometria, interakcje DNA, elektrochemia

STRESZCZENIE

Biosensory DNA są obecnie niezwykle popularnym narzędziem badawczym wykorzystywanym w wielu dziedzinach nauki. Przemawia za tym ich wysoka czułość, prostota konstrukcji a jednocześnie konkurencyjna cena.

W niniejszym rozdziale omówiono najnowsze osiągnięcia w zakresie projektowania i zastosowania elektrochemicznych biosensorów DNA. Opisano szereg czynników warunkujących prawidłową pracę biosensorów oraz metodykę ich wytwarzania. Przedstawiono także wybrane zastosowania biosensorów DNA, wykazując przydatność biosensorów m.in. w analizie interakcji białek z materiałem genetycznym czy w ujawnianiu uszkodzeń struktury podwójnej helisy powstałych na skutek działania leków, zanieczyszczeń środowiska lub metali.

ABSTRACT

DNA-biosensors have been successfully used in many fields of science. These types of biosensors exhibit high sensitivity, simple design and low operational costs.

This chapter summarizes recent advances on the design and applications of DNA-electrochemical biosensors. Many factors, relevant for development of new biosensors devices are described. Moreover, selected applications of DNA biosensors are also presented i.a. analysis of DNA-protein interactions or detection of DNA base damage caused by drugs, environmental pollutants or metals.

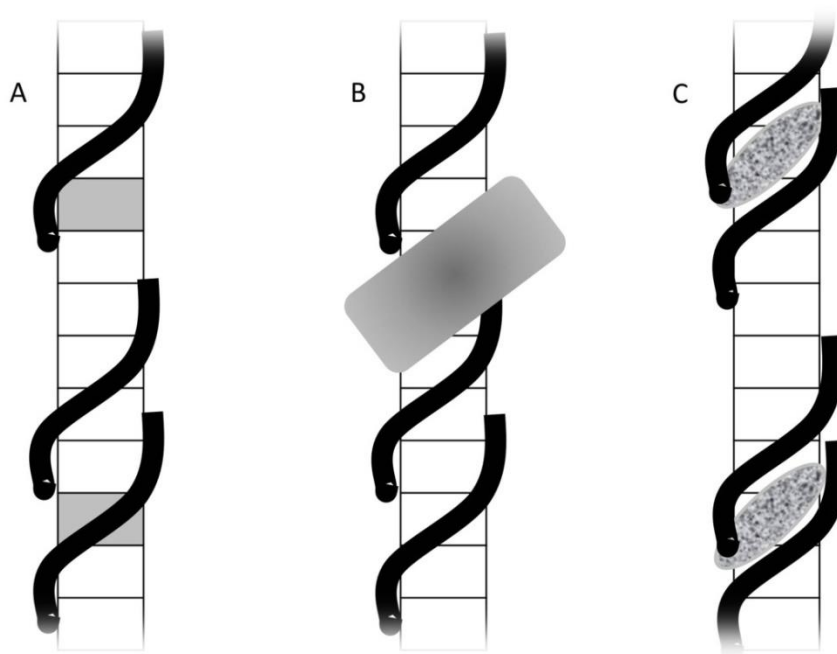
WSTĘP

Mianem biosensora określa się urządzenie, którego praca polega na przekształceniu reakcji biochemicznej w sygnał mierzalny analitycznie. Historia biosensorów liczy niemal 60 lat. Za pierwszy opracowany biosensor uznaje się elektrodę enzymatyczną, skonstruowaną w 1967 roku przez Updlike'a i Hicksa.¹ W budowie biosensora wyróżniamy dwa podstawowe komponenty, tj. warstwę analitycznie aktywną (receptorową), odpowiedzialną za rozpoznanie biologiczne oraz przetwornik, którego zadaniem jest wytworzenie sygnału. Pomiar z wykorzystaniem biosensorów składają się z kilku etapów.² Na początku, składnik biologicznie czynny rozpoznaje oznaczany związek, w wyniku czego następuje reakcja zachodząca w warstwie receptorowej urządzenia. Fizykochemiczny efekt tej reakcji przekształcany jest w sygnał analityczny z wykorzystaniem przetwornika. W ostatnim etapie, następuje dalsze przetwarzanie odpowiedzi analitycznej, m.in. wzmocnienie i rejestracja.² W roli przetwornika wykorzystuje się np. układy optyczne, elektrochemiczne, magnetyczne, piezoelektryczne lub ich kombinacje. W literaturze ponad połowa opisanych biosensorów wykorzystuje przetworniki elektrochemiczne, co jest związane przede wszystkim z ich wysoką czułością, prostotą konstrukcji a także konkurencyjną ceną.³ Ponadto, ww. czujniki wymagają niewielkich ilości substancji przy oznaczeniach. Warstwę receptorową biosensora tworzy materiał biologiczny, tj. przeciwciała, enzymy, kwasy nukleinowe, komórki, tkanki lub całe mikroorganizmy. Biosensory bazują zatem najczęściej na specyficznych reakcjach takich jak: enzym-substrat, antygen-przeciwciało lub oddziaływania cząsteczek kwasu deoksyrybonukleinowego między sobą lub oddziaływania cząsteczek kwasu deoksyrybonukleinowego z oznaczanymi związkami chemicznymi.

Duże zainteresowanie wykorzystaniem DNA do produkcji sensorów wynika z jego wyjątkowych właściwości. W porównaniu do innych struktur biologicznie aktywnych, DNA posiada dość dużą trwałość i odporność chemiczną. W efekcie możliwe jest stosowanie wielu rodzajów buforów oraz rozpuszczalników bez ryzyka uszkodzenia DNA i/lub sensora. Skutkuje to uproszczeniem procesu przygotowania próbki, a także umożliwia analizy związków słabo rozpuszczalnych w wodzie. Wzrost stabilności układu pomiarowego, poszerza jednocześnie możliwości analityczne wytwarzanych urządzeń. Niezwykle ważny przy opracowywaniu nowych bioczujników jest także aspekt ekonomiczny. Kwas deoksyrybonukleinowy jest odczynnikiem stosunkowo tanim i trwałym, przez co stanowi doskonały i powszechnie dostępny budulec.

Elektrochemiczne biosensory DNA mają zazwyczaj prostą konstrukcję. Ich praca opiera się na zastosowaniu kwasu nukleinowego (głównie dwuniciowego DNA - dsDNA) unieruchomionego na powierzchni przetwornika (elektrody).⁴ Na skutek zachodzących interakcji dochodzi do nagromadzenia lub uwolnienia różnych cząsteczek na powierzchni elektrody, co prowadzi do zaburzeń konfiguracji lub zmian konformacji warstwy receptorowej, bądź zmian właściwości elektrycznych biosensora.⁵ Związki chemiczne mogą wiązać się z cząsteczkami kwasów nukleinowych w sposób kowalencyjny lub niekowalencyjny.⁶ Do oddziaływań niekowalencyjnych zaliczamy: wiązania wodorowe, oddziaływania van der Waalsa

oraz oddziaływania hydrofobowe i/lub elektrostatyczne. Dodatkowo, oznaczane substancje klasyfikuje się ze względu na mechanizm łączenia się z cząsteczką DNA. Wyróżnia się cząsteczki interkalujące w przestrzenie między zasadami azotowymi oraz wiążące się w obszarze mniejszego lub większego rowka podwójnej helisy⁶ (Rysunek 1).



Rys. 1. Sposoby oddziaływania małych cząsteczkowych ligandów z DNA A) interkalacja, B) wiązanie w większym rowku helisy, C) wiązanie w mniejszym rowku helisy.

Biosensory DNA są aktualnie popularnym narzędziem w wielu dziedzinach nauki. Jedną z ich najważniejszych zalet, wymienianych w literaturze, jest wysoka czułość oznaczeń, sięgająca rzędu femtomoli. Co więcej, do konstrukcji biosensora mogą być wykorzystywane różne materiały elektrodowe, co pozwala na stosunkowo niedrogą miniaturyzację, a przez to np. na wykorzystanie biosensorów *in situ* w oznaczeniach środowiskowych.^{3,7} Z uwagi na powyższe, omawiane biosensory znalazły zastosowanie m.in. w badaniach mechanizmów interakcji nowo opracowanych preparatów farmaceutycznych z DNA, do wykrywania uszkodzeń podwójnej helisy w diagnostyce klinicznej, w szybkim monitoringu poziomu zanieczyszczeń środowiska, bezpośrednim śledzeniu procesów hybrydyzacji czy wykrywaniu określonych sekwencji DNA i białek.^{7,8} Celem niniejszego rozdziału jest omówienie najnowszych osiągnięć w zakresie projektowania i zastosowania elektrochemicznych biosensorów DNA.

WYTWARZANIE BIOSENSORÓW DNA

Kluczowe znaczenie podczas projektowania biosensorów DNA ma dokładna analiza i zrozumienie zachowania cząsteczek tego kwasu podczas procesów elektrochemicznego utleniania i/lub redukcji. Literatura opisuje wykorzystanie

różnych materiałów elektrodowych do śledzenia aktywności elektrochemicznej zasad azotowych (adeniny (A), guaniny (G), tyminy (T) oraz cytozyny (C)) oraz nukleozydów i nukleotydów, których są składnikami.^{9,10,11,12} Poniżej przedstawiono tylko niezbędne do dalszego zrozumienia tekstu podstawy teoretyczne dotyczące elektrochemicznego zachowania ww. związków. Na woltamperogramach cyklicznych kwasów nukleinowych, uzyskanych na kroplowej elektrodzie rtęciowej, obserwujemy w części katodowej jedynie sygnały pochodzące od nieodwracalnej redukcji reszt C i A. Redukcja guaniny zachodzi przy tak niskich potencjałach, że można jedynie zaobserwować utlenianie produktu redukcji guaniny w skanie powrotnym.^{6,9}

Na elektrodach węglowych wszystkie zasady DNA, nukleozydy oraz nukleotydy są elektroaktywne a proces ich utleniania jest zależny od pH środowiska.^{10,11} Produktami utleniania wolnych zasad azotowych tj. adeniny i guaniny są odpowiednio 8-oksoguanina oraz 2,8-dihydroksoadenina. Stanowią one biomarkery stresu oksydacyjnego a ich analiza woltamperometryczna pozwala na bezpośrednie wykrycie uszkodzenia oksydacyjnego w cząsteczce DNA tuż po interakcji z analitem. Wykorzystując elektrodę z węgla szklanego do analizy roztworu DNA, obserwujemy dwa sygnały anodowe, pochodzące od utleniania adenozy (dAdo) i guanozy (dGuo).^{13,14} Warto także przypomnieć, iż prądy pików pochodzące od dwuniciowego DNA (dsDNA) są znacznie niższe w porównaniu do prądów pików pochodzących od jednoniciowego DNA (ssDNA), co wiąże się większą trudnością przenoszenia elektronów z wnętrza podwójnej helisy.

Znając już podstawy teoretyczne dotyczące elektrochemicznego zachowania kwasów nukleinowych, należy zastanowić się nad opracowaniem/wyboiem sposobu unieruchomienia DNA na powierzchni elektrody. Jest to pierwszy i podstawowy krok podczas konstruowania urządzenia, gdyż warunkuje on zarówno właściwości biosensora jak i jego prawidłową pracę. Analiza dostępnej literatury wskazuje, że badania nad sposobem wiązania DNA na powierzchni elektrod przeprowadzano wykorzystując różne materiały elektrodowe. Najpierw były to elektrody rtęciowe⁶, potem złote¹⁵ a następnie węglowe.^{12,13} Do analiz zachodzącej adsorpcji wykorzystywano elipsometrię oraz techniki spektroskopowe.¹⁶ W ostatnim czasie rosnącą popularnością cieszy się mikroskopia sił atomowych (AFM).^{17,18,19} Mikroskopy AFM pozwalają na rozpoznanie struktury morfologicznej powierzchni w nanoskali, dzięki czemu dają podstawy do zrozumienia natury zachodzących interakcji powierzchniowych. Jest to niezwykle istotne, gdyż wydaje się, iż obecnie, najwięcej uwagi poświęca się opracowaniu nowych metod unieruchomienia DNA opartych na samoorganizacji nanostruktur kwasów nukleinowych.

Zarówno dsDNA jak i ssDNA wykazują tendencję do spontanicznej samoorganizacji na elektrodach węglowych. Tworzą one cienkie, dwuwymiarowe filmy, których właściwości zależą od stężenia DNA, pH środowiska oraz procedury unieruchomienia. Udowodniono, że adsorpcja powstająca na wskutek przyłożenia niskiego potencjału, niewystarczającego do utlenienia zasad azotowych, prowadzi do powstawania bardziej wytrzymałych i stabilnych filmów DNA na powierzchni. Zaobserwowano ponadto, iż dsDNA wykazuje mniejszą skłonność do adsorpcji aniżeli ssDNA.¹² Sekwencja i rodzaj zasad DNA, długość jego łańcucha, stężenie,

ale także pH i siła jonowa środowiska reakcji wpływają bezpośrednio na elastyczność konformacyjną kwasu oraz jego zdolność do samoorganizacji poprzez wiązania wodorowe. W celu ustalenia optymalnych warunków do unieruchomienia kwasu nukleinowego na elektrodach węglowych przeprowadza się optymalizację wszystkich powyższych parametrów. Przykładowo, oligonukleotydy, zawierające jeden typ zasad azotowych w sekwencji np. d(A)₁₀, d(T)₁₀ itd., mogą przyjmować różne konfiguracje na powierzchni elektrody, od pojedynczych do poczwórnych struktur helikalnych. W warunkach odpowiadających fizjologicznej wartości pH, oligonukleotydy d(A)₁₀, d(T)₁₀ oraz d(C)₁₀ na skutek agregacji i zawijania pojedynczych pasm, ulegają samoorganizacji na powierzchni elektrod tworząc cienkie, grudkowate filmy. W roztworach o lekko kwaśnym odczynie, d(A)₁₀ formuje dwuniciowe struktury helikalne, które wykrywane są na podstawie zmniejszenia prądu pikowego utleniania adeniny na woltamperogramach DP (pulsowo-różnicowych). W tych samych warunkach homooligonukleotydy d(C)₁₀ tworzą konfigurację określaną mianem *i-motif*, opisywaną jako czteroniciowa struktura podobna do węzła.^{18,19} Nici DNA bogate w guaninę tworzą popularną strukturę G-kwadrupleks, która znalazła liczne zastosowania w wielu obszarach nauk, zaczynając od biologii strukturalnej po chemię medyczną. Zdolność helisy DNA do samodzielnego tworzenia konfiguracji G-kwadrupleks została odkryta dopiero niedawno.^{20,21} Dowiedziono, iż długołańcuchowe dsDNA i ssDNA, a także oligonukleotydy w konfiguracjach jedno- i dwuniciowych oraz G-kwadrupleks mogą być bardzo przydatne do badań przesiewowych w terapii przeciwnowotworowej.

Podsumowując, istnieje szereg czynników warunkujących właściwości analityczne biosensora i jego potencjalne zastosowanie. Planując zatem badania z wykorzystaniem biosensorów należy odpowiednio dobrać i zoptymalizować wszystkie z nich zaczynając od kwestii podstawowych takich jak dobór długości łańcucha DNA i sekwencji tworzących go zasad.

ZASTOSOWANIA BIOSENSORÓW DNA

Każdego roku pojawiają się nowe doniesienia literaturowe z coraz to nowymi propozycjami praktycznego wykorzystania biosensorów DNA. W niniejszym rozdziale dokonano krótkiego omówienia wybranych zastosowań tj. tych najnowszych i/lub cieszących się największym zainteresowaniem badaczy.

Interakcje DNA-białko

Wykrywanie i oznaczanie ilościowe określonych białek odgrywa zasadniczą rolę w podstawowych badaniach klinicznych. Przykładem białek o udowodnionych właściwościach terapeutycznych są przeciwciała monoklonalne. Stanowią one aktualnie jedną z najbardziej obiecujących strategii leczenia raka. Badania interakcji przeciwciał monoklonalnych z dsDNA mają ogromne znaczenie w zrozumieniu ich aktywności biologicznej i toksyczności *in vivo*, a dodatkowo dają możliwość zrozumienia mechanizmu działania tych przeciwciał jako potencjalnego leku przeciwnowotworowego. Przedstawicielem tej grupy białek jest rekombinowany i humanizowany bevacizumab (Beva). Jego działanie ukierunkowane jest na czynnik

wzrostu śródbłonna naczyniowego A, przez co jest skutecznym preparatem w terapii nowotworów takich jak: rak jelita grubego, płuc, nerek, jajników i mózgu. Badania oddziaływań Beva z dsDNA wykonano z użyciem biosensora DNA wykorzystując technikę woltamperometrii i elektroforezy żelowej.²² Podczas analizy woltamperometrycznej zaobserwowano, iż sygnały pochodzące z procesu utleniania dsDNA zmniejszają się, i ostatecznie znikają wraz ze wzrostem czasu inkubacji biosensora w roztworze analitu. Wskazało to jednoznacznie, iż Beva wiąże się z unieruchomionym dsDNA, ale ze względu na fakt, iż nie zaobserwowano sygnałów pochodzących z reakcji utleniania biomarkerów stresu oksydacyjnego, dowiedziono, iż nie dochodzi do uszkodzeń oksydacyjnych DNA. Dodatkowo stwierdzono, iż cząsteczka bevacizumabu ulega modyfikacji strukturalnej po związaniu z dsDNA, na co wskazują pojawiające się piki utleniania elektroaktywnych reszt aminokwasowych.

Kolejnym białkiem z grupy przeciwciał monoklonalnych jest rituximab (Rtx). Był on pierwszym genetycznie zmodyfikowanym przeciwciałem zatwierdzonym przez Agencję Żywności i Leków (FDA) do leczenia chłoniaków nieziarniczych. Badania woltamperometryczne z wykorzystaniem wielowarstwowego biosensora DNA dostarczyły wielu ważnych informacji o jego oddziaływaniach z materiałem genetycznym. Zaobserwowano, iż interakcje Rtx-dsDNA sprzyjają silnej kondensacji struktury podwójnej nici DNA. Wskutek tego sygnały pochodzące od utlenienia dGuo znacznie maleją, natomiast te od utleniania dAdo całkowicie znikają. Dodatkowo zauważono pojawienie się pików utleniania wolnej adeniny i guaniny, uwolnionych z łańcucha nukleinowego, ale nie wykryto uszkodzenia oksydacyjnego zasad DNA.²³

Interakcje DNA-lek

Biosensory DNA są również powszechnie stosowane do ujawniania uszkodzeń w strukturze podwójnej helisy powstałych na skutek działania leków. Kinazy białkowe są enzymami odpowiedzialnymi za procesy fosforylacji, niektóre z nich stanowią swoisty cel w terapii nowotworowej. Badania *in vitro* wykazały, że inhibitory kinaz i/lub ich metabolity mogą przyczyniać się w znacznym stopniu do uszkodzenia DNA.²⁴ Powstałe działanie genotoksyczne odbywa się głównie na drodze interkalacji lub pęknięcia nici DNA.

Danusertib jest przykładem leku hamującego działanie kinaz białkowych. Jego oddziaływanie z dsDNA zostały poddane wnikliwej analizie z wykorzystaniem elektrochemicznego biosensora DNA. Wykazano, iż interakcje tego leku z dwuniciowym kwasem deoksyrybonukleinowym zachodzą w dwóch następujących po sobie etapach. Najpierw, cząsteczki danusertribu wiążą się elektrostatycznie z łańcuchem fosforanowym podwójnej helisy poprzez dodatnio naładowane ugrupowania piperazyny. Drugi etap obejmuje oddziaływanie DNA z ugrupowaniem pirolo-pirazolowym cząsteczki leku i prowadzi do niewielkich modyfikacji morfologicznych podwójnej helisy. Zachodzące zmiany zaobserwowano metodami elektrochemicznymi. Na skutek wytworzenia adduktu metabolitu leku z cząsteczką guaniny sygnały pochodzące od utleniania guanozyny i adenozyiny uległy zmianie. Powstały addukt zapobiegał utlenieniu nukleozydu.²⁵

Kolejnym przykładem inhibitora kinazy jest lapatynib (LPT), stosowany w terapii raka piersi. Oddziaływania LPT-dsDNA badano z wykorzystaniem bioczuJNIKA elektrochemicznego dsDNA oraz technik spektroskopowych. Wykorzystując techniki woltamperometryczne, oraz spektrofotometrię obliczono wartości stałych wiązania powstałych kompleksów. Na podstawie uzyskanych rezultatów potwierdzono, iż lapatynib interkaluje DNA.²⁶

Metotreksat (MTX) jest antymetabolitem kwasu foliowego stosowanym jako lek cytostatyczny. Ponieważ wykazano, iż MTX powoduje akumulację 8-oksoguaniny w komórkach, podjęto dodatkowe próby szczegółowego wyjaśnienia mechanizmu jego oddziaływań z DNA. W tym przypadku do analiz wykorzystano nie tylko biosensor oparty na dsDNA, ale także biosensory z unieruchomionymi polinukleotydami jednego rodzaju, tj. poli(G) oraz poli(A). Analizy elektrochemiczne ujawniły, iż na skutek interakcji MTX-dsDNA dochodzi do modyfikacji struktury materiału genetycznego w sposób zależny od czasu, a zachodząca interkalacja prowadzi do rozwijania podwójnej nici DNA, co wywnioskowano na podstawie wzrostu pików utleniania reszt purynowych.²⁷

Kolejną grupą leków, o niezwykle ważnym znaczeniu klinicznym są antracykliny. Należą one do najskuteczniejszych antybiotyków stosowanych w leczeniu różnych rodzajów nowotworów, w tym białaczek, chłoniaków, oraz raka (piersi, macicy, jajników, pęcherza oraz płuc). Niestety, ich zastosowanie musi być znacznie ograniczane ze względu na wysoką kardiotoxycyżność.²⁸ Reprezentantem tej grupy leków jest adriamycyna. W analizach elektrochemicznych z wykorzystaniem biosensora wykazano, że środek ten interkaluje DNA zaburzając strukturę podwójnej helisy. Wykryto także obecność wolnej guaniny oraz 8-oksoguaniny, co wskazuje na uszkodzenie oksydacyjne DNA.²⁹

Czujniki oparte na DNA mogą być również wykorzystywane do badania innych preparatów farmaceutycznych. Jako przykład może posłużyć lek Talidomid (TD). Był on pierwotnie wykorzystywany jako środek uspokajający i przeciwwymiotny dla kobiet w ciąży, został jednakże usunięty z rynku ze względu na efekty teratogenne, które powodował. Niedawno TD na nowo stał się jednak obiektem zainteresowania ze względu na jego potencjał w leczeniu wielu, jak dotąd nieuleczalnych, chorób skóry, tj. rumienia guzowego. Po inkubacji biosensora dsDNA w roztworze talidomidu, wykorzystując mikroskop sił atomowych zaobserwowano znaczną modyfikację powierzchni czujnika. Badania elektrochemiczne pozwoliły na opracowanie modelu zachodzącej interakcji. Dowiedziono, iż TD interkaluje dsDNA, powodując rozwijanie i defekty w strukturze podwójnej helisy. Ponadto, w wyniku kondensacji dochodzi do uszkodzenia oksydacyjnego, o czym świadczą pojawiające się piki 8-oksoguaniny oraz 2,8-dihydroksoadeniny.³⁰ Wykorzystanie biosensorów dostarcza zatem wielu informacji o wpływie danej substancji leczniczej na materiał genetyczny. Pozwala to na wyciągnięcie dalszych wniosków, dotyczących ewentualnej toksycyżności dla organizmu ludzkiego. Dlatego badania takie są niezwykle ważne i przydatne podczas opracowywania i wdrażania nowych preparatów leczniczych. Związki, które powodują uszkodzenia oksydacyjne materiału genetycznego i znaczne zniszczenie struktury podwójnej helisy w badaniach *in vitro*,

będą z dużym prawdopodobieństwem wywoływać wiele efektów niepożądanych *in vivo*.

Pozostałe interakcje o znaczeniu biologicznym

Zdarza się, iż w wyniku działalności rolnej lub przemysłowej do środowiska dostaje się wiele szkodliwych związków chemicznych. Stanowią one zanieczyszczenie środowiska i mogą powodować szkody krótko- lub długoterminowe. Część z nich ulega biodegradacji, często niestety to właśnie produkty ich rozkładu wykazują wyższą toksyczność. Niezwykle ważne jest zatem zrozumienie wpływu zanieczyszczeń środowiska na organizm, a także opracowanie metod analitycznych umożliwiających ich wykrywanie.

Mikrocystyna i nodularyna należą do najczęściej występujących hepatotoksyn wytwarzanych przez sinice. W literaturze pojawiają się rozbieżności dotyczące ich wpływu na materiał genetyczny. Część badań wskazuje na bezpośrednią indukcję uszkodzeń dsDNA *in vitro* i *in vivo* po interakcji z którąkolwiek z tych toksyn, podczas gdy inne badania sugerują, że ich genotoksyczność i rakotwórczość wynikają głównie z wtórnych skutków chemicznej degradacji tych toksyn. Wykorzystując biosensory elektrochemiczne zaobserwowano zmniejszenie prądów pików utleniania dsDNA proporcjonalne do czasu oddziaływań. Wykazano, że zarówno toksyny jak i produkty ich degradacji chemicznej oddziałują z dsDNA powodując agregację podwójnej helisy. Dodatkowo, oprócz agregacji, dochodzi do wytworzenia w strukturze nici miejsc pozbawionych zasad. Pozostawienie tych miejsc bez naprawy może prowadzić do mutacji podczas procesu replikacji.³¹

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) stanowią dużą grupę szeroko rozpowszechnionych zanieczyszczeń organicznych. Ze względu na hydrofobowy charakter mogą łatwo przenikać przez błony komórkowe, a dodatkowo wykazują tendencję do bioakumulacji w tkankach tłuszczowych. WWA zostały sklasyfikowane przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem jako potencjalnie rakotwórcze, szczególnie przy długotrwałym narażeniu nawet na niewielkie stężenia. Spośród ok. 200 WWA, 16 jest szczególnie niebezpiecznych, a na pierwszym miejscu wymienia się benzo[*a*]piren (BaP). Badania oddziaływań BaP z DNA przeprowadzono wykorzystując analizy elektrochemiczne, w trakcie których dowiedziono, że dochodzi do wytworzenia stabilnych adduktów między resztami guaninowymi DNA a BaP bądź produktami jego utlenienia. Typ zachodzących interakcji różni się w zależności od tego czy reaguje substancja macierzysta tj. benzo[*a*]piren czy jego metabolity.³²

W badaniach epidemiologicznych dowiedziono, że narażenie zawodowe i środowiskowe organizmu ludzkiego na określone metale wiąże się ze zwiększonym ryzykiem zachorowań na określone choroby. Jony metali przejściowych mogą specyficznie oddziaływać z DNA, indukując częściowe nieuporządkowanie w jego strukturze. Mechanizm oddziaływań jonów metali z DNA nie jest jednakże do końca wyjaśniony. Wykorzystanie biosensorów do analiz interakcji metali z materiałem genetycznym może dostarczyć wielu ważnych informacji. Dla przykładu, związki chromu powodują zmiany w sygnałach pochodzących od dGuo i dAdo, co wskazuje

na zachodzące interakcje z dsDNA. Wykazano, że dochodzi do oddziaływań między DNA i reaktywnymi związkami pośrednimi Cr (IV) i Cr (V), skutkującymi uszkodzeniem oksydacyjnym podwójnej helisy. Szczególnie narażone są fragmenty nici DNA bogate w guaninę, której utlenienie prowadzi do powstania 8-oksyguaniny. W przypadku interakcji dsDNA ze związkami Cr (VI) dochodzi do rozerwania wiązań wodorowych, zmian konformacyjnych oraz rozwinięcia podwójnej helisy. Umożliwia to jednocześnie dostęp innych czynników utleniających do nici DNA przez co ułatwia wystąpienie uszkodzeń oksydacyjnych.³³

Dwuwartościowe kationy ołowiu, kadmu, niklu i palladu tworzą z dsDNA kompleksy metal-DNA. Powstałe kompleksy mogą indukować zmiany strukturalne w strukturze B-DNA (prawoskrętna helisa typu B), lokalną denaturację podwójnej helisy lub uszkodzenia oksydacyjne, w zależności od metalu tworzącego addukt. W przypadku kompleksów jonów niklu i kadmu z DNA wykryto uszkodzenia oksydacyjne nici. Oddziaływania palladu z dsDNA nie powodowały uszkodzeń oksydacyjnych, indukowały natomiast, kondensację struktury drugorzędowej dsDNA, o czym świadczył gwałtowny spadek prądów pochodzących od utleniania dGuo i dAdo, obserwowany na woltamperogramach uzyskanych dla kompleksu pallad-DNA.^{34,35}

Biosensory okazały się także przydatne do oceny wpływu rodników na strukturę kwasów nukleinowych. Przykładem może być rodnik hydroksylowy, który generowano na powierzchni sensora. Dowiedziono, że rodnik $\bullet\text{OH}$ uszkadzał unieruchomiony na powierzchni elektrody dsDNA, prowadząc do modyfikacji struktury nici. Powodował ponadto odsłonięcie większej liczby reszt purynowych na powierzchni elektrody, ułatwiając ich utlenienie.³⁶

PODSUMOWANIE

W ostatniej dekadzie nastąpił znaczący postęp w rozwoju sensorów wykorzystujących cząsteczki kwasu deoksyrybonukleinowego. Sensory te cieszą się coraz większym zainteresowaniem dzięki swojej wysokiej czułości, sięgającej rzędu femtomoli analitu, małym rozmiarom oraz stosunkowo niskim kosztom produkcji. Niniejszy rozdział poświęcono wytwarzaniu elektrochemicznych biosensorów DNA, ich właściwościom oraz czynnikom je warunkującym, a także najnowszym doniesieniom literaturowym dotyczącym praktycznego zastosowania biosensorów, w tym m.in. w badaniach oddziaływań DNA z białkami, preparatami farmaceutycznymi, metalami czy wolnymi rodnikami. Informacje pozyskane z ww. badań są niezwykle cenne zarówno dla przemysłu farmaceutycznego jak i z punktu widzenia szeroko pojętego zdrowia publicznego.

LITERATURA

- ¹S. J. Updike, G. P. Hicks, *Nature*, **1967**, 214, 986-988
- ²D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Vörös, E. Reimhult, *Sensors*, **2008**, 8, 1400-145
- ³J. H. T. Luong, K. B. Male, J. D. Glennon, *Biotechnology Advances*, **2008**, 26, 492-500
- ⁴B. Van Dorst, J. Mehta, K. Bekaert, E. Rouah-Martin, W. De Coen, P. Dubruel, R. Blust, J. Robbins, *Biosensors and Bioelectronics*, **2010**, 26, 1178-1194
- ⁵A. K. H. Cheng, D. Sen, H. Z. Yu, *Bioelectrochemistry*, **2009**, 77, 1-12
- ⁶H. H. Li, J. Aubrecht, A. J. Fornace Jr, *Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* **2007**, 623, 98-108
- ⁷A.K.H. Cheng, D. Sen, H.Z. Yu, *Bioelectrochemistry*. **2009**, 77, 1-12
- ⁸ F.R.R. Teles, L.P. Fonseca, *Talanta*. **2008**, 77, 606-623
- ⁹E. Paleček, *Talanta*, **2002**, 56, 809-819
- ¹⁰E. Paleček, M. Bartošík, *Chemical Reviews*, **2012**, 112, 3427-3481
- ¹¹A. M. Oliveira Brett, F.-M. Matysik, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1997**, 429, 95-99
- ¹²A. M. Oliveira-Brett, J. A. P. Piedade, L. A. Silva, V. C. Diclescu, *Analytical Biochemistry* **2004**, 332, 321-329
- ¹³A. M. Oliveira Brett, S. H. P. Serrano, A. J. P. Piedade, R. G. Compton, G. Hancock, in *Comprehensive Chemical Kinetics*, Elsevier, **1999**, Vol. 37, 91-119
- ¹⁴A. M. Oliveira Brett, V. C. Diclescu, A. M. Chiorcea-Paquim, S. H. P. Serrano, S. Alegret, A. Merkoçi, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, **2007**, Vol. 49, 413-437
- ¹⁵Z. Li, X. Miao, K. Xing, A. Zhu, L. Ling, *Biosensors and Bioelectronics* **2015**, 74, 687-690
- ¹⁶A. M. Oliveira Brett, *Encyclopedia of Sensors*, **2006**, Vol. X 1-14
- ¹⁷A. M. Oliveira Brett, V. C. Diclescu, A. M. Chiorcea-Paquim, S. H. P. Serrano, S. Alegret, A. Merkoçi, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, **2007**, Vol. 49, pp. 413-437
- ¹⁸A.-M. Chiorcea Paquim, T. S. Oretskaya, A. M. Oliveira Brett, *Electrochimica Acta*, **2006**, 51, 5037-5045
- ¹⁹A. M. Oliveira Brett, A. M. Chiorcea Paquim, V. Diclescu, T. S. Oretskaya, *Bioelectrochemistry* **2005**, 67, 181-190
- ²⁰V. C. Diclescu, A. M. Chiorcea-Paquim, R. Eritja, A. M. Oliveira-Brett, *Journal of Nucleic Acids* **2010**, 2010
- ²¹A. M. Chiorcea-Paquim, P. Santos, V. C. Diclescu, R. Eritja, A. M. Oliveira-Brett, in *Guanine Quartets: Structure and Application*, The Royal Society of Chemistry, **2013**, 100-109
- ²²L. I. N. Tomé, N. V. Marques, V. C. Diclescu, A. M. Oliveira-Brett, *Analytica Chimica Acta*, **2015**, 898, 28-3
- ²³I. B. Santarino, S. C. B. Oliveira, A. M. Oliveira-Brett, *Electroanalysis*, **2014**, 26, 1304-1311
- ²⁴V. C. Diclescu, M. Vivan, A. M. O. Brett, *Electroanalysis*, **2006**, 18, 1963-1970
- ²⁵V. C. Diclescu, A. M. Oliveira-Brett, *Bioelectrochemistry*, **2016**, 107, 50-57
- ²⁶B. Dogan-Topal, B. Bozal-Palabiyik, S. A. Ozkan, B. Uslu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2014**, 194, 185-194
- ²⁷A. D. R. Pontinha, S. M. A. Jorge, A.-M. Chiorcea Paquim, V. C. Diclescu, A. M. Oliveira-Brett, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, 13, 5227-5234
- ²⁸A. M. Oliveira-Brett, M. Vivan, I. R. Fernandes, J. A. P. Piedade, *Talanta* **2002**, 56, 959-970
- ²⁹J. A. P. Piedade, I. R. Fernandes, A. M. Oliveira-Brett, *Bioelectrochemistry* **2002**, 56, 81-83
- ³⁰S. C. B. Oliveira, A. M. Chiorcea-Paquim, S. M. Ribeiro, A. T. P. Melo, M. Vivan, A. M. Oliveira-Brett, *Bioelectrochemistry* **2009**, 76, 201-207
- ³¹V. F. P. Santos, C. I. Lopes, , C. V. Diclescu, A. M. Oliveira-Brett, *Electroanalysis*, **2012**, 24, 547-553
- ³²M. Del Carlo, M. Di Marcello, M. Giuliani, M. Sergi, A. Pepe, D. Compagnone, *Biosensors and Bioelectronics*, **2012**, 31, 270-276
- ³³S. Oliveira, B. Carlos, A. M. Oliveira-Brett, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2010**, 398, 1633-1641

³⁴ A. M. Chiorcea-Paquim, O. Corduneanu, S. C. B. Oliveira, V. C. Diclescu, A. M. Oliveira-Brett, *ElectrochimicaActa*, **2009**, *54*, 1978-1985

³⁵ S. C. B. Oliveira, O. Corduneanu, A. M. Oliveira-Brett, *Bioelectrochemistry*, **2008**, *72*, 53-58.

³⁶ A.T. Enache, A.M. Chiorcea-Paquim, O. Fatibello-Filho, A.M. Oliveira-Brett, *Electrochemistry Communications*, **2009**, *11*, 1342-1345

Borofosfoniany klatkowe – struktura, synteza, właściwości *Borophosphonate Cages – structure, synthesis, properties*

Natalia Pietras¹, Dawid Frąckowiak²

¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Centrum Zaawansowanych Technologii
nataliapietras1@gmail.com

słowa kluczowe: borofosfoniany, bor, fosfor, klatki molekularne, chemia metaloorganiczna

STRESZCZENIE

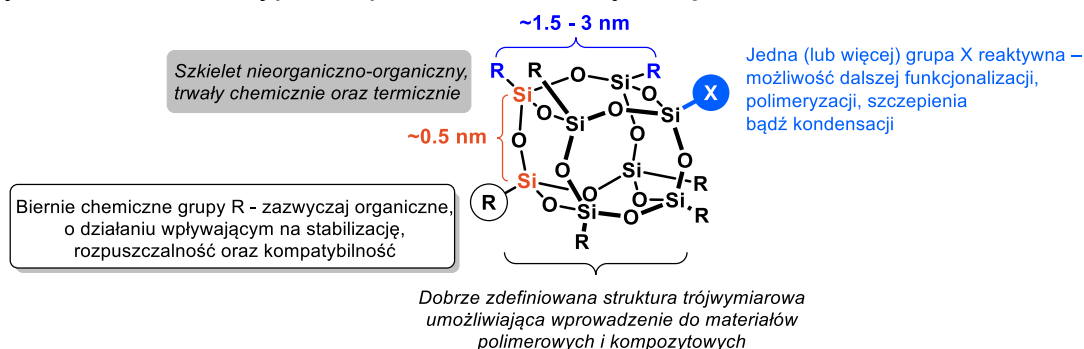
Od 20 lat prowadzone są badania nad syntezą i właściwościami klatkowych borofosfonianów-hybrydowych związków zawierających rdzeń $[B_4P_4O_{12}]$, izoelektronowy z rdzeniem kubicznych silseskwioxanów o ogólnym wzorze $[RSiO_{1.5}]_8$. Z uwagi na swoje unikalne właściwości strukturalne, możliwość wprowadzania i modyfikacji rozmaitych grup funkcyjnych oraz potencjalne kierunki zastosowań w syntezie nowoczesnych materiałów (polimerów, biopolimerów), ligandów oraz modelowaniu katalizatorów heterogenicznych, związki te stanowią interesującą grupę makromolekularnych pochodnych pierwiastków bloku p. Niniejszy artykuł ma za zadanie przybliżyć chemię borofosfonianów oraz ukazać przyczyny, dla których ta oryginalna grupa związków jest znacznie mniej poznana niż klatkowe silseskwioxany.

ABSTRACT

For 20 years, research has been conducted on the synthesis and properties of cage borophosphonates - hybrid compounds containing $[B_4P_4O_{12}]$ core and isoelectronic with cubic silsesquioxanes with the general formula $[RSiO_{1.5}]_8$. Due to their unique structural properties, the possibility of introducing and modifying various functional groups and the potential applications in the synthesis of advanced materials (polymers, biopolymers), ligands and modeling of heterogeneous catalysts, these compounds constitute an interesting group of macromolecular derivatives of p-block elements. This article has a task to familiarize borophosphonate chemistry and show the reasons why this original group of compounds is much less known than cage silsesquioxanes.

WSTĘP

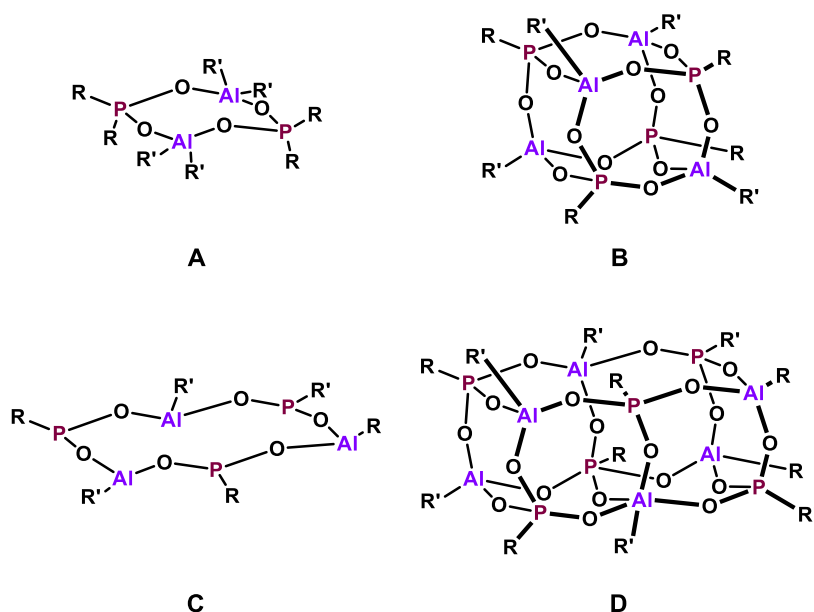
Pierwiastki bloku p wykazują tendencję do tworzenia bardzo zróżnicowanych, makromolekularnych związków o budowie klatkowej. Do jednej z najbardziej znanych i zbadanych grup tego typu należą silseskwioxany klatkowe o ogólnym wzorze $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$ (a w szczególności tzw. silseskwioxany kubiczne T_8 , w których $n=8$).¹ Silseskwioxany (*ang.* **POSS®** - **Polyhedral Oligomeric SilSesquioxanes**) są hybrydowymi związkami krzemoorganicznymi, łączącymi w sobie cechy pochodnych organicznych i nieorganicznych. Pierwszy tego typu związek został zsyntezowany już 1946 roku przez Scotta, któremu udało się otrzymać symetryczny silseskwioxan typu T_8 o wzorze $[\text{MeSiO}_{1.5}]_8$.² Budowa oraz własności silseskwioxanów, na przykładzie POSS® typu T_8 , przedstawione są na Rysunku 1.



Rys. 1. Budowa i własności silseskwioxanów na przykładzie POSS® typu T_8 .

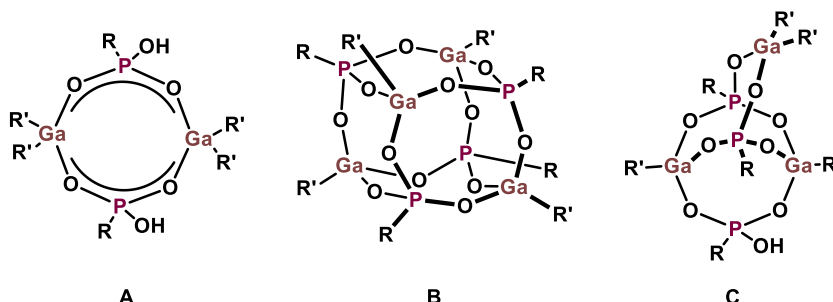
Wprowadzenie do szkieletu innego heteroatomu zamiast jednego (lub więcej) atomu krzemu skutkuje utworzeniem tzw. **heterosilseskwioxanu**, którego struktura oraz właściwości fizykochemiczne ulegają zmianie w zależności od atomu pierwiastka wbudowanego w rdzeń.

W ciągu ostatnich 20 lat pokazano, że także fosfor wykazuje tendencję do tworzenia heteroatomowych związków makromolekularnych o budowie klatkowej, niekiedy nawet o analogicznej strukturze jak kubiczne silseskwioxany. W centrum zainteresowania badaczy znalazły się związki zawierające rdzenie oparte na wiązaniach **M-O-P**, gdzie **M** to pierwiastek grupy 13. Rozwój badań nad tego typu pochodnymi zapoczątkował Wilson, odkrywając w 1982 roku nową grupę sit molekularnych - aluminofosforany AlPO_4 .³ Były to jednak układy czysto nieorganiczne, w których wiązania **Al-O-P** stanowią podstawę ich struktury. Motyw ten jednak może stanowić „rusztowanie” dla związków metaloorganicznych, np. struktura aluminofosfonianu $[(\text{tBu})_2\text{Al}(\mu_2\text{-O})\text{P}(\text{OSiMe}_3)_2]_2$ oparta jest na czterocząłowym rdzeniu $[\text{Al}_2\text{P}_2\text{O}_4]^{4-}$ (Rysunek 2A). Połączenie dwóch takich struktur umożliwia uzyskanie tetramerycznego związku o rdzeniu $[\text{AlO}_3\text{P}]_{44}$, który jest izoelektronowy oraz izostrukuralny z rdzeniem wcześniej opisanych POSS® typu T_8 (Rysunek 2B). Aluminofosfoniany tworzą też związki o sześciocząłowych pierścieniach, takie jak $[\text{Na}_3(\text{THF})(\text{tBuPO}_3\text{AlMe})_3]$ zsyntezowany przez grupę Roesky'ego w 1998 roku⁵ (Rysunek 2C). W tym samym roku, ta sama grupa badawcza uzyskała także heksameryczną pochodną aluminofosfonianową o rdzeniu $[\text{AlO}_3\text{P}]_6$ o strukturze kubicznej⁶ (Rysunek 2D). Zsyntezowano także pochodne pentameryczne i dekameryczne.⁷



Rys. 2. Schemat struktur aluminofosfonianów Al-O-P.

Grupa 13 układu okresowego, oprócz glinu, zawiera także inne pierwiastki tworzące z fosforem klatki molekularne. Gal, znajdujący się w czwartym okresie, także wchodzi w skład struktur opartych na wiązaniu **Ga-O-P**, pomimo większego promienia atomowego i jonowego. Podobnie jak w przypadku aluminofosfonianów, pierwszymi otrzymanymi układami **Ga-O-P** były galofosforanowe sita molekularne.⁸ Z kolei dalsze prace, w tym przypadku grupy badawczej Masona, doprowadziły do zsyntezowania molekularnych, rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych galofosfonianów cyklicznych i kubicznych o rdzeniach $[\text{GaO}_2\text{P}]_2$ (Rysunek 3A) i $[\text{GaO}_3\text{P}]_4$ ⁹ (Rysunek 3B). Oprócz dimeru i tetrameru, grupa Masona zsyntezowała także trimer, jednak nie posiada on budowy pierścieniowej jak w przypadku pochodnej glinowej, tylko tworzy bardziej skomplikowaną strukturę (Rysunek 3C).¹⁰

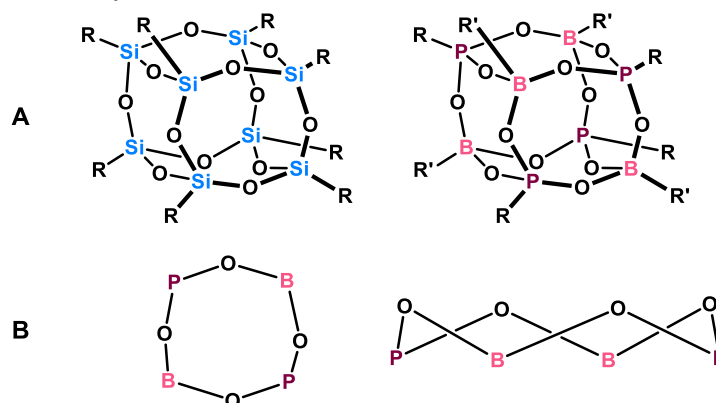


Rys. 3. Schemat struktur galofosforanów Ga-O-P.

Na drodze reakcji dealkylującej kondensacji odpowiednich trialkilopochodnych pierwiastków grupy 13 (ER_3 ; $\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^s\text{Bu}, {}^i\text{Bu}, {}^t\text{Bu}$) z kwasami fosfonowymi $[\text{R}'\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, {}^t\text{Bu}, \text{Ph}$) grupa Roesky'ego otrzymała szereg klatkowych metalafosfonianów zawierających w rdzeniach atomy glinu, galu, a także indu oraz boru.¹¹ Właśnie te ostatnie pochodne, tzw. **borofosfoniany** są głównym tematem niniejszego artykułu i zostaną one szerzej omówione w jego dalszej części.

BUDOWA, STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE

Borofosfoniany należą do hybrydowych związków metaloorganicznych o budowie klatkowej. Ich podstawą jest wiązanie **B-O-P**, które tworzy rdzeń $[\text{BO}_3\text{P}]_4$, izoelektronowy z rdzeniem silseskwioksanów klatkowych typu T_8 (Rysunek 4A). Każdy z atomów boru i fosforu jest koordynowany tetraedrycznie przez trzy atomy tlenu i jedną grupę organiczną.¹² Całą strukturę tworzy sześć ośmioczłonowych pierścieni $[\text{B}_2\text{O}_4\text{P}_2]$ o konformacji pseudokorony o symetrii C_4 , w której atomy boru i fosforu znajdują się w jednej płaszczyźnie, a atomy tlenu w płaszczyźnie do niej równoległej¹³ (Rysunek 4B).



Rys. 4. Izoelektronowe klatki silseskwioksanów i borofosfonianów (A); ośmioczłonowy pierścień budujący $[\text{R}'\text{BO}_3\text{PR}]_4$ (B).

Analogicznie do silseskwioksanów, borofosfoniany są cząsteczkami o wymiarach nanometrycznych. Średnia długość wiązania **P-O** wynosi $1,53 \text{ \AA}$ ¹⁴, co jest wartością mniejszą niż standardowa długość wiązania **P-O** ($1,59\text{-}1,60 \text{ \AA}$), ale zarazem większą niż długość wiązania **P=O** ($1,45\text{-}1,46 \text{ \AA}$).¹⁵ Natomiast odległość pomiędzy atomami boru i tlenu w ugrupowaniu **B-O** zawartym w strukturze tych związków osiąga średnią długość $1,50 \text{ \AA}$ ¹⁴, a zatem znacznie większą od tej jaką przyjmuje w borasiloksanach (średnio $1,35 \text{ \AA}$).¹⁶ Średnia odległość między wierzchołkami **B---P** wynosi $2,85 \text{ \AA}$, dla **B---B** jest to $4,12 \text{ \AA}$, a pomiędzy **P---P** $3,92 \text{ \AA}$ ¹³. Kąt **B-O-P** osiąga średnio wartość 140° , a kąty pomiędzy wiązaniami boru i fosforu z sąsiadującymi z nimi atomami zawierają się w przedziale $108^\circ\text{-}111^\circ$, co koresponduje z wartościami dla otoczenia tetraedrycznego.¹³

¹³Przy wykorzystaniu programu Gaussian09 wykonano obliczenia metodą *ab initio* dla długości i kątów wiązań oraz energii HOMO i LUMO dla cząsteczek $[\text{HPO}_3\text{BH}]_4$ i $[\text{HSiO}_{1.5}]_8$ (wykorzystując funkcjonal B3LYP). O ile $[\text{HSiO}_{1.5}]_8$ (oktawodorosileskwioksan) jest związkiem dobrze znanym, $[\text{HPO}_3\text{BH}]_4$ jest pochodną dotychczas nie otrzymaną. Związki z podstawnikami wodorowymi wykorzystano z uwagi na znaczne uproszczenie obliczeń. W Tabelach 1 i 2 zebrano długości i kąty wiązań dla kubicznych borofosfonianów (patrz, Schemat 4A) oraz dane eksperymentalne dla $[\text{tBuPO}_3\text{BPh}]_4$ ¹² i $[\text{tBuPO}_3\text{BX}]_4$ ($\text{X} = \text{Me}$, *p*-Tol lub *p*-C₆H₄-CHO)¹⁴.

Tabela 1. Długości wiązań (nm) w strukturach borofosfonianów klatkowych oraz POSS®.

Związek	B-O	P-O	Si-O
$[\text{HPO}_3\text{BH}]_4$ (teoretyczne)	0,14966	0,15508	-
$[\text{t-BuPO}_3\text{BPh}]_4$ (eksperymentalne)	0,1464	0,1502	-
$[\text{t-BuPO}_3\text{BX}]_4$ gdzie X = Me, ^nPr , p-Tol, p-C ₆ H ₄ -CHO (eksperymentalne)	0,1495	0,1531	-
$[\text{HSiO}_{1.5}]_8$ (teoretyczne)	-	-	0,16454

Tabela 2. Wielkość kątów w strukturach borofosfonianów klatkowych oraz POSS®.

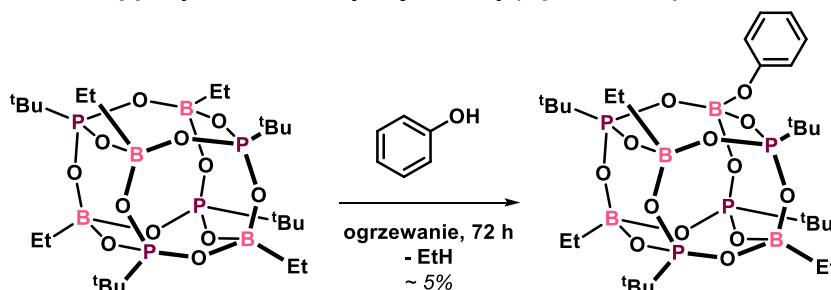
Związek	O-B-O	O-P-O	B-O-P	O-Si-O	Si-O-Si
$[\text{HPO}_3\text{BH}]_4$ (teoretyczne)	109,38°	112,97°	140,12°	-	-
$[\text{t-BuPO}_3\text{BX}]_4$ gdzie X = Me, ^nPr , p-Tol, p-C ₆ H ₄ -CHO (eksperymentalne)	108,73°	111,42°	140,00°	-	-
$[\text{HSiO}_{1.5}]_8$ (teoretyczne)	-	-	-	109,53°	148,29°

Zarówno obliczone, jak i eksperymentalne długości wiązań **P-O** są porównywalne ze średnią wartością wynoszącą ok. **0,153 nm (1,53 Å)** w fosforanach.¹⁷ W przypadku długości wiązań **B-O**, wartości są we wszystkich przypadkach podobne do wartości występujących w innych związkach boru zawierających tetragonalne jednostki **RB(OR')₃**.¹⁸ Obliczone kąty **O-B-O**, **O-Si-O**, **O-P-O** i **B-O-P** dla $[\text{HPO}_3\text{BH}]_4$ i $[\text{HSiO}_{1.5}]_8$ są również podobne do innych wartości znanych w literaturze.^{12,13,14} Można zatem przyjąć, że symetria klatki pozostaje zasadniczo niezmienną, niezależnie od rodzaju podstawników znajdujących przy atomach boru i fosforu. Symetria szkieletu oraz jego budowa kubiczna zapewniają trwałość całego układu.

Obliczenia teoretyczne (z wykorzystaniem funkcjonałów B3LYP oraz UB3LYP) wykazały również, że klatka $[\text{HSiO}_{1.5}]_8$, pomimo ujemnej wartości energii poziomu LUMO (ok. **-0,16 eV**, co może wskazywać na pewne powinowactwo elektronowe) jest mniej stabilna w stanie monoanionowym niż w stanie neutralnym. Z drugiej strony, w przypadku klatki $[\text{HPO}_3\text{BH}]_4$ jej stan monoanionowy jest bardziej stabilny energetycznie niż stan neutralny, co oznacza, że klatka ta łatwo przyjmuje nadmierny elektron. W tym sensie klatka $[\text{HPO}_3\text{BH}]_4$ ma znaczne powinowactwo elektronowe, które można powiązać z niższą wartością energii poziomu LUMO (ok. **-0,50 eV**). Co ciekawe, symetria monoanionu $[\text{HPO}_3\text{BH}]_4$ ulega zmniejszeniu (do C₃) względem swojego neutralnego odpowiednika, podczas gdy dla anionowej klatki $[\text{HSiO}_{1.5}]_8$ nie ulega ona zmianie (O_h).

Otrzymane dotychczas borofosfoniany wykazywały dobrą rozpuszczalność w takich rozpuszczalnikach organicznych jak benzen, toluen czy haloalkany. Rozpuszczalność jest w bardzo dużym stopniu zależna od rodzaju podstawników obecnych przy atomach boru i fosforu. W szczególności, najbardziej wyraźny jest wpływ ugrupowań połączonych z narożami zawierającymi atomy fosforu – pochodne *tert*-butylowe cechują się zazwyczaj wysoką rozpuszczalnością, natomiast obecność grup fenylowych znacząco ją obniża.

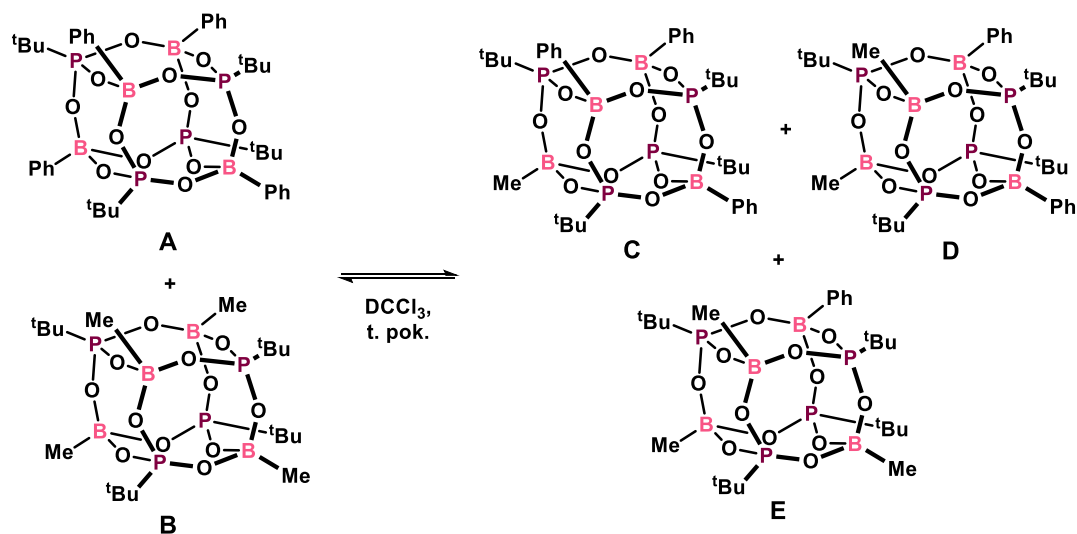
Borofosfoniany, w odróżnieniu od silseskwioksanów, nie wykazują dobrej stabilności hydrolytycznej, a w temperaturze 30°C ulegają także degradacji w metanolu.¹⁹ Z drugiej strony, Walawalkar i współpracownicy podają, że kubiczny borofosfonian $[\text{tBuPO}_3\text{BEt}]_4$ nie reaguje z alkoholami ani aminami pierwszo- i drugorzędowymi we wrzącym THF.¹¹ Z kolei reakcja tego samego związku z dużym nadmiarem wrzącego kwasu octowego prowadzi do jego znacznej dekompozycji. Reakcja z fenolem, nawet przy długotrwałym ogrzewaniu, prowadzi do odpowiedniej monofenoksypochodnej jedynie z 5% wydajnością (Rysunek 5).¹¹



Rys. 5. Reakcja $[\text{tBuPO}_3\text{BEt}]_4$ z fenolem.

Podobnie jak silseskwioksany klatkowe, borofosfoniany są stabilne termicznie i mają wysokie temperatury topnienia wynoszące około 300°C. Borofosfoniany mogą być oczyszczane poprzez przepuszczanie ich roztworów przez kolumnę z żelalem krzemionkowym, musi być on jednak częściowo zdezaktywowany Et_3N w celu uniknięcia degradacji szkieletu.²⁶

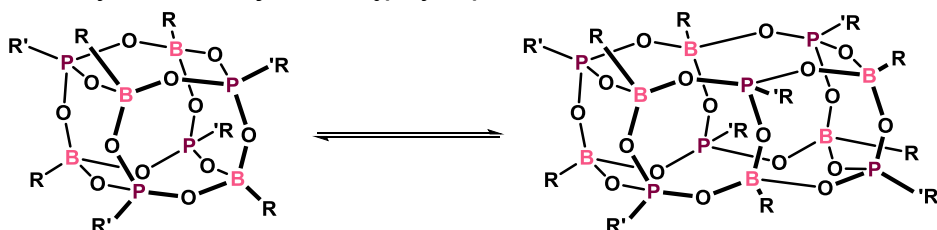
Przeprowadzono badania dotyczące labilności chemicznej klatek borofosfonianowych. Jak wiadomo, wiązanie **B-O-C** w estrach kwasów boronowych jest niezwykle stabilne termodynamicznie (ok. 544 kJ·mol⁻¹; jest to wyższa wartość niż dla wiązań **C-C** i **C-O**)²⁰, jednak wiadomo również, że związki te są labilne (np. wobec alkoholi) i potrafią ulegać szybkim reakcjom wymiany.²¹ Podobne właściwości wykazują borofosfoniany klatkowe. Przeprowadzono eksperyment, w którym przygotowano roztwór zawierający równe stężenia (14 mM) borofosfonianów **A** i **B** (Rysunek 6) w DCCl_3 , a następnie przeprowadzono czasowo zależne pomiary widm ³¹P NMR. Przy założeniu, że klatki ulegają reakcjom wymiany, powinny zostać zaobserwowane trzy produkty zawierające „wymieszane” podstawniki (**C-E**, Rysunek 6), co też istotnie nastąpiło. Wykazano, że równowaga ustaliła się po 70 h, a stosunek stężeń wszystkich form w roztworze wynosił **A/B/C/D/E** = 4.8:7.0:39:26.4:22.8.¹⁴ Podobny eksperyment przeprowadzono dla układu $[\text{tBuPO}_3\text{BEt}]_4/[\text{tBuPO}_3\text{B}(\text{p-Tol})]_4$, w którym równowaga ustaliła się po 50 h.



Rys. 6. Dynamiczne zachowanie się klatek borofosfonianowych.

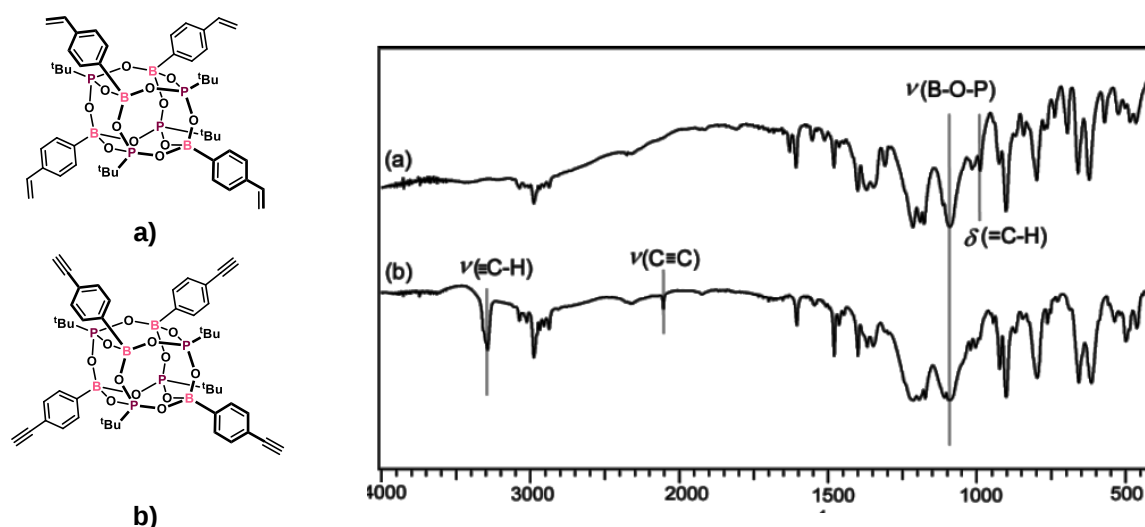
Dla tego ostatniego układu zbadany został również wpływ temperatury oraz stężenia borofosfonianów na skład mieszanin równowagowych. Gdy zwiększano temperaturę w zakresie od 25 do 40°C, reakcje wymiany następowały szybciej. Dokonaną analizę ilościową układu oparto na dopasowaniu konwersji $[\text{tBuPO}_3\text{B}(\text{p-Tol})]_4$ z funkcją rozkładu wykładniczego. Uzyskane wartości okresu półtrwania wynosiły odpowiednio **76 min** w temp. **25°C** i **25 min** w temp. **40 °C**. Zaskakujący okazał się efekt wzrostu stężenia borofosfonianów - wymiana uległa spowolnieniu (okres półtrwania wydłużył się z **56** do **72 min** przy przejściu od stężenia **13** do **33 mM**). Uzyskane rezultaty wskazują na to, że etapem limitującym szybkość reakcji wymiany jest dysocjacja struktury borofosfonianu, która powinna być faworyzowana przy niższych wartościach stężeń.¹⁴

W odpowiednich warunkach i przy właściwym doborze podstawników, kubiczne klatki borofosfonianowe $[\text{BO}_3\text{P}]_4$ mogą równowagowo kondensować do heksamerycznych dimerów z rdzeniem $[\text{BO}_3\text{P}]_6$ (Rysunek 7). Związki te cechują się niższą rozpuszczalnością niż ich tetrameryczne odpowiedniki.²² Proces ten zostanie omówiony dokładniej w następnym podrozdziale.



Rys. 7. Kondensacja tetrameru w heksamer.

Na sam koniec tego podrozdziału, warto przytoczyć dokładniej kilka aspektów dotyczących charakterystyki spektroskopowej borofosfonianów klatkowych. Na Rysunku 8 podano struktury oraz widma FT-IR borofosfonianów **a** i **b**.

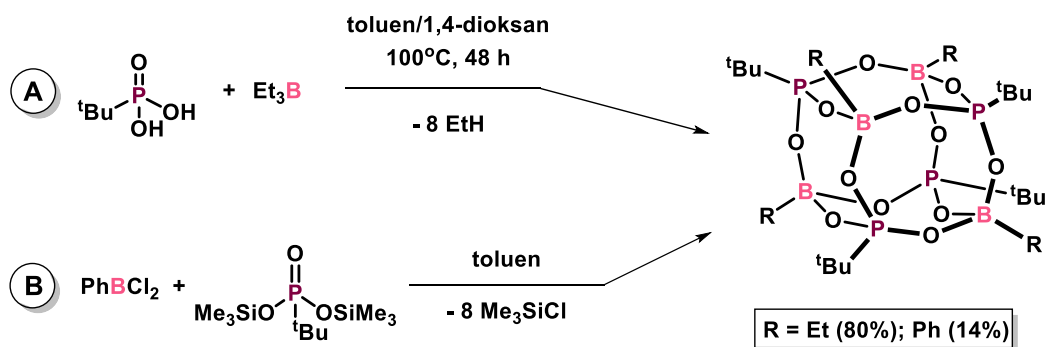


Rys. 8. Widma FT-IR borofosfonianów a i b.

Charakterystyczne pasmo drgań dla szkieletu $[\text{BO}_3\text{P}]_4$ pochodzi od wiązań **B-O-P** ($\nu = 1088 \text{ cm}^{-1}$) i pojawia się w widmach dla obu borofosfonianów. Wartość częstości drgań znajduje się w zakresie drgań wiązań **B-O-P** innych klatkowych układów tego typu znanych w literaturze ($1033 \text{ cm}^{-1} - 1097 \text{ cm}^{-1}$).¹¹ Analiza widm ^{31}P NMR pokazuje, że borofosfoniany typu $[\text{RPO}_3\text{BR}']_4$, z uwagi na swoją wysoką symetrię, dają pojedyncze sygnały w postaci singletów. Wartości przesunięć chemicznych w widmach ^{31}P NMR (200 MHz, CDCl_3) dla borofosfonianów a i b wynoszą odpowiednio $\delta = 8.4 \text{ ppm}$ i $\delta = 8.6 \text{ ppm}$.²⁶ Wartości przesunięć chemicznych atomów fosforu w klatkach $[\text{RPO}_3\text{BR}']_4$ uzależnione są od typu podstawników przy atomach boru, np. dla układów $[\text{tBuPO}_3\text{BR}']_4$ [$\text{R}' = \text{Ph}$, **p-Tol**, **Cy**, **p-C₆H₄-CHO**, **3,5-C₆H₃-(CHO)₂**], wartości te zawierają się w przedziale od $\delta = 6.70 \text{ ppm}$ ($\text{R} = \text{Cy}$) do $\delta = 10.22 \text{ ppm}$ [**3,5-C₆H₃-(CHO)₂**] (81 MHz, CDCl_3).¹⁴ Warto na sam koniec podkreślić, że widma ^1H , ^{13}C i ^{31}P NMR borofosfonianów klatkowych podane są w formie graficznej jedynie w nielicznych przypadkach.

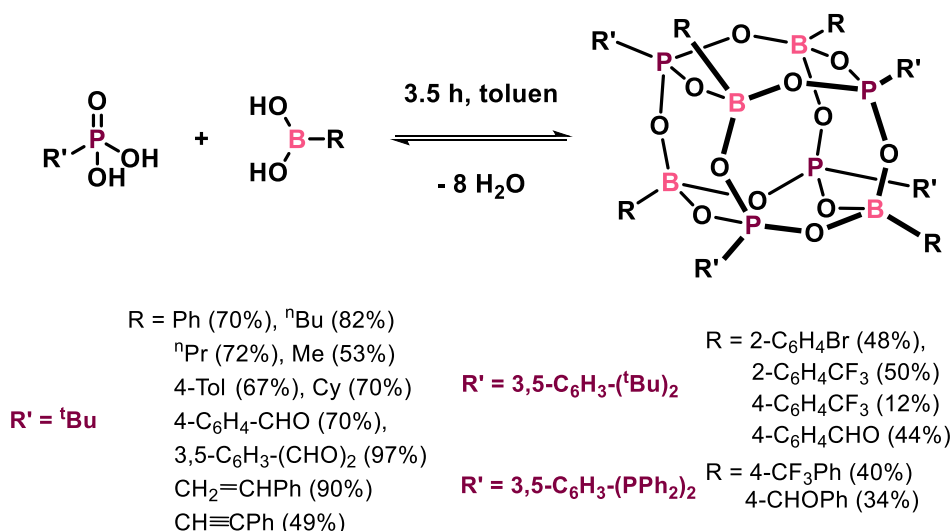
METODY SYNTEZY

W 1997 roku ukazały się komunikaty dwóch niezależnych grup badawczych informujące o syntezie nowych związków jakimi były wówczas borofosfoniany klatkowe.^{12,13} Pierwsza z metod wykorzystywała eliminację etanu w reakcji dealkilującej kondensacji **kwasu tert-butylofosfonowego** [tBuP(O)(OH)_2] z **trietyloboranem** (**Et₃B**) (Rysunek 9A). Syntezę prowadzono w mieszaninie toluenu i 1,4-dioksanu (4:1), co pozwoliło otrzymać produkt z wysoką wydajnością (80%). Próby wykorzystania innych rozpuszczalników, m. in. THF nie przyniosły pozytywnych skutków – w mieszaninach poreakcyjnych zostawały nieprzereagowane substraty. Druga z metod oparta została na opracowanej wcześniej reakcji **sililoestrów kwasów fosfonowych** z **kwasami dichlorofosfonowymi**.²³ W reakcji **dichlorofenyloboranu** (PhBCl_2) (użytym zamiast kwasu dichlorofosfonowego) oraz **tert-butylofosfonianu bis(trimetylosililowego)** uzyskano fenyłową pochodną borofosfonianową, jednak z bardzo niską wydajnością (14%), a produktem ubocznym tej reakcji był reaktywny **chlorotrimetylosilan** (Me_3SiCl) (Rysunek 9B).



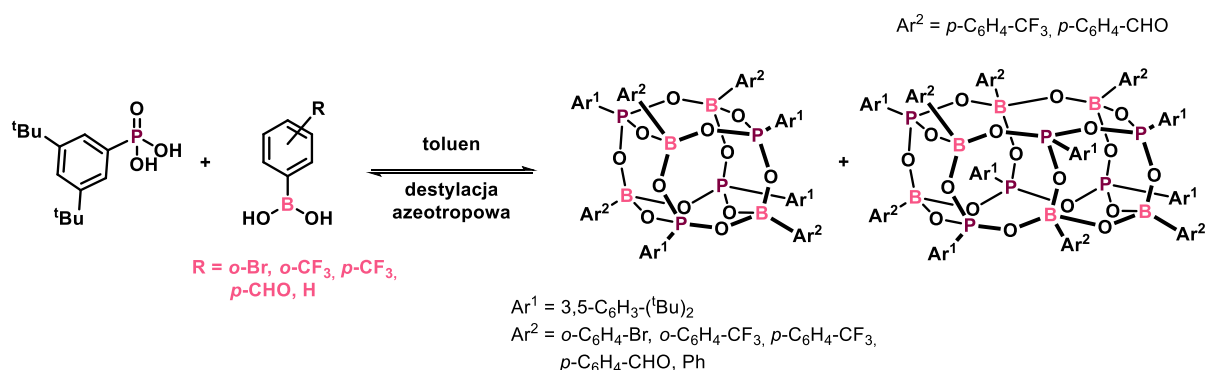
Rys. 9. Pierwsze metody syntez borofosfonianów klatkowych.

Zarówno **kwasy fosfonowe**, jak i **kwasy boronowe** łatwo ulegają autokondensacji dając liniowe oraz cykliczne bezwodniki ($\text{H}[\text{OP}(=\text{O})\text{R}]_n\text{OH}$, $[\text{RP}(=\text{O})\text{O}]_n$) oraz **boroksyny** ($[\text{RBO}]_3$).^{24,25} Fakt ten wykorzystano przeprowadzając bezpośrednią kondensację krzyżową obu typów kwasów. Różnorodność związków należących do obu grup (a w szczególności **kwasów boronowych**) pozwoliła na otrzymanie szeregu pochodnych o ogólnej budowie $[\text{RPO}_3\text{BR}']_4$.^{14,21,26} Mieszaninę reakcyjną, zawierającą równomolowe ilości obu kwasów w toluenie ogrzewano do temperatury wrzenia z wykorzystaniem nasadki Deana-Starka, w celu azeotropowego oddestylowania powstającej jako produkt uboczny wody. W większości przypadków, jako źródło fosforu, wykorzystuje się **t-BuP(O)(OH)₂**, **[3,5-C₆H₃-(t-Bu)₂]P(O)(OH)₂** lub **[o-C₆H₄-(PPh₂)]P(O)(OH)₂** (Rysunek 10). Uzyskane w ten sposób klatki są dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych takich jak chloroform, co umożliwia łatwą analizę otrzymanych produktów. Podjęto próby wykorzystania kwasów fosfonowych z innymi podstawnikami, takimi jak **R = Ph, Et, ⁿBu, ⁿHex**, lecz rezultaty syntez nie były satysfakcjonujące. W przypadku **PhP(O)(OH)₂** powstawały nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych osady, bądź złożone mieszaniny produktów reakcji kondensacji (w przypadku podstawników alkilowych).¹⁴ Należy zwrócić tutaj uwagę, że pomimo swojej prostoty, reakcje kondensacji [4+4] nie należą do najbardziej praktycznych z uwagi na bardzo małą skalę syntez (średnio, ok. 40-60 mg kwasu fosfonowego) przebiegających na dodatek w bardzo dużej ilości rozpuszczalnika (120 mL).



Rys. 10. Kondensacja [4+4] kwasów boronowych i fosfonowych do borofosfonianów klatkowych.

Odpowiedni dobór warunków reakcji umożliwia przeprowadzenie kondensacji prowadzącej do otrzymania borofosfonianów o rdzeniu $[\text{BO}_3\text{P}]_6$. Tego typu związki można otrzymać zamieniając kwas fosfonowy na monoester kwasu fosforowego²⁷ albo dobierając kwas fosfonowy z odpowiednio dużą zawadą steryczną (Rysunek 11).^{21,22}

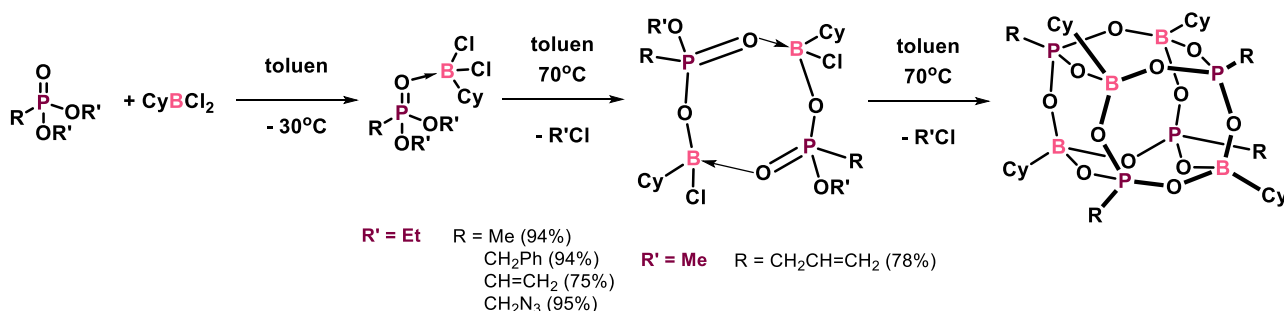


Rys. 11. Kondensacja [6+6] kwasów boronowych i fosfonowych.

Kwasy aryloboronowe zawierające podstawniki **elektronoakceptorowe** tworzą związki klatkowe z najwyższymi wydajnościami, podczas gdy kwasy aryloboronowe posiadające grupy **elektronodonorowe** tworzą mieszaniny produktów kondensacji wraz z boroksynami. Efekty steryczne mają kluczowy wpływ na dystrybucję poszczególnych produktów oraz ich wydajność. Gdy oba substraty kwasowe są o-podstawione, w reakcji tworzą się jedynie śladowe ilości klatek tetramerycznych. Z kolei, gdy tylko jeden z kwasów (fosfonowy lub boronowy) zawiera o-podstawiony pierścień aromatyczny, reakcja przebiega selektywnie w kierunku produktu tetramerycznego. Wreszcie, kiedy żaden z reagentów nie jest o-podstawiony, dochodzi do utworzenia mieszaniny tetrameru i heksamery. W takim przypadku tetramer jest preferowany przy niskich stężeniach reagentów, a heksamer - przy wysokich, co dobrze odzwierciedla względne szybkości reakcji kondensacji wewnątrzcząsteczkowej i międzycząsteczkowej w trakcie formowania produktów

klatkowych. Czułość procesu tworzenia się heksameru wobec profilu sterycznego grup arylowych znajdujących się przy atomach boru i fosforu, przypisuje się fałdowaniu niektórych atomów tlenu do wnętrza rdzenia, co lokuje podstawniki aryłowe w bliskiej odległości od siebie. Klatki heksameryczne i tetrameryczne mogą przekształcać się wzajemnie w roztworze.²²

Poza metodami bezpośredniej syntezy można prowadzić również reakcje sekwencyjne, których produktem końcowym jest klatka borofosfonianowa (Rysunek 12).²⁸ Substratami są estry kwasu fosforowego oraz **dichlorocykloheksyloboran (CyBCl₂)**. W pierwszym etapie, prowadzonym w toluenie, w temperaturze -30°C, jedna cząsteczka estru łączy się z jedną cząsteczką **CyBCl₂** za pomocą wiązania koordynacyjnego. Następnie, po podgrzaniu dwie nowe cząsteczki kondensują z wydzielaniem chlorku alkilowego, a powstałe pierścienie kondensują ze sobą tworząc produkt o budowie klatkowej.



Rys. 12. Sekwencyjna synteza borofosfonianów.

FUNKCJONALIZACJA I ZASTOSOWANIA

Pomimo faktu, że pierwsze borofosfoniany klatkowe zsyntezowano już ponad dwadzieścia lat temu, nie znalazły one jeszcze konkretnych zastosowań praktycznych. Potencjalnie mogą one zostać wykorzystane jako bloki budulcowe do syntezy bardziej zaawansowanych organiczno-nieorganicznych związków hybrydowych²⁶ czy też jako „rusztowania” dla wielocentrowych katalizatorów.²¹ Obecność różnych grup organicznych przy atomach boru daje możliwości dalszej funkcjonalizacji zsyntezowanych związków. Warto zwrócić uwagę szczególnie na pochodne zawierające grupę aldehydową i możliwość tworzenia złożonych układów iminowych¹⁴, czy wiązań wielokrotnych^{26,26}, które umożliwią dalszą funkcjonalizację, m. in. z wykorzystaniem reakcji katalizowanych przez metale przejściowe i ich kompleksy (np. metatezę krzyżową olefin, hydrosililowanie, etc.). Borofosfoniany, których grupy organiczne zawierają wiązania nienasycone mogą zostać wykorzystane również przy tworzeniu nowych materiałów elektrodowych oraz chemii reakcji rodnikowych.²⁶

PODSUMOWANIE

Borofosfoniany klatkowe, pomimo szeregu interesujących własności oraz perspektywy zastosowań, zwłaszcza jako prekursorzy nowoczesnych materiałów, wciąż pozostają związkami stosunkowo słabo poznanymi. Przyczyną tego stanu rzeczy jest m. in. brak zoptymalizowanych metod syntezy tych cząsteczek, które

pozwołyby na pozyskiwanie tych związków w ilościach multigramowych. Opracowanie wydajnych i prostych metod preparatyki tych związków na większą skalę jest zatem kluczowym czynnikiem, który mógłby pozwolić na większy wzrost zainteresowania na badaniem ich właściwości oraz, podobnie jak przypadku silseskwioksanów, komercjalizację umożliwiającą powszechniejsze wykorzystanie ukrytego potencjału tych makromolekularnych układów.

Niniejszy artykuł porusza zakres tematyki badawczej finansowanej z projektu BestStudentGrant „Mechanochemiczna synteza borofosfonianów klatkowych”. Projekt realizowany jest w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM w Poznaniu.



LITERATURA

- ¹P. D. Lickiss, D. B. Cordes, Fully Condensed Polyhedral Oligosilsesquioxanes (POSS): From Synthesis to Application; eds. A. F. Hill, M. J. Fink, *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 55; Elsevier, 2008
- ²D. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 356–358
- ³S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messins, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1146–1147
- ⁴M. R. Mason, R. M. Matthews, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5756–5757
- ⁵Y. Yang, J. Pinkas, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6404–6405
- ⁶Y. Yang, M. G. Walawalkar, J. Pinkas, H. W. Roesky, H. G. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 96–98
- ⁷M. R. Mason, A. M. Perkins, V. V. Ponomarova, A. Vij, *Organometallics*, **2001**, 20, 4833–4839
- ⁸M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature*, **1991**, 352, 320–323
- ⁹M. R. Mason, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 239–241
- ¹⁰M. R. Mason, A. M. Perkins, R. M. Matthews, J. D. Fisher, M. S. Mashuta, A. Vij, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3734–3746
- ¹¹M. G. Walawalkar, R. Murugavel, H. W. Roesky, H. G. Schmidt, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4202–4207
- ¹²K. Diemert, U. Englert, W. Kuchen, F. Sandt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 241–243
- ¹³M. G. Walawalkar, R. Murugavel, H. W. Roesky, H. G. Schmidt, *Organometallics*, **1997**, 16, 516–518
- ¹⁴J. Tönnemann, R. Scopelliti, K. O. Zhurov, L. Menin, S. Dehnen, K. Severin, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 9939–9945
- ¹⁵D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, 1974
- ¹⁶A. Mazzah, A. Haoudi-Mazzah, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 604, 93
- ¹⁷G. A. Lager and G. V. Gibbs, *Am. Mineral.*, **1973**, 58, 756–764
- ¹⁸Y. Z. Voloshin, I. G. Belaya, A. S. Belov, V. E. Platonov, A. M. Maksimov, A. V. Vologzhanina, Z. A. Starikova, A. V. Dolganov, V. V. Novikov and Y. N. Bubnov, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 737–746.
- ¹⁹J. Mortier, I. D. Gridnev, P. Guénot, *Organometallics*, **2000**, 19, 4266–4275
- ²⁰M. Sana, G. Leroy, C. Wilante, *Organometallics*, **1991**, 10, 264–270
- ²¹a) R. Nishiyabu, Y. Kubo, T. D. James, J. S. Fossey, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1124–1150; b) F. Jäkle, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 3985–4022; c) K. Severin, *Dalton Trans.*, **2009**, 5253–5264; d) N. Fujita, S. Shinkai, T. D. James, *Chem. Asian J.*, **2008**, 3, 1076–1091
- ²²Q. Liu, N. D. Contrella, A. S. Filatov, R. J. Jordan, *Organometallics*, **2015**, 34, 254–262
- ²³K. Diemert, W. Kuchen, D. Mootz, K. Poll, F. Sandt, *Phosphorus Sulfur Silicon*, **1996**, 111, 100
- ²⁴K. Diemert, W. Kuchen, W. Poll, F. Sandt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 361–366
- ²⁵Y. Tokunaga, H. Ueno, Y. Shimomura, T. Seo, *Heterocycles*, **2002**, 57, 787–790
- ²⁶J. Zapico, M. Shirai, R. Sugiura, N. Idota, H. Fueno, K. Tanaka, Y. Sugahara, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 181–184
- ²⁷J. Tönnemann, R. Scopelliti, K. Severin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5071–5071
- ²⁸J. Mortier, I. D. Gridnev, P. Guénot, *Organometallics*, **2000**, 19, 4266–4275

Zastosowanie nanomateriałów węglowych w konstrukcji czujników potencjometrycznych

The use of carbon nanomaterials in the construction of potentiometric sensors

Karolina Pietrzak¹, Cecylia Wardak¹

¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej

karolina.pietrzak@poczta.umcs.lublin.pl

słowa kluczowe: potencjometria, czujniki potencjometryczne, elektrody jonoselektywne, nanomateriały węglowe, nanocząstki

STRESZCZENIE

Nanomateriały w ostatnich latach zyskały ogromną popularność. Dzięki ich wyjątkowym właściwościom fizycznym i chemicznym znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Ich bardzo dobra aktywność elektrokatalityczna oraz wysokie przewodnictwo elektryczne sprawiają, że coraz szerzej wykorzystuje się je do konstrukcji czujników potencjometrycznych. Grupą najczęściej badanych nanomateriałów w tym zakresie są nanomateriały węglowe. Istnieje wiele publikacji, w których naukowcy opisują wyniki badań dotyczące zastosowania jako stały kontakt w elektrodach jonoselektywnych różnego rodzaju nanomateriałów węglowych, od jednościennych i wielościennych nanorurek węglowych, grafenu lub fulerenów po substancje o bardziej skomplikowanych nazwach, takie jak zredukowany tlenek grafenu, uporządkowany trójwymiarowo węgiel mikroporowaty czy mezoporowaty węgiel z nadrukiem koloidalnym. Coraz częściej badacze nie ograniczają się do samego wykorzystania nanomateriałów, ale również zamieszczają autorskie sposoby wytworzenia coraz to nowych nanomateriałów oraz ich modyfikacji, w celu uzyskania sensorów o jak najlepszych parametrach analitycznych. W niniejszej pracy skupiono się na przedstawieniu charakterystyki nanomateriałów węglowych oraz ich zastosowaniu do konstrukcji czujników potencjometrycznych.

ABSTRACT

Nanomaterials have gained immense popularity in recent years. Owing to their unique physical and chemical properties, they have been used in many industries. Their very good electrocatalytic activity and high electrical conductivity mean that they are increasingly used for the construction of potentiometric sensors. Carbon nanomaterials are a group of the most studied nanomaterials in this area. There are many publications in which scientists describe the results of research on the use as a constant contact in ion-selective electrodes of various types of carbon nanomaterials, from single-walled and multi-walled carbon nanotubes, graphene or fullerenes to substances with more complex names, such as reduced graphene oxide, three-dimensionally ordered macroporous carbon or colloid-imprinted mesoporous carbon. Increasingly, researchers are not limited to the use of nanomaterials themselves, but also include proprietary methods of producing more and more new nanomaterials and their modifications to obtain sensors with better analytical parameters. This work focuses on presenting the characteristics of carbon nanomaterials and their use in the construction of potentiometric sensors.

WPROWADZENIE

Potencjometria jako jedna z najstarszych i najprostszych technik elektrochemicznych wykazuje wiele atrakcyjnych cech. Charakteryzuje się m.in. łatwością użycia aparatury oraz jej niskimi kosztami, a ponadto niskimi granicami wykrywalności, wysoką selektywnością oraz krótkimi czasami odpowiedzi. Ponadto w związku z tym, że odpowiedź aparatu nie zależy od powierzchni elektrody – czujniki potencjometryczne można poddawać miniaturyzacji.¹ Do najczęściej używanych obecnie czujników potencjometrycznych należą elektrody jonoselektywne (ISEs) z membranami polimerowymi zawierającymi w swoim składzie jonofory - odpowiednio dobrane selektywne nośniki zapewniające selektywność elektrody.² Są to urządzenia szeroko stosowane w wielu obszarach działalności człowieka do oznaczania zawartości wybranych nieorganicznych i organicznych jonów w różnego rodzaju próbkach. Wykorzystywane są w analizie klinicznej i przemyśle farmaceutycznym, w produkcji przemysłowej, w produkcji żywności i rolnictwie oraz w monitorowaniu środowiska naturalnego.³

Nanomateriały od wielu lat cieszą się niesłabnącą popularnością wynikającą z ich unikalnych właściwości elektrycznych i wysokiej odporności mechanicznej. Do najczęściej wykorzystywanych i badanych należą nanomateriały węglowe, do których zalicza się m.in. nanorurki, fulereny i grafen, a także zredukowany tlenek grafenu, uporządkowany trójwymiarowo węgiel mikroporowaty czy mezoporowaty węgiel z nadrukiem koloidalnym. Te i wiele innych nanomateriałów zaczęto z powodzeniem stosować jako stały kontakt w elektrodach jonoselektywnych otrzymując czujniki o bardzo dobrej stabilności potencjału, odporne na wiele czynników zewnętrznych i łatwiejsze w miniaturyzacji w porównaniu do ich klasycznych poprzedników.

Celem niniejszej pracy było przedstawienie krótkiej charakterystyki elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem oraz nanomateriałów węglowych stosowanych do ich konstrukcji.

ROZWINIĘCIE

Elektrody jonoselektywne należą do grupy czujników potencjometrycznych, których historia sięga początków XX wieku. Umożliwiają one dostarczenie informacji na temat stężenia (bardziej precyzyjnie aktywności) jonów głównych w obecności innych jonów przeszkadzających (interferujących) na podstawie pomiaru potencjału elektrody. W tym celu wykonuje się w pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa składającego się z dwóch elektrod, w którym oprócz ISE (pełniącej funkcję elektrody wskaźnikowej) znajduje się jeszcze elektroda odniesienia o stałym, niezależnym od składu roztworu potencjale.⁴ Na tle innych metod analitycznych elektrody jonoselektywne wypadają bardzo korzystnie przede wszystkim ze względu na małe rozmiary czujników, łatwy transport, prostą obsługę oraz niski koszt aparatury.²

Najważniejszym elementem ISEs jest jonoczuła membrana oddzielająca elektrolit wewnętrzny zawierający w swoim składzie te same jony, na które membrana elektrody jest czuła, od roztworu próbki. Skład membrany optymalizuje się ze względu na jej właściwości mechaniczne i elektryczne. Zawiera ona zazwyczaj około

30% wagowych polichlorku winylu (PVC) i około 65% wagowych plastyfikatora, natomiast resztę stanowią dodatki: wymiennicz jonowy i jonofor.⁴ W celu uzyskania lepszych parametrów analitycznych zmodyfikowano klasyczne elektrody jonoselektywne pozbawiając je roztworu wewnętrznego, którego obecność wymuszała pionowe ustawienie elektrody, sprawiała problemy w miniaturyzacji i zmianie kształtu czujników oraz powodowała zawyżenie granicy wykrywalności analitu, w wyniku wycieku elektrolitu wewnętrznego do warstwy przymembranowej roztworu próbki.

W latach 70. XX wieku zaproponowano bezpośrednie nałożenie plastycznej membrany z PVC na powierzchnię elektrody stałej (węglowej, złotej lub platynowej), otrzymując tzw. *coated-wire electrode* (CWE). Niestety połączenie dwóch materiałów o różnym typie przewodnictwa pogorszyło powtarzalność oraz stabilność potencjału elektrody w wyniku wystąpienia blokady na granicy faz pomiędzy jonoczułą membraną o przewodnictwie jonowym a materiałem elektrody (podłożem) o przewodnictwie elektronowym.^{4,5} Dlatego też dwie dekady później umieszczono między nimi tzw. stały kontakt (ang. *solid contact*) charakteryzujący się przewodnictwem zarówno jonowym i elektronowym.⁴

Elektrody jonoselektywne ze stałym kontaktem (z ang. *ion-selective electrodes with solid contact* – SC-ISEs) wykazują szereg zalet w porównaniu do elektrod klasycznych. Jego zastosowanie umożliwiło otrzymanie elektrod o zadowalających parametrach analitycznych, które ponadto są łatwe do przechowywania oraz mogą działać w dowolnej pozycji i konfiguracji. W związku z brakiem roztworu wewnętrznego są ponadto prostsze w obsłudze i wygodniejsze w transporcie oraz łatwiejsze w miniaturyzacji.¹ Dodatkowo pomagają uzyskać niższe granice wykrywalności i są odporniejsze mechanicznie ze względu na umieszczenie grubszej membrany na podłożu stałym. Porównanie budowy klasycznej elektrody jonoselektywnej i elektrody z kontaktem stałym przedstawiono na Rysunku 1.

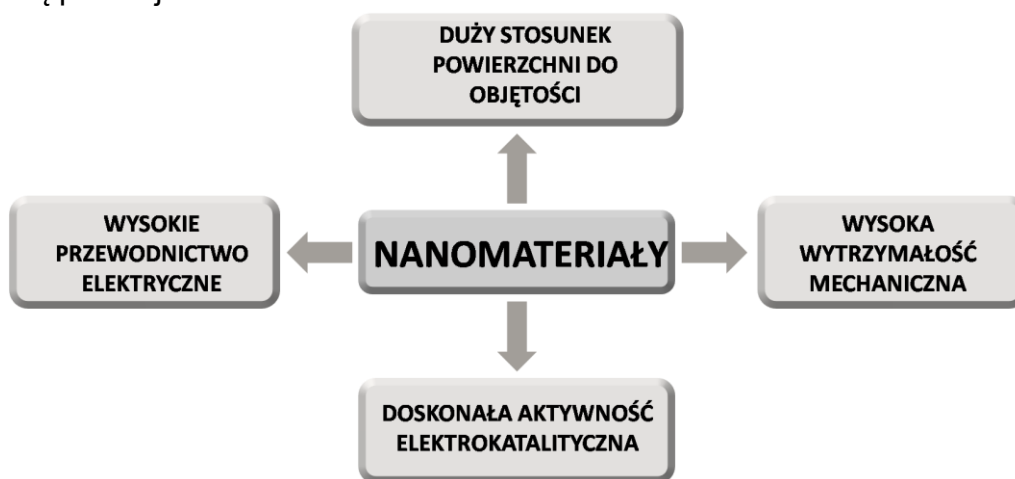


Rys. 1. Schemat budowy elektrody: a) klasycznej ISE z roztworem wewnętrznym, b) ISE z kontaktem stałym.⁶

Pierwszą substancją użytą jako warstwa pośrednia pomiędzy membraną a elektrodą wewnętrzną był polimer przewodzący, polipiroł (PPy)⁷. Potem

powszechnie stosowano również takie związki chemiczne z tej grupy, jak poli(3-oktylotiofen) (POT)⁸ i poli(3,4-etylenodioksytiofen) (PEDOT).⁹ Elektrody na bazie polimerów przewodzących wykazywały wrażliwość na zmiany potencjału redoks w roztworze oraz obecność tlenu i dwutlenku węgla.

W ostatnich latach ze względu na rosnące zainteresowanie nanomateriałami i opracowywanie coraz to nowych ich zastosowań w rozmaitych obszarach, takich jak powłoki urządzeń sanitarnych, w niektórych filtrach słonecznych, a nawet pastach do zębów i produktach spożywczych¹⁰, zaczęto wykorzystywać je również jako stały kontakt w elektrodach jonoselektywnych. Pełnią one funkcję przetwornika jon-elektron, którego użycie pomiędzy membraną jonoselektywną i przewodnikiem elektronowym umożliwia otrzymanie elektrod typu „*solid contact*”. Elektrody na bazie tych materiałów wykazują znakomite parametry metrologiczne i elektryczne, nie są wrażliwe na tlen, dwutlenek węgla i światło oraz charakteryzują się długoterminową stabilnością potencjału.¹¹



Rys. 2. Wybrane właściwości nanomateriałów.¹²

Nanomateriały wykazują unikalne właściwości fizyczne i chemiczne. Charakteryzują się bardzo dobrym przewodnictwem elektrycznym i doskonałą aktywnością elektrokatalityczną. Posiadają one ponadto duży stosunek powierzchni do objętości oraz są bardzo wytrzymałe mechanicznie¹¹ (Rysunek 2). Jako warstwy pośrednie z sukcesem zastosowano już nanocząstki metali (Au, Pt), a także wiele rodzajów nanomateriałów węglowych. Istnieje wiele prac opisujących wytwarzanie oraz zastosowanie sensorów, do konstrukcji których użyto m.in. nanorurki węglowe jedno- i wielościenne (SWCNTs^{11,13,14} i MWCNTs¹⁵), fulereny¹⁶, grafen¹⁷, mezoporowaty węgiel z nadrukiem koloidalnym (CIM)¹⁸, chemicznie i elektrochemicznie zredukowany tlenek grafenu (CRGO5 i ERGO¹⁹), czy też węgiel bezpostaciowy w postaci sadzy lub uporządkowany trójwymiarowo węgiel mikroporowaty (3DOM).²⁰

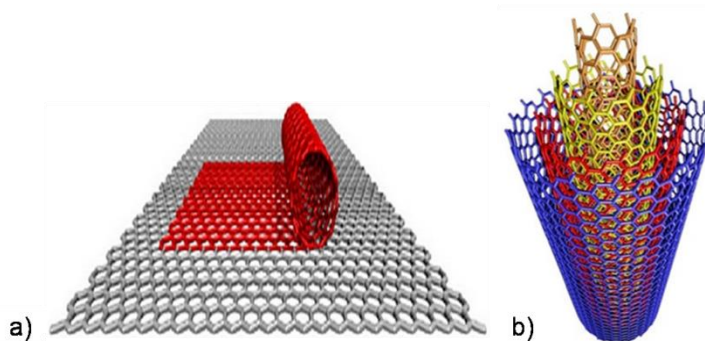
Opracowanie nowych materiałów elektroaktywnych, które można z powodzeniem wykorzystać jako stały kontakt do konstrukcji czujników potencjometrycznych, musi spełniać szereg warunków. Przejście z przewodnictwa jonowego na elektronowe takich materiałów musi przebiegać w sposób odwracalny. Ponadto dla uzyskania

wystarczającej stabilności potencjału elektrody substancja elektroaktywna musi wykazywać wystarczająco dużą pojemność redoks. Dodatkowo materiał ten powinien być stabilny chemicznie, nie ulegać zmianom oraz nie brać udziału w żadnych reakcjach ubocznych w trakcie procesu transdukcji jon-elektron. Aby możliwie jak najbardziej ograniczyć występowanie warstwy wodnej między membraną a materiałem elektrody powinny wykazywać również dobrą hydrofobowość.²

Wyróżnia się dwa rodzaje możliwości konstrukcyjnych elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem. W pierwszym przypadku stały kontakt umieszcza się jako warstwę pośrednią pomiędzy podłożem a jonoczułą membraną, natomiast w drugim przypadku – nanomateriały węglowe bezpośrednio wprowadza się do mieszaniny składników jonoczułej membrany i całość homogenizuje (tzw. *single piece electrode*).

Wykonywanie warstw złożonych z nanomateriałów węglowych następowało najczęściej wskutek nakrapiania na przygotowaną odpowiednio powierzchnię elektrody ich wcześniej przygotowanego roztworu dyspersyjnego. Jednakże z racji tego, że taki proces może być czasochłonny i żmudny, m.in. z powodu znacznie ograniczonej rozpuszczalności nanomateriałów węglowych w większości rozpuszczalników i konieczności zastosowania odpowiednich metod w celu uzyskania jednorodnego roztworu, zaczęto szukać nowych sposobów powlekania. Jako sposoby uzyskania lepszej dyspersji roztworu zaproponowano zastosowanie środków powierzchniowo czynnych oraz funkcjonalizację nanorurek węglowych. Stwierdzono jednak, że w przypadku tych czynności istnieje ryzyko niekorzystnej zmiany ich właściwości.¹⁹ Dlatego też naukowcy dążą do odkrycia nowych metod powlekania powierzchni elektrody dla uzyskania lepszych właściwości i parametrów otrzymywanych czujników.

Nanorurki węglowe od momentu ich odkrycia w 1991 roku nieustannie cieszą się ogromnym zainteresowaniem. Wśród rodzajów nanorurek węglowych wyróżnia się nanorurki jedno- i wielościennie w zależności od liczby warstw arkusza grafitu (grafen) o strukturze plastra miodu (hybrydyzacja sp^2) zwiniętych w formę cylindryczną.^{21,22} Ich struktury przedstawiono na *Rysunku 3*. Nanorurki węglowe charakteryzują się szybką kinetyką elektrodową oraz lepszymi właściwościami elektronicznymi niż inne rodzaje węgla. Czujniki na nich oparte wykazują zatem szybszą kinetykę przenoszenia elektronów oraz niższą granicę wykrywalności niż zwykłe elektrody węglowe. Na wydajność elektrody może mieć wpływ wiele czynników, od metod syntezy nanorurek i rodzaju modyfikacji ich powierzchni, dodatków mediatorów elektronów do sposobu mocowania samej elektrody.²²



Rys. 3. a) SWCNT²¹, b) MWCNT.²¹

Dostępnych jest wiele prac naukowych opisujących wykonanie oraz zastosowanie nanorurek węglowych do konstrukcji SC-ISEs.

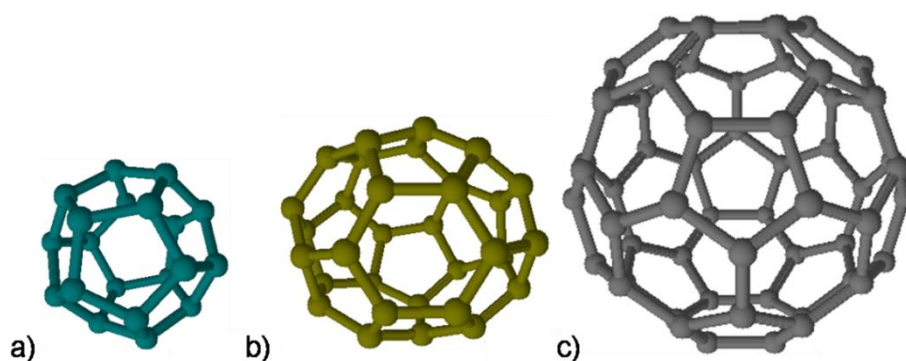
W swojej pracy Krivenko i współpracownicy otrzymali SWCNTs przez odparowanie łuku elektrycznego przy użyciu katalizatora niklowo-tlenowego. Na podstawie później przeprowadzonych badań elektrod skonstruowanych z użyciem pozyskanego przez nich materiału wykazali, że właściwości elektrochemiczne takich elektrod zbliżone są do właściwości węgla szklanego.¹⁴

Natomiast grupa Liang wytworzyła elektrody jonoselektywne czułe na jony Cu^{2+} i Pb^{2+} odpowiednio z SWCNTs oraz grafenem użytymi jako kontakty stałe uzyskując granice wykrywalności rzędu $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, bardzo dobrą stabilność potencjału oraz szybki czas odpowiedzi elektrod.¹¹

W roku 2015 opublikowano pracę dotyczącą wytworzenia SC-ISEs z zastosowaniem SWCNTs do oznaczania stężenia surfaktantów o zadowalającym czasie życia wynoszącym około trzy miesiące i akceptowalnej selektywności względem innych popularnych jonów, zarówno organicznych jak i nieorganicznych.¹³

Elektrody jonoselektywne do oznaczania nadchloranów w wodzie wykorzystujące jako stały kontakt MWCNTs po raz pierwszy opisano w artykule z 2009 roku. Ich konstrukcja składała się z elektrody z węgla szklanego i jonoselektywnej membrany akrylowej, między którymi umieszczono warstwę karboksylowanych MWCNTs o grubości $15 \mu\text{m}$. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że MWCNTs podobnie jak SWCNTs z powodzeniem można stosować jako przetwornik elektronowy w SC-ISEs.¹⁵

Fulereny, podobnie jak inne nanomateriały węglowe, cieszyły się dużym zainteresowaniem od samego ich odkrycia w 1985 roku. Są to wieloatomowe cząsteczki składające się z parzystej liczby atomów węgla (>16) tworzących pustą w środku, zamkniętą bryłę geometryczną (Rysunek 4). Dzięki ich stabilności i multipletowości stanów redoks oraz możliwości przenoszenia elektronów, znalazły one zastosowanie w budowie sensorów, a w szczególności bioczuJNIKÓW. W 2008 roku jako stały kontakt w ISEs z powodzeniem zastosowano fulereny C_{60} otrzymując czujniki o bardzo dobrej stabilności potencjału w czasie długotrwałego użytkowania. Wykonano pomiary metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w celu zbadania międzyfazowego transferu jon-elektron.¹⁶



Rys. 4. Struktury fulerenów: a) C_{20} , b) C_{32} , c) C_{60} .²³

W artykule Li i współpracowników z 2012 roku przedstawiono zastosowanie jako warstwy pośredniej między membraną i materiałem elektrody arkuszy grafenowych. Do jej zbadania wykorzystano szereg metod, takich jak skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna oraz woltamperometria cykliczna. Ponadto do określenia właściwości samej elektrody wykorzystano również oprócz pomiarów potencjometrycznych także chronopotencjometrię i przeprowadzono test warstwy wodnej. Otrzymano czujniki o bardzo dobrym nachyleniu krzywej kalibracyjnej dla jonów K^+ i wysokiej stabilności potencjału. Autorzy podkreślili, że właściwości elektrochemiczne warstwy grafenowej są podobne do właściwości SWCNTs, a jego niski koszt sprawia, że tego typu elektrody są obiecującymi urządzeniami pod względem produkcji masowej i miniaturyzacji.¹⁷

Nowy rodzaj SC-ISEs z użyciem mezoporowatego węgla z nadrukiem koloidalnym (CIM) opisano w publikacji z 2014 roku. Skonstruowano czujniki do oznaczania jonów K^+ o nernstowskim nachyleniu krzywej odpowiedzi czujnika, odporne na wpływ światła, O_2 i CO_2 . Według autorów węgiel CIM jest łatwiejszy w przygotowaniu i modyfikacji oraz tańszy w porównaniu z innymi rodzajami materiałów węglowych stosowanych jako stałe kontakty, dlatego elektrody na jego bazie są obiecującą grupą SC-ISEs.¹⁸

Ping wraz ze współpracownikami w 2011 roku opracował nowatorską SC-ISE czułą na jony K^+ na bazie CRGNO, materiału o wysokiej hydrofobowości i odporności na O_2 i CO_2 . Otrzymane czujniki charakteryzowały się niską granicą wykrywalności, szybkim czasem odpowiedzi oraz bardzo dobrą stabilnością potencjału przy jednoczesnym braku niepożądanego warstwy wodnej.⁵ Rok później ta sama grupa badawcza opublikowała badania dotyczące sitodrukowanego czujnika potencjometrycznego z zastosowaniem ERGNO, tym razem czułego na jony Ca^{2+} . W celu zbadania szybkości transferu ładunku oraz pojemności podwójnej warstwy posłużono się woltamperometrią cykliczną i spektroskopią impedancyjną. Czujnik ponownie charakteryzował się bardzo dobrym nachyleniem krzywej charakterystyki elektrody oraz zadowalającymi parametrami analitycznymi, a także z powodzeniem został użyty do oznaczania jonów Ca^{2+} w próbkach napojów.¹⁹

Uporządkowany trójwymiarowo węgiel mikroporowaty (3DOM) po raz pierwszy wykorzystano do konstrukcji SC-ISEs w roku 2009. Zostały one zastosowane do wykrywania śladowych stężeń jonów Ag^+ . Dzięki zastosowaniu dwustopniowej

procedury kondycjonowania oraz optymalizacji zawartości procentowej polimeru i stosunku molowego miejsc jonowych i jonoforowych, otrzymano bardzo niską granicę wykrywalności równą $4 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$.²⁰

W bazach naukowych dostępnych jest wiele artykułów o zastosowaniach nanomateriałów w konstrukcji czujników potencjometrycznych. Nie sposób wszystkie przedstawić w sposób wystarczająco zwięzły, jednakże z łatwością ukazać można ich niezwykle różnorodność, zarówno w zakresie rodzaju stosowanego nanomateriału, jak i oznaczanego analitu.

PODSUMOWANIE

Zarówno elektrody jonoselektywne, jak i nanomateriały węglowe wykazują szereg zalet, dlatego też jak można się było spodziewać, ich połączenie okazało się bardzo owocnym krokiem w rozwoju ISEs. W ciągu ostatnich dekad pojawiło się mnóstwo prac naukowych dotyczących zastosowania nanomateriałów węglowych jako stałego kontaktu w ISEs. Ich atrakcyjność w tym aspekcie związana jest przede wszystkim z ich znakomitymi właściwościami elektrycznymi, znacznym ograniczeniem występowania warstwy wodnej między podłożem elektrodowym a membraną jonoselektywną oraz odpornością elektrod skonstruowanych z ich wykorzystaniem na światło, dwutlenek węgla czy tlen. Podejmowane są również próby miniaturyzacji czujników oraz budowy wieloczujnikowych platform analitycznych, w czym dużą rolę mogą odegrać właśnie nanomateriały. Naukowcy z powodzeniem dążą do uzyskania coraz to nowych nanomateriałów w celu późniejszego ich użycia do konstrukcji SC-ISEs o zadowalających parametrach do oznaczania szerokiej gamy związków chemicznych.

SPIS AKRONIMÓW:

3DOM: uporządkowany trójwymiarowo węgiel mikroporowaty
(ang. *three-dimensionally ordered macroporous carbon*)

CIM: mezoporowaty węgiel z nadrukiem koloidalnym
(ang. *colloid-imprinted mesoporous carbon*)

CRGO: chemicznie zredukowany tlenek grafenu
(ang. *chemically reduced graphene oxide*)

CWE: elektroda z drutu powlekanego (ang. *coated-wire electrode*)

ERGO: elektrochemicznie zredukowany tlenek grafenu
(ang. *electrochemically reduced graphene oxide*)

ISEs: elektrody jonoselektywne (ang. *ion-selective electrodes*)

MWCNTs: wielościennie nanorurki węglowe (ang. *multi-walled carbon nanotubes*)

PEDOT: poli(3,4-etylenodiodioksytiofen) (ang. *poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*)

POT: poli(3-oktylotiofen) (ang. *poly(3-octylthiophene)*)

PPy: polipirrol (ang. *polypyrrole*)

PVC: polichlorek winylu (ang. *poly(vinyl chloride)*)

SC-ISEs: elektrody jonoselektywne ze stałym kontaktem
(ang. *solid-contact ion-selective electrodes*)

SWCNTs: jednościennie nanorurki węglowe (ang. *single-walled carbon nanotubes*)

LITERATURA

- ¹A. Düzgün, G. A. Zelada-Guillén, G. A. Crespo, S. Macho, J. Riu, F. X. Rius, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2010**, 399, 171–181
- ²T. Yin, W. Qin, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, **2013**, 51, 79–86
- ³K. N. Mikhelson, *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, **2018**, 1–222
- ⁴K. Maksymiuk, A. Michalska, *Chemik*, **2015**, 69, 373–382
- ⁵J. Ping, Y. Wang, J. Wu, Y. Ying, *Electrochemistry Communications*, **2011**, 13, 1529–1532
- ⁶Wykonanie na podstawie: K. Maksymiuk, A. Michalska, *Chemik*, **2015**, 69, 373–382
- ⁷J. Sutter, E. Lindner, R. E. Gyurcsányi, E. Pretsch, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2004**, 380, 7–14
- ⁸K. Y. Chumbimuni-Torres, N. Rubinova, A. Radu, L. T. Kubota, E. Bakker, *Analytical Chemistry*, **2006**, 78, 1318–1322
- ⁹M. Vázquez, J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **2002**, 82, 7–13
- ¹⁰P. H. M. Hoet, I. Bröske-Hohlfeld, O. V. Salata, *Journal of Nanobiotechnology*, **2004**, 2, 1–15
- ¹¹R. Liang, T. Yin, W. Qin, *Analytica Chimica Acta*, **2015**, 853, 291–296
- ¹²Wykonanie na podstawie: R. Liang, T. Yin, W. Qin, *Analytica Chimica Acta*, **2015**, 853, 291–296
- ¹³M. Najafi, L. Maleki, A. A. Rafati, *Journal of Molecular Liquids*, **2011**, 159, 226–229
- ¹⁴A. G. Krivenko, V. I. Matyushenko, E. V. Stenina, L. N. Sviridova, A. V. Krestinin, G. I. Zvereva, E. R. Badamshina, V. A. Kurmaz, A. S. Kotkin, G. V. Simbirtseva, *Russian Journal of Electrochemistry*, **2003**, 39, 1137–1140
- ¹⁵E. J. Parra, G. A. Crespo, J. Riu, A. Ruiz, F. X. Rius, *Analyst*, **2009**, 134, 1905–1910
- ¹⁶M. Fouskaki, N. Chaniotakis, *Analyst*, **2008**, 133, 1072–1075
- ¹⁷F. Li, J. Ye, M. Zhou, S. Gan, Q. Zhang, D. Han, L. Niu, *Analyst*, **2012**, 137, 618–623
- ¹⁸J. Hu, X. U. Zou, A. Stein, P. Bühlmann, *Analytical Chemistry*, **2014**, 86, 7111–7118
- ¹⁹J. Ping, Y. Wang, Y. Ying, J. Wu, *Analytical Chemistry*, **2012**, 84, 3473–3479
- ²⁰C. Z. Lai, M. M. Joyer, M. A. Fierke, N. D. Petkovich, A. Stein, P. Bühlmann, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2009**, 13, 123–128
- ²¹N. Yang, X. Chen, T. Ren, P. Zhang, D. Yang, *Carbon Nanotubes and Their Applications*, **2015**, 207, 355–414
- ²²C. B. Jacobs, M. J. Peairs, B. J. Venton, *Analytica Chimica Acta*, **2010**, 662, 105–127
- ²³Wykonanie w programie ChemSketch

Elektrochemiczne bioczuJNIKI wykorzystujące elektrody złote jako przykład nowoczesnych narzędzi stosowanych do wykrywania patogenów

Electrochemical biosensors using gold electrodes as an example of modern tools used for detection of pathogenes

Tomasz Swebocki

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej

tomasz.swebocki@etoh.chem.univ.gda.pl

słowa kluczowe: bioczuJNIKI, złoto, SAM, modyfikacja, elektrochemia

STRESZCZENIE

W przeciągu ostatnich lat można zauważyć znaczny wzrost zainteresowania tematem konstrukcji elektrochemicznych bioczuJNIKÓW. Układy te pozwalają na wykrywanie analitów pochodzenia biologicznego takich jak, m.in. białka, wirusy oraz bakterie. Detekcja może następować albo w sposób bezpośredni – sygnał ulega zmianie w wyniku zwiĄzania się analitu z miejscem aktywnym na powierzchni elektrody, lub pośredni – gdzie sygnał ulega zmianie w wyniku powstania produktów ubocznych (np. metabolitów niektórych bakterii). Zastosowanie bioczuJNIKÓW niesie ze sobą wiele zalet, do których można zaliczyć, m.in.: niski koszt produkcji, prostotę oraz szybkość pomiaru, minimalną generację odpadów toksycznych dla środowiska, wysoką dokładność pomiaru oraz niewielkie rozmiary w porównaniu z obecnie stosowaną aparaturą.

Ze względu na swoje unikalne właściwości oraz łatwość modyfikacji złoto jest jednym z najczęściej stosowanych materiałów elektrodowych. W niniejszej pracy opisano ogólną zasadę działania bioczuJNIKÓW elektrochemicznych oraz wybrane przykłady strategii konstrukcji bioczuJNIKÓW wykorzystujących elektrody złote.

ABSTRACT

Over the recent years, there has been a significant increase in interest in the subject of electrochemical biosensors construction. These systems enable detection of biological analytes such as proteins, viruses and bacteria. The detection can occur either directly – where the signal changes as a result of bonding of the analyte to the active site on the surface of the electrode, or indirectly – where the signal changes as a result of the formation of by-products (e.g. metabolites of some bacteria). The use of biosensors has many advantages which include, among others: low production costs, simplicity and speed of measurements, minimal generation of environmentally toxic waste, high measurement accuracy and small size compared to the currently used apparatus.

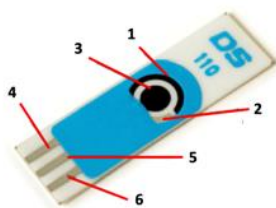
Due to its unique properties and easy modification of its surface, gold is one of the most commonly used electrode materials. This paper covers the general principle of electrochemical biosensors and selected examples of biosensor construction using golden electrodes.

ELEKTROCHEMIA W SŁUŻBIE ZDROWIA – O BIOCZUJNIKACH ELEKTROCHEMICZNYCH SŁÓW KILKA

W 1791 roku Luigi Galvani publikuje esej zatytułowany „*De Viribus Electricitatis in Motu Musculari Commentarius*” (pol. „*Komentarz na temat wpływu energii elektrycznej na ruch mięśni*”). Galvani postuluje w nim, że tkanka zwierzęca cechuje się wrodzoną siłą życiową, odpowiadającą za aktywację poszczególnych nerwów – nazywa ją „elektrycznością zwierzęcą”.¹ Energia ta ma być odrębną formą elektryczności od „naturalnej”, wytwarzanej w wyniku wyładowań atmosferycznych lub przez niektóre zwierzęta (takie jak węgorz elektryczny) oraz „sztucznej”, wytwarzanej w wyniku tarcia.² Jego pracę uznaje się za kamień węgielny elektrochemii.

Od wydania eseju Galvaniego mija 200 lat, podczas których elektrochemia rozwija się znacząco. Wielu znakomitych naukowców opracowało znane do dzisiaj oraz powszechnie stosowane metody, do których możemy zaliczyć m.in.: elektrolizę, elektrogravimetrię, konduktometrię, polarografię, czy też kulometrię. Metody te pozwalają na dokładną analizę licznych analitów poprzez monitorowanie takich wielkości jak: potencjał ogniwa ΔE (siłę elektromotoryczną, SEM), ładunek jaki przepływa przez układ Q , rezystancję R oraz konduktancję G czy też natężenie prądu I . Z czasem metody elektrochemiczne zaczęto wykorzystywać w analizie związków organicznych. Jedną z najczęściej stosowanych metod służącą do tego jest woltamperometria cykliczna (CV), która pozwala na obserwację reakcji redoks na powierzchni elektrody. Należy również wspomnieć o innych powszechnie stosowanych metodach woltametrycznych, takich jak woltamperometria fali prostokątnej (SWV), chronoamperometria oraz techniki pulsowe (DPV, NPV), które pozwoliły na zwiększenie czułości pomiarów elektrochemicznych obniżając tym samym granicę wykrywalności analitów.

W metodach elektroanalitycznych wykorzystuje się cele pomiarowe składające się z: elektrolitu, rozpuszczonego w nim analitu oraz elektrod. Pomiary elektrochemiczne zazwyczaj prowadzi się w małych objętościach (rzędu od kilku do kilkudziesięciu ml) jednak obecny trend miniaturyzacji pomiarów, determinuje opracowanie nowych narzędzi oraz metod analizy. Opracowano m.in. nowe rodzaje elektrod, których rozmiary pozwalają na przeprowadzenie analizy w objętościach rzędu mikrolitrów. Przykładem takich elektrod mogą być elektrody drukowane, na powierzchni których znajduje się jednocześnie elektroda wskaźnikowa, referencyjna oraz pomocnicza (*Rysunek 1*).

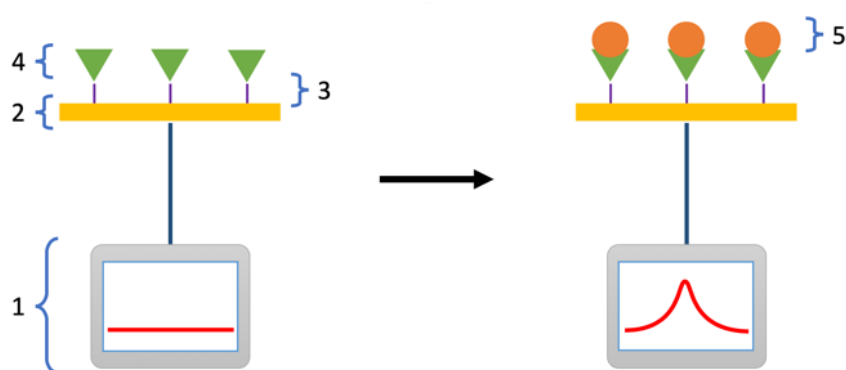


Rys. 1. Przykładowa elektroda drukowana, składająca się z: 1 – elektrody pomocniczej, 2 – elektrody referencyjnej, 3 – elektrody wskaźnikowej, 4, 5, 6 – złącza elektrod.³

Znaczącym problemem klasycznej elektroanalizy jest brak selektywności oraz specyficzności większości pomiarów. Obecność więcej niż jednego analitu podczas prowadzenia pomiaru może skutkować reakcją pomiędzy nimi, co znacznie utrudni lub całkowicie uniemożliwi jego poprawne wykonanie. W tym celu powierzchnię elektrody wskaźnikowej można poddać modyfikacji. Zależnie od obranej strategii modyfikacja może dotyczyć struktury elektrody wskaźnikowej (modyfikacja fizyczna) lub jej aktywnej (modyfikacja chemiczna). Nierzadko stosuje się obydwie formy modyfikacji jednocześnie co prowadzi do poprawy jakości uzyskiwanych danych oraz odtwarzalności wyników.

Elektroda, która została poddana modyfikacji cechuje się zwiększoną stabilnością podczas wykonywania pomiarów oraz selektywnością/specyficznością wobec danych analitów. Pozwala to na zaimplementowanie takich narzędzi w wielu gałęziach diagnostyki. Prym wiedzie tutaj diagnostyka medyczna, dla potrzeb której opracowano elektrody zdolne do wykrywania związków biologicznie czynnych oraz patogenów i ich metabolitów. Zaliczyć do nich można m.in.: endo- i egzotoksyny⁴, wirusy⁵, przeciwciała⁶ oraz niektóre białka.⁷ Układy elektrochemiczne, zdolne do selektywnego wykrywania analitów pochodzenia biologicznego nazywamy bioczujunikami elektrochemicznymi (ang. *biosensors*).

Konstrukcja bioczujunika jest procesem skomplikowanym, wymagającym szczegółowego opracowania oraz udoskonalenia i optymalizacji na wielu jego etapach. Konwencjonalne sensory składają się z: matrycy przewodzącej, łącznika (ang. *linker*), aparatury sygnalizującej oraz specyficznego wobec danego analitu elementu wiążącego (Rysunek 2). Każdy wspomniany element wpływa na jakość oraz ostateczną wartość mierzalnego sygnału, dlatego należy zwrócić szczególną uwagę na: reakcje chemiczne, zachodzące na powierzchni elektrody; stabilność oraz specyficzność/selektywność warstwy modyfikanta; rodzaj stosowanego rozpuszczalnika; zastosowanie odpowiedniej metody pomiarowej oraz dobór podłoża modyfikowanego.



Rys. 2. Ogólny schemat budowy bioczujunika: 1 – element sygnalizujący (aparatura), 2 – powierzchnia modyfikowana, 3 – warstwa łączników, 4 – warstwa selektywna, 5 – analit.

Na potrzeby pomiarów przy pomocy bioczujuników zaimplementowano również elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS), która pozwala na wyznaczenie takich parametrów układu jak: pojemność warstwy Helmholtza (C_{DL}),

opór przeniesienia ładunku (R_{CT}), rezystancję elektrolitu (R_s), czy opór dyfuzyjny Warburga (W). Obserwując zmianę tych parametrów można np. ilościowo określić stopień związania się analitu z powierzchnią elektrody, a co za tym idzie jego stężenie w badanej próbce.

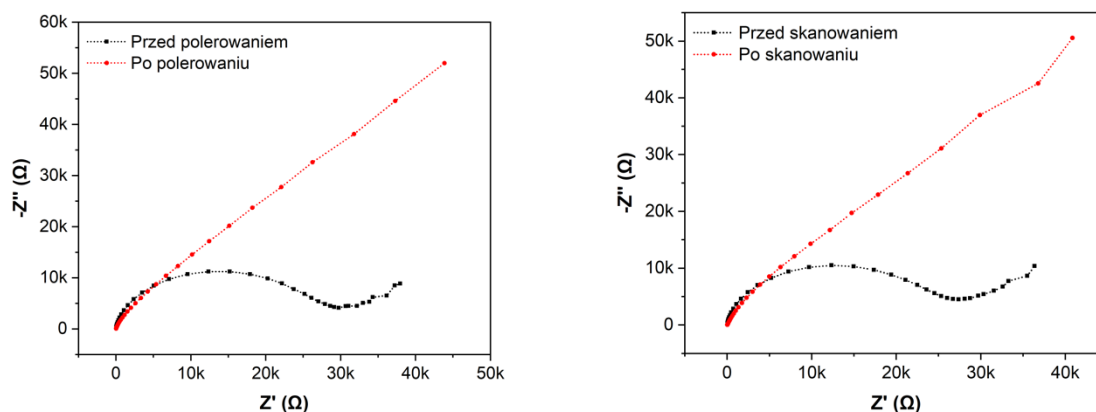
ZŁOTO JAKO MATERIAŁ ELEKTRODOWY

Zależnie od potrzeb oraz obranej strategii bioczuJNIKI można konstruować na różnych typach podłoży. Można jednak wyszczególnić trzy grupy materiałów najczęściej używanych do tego celu:

- Elektrody z materiałów węglowych: *węgiel szklisty (GC), grafit, diament domieszkowany borem (BDD)*,
- Elektrody metaliczne: *srebrowe, platynowe, złote*,
- Elektrody tlenkowe: *tlenek cyny (ITO/FTO)*.

Na szczególną uwagę spośród wymienionych wyżej podłoży zasługuje złoto. Cechuje się ono dużą gęstością, doskonałym przewodnictwem, niskim stopniem pasywacji (w odróżnieniu od np. srebra), łatwością w obróbce oraz odpornością chemiczną (złoto rozpuszcza się w wodzie królewskiej oraz wodnych roztworach cyjanków). Ponadto złoto wykazuje bardzo silne powinowactwo do tworzenia wiązań z związkami siarkoorganicznymi⁸ takimi jak tiole, tioetery oraz disiarczki, co znacznie ułatwia proces modyfikacji powierzchni. Do wad złota można zaliczyć przede wszystkim jego wysoką cenę oraz niską wytrzymałość. Tu należy jednak zaznaczyć, że wysoka ciągliwość i kowalność złota może być jego atutem w niektórych sytuacjach.

Przed przystąpieniem do modyfikacji powierzchnię należy oczyścić, gdyż znajdująca się na powierzchni elektrody warstwa zanieczyszczeń, zarówno biologicznych jak i organicznych, może skutkować niejednorodną modyfikacją powierzchni, co może negatywnie wpłynąć na jakość uzyskiwanych danych odtwarzalność wyników. Można wyszczególnić cztery grupy metod oczyszczania powierzchni: termiczne, chemiczne, mechaniczne oraz elektrochemiczne. W przypadku złota do najczęściej stosowanych zalicza się: wypalanie w wysokiej temperaturze, utlenianie zabrudzeń roztworem piranii, polerowanie z zastosowaniem ścierniw oraz elektroredukcję w środowisku zasadowym i skanowanie cykliczne w kwasie siarkowym(VI). Spośród wymienionych najłatwiejsze oraz dające najlepszy efekt są polerowanie z zastosowaniem tlenku glinu o niskiej gradacji oraz skanowanie w 0.1-0.5 M H_2SO_4 (*Rysunek 3*).



Rys. 3. Widma EIS elektrod złotych poddanych: polerowaniu (lewy) oraz skanowaniu w 0.1 M H₂SO₄ (prawy). Źródło: *materiały z badań własnych autora.*

WYBRANE PRZYKŁADY BIOCUJNIKÓW STOSOWANYCH DO DETEKЦИИ PATOGENÓW

Na przestrzeni lat wiele grup badawczych zajmowało się konstrukcją biocujników opartych na złocie, proponując tym samym różne strategie konstrukcji takich układów. Brak ujednoliconego sposobu budowy czujników wynika przede wszystkim z docelowego zastosowania tych narzędzi. Inaczej należy bowiem budować czujniki mające działać w sterylnych laboratoryjnych warunkach, a inaczej mające działać *in situ*. Warunki chemiczne podczas pomiarów mogą być na tyle zróżnicowane, że biocujnik wytworzony daną metodą może ulec uszkodzeniu, gdy warunki pomiarowe ulegną nawet nieznacznej zmianie. Analizując jednak publikacje z zakresu biosensorów można wyszczególnić trzy grupy czujników wykorzystujących złoto jako materiał elektrodowy:

1. Wykorzystujące modyfikacje chemiczne na powierzchni złota – gdzie do powierzchni złota kotwiczy się układ rozpoznawczy za pomocą łącznika (pomiar dokonywany jest w sposób bezpośredni),
2. Nie wykorzystujące modyfikacji powierzchni elektrody wskaźnikowej, jednak posiadającej element rozpoznawczy znajdujący się w roztworze (pomiar pośredni),
3. Nie wykorzystujące modyfikacji powierzchni elektrody wskaźnikowej (pomiar bezpośredni, *in situ*).

Oznaczanie adenowirusa typu 5. na modyfikowanej powierzchni złota

Adenowirusy to rodzina bezotoczkowych wirusów powszechnie spotykana u wielu kręgowców. W samych organizmach ludzkich udało się scharakteryzować i opisać ponad 55 serotypów.⁹ Adenowirusy powodują szereg chorób – od niegroźnych infekcji do zagrażających życiu chorób wielonarządowych.¹⁰ W 2004 roku Lin i in. zaproponowali czujnik umożliwiający detekcję adenowirusa typu 5 (odpowiedzialnego za ponad 10% infekcji górnych dróg oddechowych u dzieci).¹¹

Pierwszy etap konstrukcji biocujnika polegał wytworzeniu na szkle warstwy złota. W tym celu szklane płytki najpierw oczyszczono w roztworze piranii.

Następnie, wytworzono warstwę złota metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą wiązki elektronów (EBPVD). Kolejnym krokiem była modyfikacja chemiczna otrzymanej powierzchni.

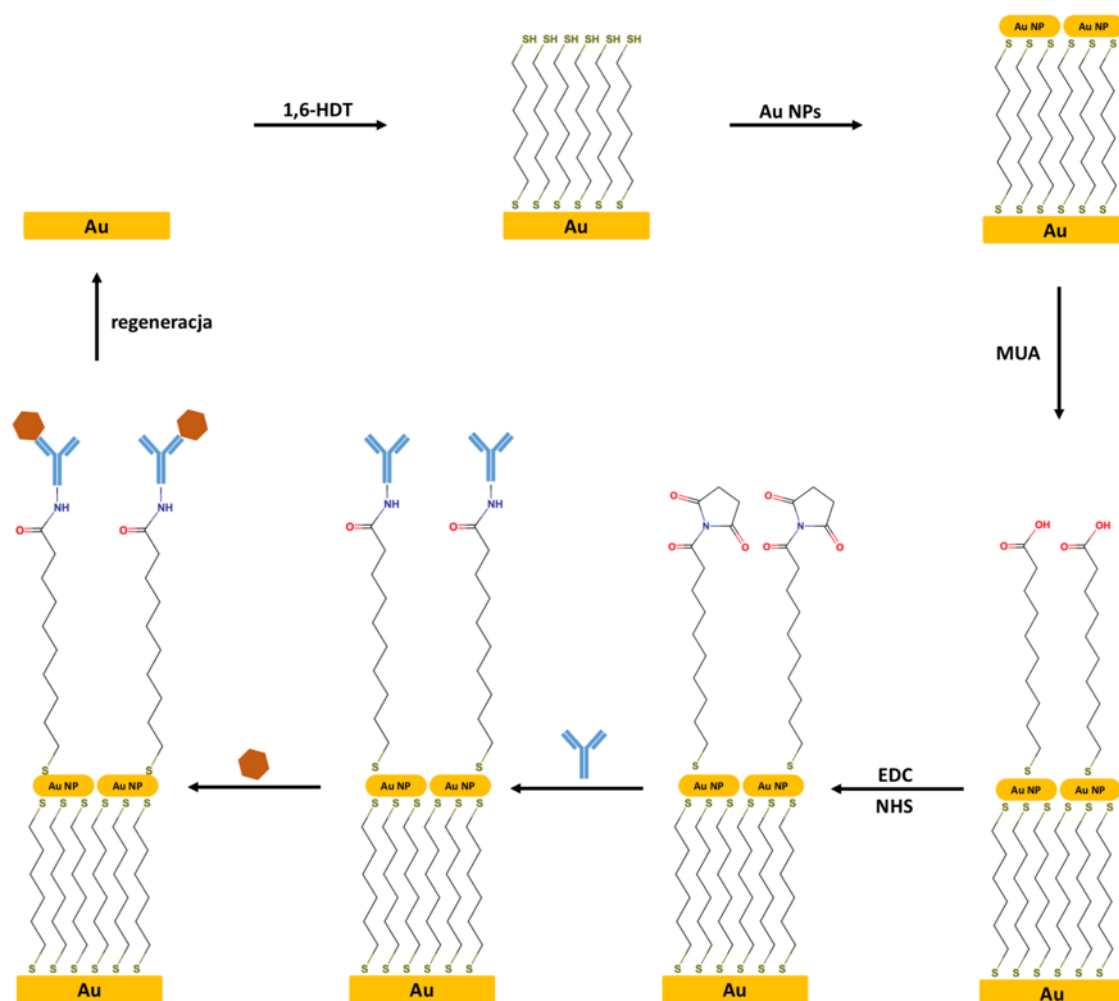
Bioczułnik zaproponowany przez Lin charakteryzuje się złożonym, wieloetapowym procesem modyfikacji podłoża złotego (*Rysunek 4*). Pierwszym krokiem było wytworzenie samoorganizującej się monowarstwy (SAM) 1,6-heksanoditiolu (1,6-HDT). Aby wytworzyć taką warstwę elektrodę zanurzano w etanowym roztworze 1,6-HDT na 12 godzin. Po tym czasie elektroda została opłukana i osuszona. Kolejno, na powierzchnię elektrod naniesiono roztwór nanocząstek złota (Au NPs). Po dwóch godzinach elektrodę ponownie opłukano i osuszono. Trzecim krokiem modyfikacji było ponowne wytworzenie warstwy SAM, tym razem za pomocą kwasu 11-merkaptoundekanowego (MUA). Po pozbyciu się resztek nieprzereagowanego modyfikanta elektrodę zanurzano w roztworze 1-etylo-3-(3-dimetyloaminopropyl)-karbodiimidu (EDC) oraz N-hydroksysukcynoimidu (NHS) na 30 minut. Ostatnim krokiem modyfikacji było przyłączenie przeciwciał Ad5. Aby to zrobić na powierzchnię elektrody naniesiono roztwór przeciwciał o stężeniu 0.2 mg/mL, a po dwóch godzinach powierzchnię opłukano buforem Tris (pH 8.0) celem dezaktywacji nieprzereagowanych estrów. Tak przygotowany czujnik był następnie inkubowany z antygenem Ad5 przez kolejne 2 godziny.

Niezwykle istotną kwestią podczas budowy czujników elektrochemicznych jest możliwość regeneracji modyfikowanego podłoża. Autorzy publikacji zaproponowali metodę regeneracji polegającą na redukcyjnej desorpcji SAM poprzez przyłożenie do powierzchni elektrody potencjału -1.1 V wobec elektrody chlorosrebrowej w 0.1 M KNO₃ w trzech interwałach, po 60 sekund każdy.

Obraną przez autorów techniką pozwalającą na detekcję Ad5 było EIS. Pomiary były prowadzone w próbkach zawierających od ~1 do 10⁸ kopii wirusa na ml. Analizując zmiany wartości R_{CT} wraz wzrostem stężenia wirusa w próbkach udało się określić limit detekcji na poziomie 30 kopii wirusa na ml (dotychczas najniższy opublikowany limit detekcji wynosił 10³ kopii wirusa na ml). Autorzy ponadto sprawdzili selektywność bioczułnika wykonując analogiczne pomiary dla bakteriofagów MS2 oraz wirusa *Vaccinia Lister*. Otrzymane wyniki potwierdziły selektywność bioczułnika.

Oznaczanie HIV-1 w nanolizacie na niemodyfikowanej powierzchni złota

Badania z zakresu wczesnej detekcji ludzkiego wirusa niedoboru odporności (HIV- 1) stanowią pole zainteresowań wielu grup badawczych z całego świata. Wirus ten prowadzi do znacznego upośledzenia funkcjonowania układu odpornościowego u osoby zakażonej.¹² Osoba, która nie rozpocznie leczenia przeżywa średnio 11 lat.¹³ Stosowanie terapii opierającej się na silnych lekach antyretrowirusowych (HAART, ang. *highly active antiretroviral therapy*) pozwala na spowolnienie rozwoju choroby oraz znaczne wydłużenie życia osób zakażonych HIV-1.¹⁴ Mimo wprowadzenia wielu leków do grupy HAART nadal nie opracowano skutecznej szczepionki przeciw temu wirusowi. W związku z tym niezwykle istotna jest wczesna detekcja wirusa, zanim nastąpi jego dalszy rozwój w organizmie.

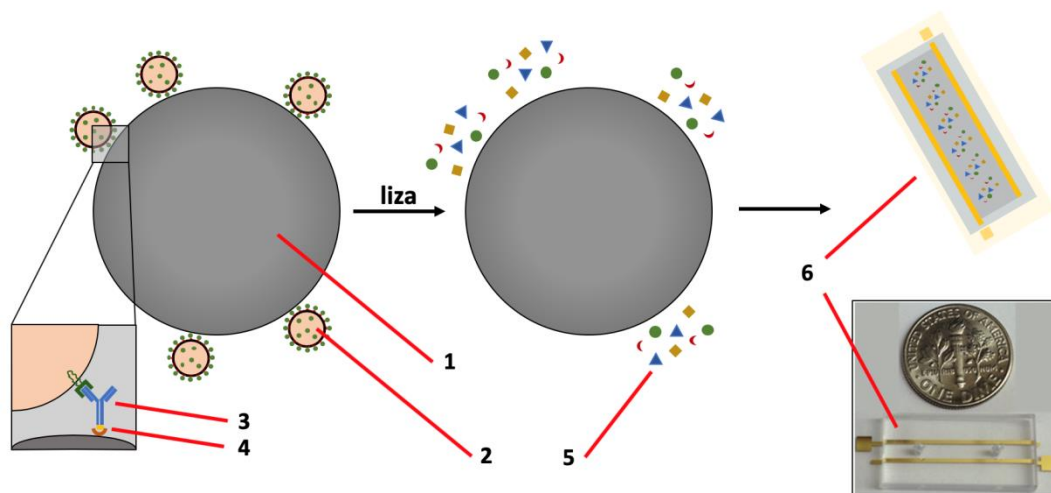


Rys. 4. Kolejne etapy konstrukcji bioczułnika (na podstawie Lin i in.¹¹).

Shafiee i in. zaproponowali bioczułnik, wykorzystujący elektrody złote, ukierunkowany na wykrywanie podtypów HIV-1.¹⁵ W odróżnieniu od standardowych czuźników elektrochemicznych, gdzie analityczny sygnał ulega zmianie w wyniku oddziaływania analitu z miejscem aktywnym na elektrodzie, zaproponowany przez autorów czuźnik mierzy ogólną zmianę impedancji w roztworze. Metoda oznaczania HIV-1 składa się z dwóch etapów: lizy podtypów HIV-1 na modyfikowanych ziarnach magnetycznych oraz pomiarowi impedancji supernatantu pozostałego po lizie wirusa (Rysunek 5).

Na powierzchni modyfikowanych streptawidyną ziaren magnetycznych zakotwiczoło przeciwciała anty-gp120, wykazujące selektywność wobec podtypów HIV-1. Do ziaren dodano 6 podtypów wirusa HIV-1, inkubowano, a następnie poddano lizie za pomocą 1% Triton'u X-100. Supernatant z poszczególnych próbek, zawierający proteiny, fosfolipidy, białka kapsydowe, wolne jony oraz kwasy nukleinowe poddano pomiarom EIS celem wyznaczenia parametrów impedancji. W trakcie modyfikacji, ziarna były kilkakrotnie przemywane roztworem DPBS oraz glicerolem celem oczyszczenia materiału i oddzielenia pozostałości modyfikanta.

Po każdym przemyciu supernatant był również poddawany pomiarom EIS, w celu optymalizacji procedury modyfikacji.



Rys. 5. Metoda wykrywania HIV-1 zaproponowana przez Shafiee: 1 – magnetyczne ziarna pokryte streptawidyną, 2 – jednostki wirusa HIV-1, 3 – przeciwciało anti-gp120, 4 – kompleks streptawidyny i biotyny, 5 – lizat, 6 – bioczuJNIK elektrochemiczny z zastosowaniem dwóch elektrod złotych. Celem pozbycia się resztek mediów przewodzących (DPBS) badane próbki były przemycane czterokrotnie roztworem wodnym glicerolu. Następnie wirusy zostały poddane lizie za pomocą 1% roztworu Triton-X. Tak otrzymany lizat został poddany analizie z zastosowaniem EIS (na podstawie Shafiee i in.¹⁵).

Do pomiarów użyto specjalnego naczynia mikroprzepływowego wykorzystującego dwie elektrody złote. Naczynie zostało wykonane z zastosowaniem metod MEMS (ang. *Micro Electro-Mechanical Systems*).

W pierwszej kolejności substrat szklany został oczyszczony za pomocą acetonu i izopropanolu. Następnie na powierzchni szkła osadzono za pomocą spin-coatingu heksametylosilazan, na który następnie nałożono dwie warstwy fotorezystora. Po podgrzaniu płytek fotorezystory zostały aktywowane, a następnie oczyszczone strumieniem plazmy tlenowej. Po osadzeniu elektrod złotych domieszkowanych tytanem metodą EBPVD fotorezystory zostały usunięte z płytek. Szerokość elektrod wynosiła 500 μm , a odległość pomiędzy nimi 2 mm.

Zaproponowany przez autorów bioczuJNIK był w stanie wykryć 10^6 kopii wirusa na ml. Podczas badań sprawdzono selektywność czujnika wykonując testy z zastosowaniem wirusa Epsteina Barr'a. Uzyskane wyniki potwierdziły specyficzność metody detekcji. Należy zaznaczyć, że grupa Shafiee nie tylko skonstruowała działający i specyficzny czujnik, ale również zoptymalizowała cały proces detekcji stosując dodatkowo badania statystyczne, co jest kluczowe zakładając, że czujnik ma być powszechnie dostępny.

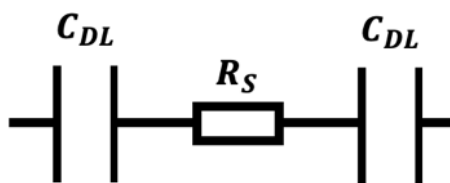
Oznaczanie *E. coli* w mleku na niemodyfikowanej powierzchni złota

Pałeczka okrężnicy (*Escherichia coli*) to gram-ujemna bakteria, która naturalnie występuje w jelicie grubym wielu organizmów.¹⁶ Stanowi ona ważny element flory bakteryjnej człowieka współuczestnicząc w procesie syntezy witamin K i B.¹⁷ Posiada wiele szczepów niestanowiących bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia i życia. Istnieją jednak szczepy wirulentne, które prowadzą m.in. do zatruc pokarmowych,

zapalenia płuc, zapalenia opon mózgowych oraz sepsy.¹⁸ Do zatruć dochodzi najczęściej na drodze kontaktu z zakażonym osobnikiem lub poprzez spożycie zatrutego pożywienia. Mimo iż w krajach rozwiniętych rzadko słyszy się o zatruciach szczepami *E. coli*, to bakteria ta pozostaje jednym z najczęstszych powodów śmierci w wyniku infekcji bakteryjnych w krajach rozwijających się.¹⁹

Naukowcy z *University of Chinese Academy of Sciences* opracowali prostą metodę wykrywania *E. coli* ze szczepu O157:H7 w mleku z wykorzystaniem elektrod złotych.²⁰ Chip o wymiarach 36×15 mm został wytworzony na szkłe i zawierał 4 pary elektrod złotych. Elektrody miały kształt grzebienia o 50 „palcach” o szerokości 8 μm.

Do pomiarów wykorzystano mleko zakupione w lokalnym sklepie. Próbkę mleka zaszczepiono osiągając stężenie od 7.2×10^0 do 7.2×10^8 komórek *E. coli* na ml. Następnie, próbki poddawano pomiarom EIS przez 12 h, monitorując zmiany wartości impedancji pomiędzy powierzchnią elektrody a mlekiem średnio co 2-3 godziny. Zakres częstotliwości sygnału modulowanego podczas pomiarów EIS wynosił 1 Hz – 1 MHz, jednak analizie został poddany fragment widm zawierający się w przedziale 1 – 10 Hz. Zaobserwowano, że wraz z upływem czasu wartość kąta fazowego w badanym odcinku częstotliwości dąży do 0, co oznacza wzrost charakteru opornościowego warstwy Helmholtza. Stosując obwód zastępczy C-R-C (*Rysunek 6*) autorzy opracowali matematyczny model pozwalający na określenie ilości bakterii w badanych próbkach mleka.



Rys. 6. Obwód zastępczy stosowany do modelowania widm EIS próbek mleka zaszczepionych *E. coli*.

Wartość pojemności warstwy podwójnej może wzrastać w wyniku aktywności metabolicznej bakterii lub maleć w wyniku przyklejania się bakterii do powierzchni elektrody. Uzyskane dane pozwoliły stwierdzić autorom, że czynnikiem determinującym zmiany wartości C_{DL} wynikały z aktywności metabolicznej bakterii, które najprawdopodobniej rozkładały substancje takie jak białka, tłuszcze oraz węglowodany do aminokwasów, mleczanów, octanów oraz innych produktów metabolicznych. Wzrost wartości C_{DL} był zależny od ilości początkowo zaszczepionych bakterii. Trend uwidaczniał się po: 7 h dla 7.2×10^2 , 5 h dla 7.2×10^4 oraz 1 h dla 7.2×10^6 komórek bakterii na ml. Autorzy zauważyli również, że dla stężeń poniżej 7.2×10^2 mierzalna ilość produktów metabolicznych występuje dopiero po 7 godzinach.

PODSUMOWANIE

BioczuJNIKI z sygnałem elektrochemicznym stanowią interesującą gałąź narzędzi do zastosowań detekcji patogenów. W odróżnieniu od powszechnie stosowanych metod (takich jak np. ELISA, PCR) pozwalają na bardzo szybkie i precyzyjne

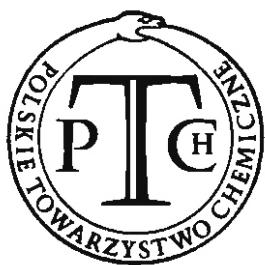
oznaczenia zarówno ilościowe jak i jakościowe. Wraz z miniaturyzacją tych urządzeń zapotrzebowanie na energię potrzebną do ich działania oraz ilość generowanych odpadów podczas oznaczeń znacznie maleje co jest kolejną ich zaletą. Doskonalenie tych urządzeń w kierunku odtwarzalności powierzchni pozwoli na wielokrotne ich używanie co bezpośrednio przełoży się na mniejsze koszty produkcji biocujników oraz wprowadzenie ich na rynek powszechny.

LITERATURA

- ¹Norris, Ribbons, *Methods in Microbiology*; Academic Press, Londyn, 1972, 12-26
- ²Bakewell, *Electric Science; Its History, Phenomena, and Application*; Ingram, Cooke, Londyn, 1853, 32-34
- ³http://www.dropsens.com/en/img/productos/screen_printed_elect2.gif [dostęp: 10.08.2019]
- ⁴E. P. Simão, G. J. L. S. Barbieri, C. A. S. Andrade, M. D. L. Oliveira, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2015**, 6, 1040-1047
- ⁵A. Shabani, M. Zourob, B. Allain, C. A. Marquette, M. F. Lawrence, R. Mandeville, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, 9475-9482
- ⁶M. S. DeSilva, Y. Zhang, P. J. Hesketh, G. J. Maclay, S. M. Gendel, J. R. Stetter, *Biosensors and Bioelectronics*, **1995**, 10, 675-682
- ⁷Y. Liu, F. Yin, Y. Long, Z. Zhang, S. Yao, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, 258, 75-81
- ⁸R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *Journal of the American Chemical Society*, **1983**, 105, 4481-4483
- ⁹Wang H. i in, *Journal of Virology*, **2011**, 85, 6390-6402
- ¹⁰Gray GC, *Journal of Infectious Diseases*, **2006**, 194(7), 871-873
- ¹¹D. Lin, T. Tang, D. Jed Harrison, W. E. Lee, A. B. Jemere, *Biosensors and Bioelectronics*, **2015**, 68, 129-134
- ¹²Douek D.C., Roederer M., Koup R.A., *Annual Review of Medicine*, **2009**, 60, 471-484
- ¹³http://data.unaids.org/pub/episides/2007/2007_epiupdate_en.pdf [dostęp: 28.07.2019]
- ¹⁴Moore R.D., Chaisson R.E., *AIDS*, **1999**, 13(14), 1933-1942
- ¹⁵Shafiee H, Jahangir M, Inci F i in, *Small*, **2013**, 9(15), 2553-2563
- ¹⁶Tenailon O, Skurnik D, Picard B, Denamur E, *Nature Reviews. Microbiology*, **2010**, 8(3), 207-217
- ¹⁷Bentley R., Meganathan R., *Microbiological Reviews*. **1982**, 46(3), 241-280
- ¹⁸Lim J.Y., Yoon J., Hovde C.J., *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2010, 20(1), 5-14
- ¹⁹Nataro J.P., Kaper J.B., *Clinical Microbiology Reviews*, **1998**, 11(1), 142-201
- ²⁰Liu J.T., Settu K., Tsai J.Z., Chen C.J., *Electrochimica Acta*, **2015**, 182, 89-95

INDEKS AUTORÓW I WSPÓŁAUTORÓW

Adamczyk Justyna Anna, 16
Bosacka Alicja, 33
Ciesielski Witold, 42, 68
Cieślak Maciej, 6
Fajkis Nikola, 6
Festinger Natalia, 42, 68
Filipczak Paulina, 6
Frąckowiak Dawid, 79
Jagódka Paulina S., 55
Kostrzewa Tomasz, 6
Łamacz Agata I., 55
Morawska Kamila, 42, 68
Piechocka Justyna, 6
Pieczonka Adam Marek, 16
Pietras Natalia, 79
Pietrzak Karolina, 92
Skoczeń Aleksandra, 6
Smarzewska Sylwia, 68
Stasiewicz Piotr, 6
Stawowy Michalina, 55
Swebocki Tomasz, 6, 101
Wardak Cecylia, 92
Zienkiewicz-Strzałka Małgorzata, 33



ZARZĄD SEKCJI STUDENCKIEJ Polskiego Towarzystwa Chemicznego



mgr Tomasz Kostrzewa
Przewodniczący SSPTChem
Gdański Uniwersytet Medyczny
Wydział Lekarski



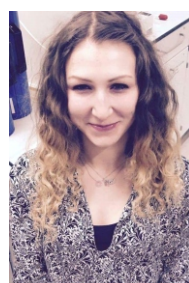
mgr Maciej Cieślak
Wiceprzewodniczący SSPTChem
Instytut Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk



mgr Nikola Fajkis
Członek Zarządu
Collegium Medicum UJ
Wydział Farmaceutyczny



mgr Paulina Filipczak
Członek Zarządu
Politechnika Łódzka
Wydział Chemiczny



mgr Aleksandra Skoczeń
Członek Zarządu
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Chemii



mgr Piotr Stasiewicz
Członek Zarządu
Uniwersytet w Białymstoku
Wydział Biologiczno-Chemiczny



Tomasz Swebocki
Członek Zarządu
Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii



mgr Hanna Makowska
Doradca SSPTChem
Politechnika Łódzka
Wydział Chemiczny



Dr hab. Jacek Lipok, prof. UO
Opiekun SSPTChem
Uniwersytet Opolski
Wydział Chemii



dr Justyna Piechocka
Doradca Zarządu
Uniwersytet Łódzki
Wydział Chemii