

**Redakcja naukowa**  
**Roman Petrus**  
**Jan Kalembkiewicz**

# **Trendy badań w naukach chemicznych**

NAUKI ŚCISŁE

---

dziedziny nauk  
matematycznych,  
chemicznych i fizycznych

---



Wydano za zgodą Rektora

Redaktor naczelny

Wydawnictw Politechniki Rzeszowskiej  
prof. dr hab. inż. Leonard ZIEMIANSKI

Recenzenci

prof. dr hab. inż. Wiktor BUKOWSKI  
dr hab. inż. Grażyna GROSZEK, prof. PRz  
prof. dr hab. inż. Piotr KRÓL  
prof. dr hab. inż. Jacek LUBCZAK  
dr hab. inż. Przemysław SANECKI, prof. PRz  
prof. dr hab. inż. Andrzej SOBKOWIAK

W procesie wydawniczym pominięto etap opracowania redakcyjnego.  
Monografię wydrukowano z matryc dostarczonych przez redaktorów naukowych.

Projekt okładki

Sylwia WIĘCEK

Przygotowanie matryc

Anna KOCUR

*biopolimery, środki żelujące, poli(3-hydroksymaślan), pianki korundowe,  
tlen, limonen, cynk, mangan, ugrupowania laktonowe, kwas mefenamowy,  
terb(III), pallad(II), moryna, hiperrozgałęzione poliamidy, procesy wieloetapowe,  
układy wieloskładnikowe, elektrochemia, specjacja, terapia antynowotworowa,  
prekursory leków*

ISBN 978-83-7934-090-3

e-ISBN 978-83-7934-092-7

Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej  
al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów

## *SPIS TREŚCI*

<b>Maria Charczuk, Katarzyna Rydel-Ciszek, Tomasz Pacześniak</b> AKTYWACJA TLENU CZĄSTECZKOWEGO W REAKCJI UTLENIANIA LIMONENU KATALIZOWANEJ KOMPLEKSAMI KOBALTU.....	5
<b>Anna Chmielarz</b> WYTWARZANIE PIANEK KORUNDOWYCH PRZY UŻYCIU RÓŻNYCH BIOPOLIMERÓW JAKO ŚRODKÓW ŻELUJĄCYCH.....	19
<b>Anna Czerniecka-Kubicka, Iwona Zarzyka, Marek Pyda</b> BADANIE ZAWARTOŚCI FAZ I KRYSTALIZACJI NANOKOMPOZYTÓW NA OSNOWIE POLI(3-HYDROKSYMAŚLANU).....	31
<b>Dagmara Galas, Jan Kalembkiewicz, Elżbieta Sitarz-Palczak</b> EKSTRAKCJA SEKWENCYJNA I SPECJACJA CYNKU ORAZ MANGANU Z GLEBY ZE SKŁADOWISKA ODPADÓW POGALWANIZACYJNYCH.....	41
<b>Lidia Zapała, Małgorzata Kosińska, Jan Kalembkiewicz, Łukasz Byczyński, Elżbieta Woźnicka, Urszula Maciołek, Anna Kuźniar</b> SYNTEZA I BADANIA WŁAŚCIWOŚCI KOMPLEKSU KWASU MEFENAMOWEGO Z JONAMI TERBU(III).....	53
<b>Anna Kuźniar, Urszula Maciołek, Jan Kalembkiewicz, Janusz Pusz, Lidia Zapała, Małgorzata Kosińska</b> SPEKTROFOTOMETRYCZNE BADANIA REAKCJI KOMPLEKSOWANIA MORYNY Z JONAMI PALLADU(II) W UKŁADACH WODNO-METANOLOWYCH.....	67
<b>Anna Ryczek, Małgorzata Walczak, Katarzyna Jakobsze, Henryk Galina</b> METODA CIĄGŁEGO DOZOWANIA MONOMERÓW W SYNTEZIE HIPERROZGAŁĘZIONYCH POLIAMIDÓW.....	79
<b>Dorota Saletnik, Piotr Skitał, Przemysław Sanecki, Rafał Rawski</b> PROCESY WIELOETAPOWE ORAZ PROCESY W UKŁADACH WIELOSKŁADNIKOWYCH W ELEKTROCHEMII I ICH ZASTOSOWANIE.....	91
<b>Agnieszka Szyszkowska, Angelika Kamizela, Dagmara Galas, Patryk Kosowski</b> ZWIĄZKI Z UGRUPOWANIEM LAKTONOWYM JAKO PREKURSORY LEKÓW W TERAPII ANTYNOWOTWOROWEJ.....	109



# AKTYWACJA TLENU CZĄSTECZKOWEGO W REAKCJI UTLENIANIA LIMONENU KATALIZOWANEJ KOMPLEKSAMI KOBALTU

**Maria Charczuk<sup>1</sup>, Katarzyna Rydel – Ciszek, Tomasz Pacześniak**

<sup>1</sup>Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska  
e-mail: mcharczu@prz.edu.pl

## 1. WSTĘP

Tlen jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków na ziemi, znajduje się on w skorupie ziemskiej w postaci różnego rodzaju tlenków i w tej postaci stanowi ok. 53,8% skorupy ziemskiej. Jednak najważniejszym tlenkiem występującym na ziemi jest tlenek wodoru. Ponadto, tlen występuje również w stanie wolnym, w postaci dwuatomowych cząsteczek, zajmujących 21% objętościowych dolnej warstwy atmosfery.

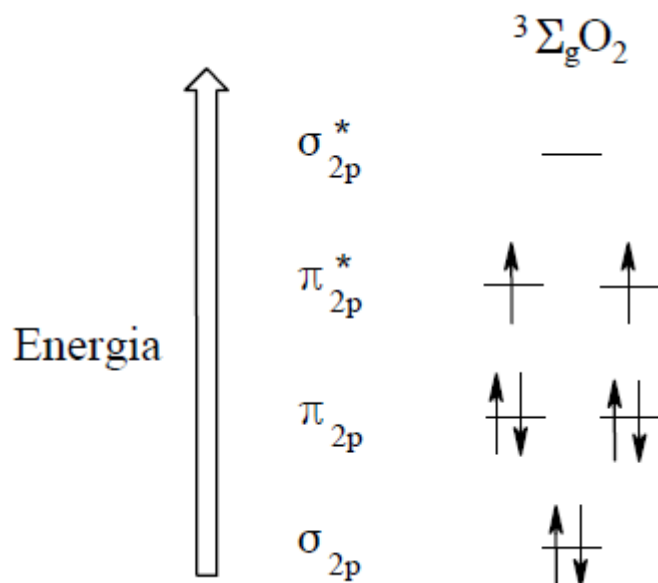
Z chemicznego punktu widzenia cząsteczka tlenu jest utleniaczem, co oznacza, że reagując ze związkami organicznymi utlenia je, pobierając od nich elektrony, ulegając przy tym redukcji. Do całkowitej redukcji cząsteczki tlenu potrzeba czterech elektronów i czterech protonów. Podczas redukcji tlenu powstają więc produkty pośrednie będące reaktywnymi formami tlenu [1].

Z biochemicznego punktu widzenia tlen występuje przede wszystkim w łańcuchu oddechowym, czyli szeregu reakcji prowadzących do wytworzenia energii, niezbędnej do życia. Energia ta powstaje w wyniku utleniania związków organicznych, a finalnymi produktami tych przemian są dwutlenek węgla i woda. W łańcuchu oddechowym dzięki obecności enzymów katalizujących redukcje tlenu zachodzi jego aktywacja. Taka aktywacja tlenu jest procesem wydajnym i efektywnym, można powiedzieć, że wręcz idealnym. Z tego względu podjęto wiele prób stworzenia podobnego, biomimetycznego układu, który będzie zdolny do efektywnej aktywacji tlenu cząsteczkowego, a tym samym do katalizowania reakcji utleniania wiązania węgiel-węgiel w węglowodorach. Jednym z przykładów takich systemów są pewne kompleksy metali przejściowych, które w odpowiednich warunkach mogą aktywować tlen cząsteczkowy tworząc prawdopodobnie produkty przejściowe nazywane adduktami tlenowymi [2, 3].

Wykorzystany jako substrat w badanej reakcji utleniania limonen jest monoterpem (oligomerem izoprenu) zawierającym w swojej strukturze pierścień, z jednym wiązaniem podwójnym węgiel-węgiel, dzięki czemu jest dobrym związkiem modelowym często wykorzystywanym do badania efektywności nowo otrzymanych katalizatorów. Jest też stosunkowo tanim związkiem pochodzenia naturalnego, otrzymywanym z odpadów pochodzących z przemysłu spożywczego, co czyni go surowcem odnawialnym; z którego w procesie utleniania można otrzymać wiele pochodnych o dużej wartości rynkowej [4-6].

## 2. AKTYWACJA TLENU CZĄSTECZKOWEGO

Stanem podstawowym cząsteczki tlenu czyli takim, w którym ma ona najniższą energię jest stan trypletowy -  $^3\Sigma_g\text{O}_2$ . Cząsteczka tlenu w stanie trypletowym (rys. 1) posiada dwa niesparowane elektrony z równoległe ustawionym spinami. Tlen w tym stanie wykazuje właściwości paramagnetyczne i wbrew oczekiwaniom oraz powszechnej opinii jest stosunkowo bierny chemicznie. Dlatego, aby mogła zajść reakcja chemiczna z udziałem tlenu musi najpierw nastąpić jego aktywacja [1, 7].



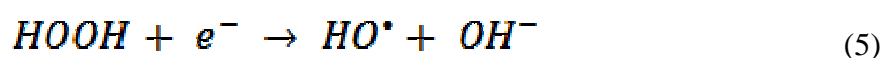
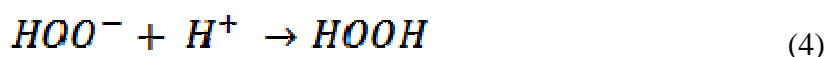
Rys. 1. Konfiguracja elektronowa tlenu w stanie trypletowym, na podstawie [1, 7]

Aktywacja tlenu może nastąpić poprzez dostarczenie energii wystarczającej na przegrupowanie elektronów ze stanu trypletowego do stanu singletowego, będącego w tym przypadku stanem wzbudzonym. W stanie wzbudzonym cząsteczka tlenu może znajdować się w dwóch stanach energetycznych, różniących się rozkładem elektronów na orbitalach molekularnych, są to stany: singletowy  $^1\Delta_g\text{O}_2$  oraz singletowy  $^1\Sigma_g^+\text{O}_2$ . W pierwszym przypadku na jednym orbitalu  $\pi^*2p$  znajdują się dwa sparowane elektrony, a drugi orbital pozostaje nieobsadzony, natomiast w drugim przypadku każdy z dwóch orbitali  $\pi^*2p$  jest obsadzony przez jeden elektron, przy czym spiny tych elektronów mają przeciwne znaki. W obu przypadkach wypadkowy spin na tym orbitalu wynosi 0 [1].

Proces aktywacji tlenu do stanu singletowego może mieć miejsce podczas obecności tej cząsteczki w układach biologicznych zawierających pigmenty takie jak: chlorofil typu a, chlorofil typu c,  $\beta$ -karoten, czy perydininę [1, 8].

Aktywacja tlenu metodami chemicznymi polega na redukcji tlenu cząsteczkowego prowadzącej do wytworzenia reaktywnych form tlenu, do których zalicza się przede wszystkim: anionorodnik ponadtlenkowy  $\text{O}_2^{\cdot-}$  - powstający w wyniku jednoelektronowej redukcji tlenu cząsteczkowego (rys. 2.(1)), rodnik wodoronadtlenkowy  $\text{HOO}^{\cdot}$  - powstający w wyniku sprotonowania anionorodnika ponadtlenkowego (rys. 2.(2)), oraz rodnik hydroksylowy  $\text{HO}^{\cdot}$  (rys. 2.(5)). Ten ostatni jest wynikiem trójelektronowej redukcji cząsteczki tlenu, której towarzyszą reakcje następcze. Rodnik hydroksylowy uważany jest za jedno z najbardziej reaktywnych

indywidiów chemicznych, występuje on przede wszystkim w łańcuchu oddechowym organizmów żywych, czyli szeregu reakcji elektronowych z udziałem tlenu zachodzących w środowisku wodnym. Oprócz tych wymienionych, istnieje jeszcze cała gama reaktywnych form tlenu, z których każda reaguje łatwiej z wieloma substancjami organicznymi, niż cząsteczka tlenu w swoim stanie podstawowym [1, 9].



Rys. 2. Schemat redukcji cząsteczki tlenu prowadzący do powstawania reaktywnych form tlenu

Przedstawione reakcje (rys. 2) są zobrazowaniem najważniejszych procesów elektronowych zachodzących w łańcuchu oddechowym.

### 3. AKTYWACJA TLENU CZĄSTECZKOWEGO PRZEZ KOMPLEKSY METALI PRZEJŚCIOWYCH

Badania nad aktywacją tlenu cząsteczkowego przez kompleksy metali przejściowych prowadzone są już od lat, w wielu ośrodkach naukowych na całym świecie. Jednak do chwili obecnej brakuje jednolitej teorii aktywacji tlenu cząsteczkowego, a także akceptowalnych powszechnie szczegółów mechanizmu procesu utleniania.

Stwierdzono, że labilne kompleksy żelaza  $[Fe^{II}(bpy)_2]^{2+}$  (bpy = 2,2'-bipirydył) w acetonitrylu, aktywują tlen cząsteczkowy, katalizując reakcje m. in.: utleniania cykloheksenu odpowiednio do ketonu i alkoholu [10], oraz dealkilacji N,N-alkilowych pochodnych aniliny [11]. Na podstawie uzyskanych wyników badawczych stwierdzono też, że w obecności badanych substratów następowało oddziaływanie katalizatora z substratem, po czym pod wpływem tlenu powstawał hipotetyczny addukt  $[L_2^{2+}Fe^{IV}(OOH)(R)]$ , (gdzie R =  $-C_6H_9$  lub  $-CH_2(CH_3)NPh$ ; odpowiednio w przypadku utleniania cykloheksenu i N,N-dimetyloaniliny), którego dalsze przemiany prowadziły do powstania obserwowanych produktów reakcji. W zaproponowanym mechanizmie reakcji założono, że produkt pośredni, tworzony przez katalizator z substratem i tlenem cząsteczkowym może przyłączać następną cząsteczkę tlenu prowadząc do powstawania hipotetycznych struktur pośrednich, których występowanie nie zostało potwierdzone w bezpośrednich badaniach fizykochemicznych [10].

Również kompleksy soli manganu(III) w połączeniu z hydronadtlenkiem *tert*-butylu aktywują tlen i utleniają cykloheksen (*c*- $C_6H_{10}$ ) do odpowiedniego ketonu, alkoholu i epoksydu. Przebieg tej reakcji zależy od rodzaju ligandów, które koordynują jon centralny manganu, a także od rodzaju rozpuszczalnika. Z kwasem pirydino-2-karboksylovym (HPA), 2,2'-bipirydylem (bpy) lub tlenkiem trifenylfosfiny ( $Ph_3PO$ ) jako ligandami w rozpuszczalniku pirydyna/kwas octowy (w stosunku molowym 2:1), otrzymano jako główny produkt - keton [*c*- $C_6H_8(O)$ ], podczas

gdy stosując jako ligandy zasady Schiffa powstające produkty to: keton, alkohol oraz epoksyd. Wszystkie wymienione produkty tej reakcji powstają w prawie takich samych stosunkach ilościowych. W acetonitrylu, keton [ $c\text{-C}_6\text{H}_8(\text{O})$ ] jest głównym produktem, dla wszystkich wspomnianych kompleksów. Stwierdzono także, że kompleks kobaltu (II)  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}$  w środowisku acetonitrylu aktywuje tlen cząsteczkowy poprzez odwracalne tworzenie nadtlenkowego kompleksu, który katalizuje dealkilację *N,N*-dimetyloaniliny oraz *N*-metyloaniliny. Jednak jak wskazują przeprowadzone badania ten bipyrydylowy kompleks kobaltu(II) w obecności tlenu nie jest w stanie katalizować utleniania węglowodorów [12, 13].

W nowszych pracach nad aktywacją zarówno tlenu cząsteczkowego jak i wodoronadtlenków stosuje się przede wszystkim ligandy cztero- i pięciokleszczowe, a najczęściej stosowanym metalem jest żelazo. Ligandy tego typu wysycają cztery lub pięć miejsc koordynacyjnych żelaza, pozostawiając wolne miejsca które może być zdolne do przyłączenia tlenu. Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano, że adduktem tlenowym powstającym podczas reakcji kompleksów żelaza z takimi cztero- lub pięciokleszczowymi ligandami, z różnymi donorami tlenu jest aktywna forma katalizatora typu  $L\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ . Do niedawna największą trudnością w identyfikacji i wychwyceniu pośrednich form kompleksów katalitycznych, w których żelazo może występować na czwartym stopniu utlenienia był brak odpowiednich metod spektroskopowych, które dawałyby jednoznaczne wyniki [14].

Występowanie ugrupowania żelazo(IV) – okso udało się stwierdzić w kompleksie  $[(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$  (TPA = tris(2-pirydylometylo)amina), kiedy jako donora atomu tlenu użyto kwasu nadoctowego, a reakcja była prowadzona w temperaturze  $-40^\circ\text{C}$ . Otrzymany w tych warunkach kompleks  $[\text{CH}_3\text{CN}(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$  był stabilny przez 24 godz., jednak w wyższej temperaturze następował jego szybki rozpad [15-17]. Dla kompleksu żelaza z czteroskleszczowym ligandem TMC (TMC = 1,4,8,11-tetrametylo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan) również zaobserwowano powstawanie podobnej formy pośredniej katalizatora, pod wpływem jodozylbenzenu jako donora atomu tlenu, omawiany kompleks katalityczny tworzył addukt  $[\text{CH}_3\text{CN}(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ , który w temperaturze  $-40^\circ\text{C}$  był stabilny przez około miesiąc, a w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  przez 10 godz. [15, 17].

Podczas reakcji w której katalizatorami były pięciokleszczowe kompleksy żelaza(II), takie jak  $[(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{Bn-tpen})\text{Fe}^{\text{II}}]^+$  lub  $[(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$  (Bn-tpen = *N*-benzylo-*N,N',N'*-tris(2-pirydylometylo)-1,2-diaminoetan; N4py = *N,N*-bis(2-pirydylometylo)-*N*-(bis-2-pirydylometylo)-amina) z jodozylbenzenem, w acetonitrylu również powstawał kompleks żelaza typu okso  $L\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ . Tworzące się w takich warunkach addukty  $[(\text{Bn-tpen})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$  oraz  $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$  są stabilne w temperaturze pokojowej, a czas ich połowicznego rozpadu wynosi odpowiednio 6 i 60 godz. [17, 18].

Porównując kompleksy  $[(\text{CH}_3\text{CN})(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{CN})(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ ,  $[(\text{Bn-tpen})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$  i  $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$  można stwierdzić, że w zależności od użytego liganda, są one stabilne w temperaturze pokojowej w szerokim zakresie czasu – od kilku minut do kilku dni. Najbardziej trwałe są kompleksy zawierające pięciokleszczowe ligandy N4Py i Bn-tpen oraz makrocycliczny ligand TMC (TMC = 1,4,8,11-tetrametylo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan). Warto podkreślić, że katalityczne formy pośrednie  $[(\text{Bn-tpen})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$  i  $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$  mimo ich dużej stabilności są w stanie katalizować rozerwanie wiązania C-H w substratach organicznych, natomiast  $[(\text{CH}_3\text{CN})(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$  jest znacznie mniej reaktywny [19, 20].



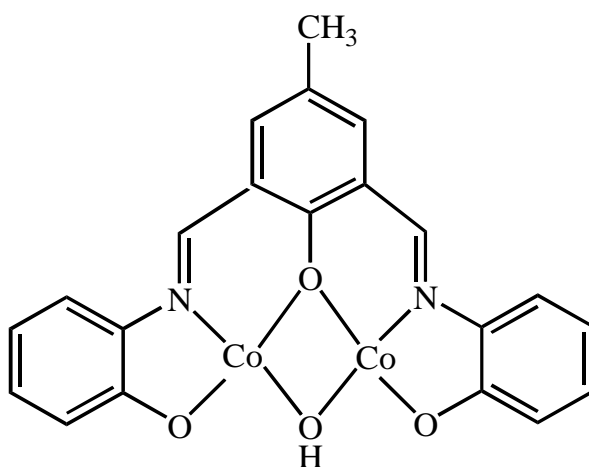
#### 4. KATALITYCZNE KOMPLEKSY KOBALTU

Przykładem katalizatora występującego w organizmach żywych i będącego kompleksem kobaltu jest witamina B<sub>12</sub>. Ten złożony układ, jako atom centralny zawiera kobalt na +3 stopniu utlenienia, koordynowany przez atomy azotu sprzężonych pierścieni pirolowych, tworzących makrocykliczny układ korynowy. Należy tym samym do rodziny makrocyklicznych związków tetrapirolowych. Sama witamina B<sub>12</sub> jak i jej pochodne, takie jak: cyjanokobaltamina, metylokobaltamina hydroksykobaltamina czy akwakobaltamina, jako efektywne katalizatory występujące w układach biologicznych czyli środowisku wodnym, od dawna są przedmiotem badań nad mechanizmami reakcji zachodzącymi pod wpływem tych związków [21, 22].

Korynowe i porfiryne kompleksy jonów kobaltu(II) znane są ze zdolności do aktywnej redukcji tlenu cząsteczkowego - O<sub>2</sub>, a wyniki bazujące na obliczeniach teoretycznych wskazują, że spośród powszechnie stosowanych w układach katalitycznych metali przejściowych (tj. Mn, Fe, Co, Ru, Ir) to właśnie kobalt powinien być najlepszym atomem centralnym w tego typu kompleksach katalitycznych mogących katalizować reakcję utleniania wody oraz redukcji jonów wodorowych do gazowego wodoru [23]. Hipoteza ta została potwierdzona doświadczalnie z wykorzystaniem dwufunkcyjnych korynowych katalizatorów kobaltu(II) [24].

Innym przykładem kompleksów wykorzystanych jako układ katalityczny, w których atomem centralnym jest kobalt, są kompleksy z pięciokleszczowym ligandem typu N<sub>4</sub>Py (N<sub>4</sub>Py = *N,N*-bis(2-pirydylometylo)-*N*-(bis-2-pirydylometylo)amina). Tego typu związki zostały z powodzeniem wykorzystane w fotokatalitycznych układach do otrzymywania wodoru z wody, które to układy mają być potencjalnym źródłem taniego paliwa przyszłości. W środowisku wodnym, układ redoks Co(II)/Co(III) ma bardzo niski potencjał, dzięki czemu stabilna jest forma zawierająca Co(III) [25]. Tego typu pięciokleszczowy kompleks, ale żelaza(II) zostały z powodzeniem użyte jako aktywator tlenu w procesie utleniania limonenu tlenem cząsteczkowym [26].

Do aktywacji tlenu zdolny jest również dwurdzeniowy kompleks kobaltu(II) [Co<sub>2</sub>L(μ-OH)] (H<sub>3</sub>L = 2,6-bis[(2-hydroksyfenylo) iminometylo]-4-metylofenol), (rys. 3), który z powodzeniem został użyty jako katalizator w reakcji utleniania węglowodorów [27].



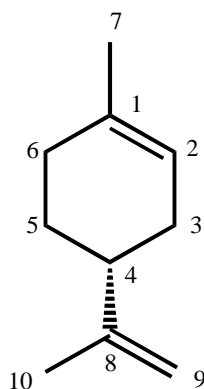
Rys. 3. Dwurdzeniowy kompleks kobaltu typu [Co<sub>2</sub>L(μ-OH)] katalizujący reakcje utleniania tlenem cząsteczkowym, na podstawie [27]

Na podstawie badań nad kompleksami kobaltu(II) z pięciokleszczowymi ligandami typu zasady Schiffa określono, że tego typu układy zdolne są do aktywacji cząsteczki tlenu, poprzez przyłączenie jej do wolnego miejsca koordynacyjnego występującego przy atomie centralnym. Przeprowadzone w środowisku acetonu badania wykazały, że wiązanie cząsteczki tlenu do kompleksu kobaltu(II) ma stosunkowo niską entalpię aktywacji oraz ujemną entropię aktywacji [28].

Kompleksy kobaltu mogą też katalizować reakcję powstawania reaktywnych form tlenu w obecności nadtlenu wodoru, w tzw. układzie Fentona, który jest wykorzystywany do efektywnego utlenienia węglowodorów [13].

## 5. KATALIZATORY UTLENIANIA LIMONENU ZAWIERAJĄCE KOBALT

Limonen, który jest terpenem pochodzenia naturalnego, występuje w postaci dwóch enancjomerów: prawoskrętnego (R)-(+)-limonenu oraz lewoskrętnego (S)-(-)-limonenu. W przyrodzie bardzo powszechnie występuje enancjomer prawoskrętny (rys. 4), na skalę przemysłową pozyskiwany z odpadów powstających po przetwórstwie owoców cytrusowych, ponieważ związek ten jest głównym składnikiem olejków eterycznych znajdujących się w skórkach owoców cytrusowych [4, 5].



Rys. 4. Popularnie występujący w przyrodzie enancjomer (R)-(+)-limonenu

Badania nad znalezieniem efektywnego katalizatora do selektywnego utlenienia limonenu przy udziale przyjaznych dla środowiska utleniaczy, prowadzone są bardzo intensywnie w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat, w wielu ośrodkach naukowych na całym świecie. Dzięki czemu znane są już właściwości katalityczne chlorku kobaltu(II) ( $\text{CoCl}_2$ ) w reakcji utleniania (R)-(+)-limonenu tlenem cząsteczkowym w środowisku kwasu octowego lub acetonitrylu. W wyniku reakcji przeprowadzonej z udziałem tego prostego związku kobaltu, w temp.  $60^\circ\text{C}$  po 4h prowadzenia reakcji, uzyskuje się przede wszystkim: tlenek limonenu, karwon i karweol; a przy stężeniu katalizatora wynoszącym 1%(mol), konwersja limonenu przekracza 40%, jednak w próbach utleniania nie udało się osiągnąć zadowalającej selektywności reakcji [29].

Kobalt jako heterogeniczny katalizator utleniania limonenu został użyty (w ilości 13% wagowych kobaltu) w postaci domieszki do ferrytów ( $\text{Co-Fe}_3\text{O}_4$ ). Okazał się on bardzo efektywnym utleniaczem (R)-(+)-limonenu do karwonu stanowiącego produkt główny tej reakcji, która przebiegała w fazie ciekłej, bez rozpuszczalnika (w tzw. układzie solvent – free), pod ciśnieniem atmosferycznym powietrza, które było donorem tlenu [30].

Do utleniania limonenu zastosowano również polioksowanadyl, tworzący kompleksy typu „sandwiczowego”, zawierający jony kobaltu, o wzorze –  $[WCo_3(H_2O)_2[W_9CoO_{34}]_2]^{10-}$ . Reakcję utleniania prowadzono w różnych rozpuszczalnikach z użyciem jako utleniacza wodnego roztworu nadtlenu wodoru lub powietrza, a jako produkty reakcji otrzymano: karwon, karweol oraz mieszaninę epoksydów [31].

Nowym katalizatorem zawierającym kobalt jest domieszkowana nim, mezoporowata krzemionka (Co/SiO<sub>2</sub>/PC), na matrycy z liści trzciny cukrowej, otrzymywana w procesie kalcynacji. Taki układ katalityczny zastosowano w reakcji utleniania limonenu, w bezwodniku octowym przy udziale powietrza. Konwersja limonenu wyniosła 100%, a produktem głównym reakcji był karwon. Jako matrycę dla tego typu katalizatora kobaltowego zastosowano również krzemionkę typu MCM-41 oraz SBA-15 [32].

## 6. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Pomiary woltamperometrii cyklicznej (CV) przeprowadzono przy pomocy potencjostatu – galwanostatu typu PGSTAT 302N firmy AutoLab z oprogramowaniem GPES Manager. Urządzenie to pozwala prowadzić różnego rodzaju pomiary procesów elektrodowych w zakresie potencjałów polaryzacji elektrody pracującej od -5V do +5V przy napięciu zasilania 0 – 30V. Zmiany prądowe rejestrowane lub ustawiane są w zakresie od 10nA do 1A. W przeprowadzonych badaniach zastosowano trójelektrodowy układ pomiarowy: elektroda pracująca – szklisty grafit, elektroda odniesienia – elektroda chlorosrebrowa, elektroda pomocnicza – elektroda platynowa oraz elektrolit podstawowy, którym był chloran (VII) tetraetyloamoniowy - (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>.

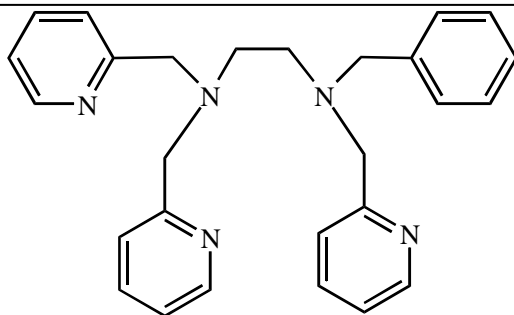
Produkty reakcji były rozdzielane i identyfikowane przy pomocy chromatografu gazowego Hewlett – Packard 4890A z kolumną kapilarną HP – 1 (usieciowana żywica – metylosilikan o wymiarach 30m x 0,53mm) oraz detektor płomieniowo – jonizacyjny FID.

Reagenty użyte w badaniach oraz syntezie były najwyższej dostępnej na rynku czystości, stosowane bez wcześniejszego oczyszczania. Rozpuszczalnikiem we wszystkich eksperymentach był acetonitryl (≥99,9%, do HPLC) firmy Aldrich. Do odpowietrzania roztworów używany był gazowy argon, a do natleniania gazowy tlen cząsteczkowy. Chloran(VI) kobaltu(II) - Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, oraz organicznie odczynniki takie jak: bifenyl (PhPh, ≥99%), (R)-(+)-limonen, 97%, (-)-karweol, mieszanina izomerów, 97%, (R)-(-)-karwon, 98%, (+)-tlenek limonenu, mieszanina izomerów *cis* i *trans*, 97%, zakupione zostały od firmy Aldrich.

Ligand Bn-TPEN otrzymano na drodze syntezy której szczegółowy przebieg opisany jest w literaturze [18-20].

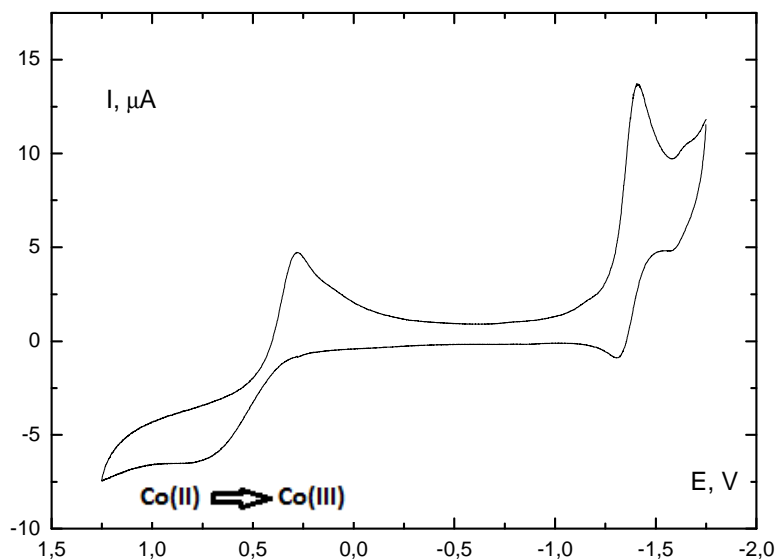
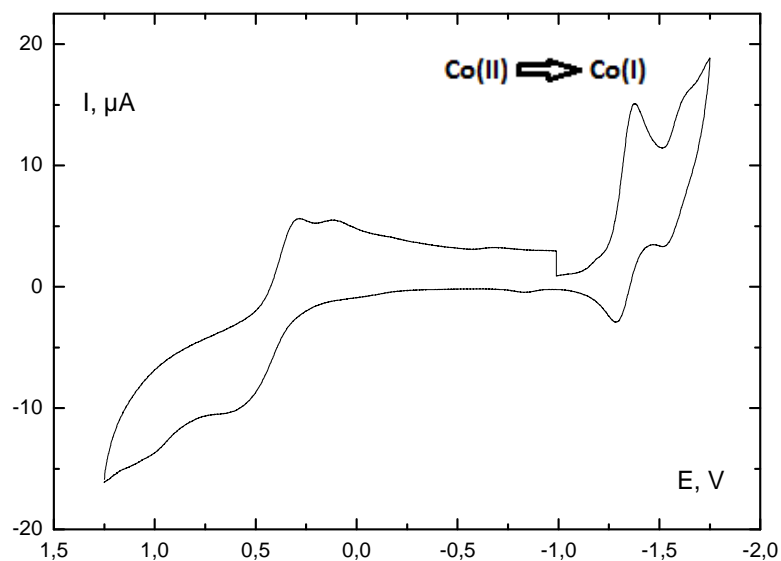
### 6.1 ELEKTROCHEMICZNE BADANIE [Co<sup>II</sup>(Bn-tpen)]<sup>2+</sup>

Badanym układem był kompleks [Co<sup>II</sup>(Bn-tpen)]<sup>2+</sup>, w środowisku acetonitrylu. Do wszystkich eksperymentów kompleks ten, przygotowywany był „*in situ*” (w miejscu reakcji), poprzez zmieszanie roztworu chloranu(VII) kobaltu(II) oraz roztworu liganda Bn-tpen (Bn-tpen = *N*-benzylo-*N,N',N'* tris(2-pirydylometylo)-1,2-diaminoetan) (rys. 5), w stosunku molowym wynoszącym 1:1. Wszystkie pomiary przeprowadzane były w temperaturze pokojowej, w środowisku acetonitrylu.



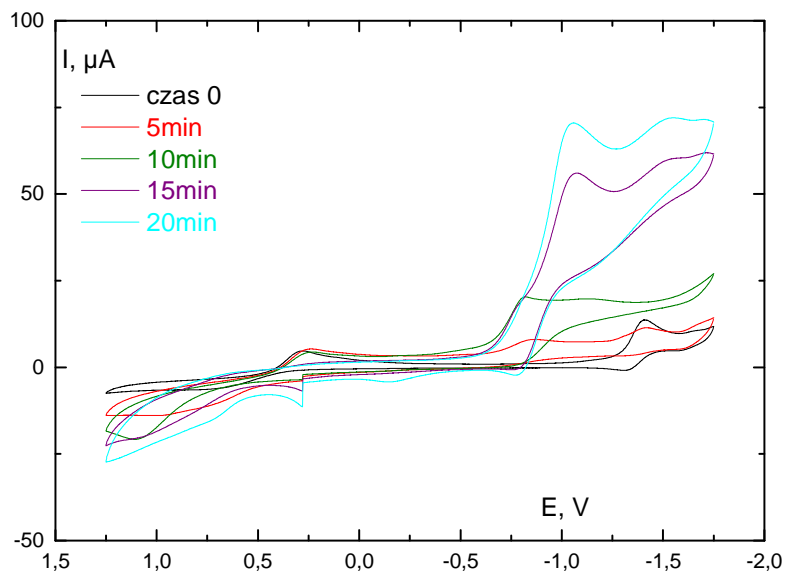
Rys. 5. Struktura ligandu Bn-tpen

Na podstawie wykonanych pomiarów voltaperometrycznych zauważyć można, że w odtlenionym układzie  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bn-tpen})]^{2+}$ , przy potencjale  $+0,75\text{V}$  zachodzi utlenienie jonów  $\text{Co}(\text{II})$  zawartych w kompleksie do jonów  $\text{Co}(\text{III})$  (rys. 6a). Natomiast przy potencjale  $-1,4\text{V}$  jest zauważalny pik redukcji jonów  $\text{Co}(\text{II})$  do jonów  $\text{Co}(\text{I})$  (rys. 6b).

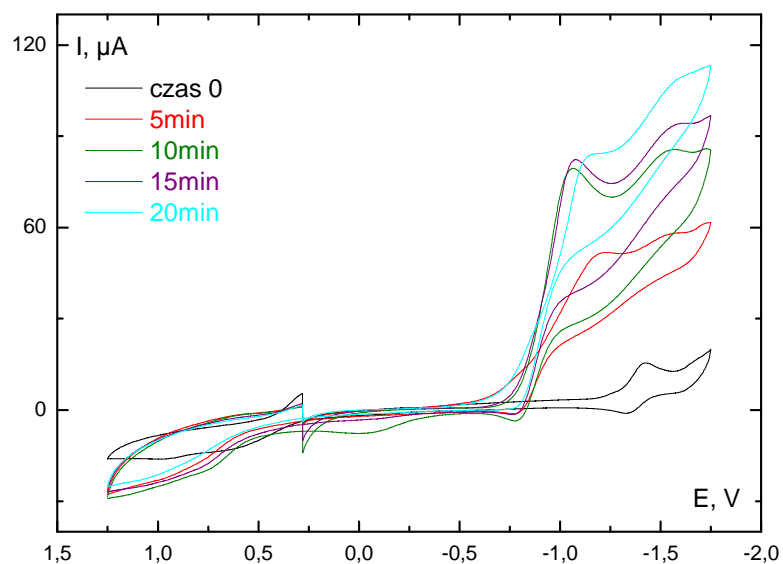
Rys. 6a. Cykliczna krzywa voltamperometryczna 5mM roztworu kompleksu  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bn-tpen})]^{2+}$  - skan anodowy, acetonitryl zawierający 0,1 M  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ , szybkość polaryzacji 0,1 V/s,  $\text{GC} = 0,008 \text{ cm}^2$ Rys. 6b. Cykliczna krzywa voltamperometryczna 5mM roztworu kompleksu  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bn-tpen})]^{2+}$  - skan katodowy, acetonitryl zawierający 0,1 M  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ , szybkość polaryzacji 0,1 V/s,  $\text{GC} = 0,008 \text{ cm}^2$

Przyjmując, że przy potencjale  $-1,4\text{V}$  zachodzi redukcja jonów  $\text{Co(II)}$  do  $\text{Co(I)}$ , można oczekiwać, że w wyniku tej redukcji może nastąpić np. utlenienie związku organicznego.

Jeżeli roztwór kompleksu  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bn-tpen})]^{2+}$  poddano natlenianiu, zauważono wzrost natężenia prądu piku anodowego przy potencjale  $+0,75\text{V}$  (rys. 7a). Zaobserwowano także znaczny wzrost natężenia piku katodowego przy potencjale  $-1,4\text{V}$  oraz dodatkowo pojawił się pik przy potencjale ok.  $-1\text{V}$  będący wynikiem redukcji tlenu cząsteczkowego (rys. 7b).



Rys. 7a. Cykliczne krzywe woltamperometryczne  $5\text{mM}$  roztworu  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bn-tpen})]^{2+}$  po natlenieniu - skan anodowy, acetonitryl zawierający  $0,1\text{ M } (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ , szybkość polaryzacji  $0,1\text{ V/s}$ ,  $\text{GC} - 0,008\text{ cm}^2$

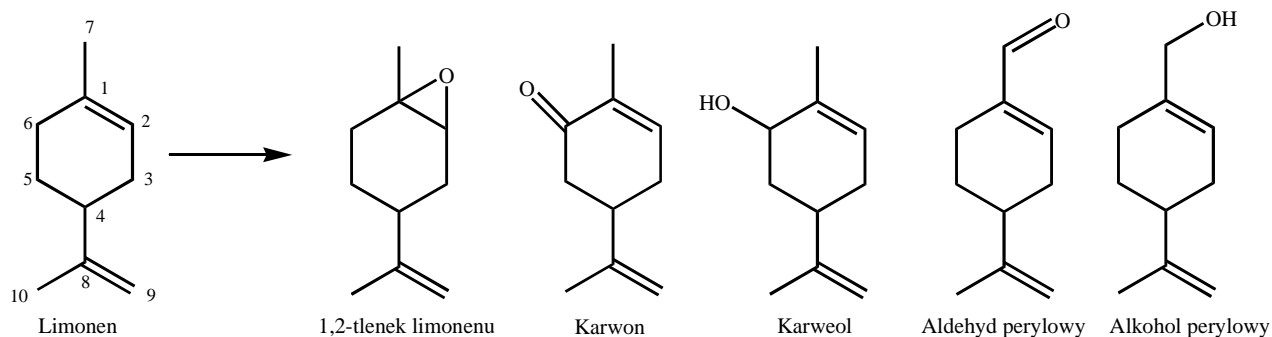


Rys. 7b. Cykliczne krzywe woltamperometryczne  $5\text{mM}$  roztworu  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bn-tpen})]^{2+}$  po natlenieniu - skan katodowy, acetonitryl zawierający  $0,1\text{ M } (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ , szybkość polaryzacji  $0,1\text{ V/s}$ ,  $\text{GC} - 0,008\text{ cm}^2$

## 6.2 UTLENIANIE LIMONENU TLENEM KATALIZOWANE $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bn-tpen})]^{2+}$

W celu określenia zdolności katalitycznych omawianego kompleksu przeprowadzono reakcję utleniania tlenem cząsteczkowym (R)-(+)-limonenu, w środowisku acetonitrylu w temperaturze pokojowej. Początkowe stężenie substratu wynosiło  $1\text{M}$ .

Po 24h prowadzenia reakcji w atmosferze tlenu pod ciśnieniem 1atm. mieszaninę poreakcyjną poddawano analizie przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). W mieszaninie poreakcyjnej zidentyfikowano pięć produktów otrzymanych w wyniku utlenienia limonenu: 1,2-tlenek limonenu, karwon, karweol, aldehyd perillowy oraz alkohol perillowy (rys. 8).



Rys. 8. Produkty utleniania limonenu tlenem cząsteczkowym, przy udziale kompleksu  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bn-tpen})]^{2+}$

W przeprowadzonych badaniach określono wpływ stężenia kompleksu katalitycznego na ilość powstających produktów utlenienia limonenu (tabela 1). Sumarycznie najwięcej produktów otrzymano, kiedy stężenie katalizatora wynosiło 5mM. Produktem otrzymywanym w największych ilościach za każdym razem był karwon, w drugiej kolejności pod względem stężenia otrzymano tlenek limonenu, natomiast w kolejnej – karweol. Najmniej w mieszaninie poreakcyjnej było aldehydu perillowego i alkoholu perillowego.

Tabela 1. Zależność ilości powstających produktów od stężenia katalizatora w reakcji utlenienia 1M limonenu przy udziale  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bn-tpen})]^{2+}$ , w temperaturze pokojowej, w środowisku acetonitrylu przez 24h

Stężenie katalizatora [mM]	Tlenek limonenu [mM]	Karwon [mM]	Karweol [mM]	Aldehyd perillowy [mM]	Alkohol perillowy [mM]
0,5	5,5	7,6	4,1	1,3	0,9
1	6,6	10,2	3,2	1,6	0,6
2,5	8,9	11,2	5,9	1,3	0,8
5	13	18,4	9,4	1,7	0,7
10	12,2	15,6	9,0	2,9	1,4

## 7. PODSUMOWANIE

W przeprowadzonym procesie utleniania (R)-(-)-limonenu za pomocą tlenu cząsteczkowego pod ciśnieniem atmosferycznym oraz w obecności badanego kompleksu  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bn-tpen})]^{2+}$  zaobserwowano, że w największej ilości powstaje produkt utlenienia przy szóstym atomie węgla, natomiast w drugiej kolejności rozerwane zostaje wiązanie podwójne pomiędzy pierwszym i drugim atomem węgla oraz wytworzenie epoksydu. Obserwuje się również powstawanie produktów utlenienia przy siódmym atomie węgla. Może to sugerować, że w tych warunkach reakcja biegnie według kilku różnych mechanizmów.

Wcześniejsze badania dowodzą, że kompleksy jonów żelaza lub manganu z ligandem Bn-tpen, aktywują tlen cząsteczkowy poprzez tworzenie aktywnych adduktów tlenowych typu okso,

w których atom centralny występuje na +4 stopniu utlenienia [33, 34]. Przeprowadzone badania elektrochemiczne nie wykazały, że w odtlenionym środowisku, w badanym zakresie potencjałów, w badanym układzie może występować kobalt na +4 stopniu utlenienia. Natomiast obecność tlenu w układzie powoduje znaczny wzrost prądu anodowego przy potencjale 0,75V, co może wskazywać na utlenianie się kobaltu(II) do kobaltu(III).

Powstające produkty utleniania (R)-(+)-limonenu przy udziale badanego kompleksu, są takie same jak produkty reakcji, powstające przy udziale analogicznych kompleksów, ale z jonami żelaza(II) lub manganu(II) jako atomami centralnymi [26, 35, 36].

W literaturze, jak do tej pory, nie ma danych na temat zastosowania innych tego typu kompleksów kobaltu jako katalizatorów w reakcji utleniania limonenu.

## Literatura

---

1. G. Bartosz, *Druza twarz tlenu*, PWN, Warszawa, 1995.
2. B. Arizaga, A. de Leon, N. Burgueno, A. Lopez, D. Paz, N. Martinez, D. Lorenzo, E. Dellacassa, J. Bussi, A clean process for the production of oxygenated limonene derivatives starting from orange oil, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 82, No. 6, 2007, p. 532-538.
3. G. T. Babocok, M. Wikström, Oxygen activation and the conservation of energy in cell respiration, *Nature*, Vol. 356, 1992, p. 301-309.
4. A. F. Thomas, Y. Bessiere, Limonene, *Natural Product Reports*, Vol. 6, No. 3, 1989, p. 291-309.
5. A. Szczepanik, A. Sobkowiak, Oxidation of limonene with dioxygen and hydrogen peroxide, *Wiadomości Chemiczne*, Vol. 63, No. 7-8, 2009, p. 601-634.
6. R. Ciriminna, M. Lomeli-Roudriguez, C. P. Demma, J. A. Lopez-Sanchez, M. Pagliaro, Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy, *Chemical Communications*, Vol. 50, No. 97, 2014, p. 15288-15296.
7. D. T. Sawyer, *Oxygen Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1991.
8. A. Pomeroy, *Pathology of Oxygen*, Academic Press, New York, 1982.
9. R. Crichton, *Inorganic Biochemistry of Iron Metabolism: From Molecular Mechanisms to Clinical Consequences*, Second Edition, John Wiley & Sons, LTD, 2001.
10. A. Sobkowiak, D. Narog, D. T. Sawyer, Iron(III, II)-induced activation of dioxygen for the oxygenation of cyclohexene and related unsaturated hydrocarbons, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, Vol. 159, No. 2, 2000, p. 247-256.
11. D. Narog, A. Szczepani, A. Sobkowiak, Iron(II, III)-catalyzed oxidative N-dealkylation of amines with dioxygen, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, Vol. 212, No. 1-2, 2004, p. 25-33.
12. A. Sobkowiak, D. T. Sawyer, Cobalt(II)-Induced Activation of Dioxygen for the Dehydrogenation of N-Methylanilines and Benzyl Alcohol, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 113, No. 25, 1991, p. 9520-9523.
13. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, T. Matsuushita, Metal [ML<sub>x</sub>; M = Fe, Cu, Co, Mn]/Hydroperoxide-Induced Activation of Dioxygen for the Oxygenation of Hydrocarbons: Oxygenated Fenton Chemistry, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 29, 1996, p. 409-416.

14. E. J. Klinker, J. Kaizer, W. W. Brennessel, N. L. Woodrum, C. J. Cramer, L. Que Jr., Structures of nonheme oxoiron(IV) complexes from x-ray crystallography, NMR spectroscopy, and DFT calculations, *Angewandte Chemie-International Edition*, Vol. 44, No. 24, 2005, p. 3690-3694.
15. N. Y. Oh, M. S. Seo, M. H. Lim, M. B. Consugar, M. J. Park, J.-U. Rohde, J. Han, K. M. Kwan, K. Jinheung, L. Que Jr, W. Nam, Self-hydroxylation of perbenzoic acids at a nonheme iron(II) center, *Chemical Communications*, Vol. 45, 2005, p. 5644-5646.
16. M. P. Jensen, M. Costas, R. Y. N. Ho, J. Kaizer, A. M. Payeras, E. Munck, L. Que Jr, J.-U. Rohde, A. Stubna, High-valent nonheme iron. Two distinct iron(IV) species derived from a common iron(II) precursor, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 30, 2005, p. 10512-10525.
17. L. Que Jr., The road to non-heme oxoferryls and beyond, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 40, No. 7, 2007, p. 493-500.
18. M. J. Collins, K. Ray, L. Que Jr., Electrochemical generation of a nonheme oxoiron(IV) complex, *Inorganic Chemistry*, Vol. 45, No. 20, 2006, p. 8009-8011.
19. R. Mas-Balleste, M. Costas, T. van den Berg, L. Que Jr., Ligand topology effects on olefin oxidations by bio-inspired  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{PY}_2)]$  catalysts, *Chemistry European Journal*, Vol. 12, No. 28, 2006, p. 7489-7500.
20. O. S. Kim, C. V. Sastri, S. M. Sook, J. Kim, W. Nam, Dioxygen activation and catalytic aerobic oxidation by a mononuclear nonheme iron(II) complex, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 12, 2005, p. 4178-4179.
21. K. L. Brown, Chemistry and enzymology of vitamin B<sub>12</sub>, *Chemical Reviews*, Vol. 105, 2005, p. 2075-2149.
22. J. Mocarska, T. Koczorowski, Hem i kobaltamina w świecie medycyny i farmacji, *Farmacja współczesna*, Vol. 8, 2015, p. 44-51.
23. W. Lai, R. Cao, G. Dong, S. Sason, J. Yao, H. Chen, Why is cobalt the best transition metal in transition-metal hangman corroles for O-O bond formation during water oxidation, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 3, 2012, p. 2315-2319.
24. H. Lei, A. Han, F. Li, M. Zhang, Y. Han, P. Du, W. Lai, R. Cao, Electrochemical, spectroscopic and theoretical studies of a simple bifunctional cobalt corrole catalyst for oxygen evolution and hydrogen production, *Physical Chemistry Chemistry Physical*, Vol. 16, No. 5, 2014, p. 1883-18893.
25. J. Xie, Q. Zhou, C. Li, W. Wang, Y. Hou, X. Wang, An unexpected role of the monodentate ligand in photocatalytic hydrogen production of the pentadentate ligand-based cobalt complexes, *Chemical Communication*, Vol. 50, No. 49, 2014, p. 6520-6522.
26. M. Charczuk, K. Rydel-Ciszek, Utlenianie związków organicznych tlenem czasteczkowym i wodoronadtlenkami katalizowane kompleksami metali przejściowych, p. 15-25, w: R. Petrus, J. Kalembkiewicz, *Współczesne metody badań w naukach chemicznych i przyrodniczych*, Oficyna wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 2014.
27. V. L. Budarin, P. S. Shuttleworth, M. De bruyn, T. J. Farmer, M. J. Gronnow, L. Pfatzgraff, D. J. Macquarrie, J. H. Clark, The potential of microwave technology for the recovery, synthesis and manufacturing of chemicals from bio-waste, *Catalysis Today*, Vol. 239, 2015, p. 80-89.



28. E. V. Rybak-Akimova, W. Otto, P. Deardorf, R. Rosener, D. H. Bush, Kinetics and Equilibria of Dioxygen Binding to a Vacant Site in Cobalt(II) Complexes with Pentadentate Ligands, *Inorganic Chemistry*, Vol. 36, 1997, p. 2746-2763.
29. M. J. da Silva, P. Robles-Dutenhefner, L. Menini, E. V. Gusevskaya, Cobalt catalyzed autoxidation of monoterpenes in acetic acid and acetonitrile solutions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 201, No. 1-2, 2003, p. 71-77.
30. L. Menini, M. C. Pereira, L. Parreira, J. D. Fabris, E. Gusavskaya, Cobalt - and manganese-substituted ferrites as efficient single-site heterogeneous catalysts for aerobic oxidation of monoterpenic alkenes under solvent-free conditions, *Journal of Catalysis*, Vol. 254, No. 2, 2008, p. 355-364.
31. K. N. Kala Raj, V. G. Puranik, C. Gopinathan, A. V. Ramaswamy, Selective oxidation of limonene over sodium salt of cobalt containing sandwich-type polyoxotungstate  $[\text{WCo}_3(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{W}_9\text{CoO}_{34}\}_2]^{10-}$ , *Applied Catalysis A: General*, Vol. 256, No. 1-2, 2003, p. 265-273.
32. J. Li, Z. Li, Z. Yao, Z. Luo, Y. Wang, D. Xue, B. Wang, J. Wang, Synthesis, characterizations and catalytic allylic oxidation of limonene to carvone of cobalt doped mesoporous silica templated by reed leaves, *Catalysis Communications*, Vol. 59, 2015, p. 233-237.
33. D. Wang, K. Ray, M. J. Collins, E. R. Farquhar, J. R. Frich, L. Gómez, T. A. Jackson, M. Kercher, A. Waleska, P. Comba, M. Costas, L. Que Jr., Nonheme Oxoiron(IV) Complexes of Pentadentate N5 Ligands: Spectroscopy, Electrochemistry, and Oxidative Reactivity, *Chemical Science*, Vol. 4, No. 1, 2013, p. 282-291.
34. H. Yoon, Y. Morimoto, Y.-M. Lee, W. Nam, S. Fukuzumi, Electron-transfer properties of a nonheme manganese(IV)-oxo complex acting as a stronger one-electron oxidant than the iron(IV)-oxo analogue, *Chemical Communication*, Vol. 48, No. 91, 2012, p. 11187-11189.
35. A. Szczepanik, A. Sobkowiak, Manganese(II)-Induced Oxidation of Limonene by Dioxygen, *Catalysis Letters*, Vol. 126, No. 3-4, 2008, p. 261-267.



# WYTWARZANIE PIANEK KORUNDOWYCH PRZY UŻYCIU RÓŻNYCH BIOPOLIMERÓW JAKO ŚRODKÓW ŻELUJĄCYCH

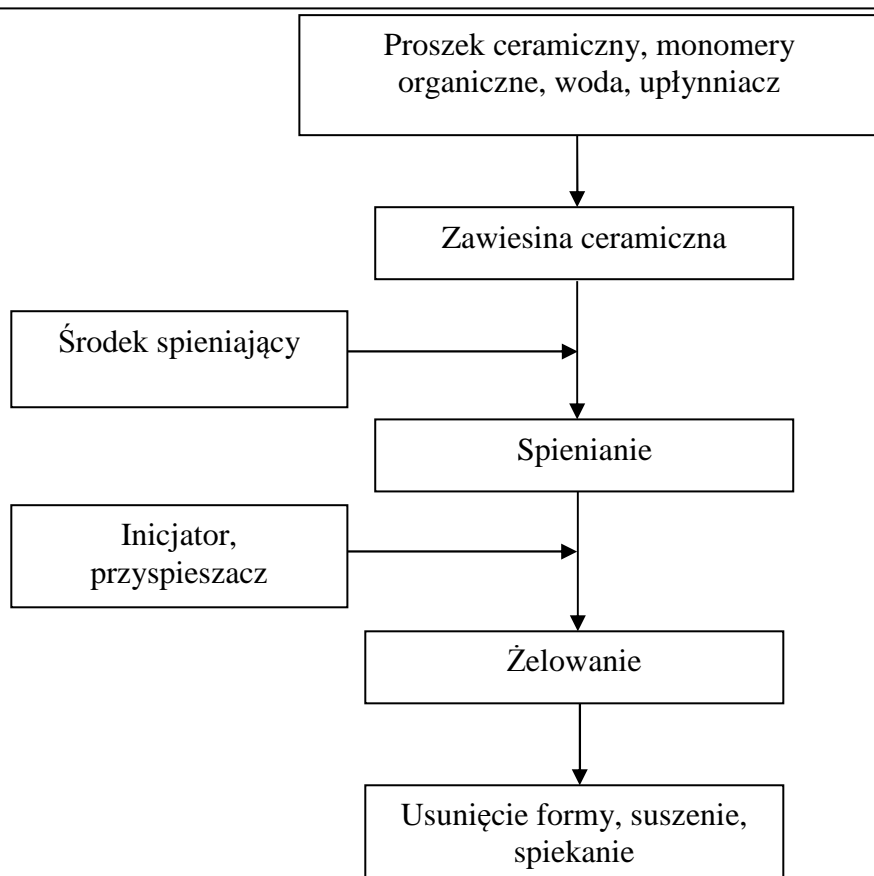
**Anna Chmielarz**

Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, Politechnika Rzeszowska  
annaszul88@gmail.com

## 1. WSTĘP

Ceramiczne tworzywa porowate wykazujące porowatość otwartą znalazły liczne zastosowania jako filtry do gazów i cieczy, podłoża do katalizatorów, matryce do kompozytów o wzajemnie przenikających się fazach, podłoża do nanoszenia warstw katalitycznych i wiele innych [1-5]. Jedną z metod wytwarzania ceramiki porowatej jest metoda odlewania spienionej zawiesiny (ang. *gel-casting*). Stanowi ona połączenie tradycyjnego procesu odlewania z gęstwy ceramicznej i jej polimeryzacji. W metodzie tej do zawiesiny proszku ceramicznego, najczęściej w wodnym roztworze monomerów, dodawane są środki pianotwórcze. Podczas energicznego mechanicznego mieszania tej zawiesiny tworzy się struktura piany, której utrwalenie umożliwia żelowanie, po dodaniu do niej środków inicjujących proces polimeryzacji. Kolejne etapy technologiczne to kalcynacja (osuszanie) i spiekanie. Schemat metody *gel-castingu* przedstawiono na rys. 1. Osiągnięcie specyficznej mikrostruktury spieków ceramicznych, odbywa się głównie poprzez sterowanie właściwościami reologicznymi zawiesiny przeznaczonej do spieniania, a także optymalizację parametrów procesów spieniania, odlewania i żelowania [6-8].

Ważnym kryterium w wytwarzaniu ceramiki porowatej metodą odlewania spienionej zawiesiny jest wybór środka żelującego. W niniejszej pracy zbadano wpływ różnych biopolimerów użytych jako środków żelujących na właściwości reologiczne zawiesin przeznaczonych do spieniania, a tym samym na porowatość całkowitą oraz wielkość komórek i okien w finalnych wyrobach. Jako biopolimery użyto albuminę z jaj kurzych oraz metylocelulozę tworzącą hydrożel fizyczny pod wpływem ogrzewania. Dodatkowo jako środek stabilizujący uzyskaną piankę użyto sacharozę, która zapobiega drenażowi, czyli spływaniu cieczy po objętości błonek rozdzielających pęcherzyki piany pod wpływem ciśnienia kapilarnego i hydrostatycznego. Ma to miejsce ze względu na zdolność sacharozy do zatrzymywania wilgoci poprzez łączenie się z cząsteczkami wody [9].



Rys. 1. Schemat procesu wytwarzania ceramiki porowatej metodą żelowania spienionej zawiesiny, na podstawie [6]

## 2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

### 2.1 PREPARATYKA ZAWIESIN CERAMICZNYCH

W badaniach użyto następujące materiały:

Proszki ceramiczne:

- Tlenek glinu –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – produkcji Alcoa (symbol handlowy CT 3000 SG), powierzchnia właściwa  $7\text{m}^2/\text{g}$ , mediana  $0,7\mu\text{m}$

Bipolimery:

- Albumina z jak kurzych – produkcji firmy AppliChem
- Metyloceluloza – produkcji firmy SIGMA (symbol handlowy M0262-100G)
- Sacharoza – produkcji firmy Fluka Biochemika

Upłynniacze:

- Darvan C – 25% wodny roztwór (poli)akrylanu amonowego produkcji firmy R.T Vanderbilt Company, INC

Środki spieniające:

- Tergitol TMN10, produkcji Fluka BioChemika
- Simlusol SL-26, produkcji SEPPIC

Rozpuszczalnik:

- Woda demineralizowana

Do badań przygotowano zawiesziny ceramiczne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z dodatkiem różnych środków żelujących oraz stabilizujących pianę. Zawiesziny sporządzano według poniższych sposobów:

A) gęstwa z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + albumina

Wodę z upłynniaczem mieszano w mieszadle magnetycznym przez 15 minut. Całość wprowadzono do młyna a następnie dodawano małymi porcjami wcześniej odważony proszek ceramiczny. Do młyna planetarnego wprowadzono mielniki stanowiące ½ objętości zawiesiny. Homogenizację prowadzono przez dwie godziny z prędkością 250 rpm. Kolejnym etapem było połączenie zawiesiny ceramicznej z albuminą z jaj kurzych będącą jednocześnie środkiem żelującym oraz spieniającym. Końcowe składy gęstw przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Składy gęstw ceramicznych użytych do otrzymania próbek korundowej ceramiki porowatej z dodatkiem białka jako środka żelującego

Oznaczenie gęstwy	Informacje o gęstwie	Stężenie $\text{Al}_2\text{O}_3$ w gęstwie po wymieszaniu surowców		Stężenie białka po wymieszaniu surowców	
		[% wag.]	[% obj.]	[% wag w odniesieniu do $\text{Al}_2\text{O}_3$ ]	[% wag. w fazie ciekłej]
(a)	- 30 ml gęstwy (68,3% wag. $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), - faza ciekła: • Darvan C • woda demineralizowana • 0,3ml Tergitol TMN10 • 0,5ml Simulsol SI-26 (20% wodny r-r) -środek żelujący: • 1 g albuminy	67,2	34,7	2,48	5,2
(b)	- 30 ml gęstwy (68,3% wag. $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), - faza ciekła: • Darvan C • woda demineralizowana • 0,3ml Tergitol TMN10 • 0,5ml Simulsol SI-26 (20% wodny r-r) -środek żelujący: • 2 g albuminy	66,1	32,9	4,81	10,4

B) gęstwa z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + albumina + sacharoza

Sporządzono 40%-owy roztwór sacharozy w wodzie, który mieszano z upłynniaczem przez 15 minut w mieszadle magnetycznym. Całość wprowadzono do młyna a następnie dodawano małymi porcjami wcześniej odważony proszek ceramiczny. Do młyna planetarnego wprowadzono mielniki stanowiące ½ objętości zawiesiny. Homogenizację prowadzono przez dwie godziny z prędkością 250 rpm. Kolejnym etapem było połączenie zawiesiny ceramicznej z albuminą z jaj kurzych. Końcowe składy gęstw przedstawia tabela 2.

Tabela 2. Składy gęstw ceramicznych użytych do otrzymania próbek korundowej ceramiki porowatej z dodatkiem białka oraz sacharozy

Oznaczenie gęstwy	Informacje o gęstwie	Stężenie Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w gęstwie po wymieszaniu surowców		Stężenie białka po wymieszaniu surowców	
		[% wag.]	[% obj.]	[% wag na masę Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	[% wag. na fazę ciekłą]
(c)	- 30 ml gęstwy (68,3% wag. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), - faza ciekła: • 40%-owy roztwór sacharozy w wodzie • Darvan C • 0,3ml Tergitol TMN10 • 0,5ml Simulsol SI-26 (20% wodny r-r) -środek żelujący: • 1 g albuminy	67,2	34,7%	2,48	5,2
(d)	- 30 ml gęstwy (68,3% wag. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), - faza ciekła: • 40%-owy roztwór sacharozy w wodzie • Darvan C • 0,3ml Tergitol TMN10 • 0,5ml Simulsol SI-26 (20% wodny r-r) -środek żelujący: • 2 g albuminy	66,1	32,9%	4,81	10,4

C) gęstwa z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + metyloceluloza

Przygotowano roztwory metylocelulozy w wodzie o stężeniu 0,5; 1 oraz 1,5% wag. Roztwory przechowywano w lodówce w temperaturze 7°C przez 48 godzin w celu całkowitego rozpuszczenia się metylocelulozy. Całość mieszano z upłynniaczem w mieszadło magnetycznym przez 15 minut. Roztwór metylocelulozy oraz upłynniacz wprowadzono do młynka a następnie dodawano małymi porcjami wcześniej odważony proszek ceramiczny. Tak przygotowaną zawiesinę homogenizowano w młynie rolkowym przez 4 godziny. Stosunek wagowy mielników do proszku wynosił 1:1. Końcowe składy gęstw przedstawia tabela 3.

Tabela 3. Składy gęstw ceramicznych do otrzymania próbek korundowej ceramiki porowatej z dodatkiem białka oraz metylocelulozy

Oznaczenie gęstwy	Informacje o gęstwie	Stężenie Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w gęstwie po wymieszaniu surowców		Stężenie metylocelulozy po wymieszaniu surowców	
		[% wag.]	[% obj.]	[% wag na masę Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	[% wag. na fazę ciekłą]
(e)	- 30 ml gęstwy (68,3% wag. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), - faza ciekła: • 0,5% roztwór metylocelulozy w wodzie • Darvan C • 0,3ml Tergitol TMN10 • 0,5ml Simulsol SI-26 (20% wodny r-r)	68,3	35,0	0,16	0,5
(f)	- 30 ml gęstwy (68,3% wag. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), - faza ciekła: • 1,0% roztwór metylocelulozy w wodzie	68,3	35,0	0,32	1,1

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Darvan C</li> <li>• 0,3ml Tergitol TMN10</li> <li>• 0,5ml Simulsol SI-26 (20% wodny r-r)</li> </ul>				
(g)	- 30 ml gęstwy (68,3% wag. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), - faza ciekła: <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1,5% roztwór metylocelulozy w wodzie</li> <li>• Darvan C</li> <li>• 0,3ml Tergitol TMN10</li> <li>• 0,5ml Simulsol SI-26 (20% wodny r-r)</li> </ul>	68,3	35,0	0,48	1,6

## 2.2 WYKONANIE POROWATYCH PRÓBEK WEDŁUG METODY GEL-CASTING

Wykonanie próbek ceramiki porowatej metodą odlewania spienionej zawiesiny przedstawia schemat umieszczony w części literaturowej (rys. 1). Pianki otrzymano z zawiesin o składach: (a), (b), (c), (d), (e), (f). Spienienie zawiesiny o składzie (g) nie było możliwe ze względu na jej zbyt dużą lepkość. Otrzymane zawiesiny spieniano po uprzednim dodaniu i dokładnym wymieszaniu środków spieniających. Kolejnym etapem było przelewanie zawiesin do gładkich form, które następnie ogrzewano w suszarce w temperaturze 70°C. Po wysuszeniu próbek poddano je wypaleniu według poniższego programu:

1. Ogrzewanie od 20°C do 600°C z szybkością 30°C/h
2. Ogrzewanie od 600°C do 1575°C z szybkością 100°C/h
3. Utrzymanie stałej temperatury 1575°C przez dwie godziny
4. Chłodzenie od 1575°C do 600°C z szybkością 150°C/h
5. Chłodzenie od 600°C do 20°C z piecem

## 2.3 METODYKA BADAŃ

### 2.3.1 BADANIE LEPKOŚCI

Badanie lepkości zawiesin ceramicznych wykonano za pomocą wiskozymetru rotacyjnego Kinexus Pro, firmy Malvern w zakresie szybkości ścinania od 1 do 1000s<sup>-1</sup> z zastosowaniem układu cylinder – cylinder. Badanie lepkości przeprowadzono dla zawiesin ceramicznych o składach (a), (b), (e) i (f).

### 2.3.2 CHARAKTERYSTYKA MIKROSTRUKTURY

Do obserwacji mikrostruktury przełomów spieków korundowych zastosowano mikroskop skaningowy Jeol JSM-5500. Obrazy porowatych próbek wykorzystano do oszacowania rozkładu wielkości średnic zastępczych komórek pianki i okien w ścianach komórek. Badano kilkanaście losowo wybranych obszarów o powiększeniu 70× każdej mikrostruktury. Na ich podstawie dokonano detekcji analizowanych obiektów mikrostruktury. Przyjęto kulisty kształt komórek i wyrażono ich rozmiar za pomocą okręgów wpisanych do rzutów komórek. Rozmiar wyznaczono poprzez wyznaczenie maksymalnej średnicy eliptycznego przekroju.

### 2.3.3 BADANIA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH

Gęstość pozorną, nasiąkliwość, porowatość otwartą oraz porowatość całkowitą wyznaczono metodą ważenia hydrostatycznego. Nasywanie próbek przeprowadzono poprzez gotowanie ich przez dwie godziny w wodzie demineralizowanej. W tym celu zważone próbki umieszczano w naczyniu z cieczą, tak aby były one pokryte co najmniej 2-3 cm warstwą cieczy i utrzymywano w temperaturze wrzenia w czasie dwóch godzin, uzupełniając ciecz w miarę jej wyparowywania. Następnie próbki chłodzono w wodzie do temperatury pokojowej.

Nasycone próbki poddano hydrostatycznemu ważeniu w cieczy, którą zostały nasycone. Następnie próbki wyjmowano z cieczy i usuwano z ich powierzchni nadmiar cieczy przez wytarcie wilgotnym płótnem, po czym niezwłocznie je ważono.

Gęstość pozorną, nasiąkliwość, porowatość otwartą i porowatość całkowitą obliczono z następujących wzorów:

$$\rho_p = \frac{m_1 \cdot \rho_c}{m_2 - m_3} \quad (1)$$

$$N = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100, \quad (2)$$

$$p_o = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \cdot 100, \quad (3)$$

$$p_c = \frac{\rho_t - \rho_p}{\rho_t} \cdot 100 \quad (4)$$

gdzie:

$\rho_p$  – gęstość pozorną, [g/cm<sup>3</sup>],

$N$  – nasiąkliwość, [%],

$p_o$  – porowatość otwarta, [%],

$p_c$  – porowatość całkowita, [%],

$\rho_c$  – gęstość cieczy stosowanej do nasywania próbek i ważenia hydrostatycznego, dla wody demineralizowanej  $\rho_c=1$  g/cm<sup>3</sup>,

$\rho_t$  – gęstość teoretyczna materiału ceramicznego, dla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rho_t=3,98$  g/cm<sup>3</sup>,

$m_1$  – masa próbki wysuszonej, [g],

$m_2$  – masa próbki nasyconej cieczą, [g],

$m_3$  – masa próbki nasyconej cieczą i zważonej w cieczy, [g].

Za wartość końcową obliczonych wielkości (gęstości pozornej, nasiąkliwości, porowatości otwartej i całkowitej) przyjęto średnią z obliczonych wartości dla co najmniej 5 próbek.

## 3. WYNIKI BADAŃ

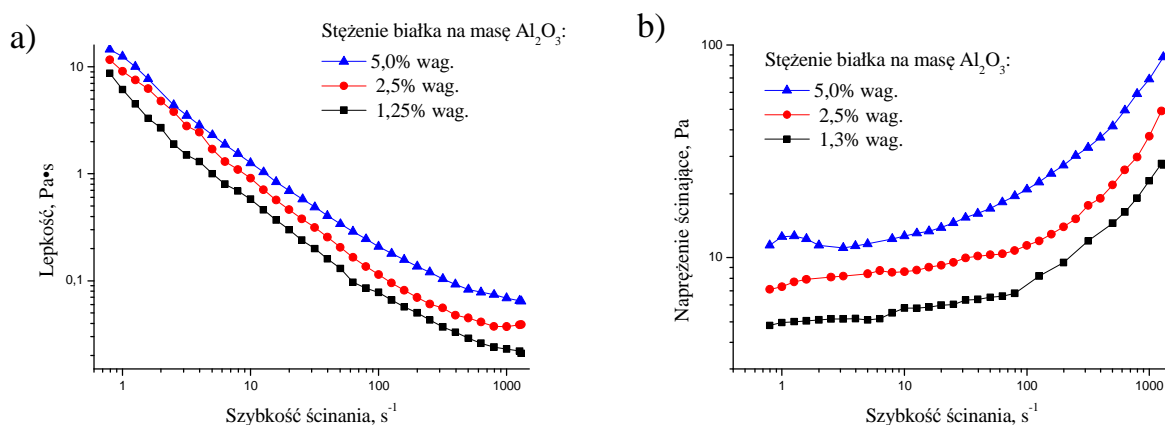
### 3.1 CHARAKTERYSTYKA REOLOGICZNA ZAWIESIN

Celem badań reologicznych było ustalenie wpływu lepkości zawiesiny na mikrostrukturę materiału piankowego. Konieczne było ustalenie najbardziej korzystnego stężenia biopolimeru w zawieszynie, zapewniającego zarówno odpowiednią efektywność spieniania jak i wytworzenie

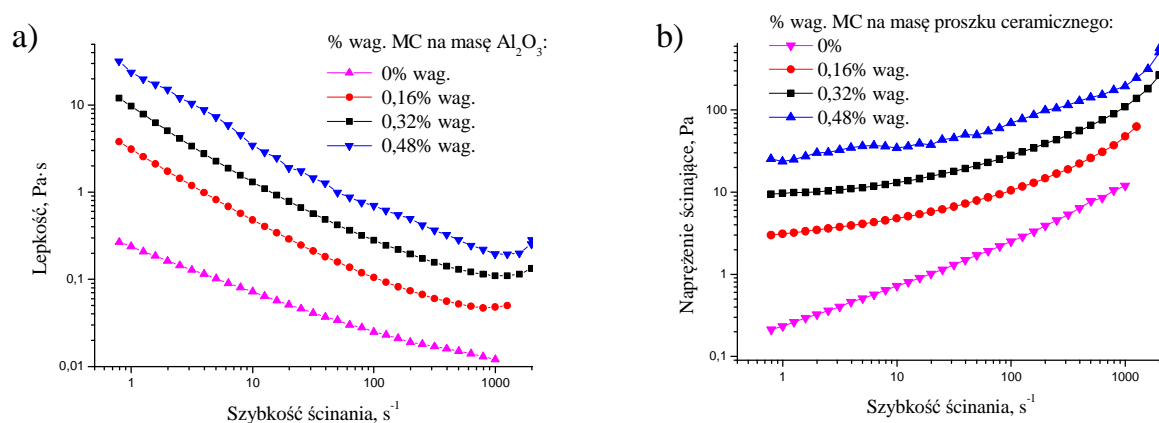


hydrożelu o wytrzymałości mechanicznej niedopuszczającej do zapadnięcia się piany po procesie żelowania.

Na rys. 2 i 3 pokazano odpowiednio wpływ stężenia białka oraz metylocelulozy na lepkość oraz krzywe płynięcia zawiesin o stężeniu tlenku glinu ustalonym na poziomie 35% obj. Badane zawiesiny zachowują się jak płyny pseudoplastyczne – jest to charakter typowy dla stężonych zawiesin ceramicznych, w których skoagulowana sieć cząstek ceramicznych ulega rozerwaniu pod wpływem naprężenia ścinającego. Przeprowadzone badania wykazały, iż rodzaj oraz stężenie użytego biopolimeru determinuje właściwości reologiczne zawiesiny. Dodatek zarówno białka jak i metylocelulozy spowodował wzrost lepkości zawiesiny w zakresie stosowanych szybkości ścinania. Dla zawiesin o składzie (a), (b), (e), (f) lepkość przy szybkości ścinania  $100\text{ s}^{-1}$  była mniejsza od  $0,5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ , co umożliwiło ich spienienie (rys. 2, 3). Dla zawiesiny o składzie (g) lepkość przy szybkości ścinania  $100\text{ s}^{-1}$  przekroczyła tę wartość, co już uniemożliwiło jej spienienie.



Rys. 2. Zależność lepkości od szybkości ścinania (a) oraz krzywe płynięcia (b) dla zawiesin o składzie 35% obj.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z dodatkiem białka w zakresie od 1,25 do 5% wag. w odniesieniu do proszku, temperatura  $25^\circ\text{C}$



Rys. 3. Zależność lepkości od szybkości ścinania (a) oraz krzywe płynięcia dla zawiesin o składzie 35% obj.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z różnym dodatkiem metylocelulozy (w zakresie 0 – 0,48% wag. na masę proszku), temperatura  $25^\circ\text{C}$

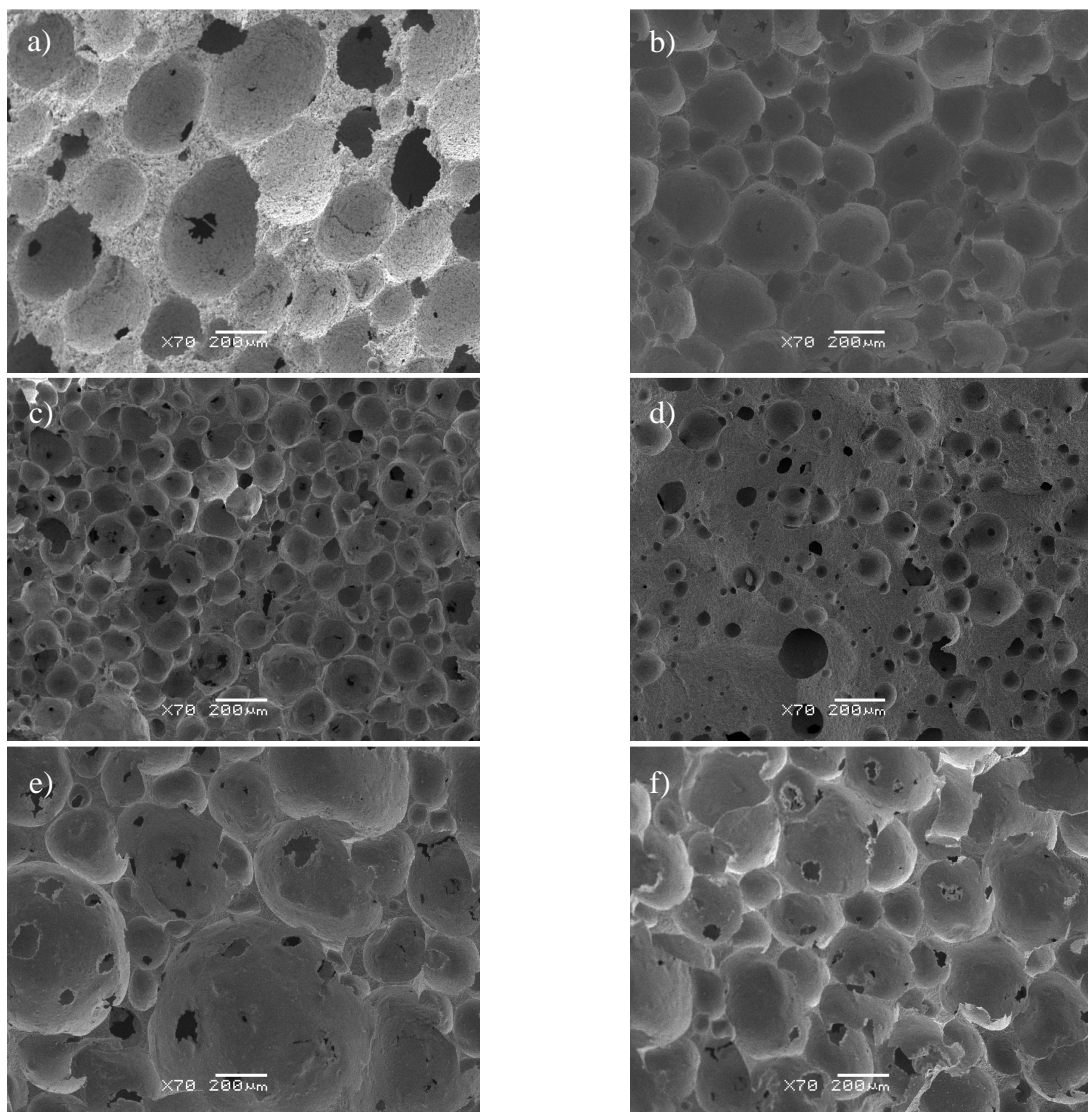
### 3.2 CHARAKTERYSTYKA PRÓBEK PO SPIEKANIU

Gęstość pozorna, porowatość całkowita oraz otwarta otrzymanych próbek została przedstawiona w tabeli 4. W wytworzonych materiałach piankowych zaobserwowano

zmniejszenie porowatości całkowitej oraz otwartej a także zwiększenie gęstości pozornej waz ze wzrostem zawartości biopolimeru, czyli ze wzrostem lepkości wyjściowej zawiesiny.

Tabela 4. Gęstość pozorna, porowatość całkowita oraz otwarta próbek przygotowanych z zawiesin o podanym składzie

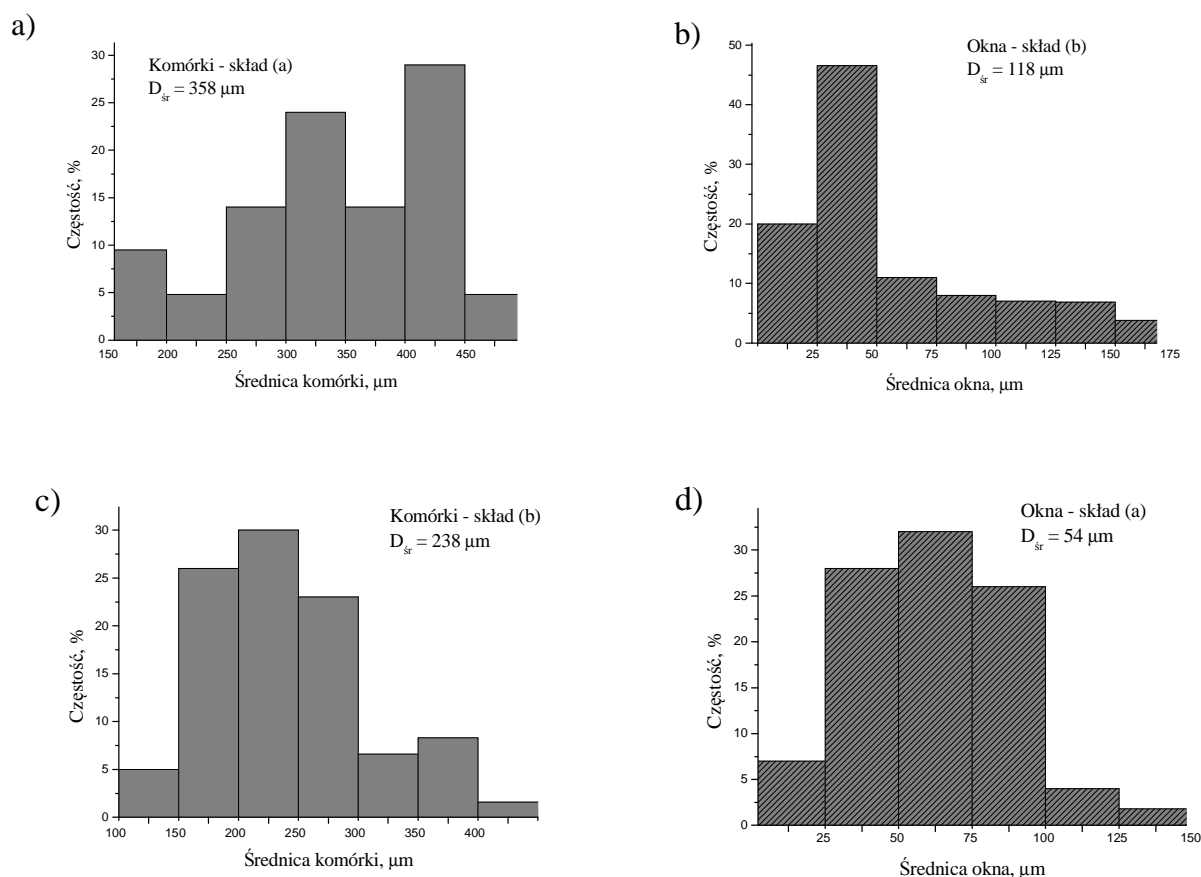
Gęstwa o składzie	Gęstość pozorna [g/cm <sup>3</sup> ]	Porowatość całkowita [%]	Porowatość otwarta [%]
(a)	0,83±0,11	80,7±1,3	77,2±0,7
(b)	1,18±0,34	72,7±1,1	65,8±1,5
(c)	1,46±0,17	66,0±1,6	60,3±2,8
(d)	2,50±0,05	40,1±2,4	20,0±5,1
(e)	0,74±0,83	82,7±3,1	81,9±0,9
(f)	1,17±0,22	71,0±4,2	66,3±0,8

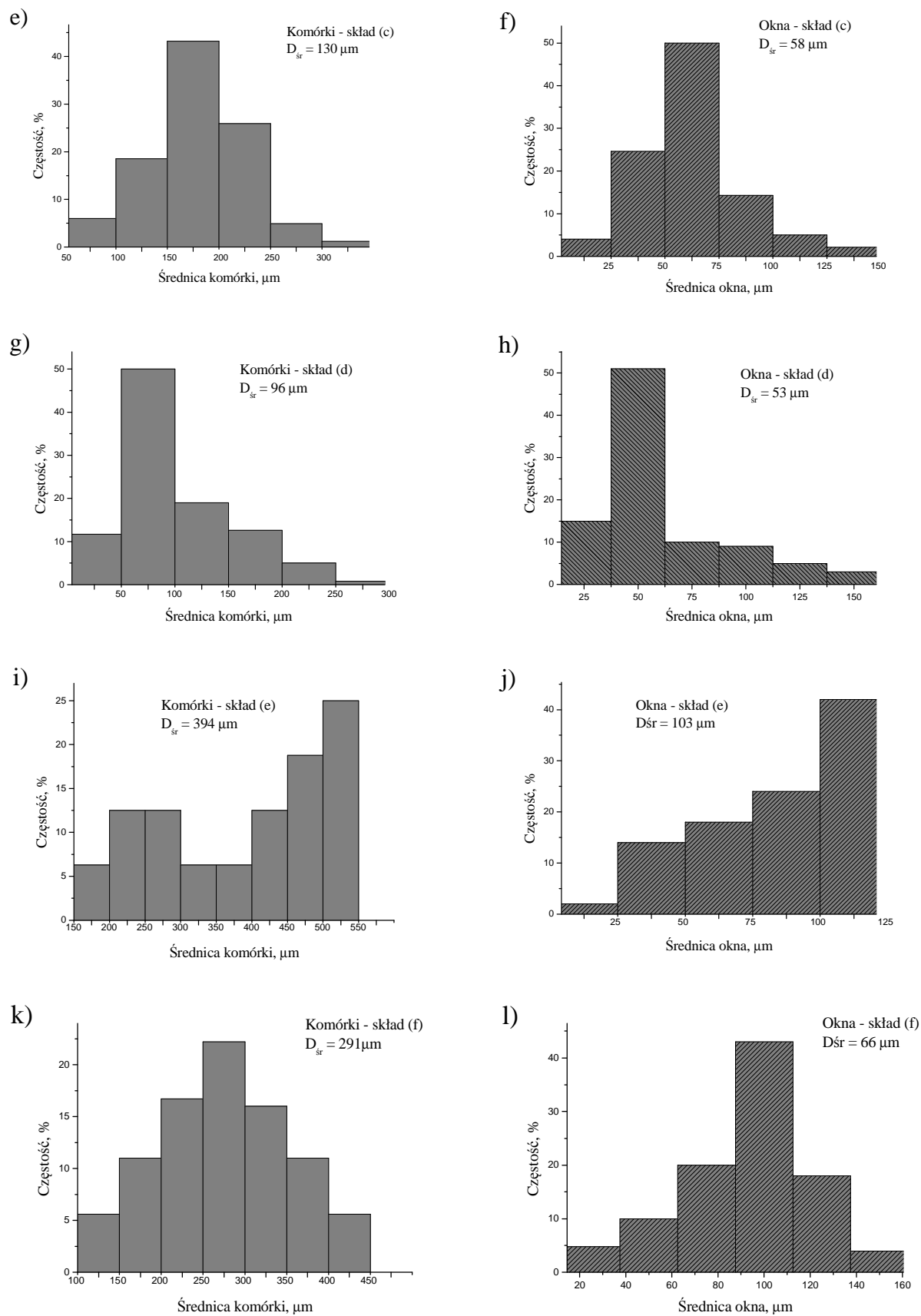


Rys. 4. Mikrostruktura pianek korundowych przygotowanych z zawiesin z dodatkiem różnych biopolimerów: (a) 2,5% wag. białka/masa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) 5% wag. białka/masa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) 2,5% białka/masa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + sacharoza, (d) 5% białka/masa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + sacharoza, (e) 0,5% wag. metylocelulozy/masa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (f) 1% wag. metylocelulozy/masa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Przeprowadzone obserwacje morfologiczne (rys. 4) wykazały, że porowate kształtki zbudowane są z komórek o kulistym kształcie, które stykają się ze sobą i są równomiernie rozmieszczone w całej objętości próbki. We wszystkich badanych materiałach stwierdzono występowanie komórek zarówno otwartych jak i zamkniętych. Różnice w mikrostrukturze porowatej ceramiki korundowej wynikają przede wszystkim z rodzaju zastosowanego biopolimeru oraz związanych z tym warunków żelowania. W przypadku próbek przygotowanych z dodatkiem białka, jako środka żelującego zaobserwowano znaczące różnice w mikrostrukturze dla pianek z dodatkiem sacharozy przy takiej samej ilości białka. Rys. 4b, 4c przedstawia przełam ceramiki porowatej przygotowanej z dodatkiem sacharozy – widoczne są pory bezpośrednio stykające się ze sobą jak i oddzielone zwartym obszarem fazy polikrystalicznej. Powyższe przykłady ilustrują, w jaki sposób rodzajem środka żelującego można regulować porowatość oraz wielkość komórek i okien w ceramice piankowej.

Rys. 5 przedstawia rozkład wielkości komórek oraz okien dla pianek przygotowanych z użyciem różnych biopolimerów jako środków żelujących. Największy rozmiar komórek oraz okien otrzymano dla próbek otrzymanych z dodatkiem metylocelulozy w ilości 0,16 % wag. w stosunku do  $Al_2O_3$  (rys. 5i ,5j). Najmniejszy rozmiar komórek i okien uzyskano w przypadku próbek przygotowanych z dodatkiem białka w ilości 5% wag. w stosunku do  $Al_2O_3$  oraz sacharozy (rys. 5g, 5h). Uzyskane wyniki są zbieżne z wynikami pomiarów reologicznych – zawiesiny z dodatkiem metylocelulozy charakteryzowały się najmniejszą lepkością przy danej szybkości ścinania (rys. 2).





Rys. 5. Rozkład rozmiarów średnicy komórek oraz okien w piankach przygotowanych z zawiesin z dodatkiem różnych biopolimerów: (a) 2,5% wag. białka/masa  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) 5% wag. białka/masa  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c) 2,5% białka/masa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + sacharoza, (d) 5% białka/masa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + sacharoza, (e) 0,5% wag. metylocelulozy/masa  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (f) 1% wag. metylocelulozy/masa  $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 4. PODSUMOWANIE

W pracy zbadano wpływ dodatku biopolimerów jako środków żelujących na mikrostrukturę korundowych materiałów piankowych otrzymanych metodą żelowania spienionej zawiesiny. Otrzymano materiały o porowatości całkowitej mieszczącej się w zakresie 40 – 80%. Wykazano, że rodzaj oraz stężenie użytego biopolimeru ma wpływ na lepkość zawiesiny a tym samym na porowatość całkowitą oraz rozmiar komórek i okien wytworzonych materiałów piankowych.

#### Literatura

---

1. M. Scheffler, P. Colombo, Cellular ceramics: Structure, manufacture. Properties and Applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
2. L. J. Gibson, M. F. Ashby, Cellular solids: Structure and properties, Cambridge, UK, 1997.
3. I. Santacruz, R. Moreno, Preparation of cordierite materials with tailored porosity by gelcasting with polysaccharide, International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol. 5, No. 1, 2008, p. 74-83.
4. J. Binner, H. Chang, R. Higginson, Processing of ceramic-metal interpenetrating composites, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 29, No. 5, 2009, p. 837-842.
5. H. Chang, R. Higginson, J. Binner, Microstructure and property characterization of 3-3 Al(Mg)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interpenetrating composites produced by a pressureless infiltration technique, Journal of Materials Science, Vol. 45, No. 1, 2010, p. 662-668.
6. M. Potoczek, Kształtowanie mikrostruktury piankowych materiałów korundowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 2012.
7. M. Potoczek, Ceramiczne tworzywa porowate o strukturze piany wytwarzane metodą *gelcasting* przy użyciu przyjaznych dla środowiska polisacharydów, Ceramics, Polish Ceramic Bulletin, Vol. 91, No. 2, 2005, p. 1035-1042.
8. M. Potoczek, Zastosowanie albuminy w charakterze środka spieniającego i żelującego do wytwarzania ceramiki porowate, Ceramics, Polish Ceramic Bulletin, Vol. 91, No. 2, 2005, p. 1043-1047.
9. S. Dhara, M. Pradhan, D. Ghosh, P. Bhargava, Nature inspired novel processing routes for ceramic foams, Advances in Applied Ceramics, Vol. 104, No. 1, 2005, p. 9-21.



# BADANIE ZAWARTOŚCI FAZ I KRYSTALIZACJI NANOKOMPOZYTÓW NA OSNOWIE POLI(3-HYDROKSYMAŚLANU)

Anna Czerniecka-Kubicka<sup>1a</sup>, Iwona Zarzyka<sup>1</sup>, Marek Pyda<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Organicznej, Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza

<sup>a</sup>anna\_czerniecka@poczta.fm

## 1. WSTĘP

Ostatnio dużą uwagę przyciągają polimery biodegradowalne i biokompatybilne. W związku z faktem, że są one przyjazne dla środowiska wykorzystuje się je często w zastosowaniach biomedycznych, jak również do produkcji opakowań jednorazowych czy w rolnictwie. Z tego powodu, tak istotne jest prowadzenie badań mających na celu poprawę właściwości użytkowych polimerów przy jednoczesnej poprawie ich stopnia biodegradacji.

Poli(kwas 3-hydroksymasłowy) (P3HB) jest również całkowicie biodegradowalnym, termoplastycznym poliestrem alifatycznym, wytwarzanym przez wiele bakterii z tanich surowców odnawialnych. Właściwości fizyczne i mechaniczne P3HB są porównywalne z właściwościami izotaktycznego polipropylenu [1], co czyni P3HB bardzo atrakcyjnym materiałem. Ma on jednak pewne wady, takie jak sztywność, kruchość, a przede wszystkim niską stabilność termiczną, nieznacznie tylko wyższą od jego temperatury topnienia, co ogranicza wykorzystanie P3HB w szerszym zakresie komercyjnym [2]. Dlatego tak ważne jest zwiększenie stabilności termicznej P3HB. Jednym ze sposobów może być wytwarzanie nanokompozytów z udziałem tego polimeru. Nanokompozyty polimerowe są powszechnie wytwarzane poprzez połączenie matrycy polimerowej z napełniaczem. Istotne jest, aby jeden ze składników posiadał, co najmniej jeden wymiar (tj. długość, szerokość lub grubość) w skali nanometrycznej (1 do kilkuset nanometrów). Wykazano, że dodatek kilku procent nanonapełniacza (zwykle od 1 do 5% mas.) skutkuje otrzymaniem nanokompozytów o lepszych właściwościach termicznych oraz mechanicznych, tzn. lepszych parametrach barierowych, poniżej których obserwuje się wyraźną zmianę właściwości, w stosunku do wyjściowego polimeru [3-5]. Komercyjnie, najważniejszym rodzajem nanokompozytów polimerowych są te produkowane z udziałem mineralnych gliniek warstwowych (glinokrzemianów warstwowych), a zwłaszcza montmorylonitu, który jest materiałem naturalnym, ekonomicznym i przyjaznym dla środowiska. Jest on zwykle modyfikowany chemicznie poprzez wymianę kationową, polegającą na wymianie jonów sodowych na odpowiednie jony organiczne - zwykle alkiloamoniowe. Proces ten ma na celu zmniejszenie hydrofilowości montmorylonitu i zapewnienie jego kompatybilności z matrycą polimerową, co jest podstawą pomyślnego wytwarzania nanokompozytów polimerowych.

Obecnie, bardzo obiecującymi materiałami są nanobiokompozyty, ponieważ wykazują lepsze właściwości przy jednoczesnym zachowaniu biodegradowalności materiału oraz jego ekonietyksyczości [6]. Dlatego P3HB wydaje się być idealną matrycą.

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę termiczną nanokompozytów na bazie poli(kwasu 3-hydroksymasłowego) i glinki organicznej typu Cloisite® 30B. Zbadano wpływ dodatku zawartości nanonapełniacza na termiczne właściwości otrzymanych kompozytów, w szczególności na zawartość faz wytworzonego materiału.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1 OTRZYMYWANIE KOMPOZYTÓW

Do otrzymywania nanokompozytów użyto współbieżną wytłaczarkę dwuślimakową firmy Zamak, o średnicy ślimaka 12,5 mm; stosunek L/D wynosił 24. Wytłaczarka jest wyposażona w cztery temperaturowo kontrolowane strefy, które nastawiano w zakresie od 150 do 185°C. Szybkość ślimaka była równa 40 obrotów/min. Przed procesem wytłaczania, nanonapełniacz był dyspergowany w wodzie za pomocą ultradźwięków z częstotliwością 37 Hz w czasie 30 minut. Zdyspergowany napełniacz Cloisite® 30B oraz P3HB suszono w temperaturze 50°C w suszarce próżniowej przez 12 godz. Do matrycy polimerowej wprowadzono 1, 2 lub 3% mas. Cloisite® 30B. Mieszanie P3HB i nanonapełniacza homogenizowano mechanicznie i wprowadzono do wytłaczarki.

### 2.2 METODY BADAWCZE

#### 2.2.1 WĄSKOKĄTOWA DYFRAKCJA RENTGENOWSKA (SAXS)

Pomiary SAXS przeprowadzono w trybie transmisyjnym w zakresie od 0 do 5° w czasie 2 godzin. Dyfraktometr NANOSTAR-U wyposażony jest w goniometr niskokątowy z lampą miedziową (promieniowanie o długości 1,54 Å) pracujący przy 50 kV i 0,6 mA. Optyka przyrządu (skrzyżowane lustra Goebła) pozwala na otrzymanie wiązki równoległej o średnicy 500 mikronów. System szczelin umożliwia rejestrację ugiętej wiązki przy kącie dywergencji mniejszym niż 0,05.

#### 2.2.2 ANALIZA TERMICZNA

Badania termiczne matrycy - P3HB, a także uzyskanych na jej podstawie kompozytów oraz Cloisite® 30B badano z użyciem mikrotermograwimetru TGA/SDTA 851e firmy Mettler Toledo. Próbki o masie 2 - 10 mg umieszczano w tyglu ceramicznym, ważono z dokładnością do 0,001 mg i umieszczono w komorze pomiarowej. Rejestracji wyników dokonywano w następujących warunkach: zakres temperatury 20 - 800°C, szybkość ogrzewania 5°C/min, atmosfera argonu. Wyniki rejestrowano w postaci krzywych TG.

Badania kalorymetryczne przeprowadzono przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego firmy TA Instruments DSC Q1000. Zastosowanym systemem chłodzącym była chłodziarka zewnętrzna. Wszystkie analizy przeprowadzono w atmosferze azotu, którego przepływ był stały i wynosił 50 ml/min. Pomiary zostały przeprowadzone w zakresie temperatury: -90°C - 195°C. Badania DSC przeprowadzono przy stałej szybkości ogrzewania próbki ( $q =$



10 °C/min), z różnymi wartościami szybkości chłodzenia w zakresie 1 °C/min - 50 °C/min. W wyniku pomiaru metodą DSC otrzymano termogramy, które przedstawiają zależność strumienia ciepła lub ciepła właściwego w funkcji czasu lub temperatury.

Każdy przeprowadzony pomiar ciepła właściwego przy użyciu DSC został skalibrowany z wykorzystaniem ciepła właściwego szafiru (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Kalibracja temperatury i strumienia ciepła w aparatach DSC została przeprowadzona w odniesieniu do parametrów topnienia indu, tj. początkowej temperatury topnienia, tzw. „onset”: T<sub>m</sub>(onset) = 156,6°C i entalpii topnienia ΔH<sub>f</sub> = 28,45 J/g (3,281 kJ/mol).

Skalibrowane wyniki ciepła właściwego otrzymano na podstawie trzech pomiarów: pierwszy, z pustym tygłem odniesienia i pustym tygłem próbki, był wykonany w celu uwzględnienia (poprawienia) „asymetrii komory” aparatu DSC, drugi pomiar z pustym tygłem odniesienia i tygłem napełnionym szafirem przeprowadzono w celu kalibracji ciepła właściwego, natomiast trzeci pomiar był wykonany z pustym tygłem odniesienia i tygłem napełnionym badanym materiałem. Na tej podstawie została wyznaczona stała kalibracji zgodnie z równaniem [7].

$$m \cdot C_p = K \frac{\Delta T}{q} + C_s \frac{dT_s}{dT_s} \quad (1)$$

K - stała kalibracji, ΔT - różnica temperatury pomiędzy próbką badaną i próbką odniesienia, C<sub>s</sub> - ciepło właściwe próbki wraz z naczynkiem pomiarowym, T<sub>s</sub> - temperatura próbki, q - szybkość ogrzewania, m - masa sporządzonych próbek, która wahała się w granicach 3 - 5 mg.

### 3. WYNIKI

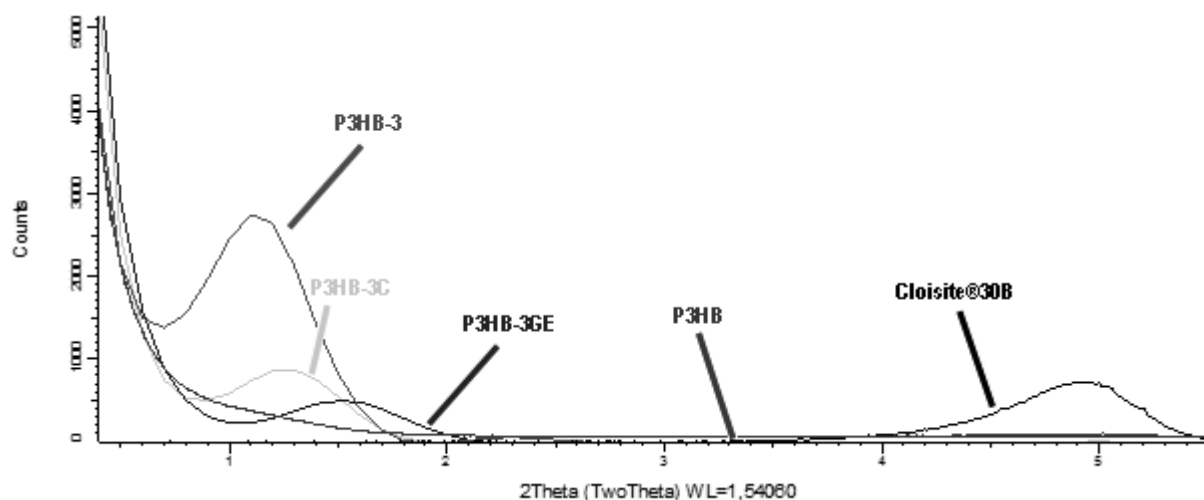
#### 3.1 ANALIZA STRUKTURY NANOKOMPOZYTÓW

Charakterystykę nanokompozytów uzyskanych z udziałem kwasu poli(3-hydroksymasłowego) oraz nanoglinki organicznej CLOISITE® 30B oparto na założeniu, że struktury nieuporządkowane nie wykazują zwykle pików dyfrakcji rentgenowskiej, gdyż podczas badania nie występuje tak zwane odbicie Bragga z powodu braku uporządkowania i zbyt dużych odległości międzypłaszczyznowych (powyżej 10 nm).

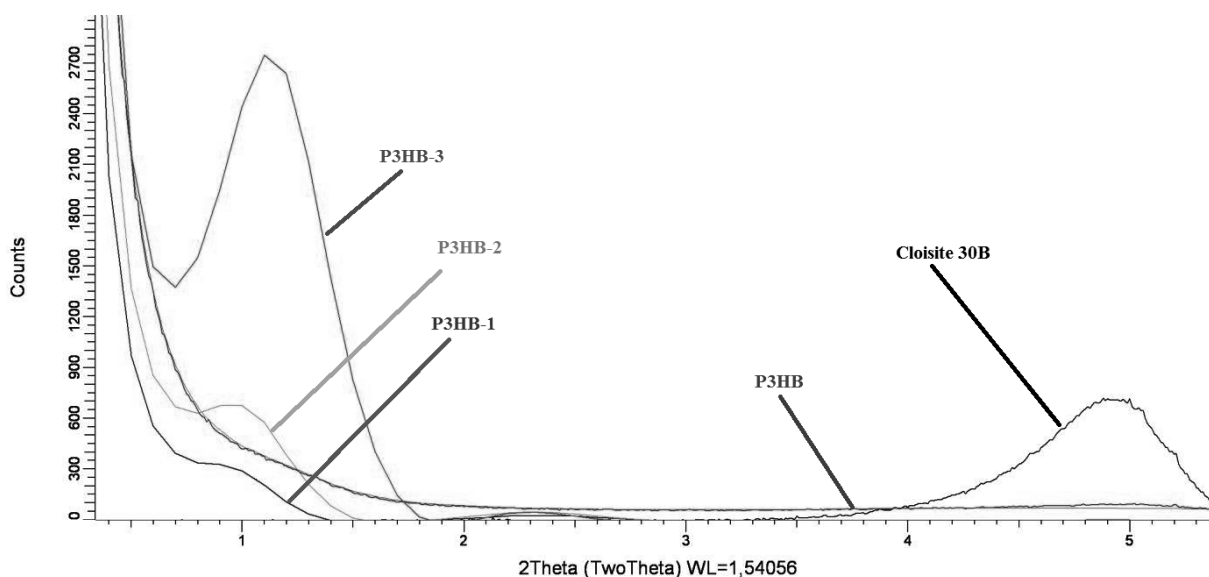
Zbadano wpływ rodzaju rozpuszczalnika (woda, chloroform, glikol etylenowy), używanego do dyspergowania nanonapełniacza za pomocą ultradźwięków, na strukturę uzyskanego kompozytu (rysunek 1). Porównania dokonano na nanokompozytach zawierających 3% nanonapełniacza w swojej strukturze. Stwierdzono, że najlepsze efekty uzyskuje się po wcześniejszej dyspersji nanonapełniacza w wodzie w czasie 30 minut (rysunek 2). Nie stwierdzono wpływu ilości wody używanej do dyspergowania nanonapełniacza na strukturę uzyskanego kompozytu.

Na rysunku 2 przedstawiono porównawczy dyfraktogram SAXS nanokompozytów otrzymanych na osnowie P3HB z udziałem 1, 2 i 3% glinki organicznej zdyspergowanej w wodzie. Dla porównania przedstawiono również nienapełniony polimer kwasu 3-hydroksymasłowego, jak i sygnał pochodzący od nanonapełniacza - Cloisite 30B. Stwierdzono, że przesunięcie jest tym większe, im mniejsza zawartość glinki w uzyskanym kompozycie. Zmniejszenie się kąta dyfrakcji oznacza, że makrocząsteczki P3HB weszły pomiędzy warstwy krzemianowe i odległości międzywarstwowe uległy zwiększeniu.

Dzięki zastosowaniu prawa Bragga ( $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ ), obliczono wartości odległości międzywarstwowych ( $d_{001}$ ). Wynoszą one odpowiednio 1,8 i 6,8 nm dla czystego nanonapełniacza i nanokompozytu P3HB-3. Wynika stąd, że odległość międzywarstwowa  $d_{001}$  wzrosła o 5 nm.



Rys. 1. Porównawczy dyfraktogram SAXS nanokompozytów uzyskanych na osnowie P3HB z 3% mas. glinki organicznej dyspergowanej w różnych rozpuszczalnikach: wodzie, glikolu etylenowym i chloroformie (nanokompozyty oznaczono odpowiednio jako P3HB-3, P3HB-3EG, P3HB-3C). Przedstawiono również sygnał pochodzący od matrycy P3HB i nanonapełniacza Cloisite 30B



Rys. 2. Porównawczy dyfraktogram SAXS nanokompozytów uzyskanych na osnowie P3HB z udziałem 1, 2, 3% mas. glinki organicznej zdyspergowanej w wodzie (oznaczono odpowiednio P3HB-1, P3HB-2, P3HB-3). Przedstawiono również sygnał pochodzący od matrycy P3HB i nanonapełniacza Cloisite 30B

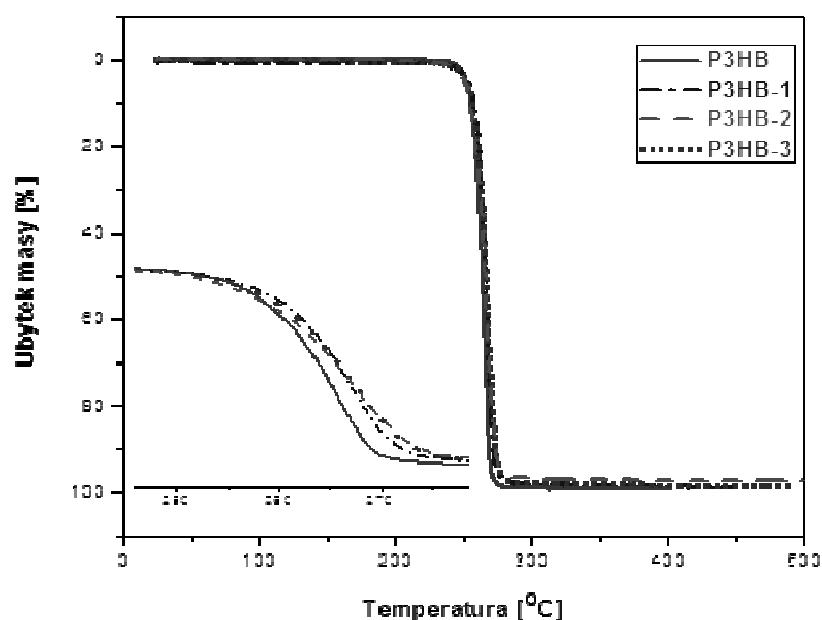
Z analizy dyfraktogramów wynika, że uzyskano nanokompozyty z przewagą interkalowanej struktury, jednak znaczny spadek intensywności pików potwierdzających interkalację może wskazywać na powstawanie fragmentów struktury nieuporządkowanej i/lub eksfoliowanej.

### 3.2 ANALIZA TERMICZNA

W celu zbadania odporności termicznej otrzymanych nanokompozytów, a także zmian właściwości fizyko-mechanicznych, podczas ogrzewania materiału, przeprowadzono badania termogravimetryczne (TGA) (rysunek 3).

Analiza termogravimetryczna próbek wykazała, że stabilność termiczna jest najlepsza dla nanokompozytu zawierającego 1% nanonapełniacza w swojej strukturze. Na podstawie termogramu (rysunek 3) zaobserwowano, że dla próbek P3HB, P3HB-1, P3HB-2 i P3HB-3, 10% utrata wagi nastąpiła odpowiednio w temperaturze 255,8 °C, 256,8 °C, 255,9 °C i 254,5 °C.

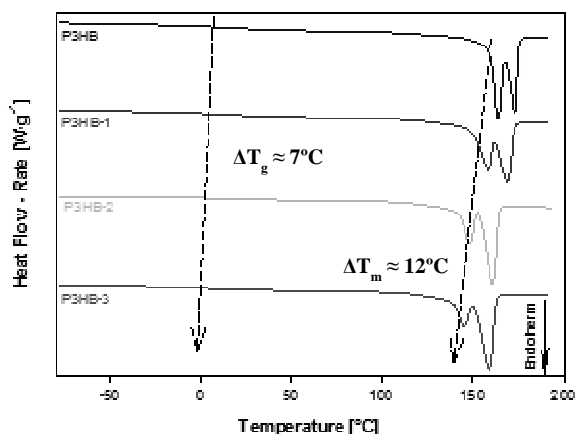
W celu obserwacji zmian właściwości termicznych uzyskanych kompozytów przeprowadzono badania za pomocą standardowej, różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Zbadano wpływ nanonapełniacza na temperaturę przejścia szklanego ( $T_g$ ) i topnienia, a także zmianę entalpii przejścia fazowego oraz ciepła właściwego w  $T_g$ . Rysunek 4 i 5 przedstawia termogramy matrycy polimerowej, jak również jej kompozytów o różnej zawartości nanonapełniacza.



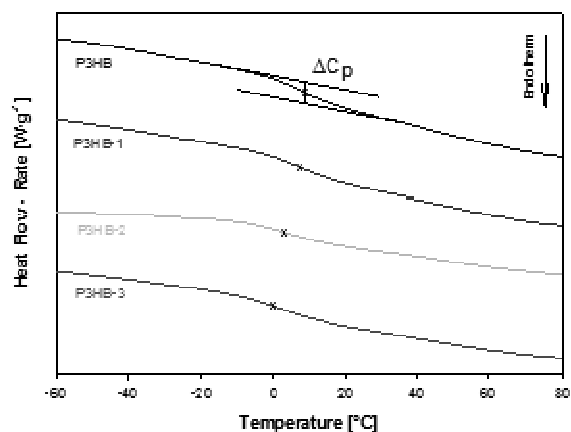
Rys. 3. Analiza TGA matrycy P3HB oraz jej nanokompozytów zawierających 1, 2 i 3% mas. nanonapełniacza w swojej strukturze (oznaczono odpowiednio jako: P3HB, P3HB-1, P3HB-2 i P3HB-3)

Zależność strumienia ciepła od temperatury, dla każdej z prezentowanych na rysunkach 4, 5 i 6 próbek, została otrzymana podczas ogrzewania z szybkością 10 °C/min, po ich uprzednim schłodzeniu w sposób kontrolowany z szybkością 5 °C/min.

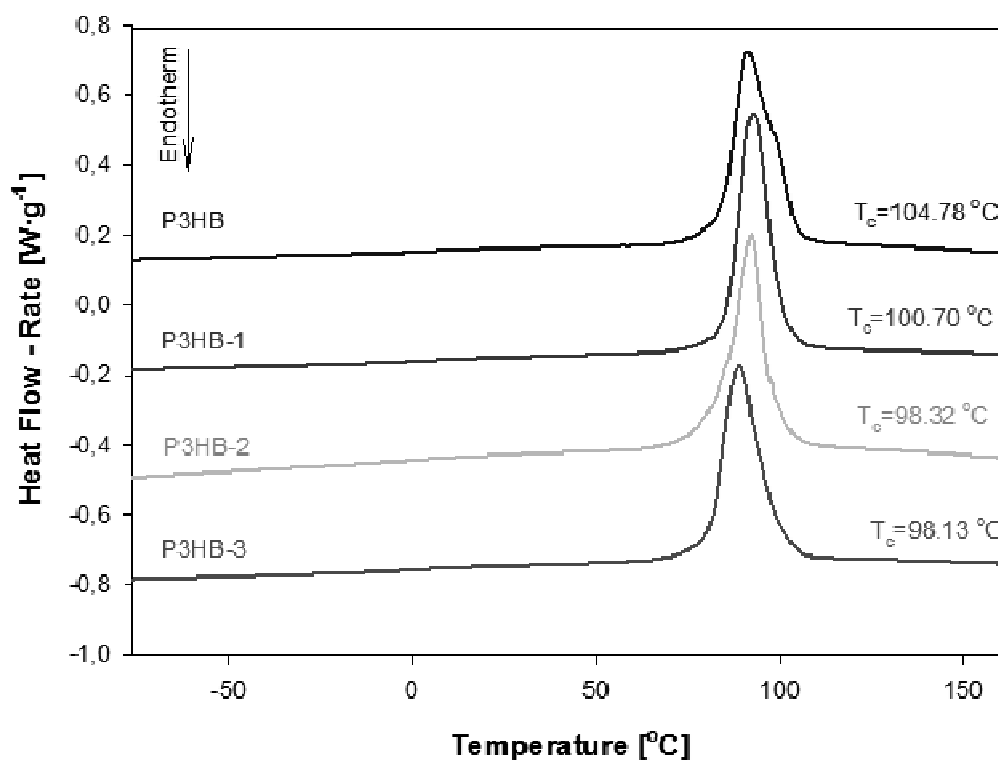
Na podstawie jakościowej analizy zmian ciepła właściwego prezentowanych, semikrystalicznych próbek P3HB i jego kompozytów, oszacowanych na podstawie zmian strumienia ciepła przedstawionych na rysunkach 4, 5 i 6, oszacowano parametry przejść fazowych, które zestawiono w tabeli 1.



Rys. 4. Analiza porównawcza DSC kompozytów zawierających 0, 1, 2 i 3 % mas. napełniacza



Rys. 5. Analiza porównawcza przejścia szklistego próbek zawierających 0, 1, 2 i 3% mas. napełniacza w osnowie nanokompozytu



Rys. 6. Analiza porównawcza krystalizacji próbek zawierających 0, 1, 2 i 3% mas. napełniacza w osnowie nanokompozytu

Tabela 1. Porównanie parametrów przejść fazowych otrzymanych na podstawie analizy DSC

Nazwa próbki	$T_c$ [°C]	$\Delta H_c$ [ $J \cdot g^{-1}$ ]	$T_g$ [°C]	$\Delta C_p$ [ $J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ ]	$T_{m1}^*$ [°C]	$T_{m2}^*$ [°C]	$\Delta H_f$ [ $J \cdot g^{-1}$ ]
P3HB	104,78	88,79	7,69	0,1621	158,69	172,20	91,93
P3HB-1	100,70	94,36	7,48	0,1814	157,73	160,55	93,69
P3HB-2	98,32	95,31	3,35	0,2224	147,34	161,06	83,76
P3HB-3	98,13	84,56	0,35	0,1947	146,41	159,93	89,79

\* $T_{m1}$  i  $T_{m2}$  są to odpowiednio wartości „onset” temperatury topnienia wyznaczone dla podwójnego pikę topnienia z rys. 4.

Aby oszacować zawartość faz w materiale wyznaczono stopień krystaliczności ( $W_c$ ) i określono zawartość mobilnej fazy amorficznej ( $W_a$ ) używając modelu dwufazowego. W przypadku obecności mezofazy (RAF, *ang* rigid amorphous fraction) zastosowano model trzyfazowy ( $W_{RAF} \neq 0$ ). Sztywna faza amorficzna (mezofaza) często występuje w materiałach polimerowych, a jej ilość uzależniona jest od historii termicznej próbki. Obecność fazy RAF wpływa, w znacznym stopniu, na właściwości fizykochemiczne polimerów.

Zawartość fazy amorficznej ( $W_a$ ) w polimerze semikrystalicznym oblicza się na podstawie pomiarów kalorymetrycznych z wykorzystaniem równania (2):

$$W_a = \frac{\Delta C_p}{\Delta C_p(100\%)} = \frac{C_p(\text{eksp}) - C_p(s)}{C_p(c) - C_p(s)} \quad (2)$$

gdzie:  $\Delta C_p$  - zmiana ciepła właściwego w temperaturze zeszklenia ( $T_g$ ) między stanem ciekłym, a stanem stałym w polimerze semikrystalicznym,  $\Delta C_p(100\%)$  - różnica ciepła właściwego w  $T_g$  między stanem ciekłym a stałym w polimerze całkowicie amorficznym,  $C_p(s)$  - równowagowe ciepło właściwe stanu stałego,  $C_p(c)$  - ciepło właściwe stanu ciekłego,  $C_p(\text{eksp})$  - doświadczalne ciepło właściwe.

Stopień krystaliczności ( $W_c$ ) jest obliczany na podstawie definicji entalpii jako stosunek różnicy entalpii polimeru całkowicie amorficznego ( $H_a$ ) oraz entalpii próbki semikrystalicznej ( $H$ ) do różnicy entalpii  $H_a$  i entalpii kryształu ( $H_c$ ) – równanie (3).

$$W_c = \frac{H_a(T) - H(T)}{H_a(T) - H_c(T)} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f(100\%)} \quad (3)$$

$\Delta H_f$  - entalpia topnienia badanego materiału,  $\Delta H_f(100\%)$  - entalpia topnienia polimeru całkowicie krystalicznego. Wszystkie typy entalpii zastosowane w równaniu (3) powinny być opisane w funkcji temperatury ( $T$ ). Z kolei wartości poszczególnych entalpii muszą zostać obliczone na podstawie całkowania ciepła właściwego.

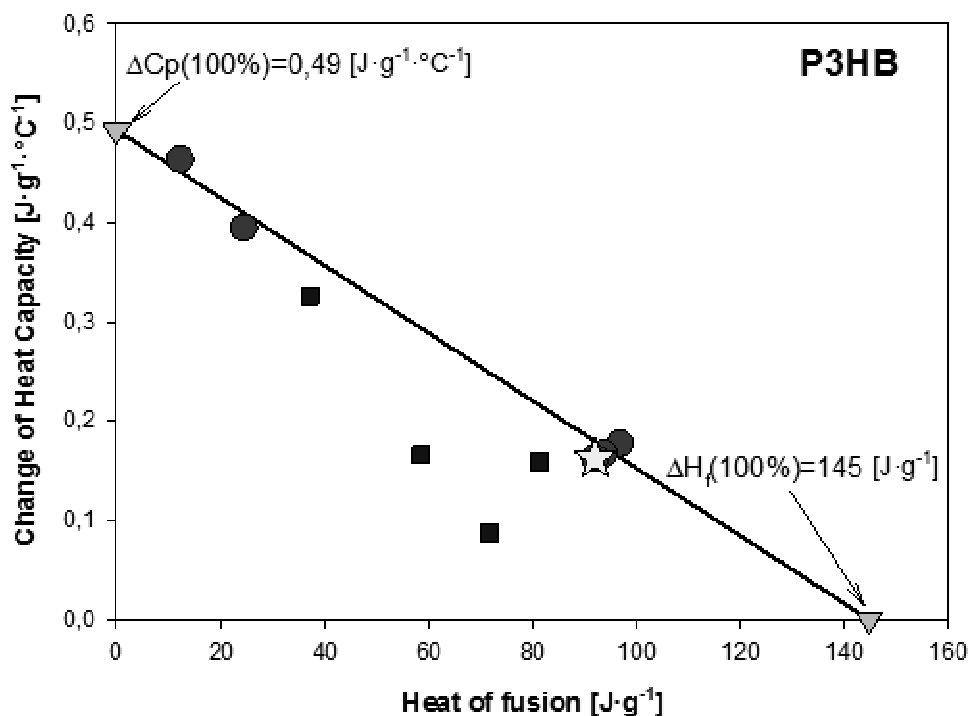
W wypadku modelu dwufazowego stosuje się zależność:  $W_a + W_c = 1$ . Jeśli w polimerach semikrystalicznych obserwowana jest relacja:  $W_a + W_c \neq 1$ , to świadczy to o obecności trzeciej fazy – RAF (równanie 4) [8, 9].

$$W_{RAF} = 1 - W_a - W_c \quad (4)$$

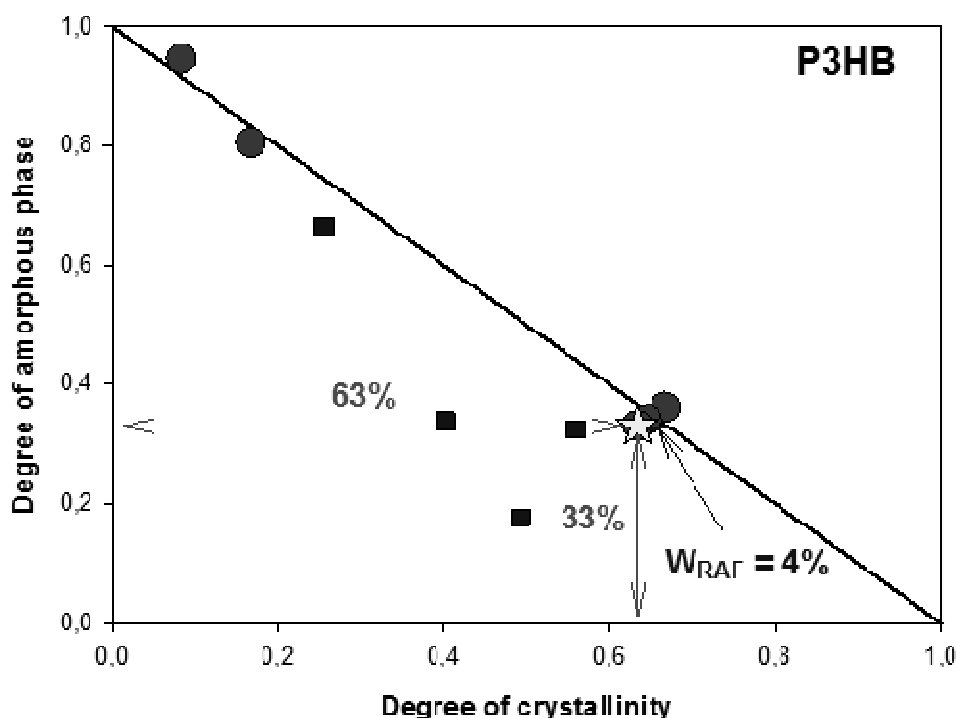
Na rysunku 7 przedstawiono zależność zmian ciepła właściwego w  $T_g$  mobilnej fazy amorficznej w funkcji entalpii przejścia fazowego  $\Delta H_f$  semikrystalicznych próbek P3HB o różnej historii termicznej.

Na rysunku 7 i 8 została przedstawiona przykładowa analiza matrycy nanokompozytów. Zaobserwowano odchylenie danych eksperymentalnych, otrzymanych z jakościowej analizy termicznej, od liniowej zależności  $\Delta C_p$  w funkcji  $\Delta H_f$ , co sugeruje istnienie układu trójfazowego w polimerze (oznaczono symbolem kwadratu), tj. obecność fazy krystalicznej ( $W_c$ ), amorficznej ( $W_a$ ) oraz sztywnej fazy amorficznej RAF. Próbki charakteryzujące się układem dwufazowym zostały oznaczone symbolem koła. Gwiazdką został przedstawiony punkt, który otrzymano na podstawie analizy próbki P3HB z rysunku 4. Wyznaczono, że ciepło właściwe materiału całkowicie amorficznego wynosi  $0,49 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ , natomiast entalpia topnienia materiału całkowicie krystalicznego wynosi  $145 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Dane eksperymentalne  $\Delta C_p$  i  $\Delta H_f$  z rysunku 7 zostały wykorzystane do obliczenia zależności  $W_a = f(W_c)$  zgodnie z równaniami 2 i 3. Prezentowana zależność przedstawia graficznie skład fazowy wszystkich badanych próbek nanokompozytu P3HB o różnej historii termicznej. Obliczono, że próbka P3HB pozostaje w układzie trójfazowym, co potwierdzono na rysunku 8 (próbka wykazuje nieznaczne odchylenie od linii prostej). Jak zobrazowano na rysunku 8, P3HB zawiera 33% fazy amorficznej, 63% fazy krystalicznej i 4% sztywnej fazy amorficznej.



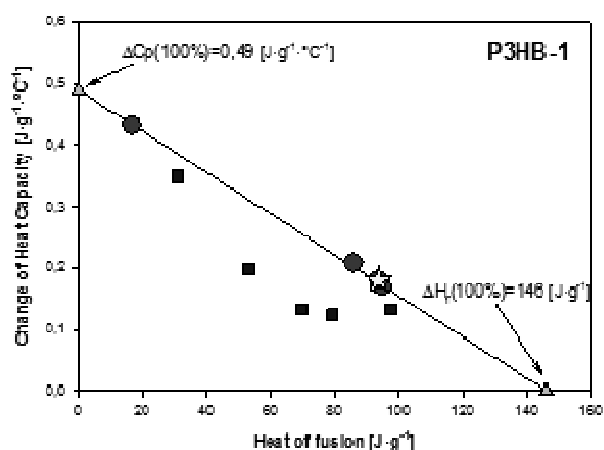
Rys. 7. Zależność zmian ciepła właściwego w temperaturze przejścia szklistego w funkcji ciepła topnienia semikrystalicznego P3HB



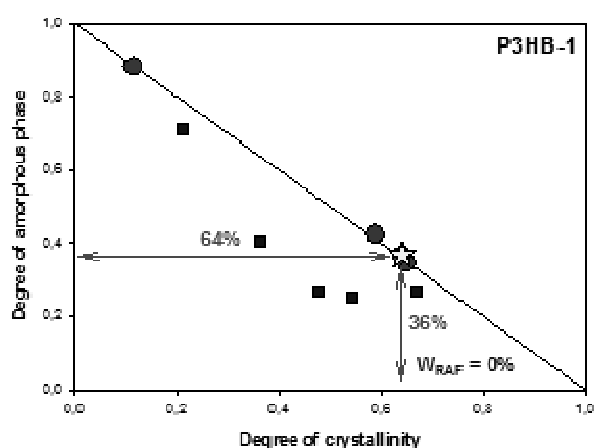
Rys. 8. Zależność zawartości fazy amorficznej w funkcji stopnia krystaliczności semikrystalicznego P3HB

Rysunek 9 przedstawia zmianę ciepła właściwego zmierzonego w temperaturze przejścia szklistego w funkcji zmiany ciepła przejścia fazowego na przykładzie nanokompozytu zawierającego 1% mas. nanonapełniacza w jego strukturze (P3HB-1) o różnej historii termicznej. Otrzymane wartości pochodzą z jakościowej analizy termicznej. Tak jak poprzednio, kwadratem zostały oznaczone próbki charakteryzujące układ trójfazowy, kołem – układ dwufazowy, natomiast gwiazdką zaznaczono punkt otrzymany na podstawie analizy próbki P3HB-1 z rysunku 4. Końce linii ciągłej wyznaczają ciepło właściwe materiału całkowicie amorficznego i ciepło przejścia fazowego materiału całkowicie krystalicznego (trójkąty).

Rysunek 10 przedstawia zależność zawartości fazy amorficznej w funkcji stopnia krystaliczności semikrystalicznego nanokompozytu P3HB-1.



Rys. 9. Zależność zmian ciepła właściwego w temperaturze przejścia szklistego w funkcji ciepła topnienia semikrystalicznego P3HB-1



Rys. 10. Zależność zawartości fazy amorficznej w funkcji stopnia krystaliczności semikrystalicznego P3HB-1

Jak przedstawia rysunek 10 próbka P3HB-1 pozostaje w układzie dwufazowym. Zawiera 64% fazy krystalicznej i 36% fazy amorficznej. W podobny sposób zostały oszacowane parametry materiałów całkowicie amorficznych i krystalicznych dla nanokompozytów o różnej historii termicznej zawierających 2 i 3% mas. nanonapełniacza w swojej strukturze, jak również oszacowano ich skład fazowy. Otrzymane wyniki zostały zestawione w tabeli 2.

Tabela 2. Wpływ ilości nanonapełniacza na zawartość fazową w strukturze nanokompozytów

Nazwa próbki	$\Delta C_p$ (100%) [J·g <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_f$ (100%) [J·g <sup>-1</sup> ]	$W_c$ [%]	$W_a$ [%]	$W_{RAF}$ [%]
P3HB	0,49	145	63	33	4
P3HB-1	0,49	146	65	35	0
P3HB-2	0,50	145	66	33	1
P3HB-3	0,50	145	68	32	0

Na podstawie powyższych wyników można stwierdzić, że dodatek gliny organicznej do polimeru powoduje wzrost krystaliczności w nanokompozycie. Nie można stwierdzić natomiast wpływu nanogliny na zmianę parametrów ciepła właściwego i entalpii przejścia fazowego odpowiednio materiału całkowicie amorficznego i krystalicznego.

#### 4. WNIOSKI

W wyniku wytlaczania poli(3-hydroksymaślanu) i glinki organicznej CLOISITE® 30B z użyciem wytłaczarki dwuślimakowej otrzymano nanokompozyty o strukturze interkalowanej i częściowo eksfoliowanej w zależności od ilości wprowadzonego nanonapełniacza. Wyniki zostały potwierdzone za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej.

Stwierdzono, że dodatek 1-3% mas. nanonapełniacza nie powoduje zmian składu fazowego materiału w stosunku do osnowy polimeru. Jednak obserwowany jest spadek temperatury przejścia szklistego o ok. 7°C wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza w strukturze nanokompozytu, co świadczy o działaniu glinki organicznej jako plastyfikatora. Dodatkowo widoczne jest obniżenie temperatury topnienia nanokompozytów w odniesieniu do P3HB o ok. 12°C i wyraźne oddzielenie temperatury topnienia od temperatury rozkładu P3HB, co w znaczny sposób ułatwia przetwórstwo.

#### Literatura

---

1. E. G. Fernandes, M. Pietrini, E. Chiellini, Thermo-mechanical and morphological characterization of plasticized poly[(R)-3-hydroxybutyric acid], *Macromolecular Symposia*, Vol. 218, No. 1, 2004, p. 157-164.
2. S. N. Lee, M. Y. Lee, W. H. Park, Thermal stabilization of poly(3-hydroxybutyrate) by poly(glycidyl methacrylate), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 83, No. 13, 2002, p. 2945-2952.
3. D. S. Achilias, M. M. Karabela, I. D. Sideridou, Thermal degradation of light-cured dimethacrylate resins - Part I. Isoconversional kinetic analysis, *Thermochimica Acta*, Vol. 472, No. 1-2, 2008, p. 74-83.
4. A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J. Banerjee, Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement, *Thermochimica Acta*, Vol. 453, No. 2, 2007, p. 75-96.
5. J. Pagacz, K. Pielichowski, Preparation and Characterization of PVC/Montmorillonite Nanocomposites - A Review, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, Vol. 15, No. 2, 2009, p. 61-76.
6. P. Bordes, E. Pollet, L. Averous, Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems, *Progress in Polymer Science*, Vol. 34, No. 2, 2009, p. 125-155.
7. B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, SPRING, Verlag, Berlin, 2005.
8. Janigová, I. Lacík, I. Chodák, Thermal degradation of plasticized poly(3-hydroxybutyrate) investigated by DSC, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 77, No. 1, 2002, p. 35-41.
9. N. Grassie, E. J. Murray, P. A. Holms, The thermal-degradation of poly(-(d)-beta-hydroxybutyric acid). 2. Changes in molecular-weight, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 6, 1984, p. 95-103.



# EKSTRAKCJA SEKWENCYJNA I SPECJACJA CYNKU ORAZ MANGANU Z GLEBY ZE SKŁADOWISKA ODPADÓW POGALWANIZACYJNYCH

Dagmara Galas<sup>1a</sup>, Jan Kalembkiewicz<sup>1b</sup>, Elżbieta Sitarz-Palczak<sup>1c</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska

<sup>a</sup>dgalas@stud.prz.edu.pl

<sup>b</sup>kalembic@prz.edu.pl

<sup>c</sup>epalczak@prz.edu.pl

## 1. WSTĘP

Gleba jest jednym z najważniejszych elementów środowiska przyrodniczego. Stanowi wierzchnią warstwę części litosfery (1,5 – 2,0 m), wykształconą ze skały macierzystej w wyniku procesów geologicznych. Stanowi układ trójfazowy, fazę stałą stanowią cząstki mineralne, organiczne oraz organiczno-mineralne o różnym stopniu rozdrobnienia, fazę ciekłą woda, a fazę gazową para wodna wraz z powietrzem. Wpływ rolniczej oraz przemysłowej działalności człowieka na jakość gleby jest uzależniony od ich kierunku i intensywności [1]. Składowiska odpadów pogalwanizacyjnych stanowią źródło potencjalnej emisji metali ciężkich do gleby. Ich toksyczne działanie jest związane ze zdolnością do wnikania w łańcuchy pokarmowe, przez co zagrażają organizmom na wszystkich poziomach troficznych. Metale ciężkie charakteryzują się zdolnością do akumulacji w organizmie, gdzie mogą stanowić przyczynę wielu stanów patologicznych. Ponadto ich wysokie stężenie prowadzi do zaburzenia równowagi ekologicznej w ekosystemach. Uszkodzenie struktury ekologicznej może doprowadzić do stanu nieodwracanej degradacji środowiska [2, 3]. Określenie składu chemicznego powierzchniowej warstwy skorupy ziemskiej objętej silną presją antropogeniczną jest szczególnie ważnym aspektem działań w ramach ochrony środowiska.

Całkowita zawartość metali w glebie nie wskazuje rzeczywistego zagrożenia dla środowiska naturalnego. Toksyczność pierwiastków zależy od formy w jakiej występują w ekosystemach. Analiza specjacyjna pozwala na identyfikację i oznaczenie ilościowe poszczególnych indywiduów chemicznych, dostarcza informacje dotyczące mobilności, możliwej biodostępności oraz zmian ilościowych występowania pierwiastków w obrębie fazy geochemicznej [4]. Analiza specjacyjna stanowi trudne zagadnienie analityczne ze względu na szereg problemów analitycznych pojawiających w trakcie jej wykonywania. Wśród nich należy wymienić ogromną różnorodność składników śladowych, zmienny i niejednorodny skład matrycy, niskie stężenia oznaczanych składników, a także konieczność doboru procedury analitycznej do wyodrębnienia oraz identyfikacji danej formy specjacyjnej. Ze względu na wymienione trudności podejmuje się próby identyfikacji, wyodrębnienia oraz oznaczenia analizowanego pierwiastka związanego z daną fazą geochemiczną gleby, a nie określonej formy specjacyjnej, zespół tych czynności

określa się jako analizę frakcjonowaną [5]. Badania frakcji metali mogą być realizowane poprzez ekstrakcję sekwencyjną oraz oznaczenia spektrometryczne.

Ekstrakcja sekwencyjna symuluje warunki środowiskowe, zarówno naturalne, jak i zmienione antropogenicznie. Poprzez wykonanie kolejnych ekstrakcji za pomocą serii roztworów o wzrastającej agresywności możliwe jest dokonanie oceny biodostępności oraz mobilności metali w glebie. W literaturze opisywanych jest wiele procedur ekstrakcji sekwencyjnej [6], najczęściej wykorzystywany jest schemat ekstrakcyjny Tessiera [7]. Metodyka ta pozwala na wyodrębnienie pięciu frakcji: wymiennej, węglanowej, tlenkowej, organicznej oraz pozostałości (Tab. 1).

Tabela 1. Zestawienie rozpuszczalników wykorzystywanych w ekstrakcji sekwencyjnej wg Tessiera

Frakcja	Ekstrahenty
Wymienna	1 M MgCl <sub>2</sub> (pH=7) lub 1 M NaOAc (pH=8,2)
Węglanowa	1 M NaOAc/AcOH (pH=5)
Tlenkowa	0,04 M NH <sub>2</sub> OH HCl w 25% AcOH lub 0,3 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /0,175 M cytrynian trisodu/0,025 M kwas cytrynowy
Organiczna	1) 0,02 M HNO <sub>3</sub> + 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH=2) 2) 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH=2) 3) 3,2 M NH <sub>4</sub> AcOH w 20% HNO <sub>3</sub>
Pozostałość	HF + HClO <sub>4</sub> (5:1)

**Frakcja wymienna** obejmuje głównie metale występujące w postaci wolnej lub w postaci skompleksowanych jonów. W jej skład wchodzi pierwiastki, które są zatrzymywane na powierzchni przez słabe siły elektrostatyczne lub uwalniane w trakcie wymiany jonowej. Występujące w tej fazie związki metali są łatwo rozpuszczalne, przez co swobodnie mogą przenikać do wód podziemnych. Do oznaczenia frakcji wymiennej wykorzystuje się roztwory zdolne do przewodzenia prądu elektrycznego, dzięki obecności swobodnie poruszających się jonów. Najczęściej stosowanym do tego celu odczynnikiem chemicznym jest 1M MgCl<sub>2</sub>. Jego działanie opiera się na silnym wiązaniu i wymianie jonowej jonu Mg<sup>2+</sup> oraz niskiej zdolności do kompleksowania jonu Cl<sup>-</sup>. **Frakcja węglanowa** obejmuje metale występujące w postaci węglanów bądź współstrącone z węglanami i należą do niej składniki gleby rozpuszczalne w środowisku słabo kwaśnym (pH = 5). Do ekstrakcji tej fazy w metodyce zaproponowanej przez Tessiera stosuje się bufor octanu sodu. **Frakcję tlenkową** stanowią metale zaadsorbowane na powierzchni uwodnionych tlenków manganu oraz żelaza, a także w postaci cienkich warstewek otaczających minerały. Efektywność zastosowanego odczynnika do ekstrakcji tej frakcji zależy od wartości jego potencjału redukującego. Najpowszechniej aplikowanym ekstrahentem, również w metodyce Tessiera dla tej fazy jest hydroksyloamina. W skład **frakcji organicznej** wchodzi metale związane z materią organiczną (przede wszystkim kwasami humusowymi oraz fulwowymi) oraz siarczkami. Metale zawarte w tej fazie są czasowo unieruchomione, mogą być ekstrahowane wyłącznie przy użyciu agresywnych rozpuszczalników, o silnych właściwościach utleniających. Frakcję tą ekstrahuje się za pomocą nadtlenu wodoru przy jednoczesnym ogrzewaniu, w kolejnym etapie na próbkę działa się octanem amonu rozpuszczonym w kwasie azotowym, który pełni rolę odczynnika kompleksującego. **Frakcja pozostałości** obejmuje metale wbudowane w sieć krystaliczną

minerałów pierwotnych i wtórnych, tworzących glebę. Metale zawarte w tej frakcji nie są mobilne, a ich związki są biologicznie niedostępne. Oznaczenia tej frakcji dokonuje się poprzez działanie na glebę silnymi kwasami (HF, HClO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>). Współcześnie stosowane modyfikacje metody Tessiera pozwalają dodatkowo na wyodrębnienie **frakcji metali rozpuszczalnych w wodzie**. Frakcja ta obejmuje najbardziej mobilne i biodostępne pierwiastki. Do jej ekstrakcji wykorzystuje się wodę destylowaną (pH=7) [8-10].

Obecnie w literaturze opisano wiele metod ekstrakcji sekwencyjnej, różniących się przede wszystkim rodzajem i kolejnością ekstrahowanych frakcji, rodzajem stosowanych ekstrahentów oraz parametrami procesu. Wybór procedury ekstrakcyjnej jest warunkowany rodzajem badanego materiału [11]. W tabeli 2 przedstawiono najpopularniejsze metody ekstrakcji sekwencyjnej.

Tabela 2. Metody ekstrakcji sekwencyjnej

Metoda	Badane frakcje metali	Literatura
BCR	• węglanowa • tlenkowa • organiczna i siarczkowa	12, 13
Gatehouse	• rozpuszczalna w wodzie • wymienna • tlenkowa • organiczna i siarczkowa • pozostałość	14
Hirner	• rozpuszczalna w wodzie • wymienna • organiczna rozpuszczalna • organiczna rozpuszczalna z udziałem kwasów humusowych, fulwenowych • wbudowana w matrycę mineralną (łatworozpuszczalna) • wbudowana w matrycę (trudno rozpuszczalna) • organiczna nierozpuszczalna	15
Kersten i Forsten	• wymienna • węglanowa • tlenkowa Mn • tlenkowa Fe (bezpostaciowa) • siarczkowa i organiczna • pozostałość	16
Miller i McFee	• rozpuszczalna w wodzie • wymienna • organiczna • węglany, Fe –zokludowana • zokludowana w tlenkach Mn • zokludowana w krystalicznych tlenkach Fe • siarczkowa • pozostałość	17
Psenner	• rozpuszczalna w wodzie • organiczna i humusowa • humusowa • węglanowa, wodorotlenkowa • Fe i siarczkowa • kaolinitowa	18
Shuman i Hargrove	• wymienna • organiczna tleni Mn • tlenki Fe (bezpostaciowe) • tlenki Fe (krystaliczne) • pozostałość	19
Sposito	• wymienna • zaadsorbowana • organiczna • węglanowa • siarczkowa • redukowalna • tlenkowa • pozostałość	20
Tessier	• wymienna • węglanowa • tlenkowa • organiczna • pozostałość	7
Kalembkiewicz	• rozpuszczalna w wodzie • wymienna • węglanowa • tlenkowa • organiczna • pozostałość	21, 22
Zeien i Brummer	• wymienna • tlenkowa Mn • organiczna • tlenkowa Fe (amorficzna) • tlenkowa Fe (krystaliczna) • pozostałość	23

Oznaczenia metali ciężkich w glebach pozwalają na ocenę aktualnej kondycji środowiska naturalnego. Mangan w glebie występuje w różnych formach i na różnych stopniach utlenienia. Zarówno zbyt wysoki jak i zbyt niski poziom tego pierwiastka w glebie niekorzystnie wpływa na

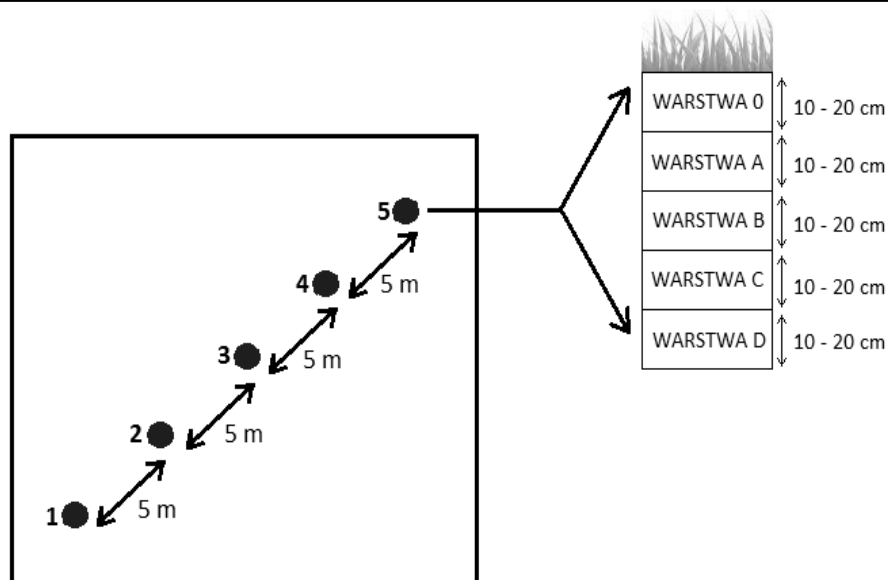
rozwój roślin. Niedobór tego metalu objawia się u roślin mozaikową chlorozą oraz międzyżyłkową nekrozą liści, obniżonym przyrostem komórek na długość, a także obniżonym wzrostem korzeni bocznych. Z kolei, nadmiar ujawnia się jako czarno-brązowe plamy na organach nadziemnych rośliny oraz chloroza brzegowa liści [24]. Jaworska [25] badała całkowitą zawartość Mn w glebach z sąsiedztwa Huty Miedzi Głogów, odnotowała zawartość metalu w zakresie 59,2 – 332,8 mg/kg. Roszyk i Szerszeń [26] badali stężenia wybranych metali ciężkich na terenie strefy ochrony sanitarnej przy hucie „Legnica”, stwierdzili, że średnie stężenie Mn wynosi 531,3 mg/kg. Z kolei, Lis i Pasieczna [27] prowadzili analizę w rejonie byłej Fabryki Kabli w Ożarowie Mazowieckim 68-1020 mg/kg. Cynk jest niezbędnym elementem dla prawidłowego funkcjonowanie naturalnych ekosystemów. Niedobór tego pierwiastka objawia się u roślin zahamowanie wydłużania międzywęzła, redukcją powierzchni blaszki liściowej oraz nekrozą. Zbyt wysoki poziom skutkuje niedoborem żelaza, chlorozą liści oraz zahamowaniem wzrostu [28]. Koncewicz-Baran i Gondek [29] badali zawartość tego pierwiastka w gruntach ornym w gminie Czernichów, wynosiła ona 111 mg/kg. Zespół Czarnowskiej [30] analizował zawartość pierwiastków śladowych w glebach uprawnych położonych w pobliżu głównych dróg w okolicach Warszawy, odnotowali stężenie Zn w zakresie 15 - 226 mg/kg. Z kolei, Lis i Pasieczna [27] stwierdziły, że zawartość cynku w glebie na obszarze byłej Fabryki Kabli w Ożarowie Mazowieckim znajduje się w zakresie 25 - 318 mg/kg. Oznaczenia poziomu manganu i cynku w glebach na terenach objętych silną presją antropogeniczną, są bardzo ważnym czynnikiem podczas ustalania przyczyn w nieprawidłowym funkcjonowaniu pobliskich ekosystemów. Uwzględniając przesłanki literaturowe dotyczące zmiennej zawartości Mn i Zn w glebach zanieczyszczonych antropogenicznie podjęto badania w zakresie oceny zawartości i mobilności tych metali w glebie ze składowiska odpadów przemysłowych.

**Celem badań była ekstrakcja sekwencyjna i analiza frakcji chemicznych cynku oraz manganu w glebie ze składowiska odpadów przemysłowych Rakszawie.**

## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### 2.1 MATERIAŁ

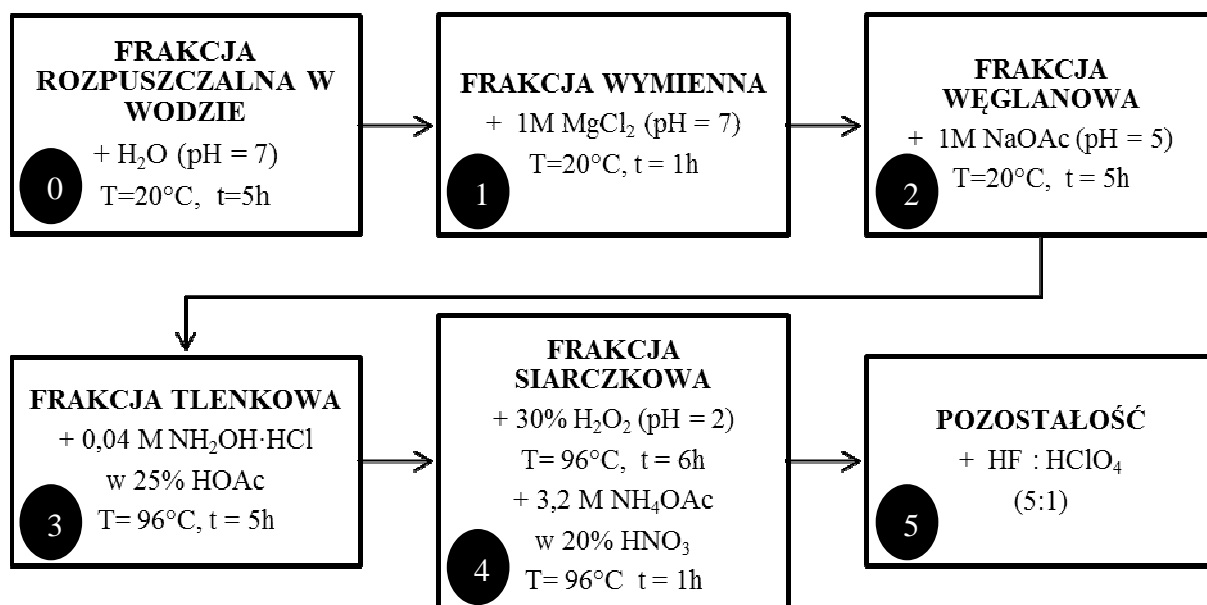
Obiekt badań stanowiła gleba pobrana z terenu nieczynnego składowiska odpadów pogalwanizacyjnych w Rakszawie, eksploatowanego do 2008 roku. Glebę pobrano zgodnie z normą PN-ISO 10381-1-3 [31]. Wytypowano 5 punktów poboru materiału zgodnie z rysunkiem 1. Z każdego punktu pobrano po pięć próbek gleby, każda z różnej głębokości w łącznym zakresie od 10 do 100 cm. Utworzono pięć prób ogólnych opisanych jako 0 (10 – 20 cm, warstwa powierzchniowa gleby) oraz warstwy A – D (rys. 1). Pobraną glebę suszono w temperaturze pokojowej przez 14 dni, do uzyskania stanu powietrznie suchego, a następnie przesiewano przez sito o rozmiarze oczek 1 mm. Tak przygotowaną glebę przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach. Do dalszych badań stosowano glebę z warstwy C.



Rys. 1. Schemat pobierania próbek gleby

## 2.2 EKSTRAKCYJA SEKWENCYJNA GLEBY

Proces ekstrakcji sekwencyjnej gleby przeprowadzono zgodnie z pięcioetapową procedurą Tessiera [7], z uwzględnieniem wstępnego ługowania za pomocą wody destylowanej [32] (rys. 2).



Rys. 2. Warunki ekstrakcji sekwencyjnej gleby ze składowiska odpadów przemysłowych w Rakszawie

Analizowano zawartości manganu oraz cynku w następujących frakcjach: 1) rozpuszczalna w wodzie, 2) wymienna, 3) węglanowa, 4) tlenkowa, 5) siarczkowa, 6) pozostałość. Oznaczenia metali wykonano w eluatach glebowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu powietrze-acetylen (FAAS) na aparacie PERKIN-ELMER 3100. Warunki oznaczenia metali metodą FAAS podano w tabeli 3.

Tabela. 3. Warunki oznaczenie manganu i cynku metodą FAAS

Parametr	Mn	Zn
Długość fali [nm]	279,5	213,9
Szczelina	0,2	0,7
Metoda kalibracji	nieliniowa	nieliniowa
Zakres wzorców [ppm]	0 – 12	0 – 7
Czas integracji sygnału [s]	3	3
Liczba powtórzeń	3	3
Prąd lampy [mA]	28	17
Czułość [ppm]	0,052	0,002

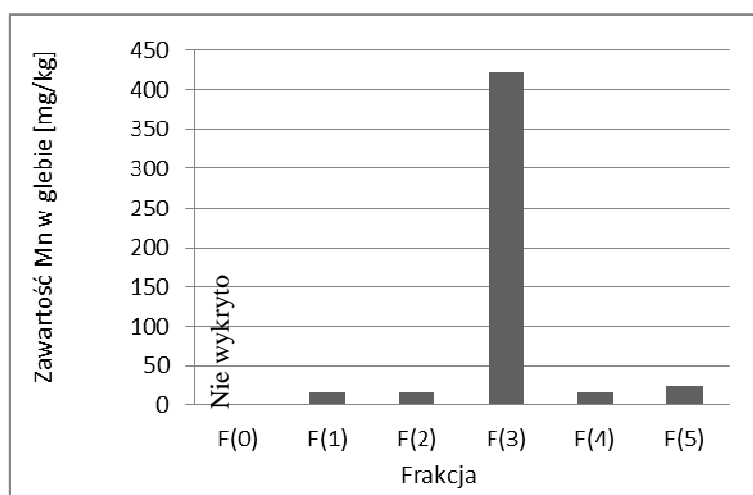
### 2.3 JEDNOETAPOWA MINERALIZACJA GLEBY

Mineralizację przeprowadzono w warunkach piątego etapu ekstrakcji sekwencyjnej Tessiera, stosując mieszaninę stężonych kwasów HF/HClO<sub>4</sub> (5:1). Eksperyment wykonano na trzech równoległych próbach gleby. Badano zawartość manganu oraz cynku w uzyskanych eluatach metodą FAAS, a następnie przeliczono na suchą masę gleby.

## 3. WYNIKI

### 3.1 FRAKCJE CHEMICZNE MANGANU I CYNKU W GLEBIE

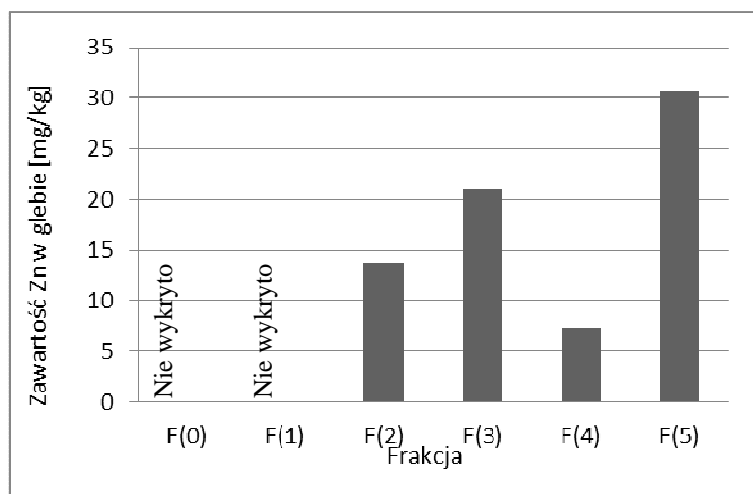
Stwierdzono znaczące zróżnicowanie frakcji chemicznych badanych metali w glebie pochodzącej ze składowiska odpadów w Rakszawie. Odnotowano dominujący udział frakcji tlenkowej manganu (423,1 mg/kg). Pozostałe frakcje Mn stanowią: wymienna – 16,6 mg/kg, węglanowa – 17,3 mg/kg, siarczkowa – 16,4 mg/kg. Frakcja manganu oznaczana jako „pozostałość” stanowi 24,9 mg/kg. Nie wykryto frakcji Mn rozpuszczalnej w wodzie (rys. 3).



Rys. 3. Zawartości frakcji chemicznych manganu w glebie, przeliczone na suchą masę, uzyskane na drodze ekstrakcji sekwencyjnej metodą Tessiera i oznaczenia metodą FAAS

W glebie nie stwierdzono frakcji cynku rozpuszczalnej w wodzie oraz wymiennej. Dominujący udział wykazuje frakcja Zn ekstrahowana HF/HClO<sub>4</sub>, wynosząca 30,6 mg/kg. Pozostałe frakcje

cynku stanowią: węglanowa – 30,9 mg/kg, tlenkowa – 21,1 mg/kg, siarczkowa 7,3 mg/kg (rys. 4).



Rys. 4. Zawartości frakcji chemicznych cynku w glebie, przeliczone na suchą masę, uzyskane na drodze ekstrakcji sekwencyjnej metodą Tessiera i oznaczenia metodą FAAS

Badane frakcje manganu i cynku ze względu na wzrost ich zawartości w glebie tworzą szeregi:  
**(Mn)** rozpuszczalna w wodzie (< d.l.) < siarczkowa < wymienna < węglanowa < pozostałość << tlenkowa

**(Zn)** rozpuszczalna w wodzie, wymienna (< d.l.) < siarczkowa < węglanowa < tlenkowa < pozostałość

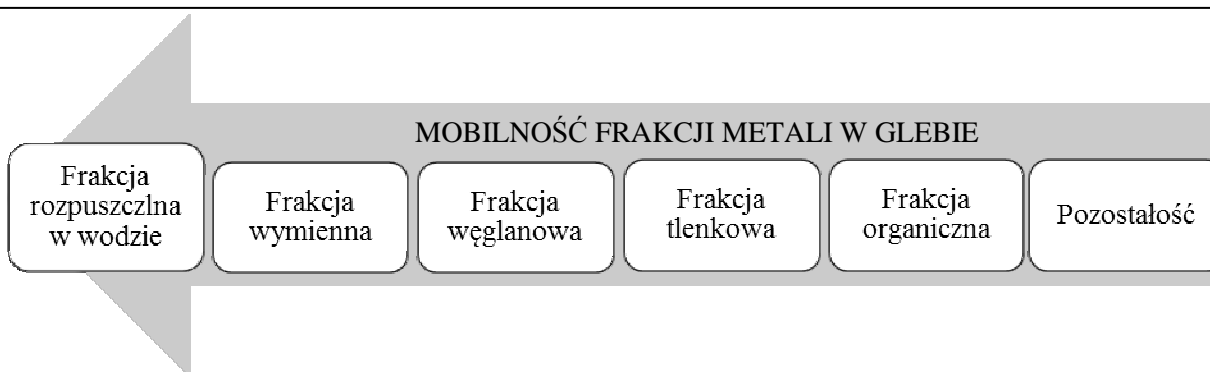
### 3.2 ZAWARTOŚĆ CAŁKOWITA MANGANU I CYNKU W GLEBIE

Stwierdzono, iż całkowite zawartości manganu i cynku w glebie ze składowiska odpadów pogalwanizacyjnych wynoszą odpowiednio: Mn 502 mg/kg; Zn 87,5 mg/kg.

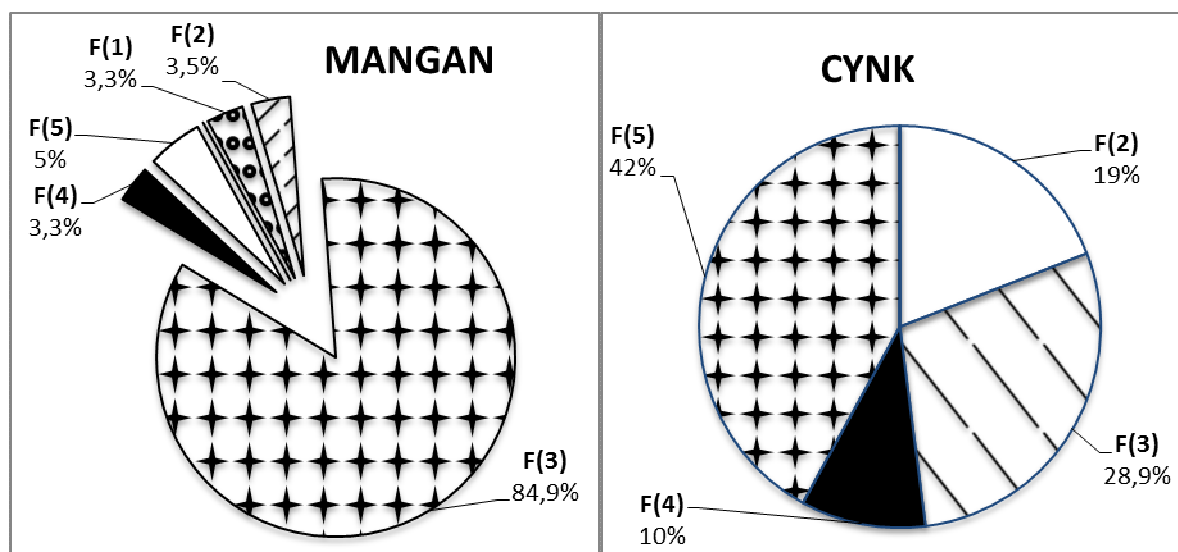
### 3.3 CHARAKTERYSTYKA FRAKCJI MOBILNYCH METALI

Analiza frakcji chemicznych metali w glebie pozwala na dokonanie oceny ich mobilności w warunkach naturalnych. Umożliwia to prognozowanie możliwości zanieczyszczenia tymi metali naturalnych ekosystemów oraz ocenę ryzyka wynikającego ze krótko- i długotrwałego składowanie odpadów pogalwanizacyjnych. Mangan oraz cynk są mobilne we frakcji rozpuszczalnej w wodzie, wymiennej (pH = 7) oraz węglanowej (pH = 5). Pozostałe frakcje metali w glebie mogą przedostawać się do środowiska wyłącznie w specyficznych warunkach. Takie warunki można uzyskać poprzez zastosowanie bardziej agresywnych ekstrahentów lub za pomocą mikroorganizmów (rys. 5).

Przeprowadzona analiza wykazuje, że frakcje Mn oraz Zn mobilne w warunkach środowiskowych (rozpuszczalna w wodzie, w chlorku magnezu oraz w buforze octanowym) stanowią odpowiednio 33,9 mg/kg (Mn) i 13,9 mg/kg (Zn). Mobilność badanych metali względem ich zawartości całkowitej w glebie wynosi 6,8 % (Mn) oraz 19 % (Zn) (rys. 6).



Rys. 5. Mobilność frakcji metali w glebie



Rys. 6. Ocena mobilności Mn oraz Z w glebie ze składowiska odpadów pogalwanizacyjnych, 2015 r.  
Oznaczenia frakcji: F(1) – wymienna, F(2) – węglanowa, F(3) – tlenkowa, F(4) – siarczkowa, F(5) – pozostałość

### 3.4 SPECJACJA

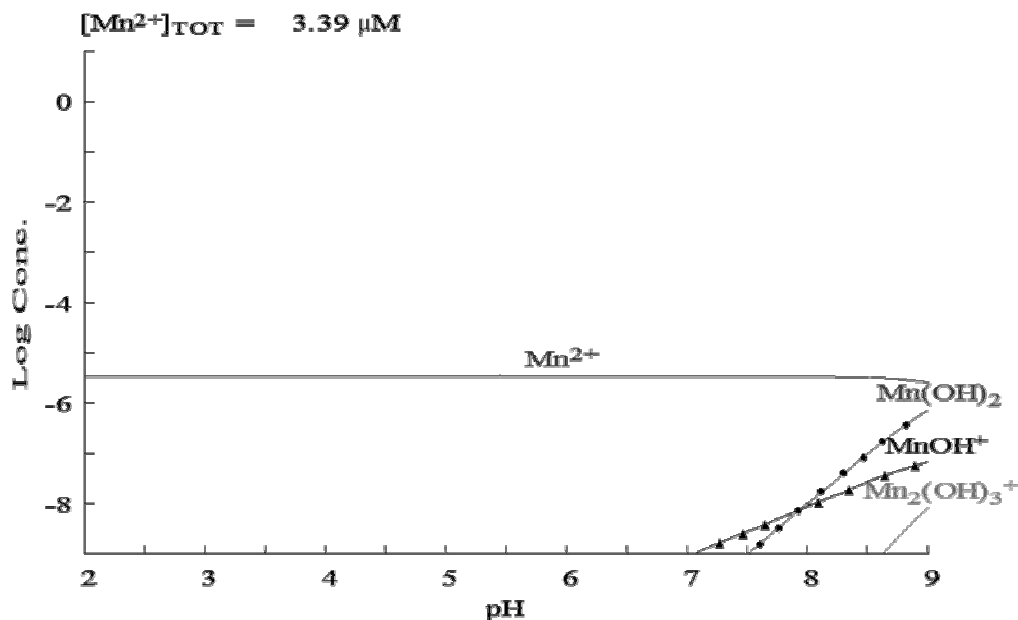
Formy specjacyjne w glebach są uzależnione od pierwotnego składu chemicznego i mineralicznego gleby, od jej pojemności jonowymiennej, pH, a także od potencjału redoks. Na specjację wpływają również czynniki atmosferyczne (temperatura, wilgotność, ilość i jakość opadów) [33]. W glebach kwaśnych, o  $\text{pH} < 5,5$  dominują labilne formy jonowe, natomiast w glebach o odczynie obojętnym oraz zasadowym przeważają mniej mobilne, trudno rozpuszczalne formy hydroksytlenowe [34]. W tabeli 4 zestawiono najważniejsze formy specjacyjne manganu i cynku występujące w ilościach śladowych w roztworze glebowym, w zależności od wartości ujemnego logarytmu stężenia jonów wodorowych.

Tabela 4. Najważniejsze formy specjacyjne metali w roztworze glebowym, na podstawie [35]

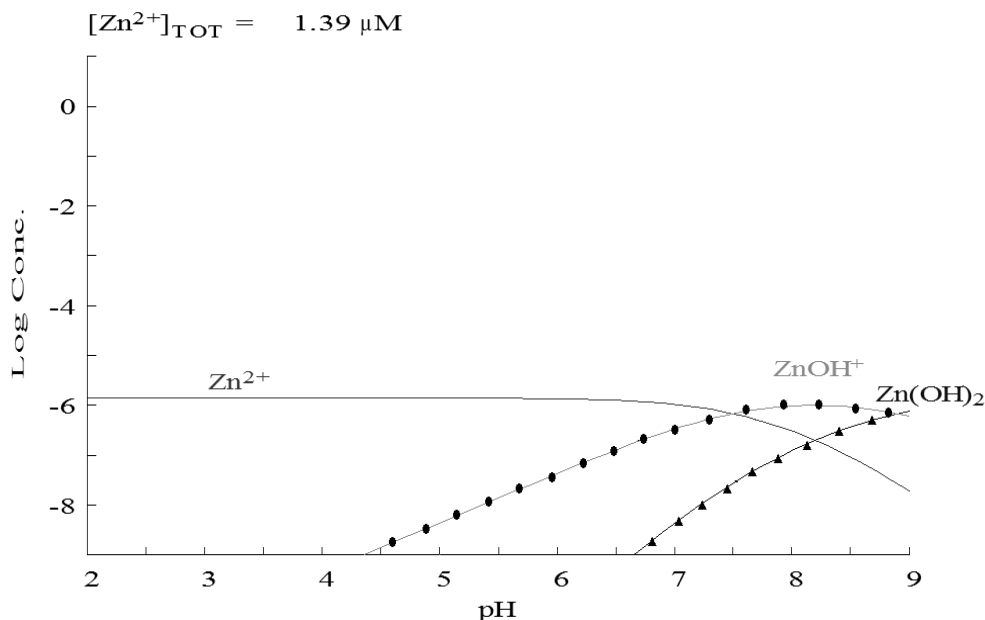
Metal	$\text{pH} = 3,5 - 6,0$	$\text{pH} = 6,0 - 8,5$
Mangan	$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{MnSO}_4$ , Mn-org	$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{MnHCO}_3^+$ , Mn-org
Cynk	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{ZnSO}_4$ , Zn-org	$\text{ZnOH}^+$ , $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ , $\text{ZnHCO}_3^+$ , Zn-org



Badana gleba charakteryzuje się odczynem obojętnym. Na tej podstawie można wnioskować, że dominują w niej następujące formy specjacyjne badanych metali -  $Mn^{2+}$ ,  $MnSO_4$ ,  $Mn$ -org oraz  $Zn^{2+}$ ,  $ZnSO_4$ ,  $Zn$ -org. Na rysunku 7 i 8 przedstawiono krzywe specjacyjne badanych metali w zakresie pH 2–9, wygenerowane w oparciu o program Medusa (<http://www.kemi.kth.se/medusa/>).



Rys. 7. Krzywa specjacyjna  $Mn^{2+}$  w roztworach o stężeniu  $3,39 \mu M$



Rys. 8. Krzywa specjacyjna  $Zn^{2+}$  w roztworach o stężeniu  $1,39 \mu M$

Krzywe specjacyjne dla  $Mn^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  pokazują, że występowanie różnych form specjacyjnych tych pierwiastków w roztworze glebowym zależy od wartości pH. W zakresie pH 2 – 7 dominują jony  $Mn^{2+}$ , natomiast w środowisku zasadowym występują również inne formy tego metalu:  $Mn(OH)^+$ ,  $Mn_2(OH)_3^+$  oraz  $Mn(OH)_2$ . Z kolei, jony  $Zn^{2+}$  dominują przy pH < 4,5, natomiast przy wyższych wartościach pH wzrasta stężenie  $ZnO^+$  oraz  $Zn(OH)_2$ .

### 3.5 BILANS MASOWY

Bilans masowy pozwala na zweryfikowanie uzyskanych wyników analitycznych. Wykonano bilans masowy Mn, Zn poprzez porównanie sumy zawartości poszczególnych metali w odpowiednich frakcjach gleby analizowanych w eluatach po ekstrakcji sekwencyjnej z zawartościami całkowitymi metali analizowanych w roztworach uzyskanych na drodze jednoetapowego roztwarzania próbki. Stwierdzono, że bezwzględne różnice wyników dla badanych metali wynoszą: Mn – 3,7 mg/kg; Zn – 2,4 mg/kg. Błędy względne liczone jako iloraz błędu bezwzględnego i wartości dokładnej  $x_0$ , wyrażone w procentach wynoszą odpowiednio 0,74 % (Mn) oraz 2,7 % (Zn).

### 4. WNIOSKI

Przeprowadzono analizę ilościową gleby z terenu nieczynnego składowiska odpadów pogalwanizacyjnych w Rakszawie pod kątem zawartości całkowitej i specjacji funkcjonalnej manganu oraz cynku. Stwierdzono, że całkowita zawartość metali w glebie wynosi odpowiednio 502 mg/kg (Mn), 87,5 mg/kg (Zn). Odnotowano dominujący udział frakcji tlenkowej Mn (423,1 mg/kg) oraz pozostałości Zn (30,6 mg/kg). Frakcje mobilne badanych metali, które mogą ulec wyługowaniu do wód gruntowych w warunkach środowiskowych stanowią: 33,9 mg/kg (Mn) i 13,9 mg/kg (Zn). Mobilność badanych metali względem ich zawartości całkowitej w glebie wynosi 6,8 % (Mn) oraz 19 % (Zn). Bezwzględna różnica w wartościach uzyskanych na drodze jednoetapowego roztwarzania i ekstrakcji sekwencyjnej gleby metodą Tessiera wynosi odpowiednio: Mn – 3,7 mg/kg, Zn – 2,4 mg/kg.

### Literatura

---

1. A. Mocek, W. Owczarzak, Gleba jako naturalne środowisko przyrodnicze, Nauka Przyroda Technologie, Vol. 4, No. 6, 2010, p. 1-12.
2. A. Parzych, The heavy metal content of soil and shoots of *Vaccinium myrtillus* L. in the Słowiński National Park, Forest Research Papers, Vol. 75, No. 3, 2014, p. 217-224.
3. D. Kondej, Metale ciężkie - korzyści i zagrożenia dla zdrowia i środowiska, Bezpieczeństwo Pracy, No. 2, 2007, p. 25 - 27.
4. K. Loska, D. Wiechuła, G. Pęciak, Wykorzystanie analizy specjacyjnej w badaniu biodostępności metali w osadzie dennym Zbiornika Rybnickiego, Problemy ekologii, Vol. 7, No. 2, 2003, p. 69-74.
5. D. Barańkiewicz, E. Bulska, Specjacja chemiczna – problemy i możliwości, Wydawnictwo MALAMUT, 2009, p. 81-95.
6. H. K. Okoro, O. S. Fatoki, F. A. Adekola, B. J. Ximba, R. G. Snyman, A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments, Journal of Environmental & Analytical Toxicology, Vol. 1, No. 3, 2012, p. 1-9.
7. A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, Analytical Chemistry, Vol. 51, No. 7, 1979, p. 844-851.
8. M. Szumska, B. Gworek, Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, No. 41, 2009, p. 42-63.

9. A. Jeske, B. Gworek, Przegląd metod oznaczania biodostępności i mobilności metali ciężkich w glebach, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, No. 41, 2011, p. 209-218.
10. R. Świetlik, M. Trojanowska, Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych, *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, No. 9, 2008, p. 29-36.
11. K. Dziadek, W. Waclawek, Metale w środowisku. Cz. I. Metale ciężkie (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) w środowisku glebowym, *Chemia. Dydaktyka. Ekologia. Meteorologia*, Vol. 10, No. 1-2, 2005, p. 33-44.
12. R. P. Thomas, A. M. Ure, C. M. Davidson, D. Littlejohn, G. Rauret, R. Rubio, J. F. Lopez-Sanchez, Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments, *Analytical Chimica Acta*, Vol. 286, No. 3, 1994, p. 423-429.
13. A. F. Albores, B. P. Cid, E. F. Gomez E. F. Lopez, Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples, *Analyst*, Vol. 125, No. 7, 2000, p. 1353-1357.
14. S. Gatehouse, D. W. Russell, J. C. Van Moort, Sequential soil analysis in exploration geochemistry, *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 8, No.1-2, 1977, p. 483-494.
15. A. V. Hirner, K. Kritsotakis, H. J. Tobschall, Metal-organic associations in sediments. Comparison of unpolluted recent and ancient sediments and sediments affected by anthropogenic pollution, *Applied Geochemistry*, Vol. 5, No. 4, 1990, p. 491-506.
16. M. Kersten, U. Forstner, Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments, *Water Science and Technology*, Vol. 18, No. 4, 1986, p. 121-130.
17. W. P. Miller, W. W. McFee, Distribution of Cadmium, Zinc, Copper, and Lead in Soils of Industrial Northwestern Indiana, *Journal of Environmental Quality*, Vol. 12, No. 1, 1983, p. 29-33.
18. R. Psenner, R. Pucsko, M. Sager, Fraktionierung der Phosphorverbindungen von Sedimenten. *Archiv für Hydrobiologie, Supplement*, Vol. 70, No. 1, 1984, p. 111-149.
19. L. M. Shuman, W. L. Hargrove, Effect of tillage on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fraction, *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 49, No. 5, 1985, p. 1117-1121.
20. G. Spósito, L. J. Lund, A. C. Chang, Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases, *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 46, No. 2, 1982, p. 260-264.
21. J. Kalembkiewicz, E. Sočo, Investigations of sequential extraction of chromium from soil, *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 11, No. 3, 2002, p. 245-250.
22. J. Kalembkiewicz, E. Sitarz-Palczak, Validation and Optimization of Conditions for the Sequential Extraction of Manganese from Ash, *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 14, No. 1, 2005, p. 41-47.
23. H. Zeien and G. W. Brierley, Chemical extractions for the determination of heavy metal bonding forms in soils, *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, Vol. 59, 1989, p. 505-510.
24. R. Millaleo, M. Reyes-Diaz, A. G. Ivanov, M. L. Mora, M. Alberdi, Manganese as Essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance mechanism, *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, Vol. 10, No. 4, 2010, p. 476-494.

25. H. Jaworska, Mangan całkowity oraz jego formy mobilne w wybranych glebach płowych z okolicy huty miedzi Głogów, *Proceedings of ECOpole*, Vol. 6, No. 2, 2012, p. 731-736.
26. E. Roszyk, L. Szerszeń, Nagromadzenie metali ciężkich w warstwie ornej gleb stref ochrony sanitarnej przy hutach miedzi. Część I. „Legnica”, *Roczniki Gleboznawcze*, Vol. XXXIX, No. 4, 1988, p. 135-146.
27. J. Lis, A. Pasieczna, Metale ciężkie w glebach powiatu warszawskiego zachodniego, *Przegląd Geologiczny*, Vol. 54, No. 2, 2002, p. 161-165.
28. B. Hafeez, Y. M.Khanif, M. Saleem, Role of Zinc in Plant Nutrition - A Review, *American Journal of Experimental Agriculture*, Vol. 3, No. 2, 2013, p.374-391.
29. M. Koncewicz-Baran, K. Gondek, Zawartość pierwiastków śladowych w glebach użytkowanych rolniczo, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, No. 14, 2010, p. 65-74.
30. K. Czarnowska, M. Chlibiuk, T. Kozanecka, Pierwiastki śladowe w glebach uprawnych przy drogach wokół Warszawy, *Roczniki Gleboznawcze*, Vol. LIII, No. 3-4, 2002, p. 67-74.
31. Polska Norma PN-ISO 10381-1-3 - Jakość gleby - Pobieranie próbek - Część 1: Zasady opracowywania programów pobierania próbek.
32. J. Kalembkiewicz, U. Chmielarz, Functional speciation and leachability of titanium group from industrial fly ash, *Fuel*, Vol. 123, 2014, p. 73-78.
33. J. Pawłowski, M. Rozental, A. Drzewińska, S. Neffe, Analiza specjacyjna osadów dennych pobranych na terenie Kampinowskiego Parku Narodowego, *Biuletyn WAT*, Vol. LXIII, No. 4, 2015, p. 113-134.
34. E. Bezak-Mazur, Specjacja w Ochronie i Inżynierii Środowiska, *Komitet Inżynierii Środowiska PAN, Monografie*, No. 20, 2004, p. 38-45.
35. A. Hulanicki, *Współczesna Chemia Analityczna. Wybrane zagadnienia*, PWN, Warszawa, 2001.

# SYNTEZA I BADANIA WŁAŚCIWOŚCI KOMPLEKSU KWASU MEFENAMOWEGO Z JONAMI TERBU(III)

Lidia Zapala<sup>1</sup>, Małgorzata Kosińska<sup>1a</sup>, Jan Kalembkiewicz<sup>1</sup>, Łukasz  
Byczyński<sup>2</sup>, Elżbieta Woźnicka<sup>1</sup>, Urszula Maciołek<sup>1</sup>, Anna Kuźniar<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Politechnika Rzeszowska

<sup>2</sup>Katedra Technologii Tworzyw Sztucznych, Politechnika Rzeszowska

<sup>a</sup>mkosinska@prz.edu.pl

## 1. WSTĘP

Aminokwasy stanowią grupę związków organicznych zawierających w cząsteczce jednocześnie grupę aminową i karboksylową oraz łańcuch boczny, zmieniający się dla różnych aminokwasów, mogący zawierać dodatkowe grupy funkcyjne, np.  $-OH$ ,  $-SO_3H$ . Jedną z własności wynikających z obecności co najmniej dwóch grup funkcyjnych w cząsteczkach aminokwasów jest ich zdolność do tworzenia związków kompleksowych z jonami metali. Ze względu na fakt, że koordynacja jonów metali może następować przez atomy donorowe grupy aminowej, karboksylowej lub obu grup jednocześnie, aminokwasy można sklasyfikować jako ligandy wielofunkcyjne, ambidentne [1].

Związki kompleksowe aminokwasów stanowiących budulec wszystkich białek i enzymów występujących w naturze są przedmiotem szczególnego zainteresowania biochemii i chemii bionieorganicznej, ponieważ oddziaływania aminokwasów i centrów metalicznych są kluczowe dla stabilności i katalitycznej aktywności wszystkich metaloenzymów i metaloprotein, dla pełnej lub częściowej dezaktywacji wolnych od metali enzymów lub białek w wyniku wiązania metalu [2, 3]. Studia literaturowe wskazują także na zainteresowanie syntezą związków kompleksowych aminokwasów niebiałkowych, m. in. aminokwasów aromatycznych, których grupy aminowa i karboksylowa są bezpośrednio związane z pierścieniem aromatycznym. Wnioski wynikające z badań prowadzonych nad kompleksami tego typu wskazują, że w zależności od rodzaju jonu centralnego, kompleksy tej grupy związków organicznych charakteryzują się zróżnicowanymi właściwościami i możliwościami zastosowania: od związków o aktywności biologicznej, poprzez wykazujące właściwości magnetyczne i luminescencyjne, mogące stanowić katalizatory reakcji uwodornienia czy zielone inhibitory korozji. Do aminokwasów aromatycznych należą, m.in. fenamaty, czyli N-podstawione pochodne kwasu antranilowego, np. pochodne kwasu N-fenyloantranilowego. Sam kwas N-fenyloantranilowy ma znaczenie, m. in. jako surowiec wyjściowy do produkcji związków biologicznie czynnych [4]. Natomiast jego pochodne (kwas flufenamowy, kwas mefenamowy, kwas meklofenamowy, kwas tolfenamowy) są związkami o uznanym działaniu biologicznym i należą do niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ).

Kwas mefenamowy charakteryzuje działanie przeciwbólowe i przeciwgorączkowe. Jest substancją aktywną w produktach leczniczych stosowanych przy gorączce i łagodzeniu bólów różnego pochodzenia [5-7]. Ponadto, wykazuje efekt terapeutyczny w przypadku chorób neurodegeneracyjnych (choroba Alzheimer'a) ze względu na aktywność neuroprotekcijną. Potencjalnym kierunkiem jego zastosowania są także środki przeciwnowotworowe, ponieważ interakcja z cytostatykami, powoduje zwiększenie ich działania cytotoksycznego [8-10]. Postulowane są także właściwości przeciwbakteryjne kwasu mefenamowego [11].

W literaturze opisane zostały kompleksy kwasu mefenamowego zarówno z jonami metali d-elektronowymi ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) [7, 9, 12-17], p-elektronowymi ( $Sn^{4+}$ ,  $Bi^{3+}$ ) [10, 18], jak również jednordzeniowe kompleksy z jonami metali ziem rzadkich [19-21]. W niniejszej pracy omówiono syntezę oraz wyniki badań właściwości nieopisanego do chwili obecnej dwurdzeniowego, hydrokso-kompleksu kwasu mefenamowego z jonami terbu(III). W ramach pracy otrzymano kompleks kwasu mefenamowego z jonami terbu(III) oraz wyznaczono skład na podstawie wyników analizy elementarnej, grawimetrycznego oznaczenia zawartości metalu i wody. Wykorzystano metody spektroskopowe UV-VIS i FT-IR w celu określenia rodzaju zmian następujących w wyniku kompleksowania przez cząsteczki kwasu mefenamowego jonów metalu, zbadano właściwości fizykochemiczne otrzymanego związku (rozpuszczalność, przewodnictwo molowe roztworu w DMSO, właściwości fluorescencyjne). Przeprowadzono także analizę termograwimetryczną kompleksu z jonami Tb(III) w atmosferze azotu.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1 SYNTEZA KOMPLEKSU KWASU MEFENAMOWEGO Z JONAMI TERBU(III)

Badania nad kompleksem kwasu mefenamowego z jonami lantanowca rozpoczęto od przeprowadzenia serii próbnych syntez, w celu ustalenia optymalnych warunków otrzymywania związku, tj. najlepszej wydajności. Badano wpływ stosunku molowego stężeń składników (metal i liganda) oraz wpływ stosunku objętościowego fazy wodnej i organicznej w układzie podczas strącania kompleksu. W tabeli 1 podsumowano rezultaty przeprowadzonych próbnych syntez.

Tabela 1. Podsumowanie próbnych syntez kompleksu w stanie stałym

$c_{Ln} : c_L$	Dodatek wody przed wytrącaniem kompleksu w układzie	Masa osadu po wysuszeniu/mg
1 : 3	nie	33,1
	tak	38,9
1 : 2	nie	38,4
	tak	40,7
1 : 1	nie	36,4

Kierując się wydajnością przeprowadzonych wstępnych syntez, za optymalne wybrano warunki strącania kompleksu w układzie o stosunku stężeń  $c_{Ln} : c_L = 1 : 2$ , z wyrównaniem objętości fazy wodnej i organicznej w układzie. Dla takiego układu bowiem uzyskana została największa wydajność kompleksu.

Syntezę związku kompleksowego jonów terbu(III) z kwasem mefenamowym przeprowadzono według niżej opisanej procedury. Roztwór chlorku terbu(III) i kwasu mefenamowego ogrzano do temperatury ok. 70°C. Następnie do zlewki o pojemności 250 cm<sup>3</sup> odmierzone za pomocą cylindra miarowego 140 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu mefenamowego w metanolu. Kolejno odmierzone i wprowadzono 70 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu TbCl<sub>3</sub>. W celu wyrównania objętości fazy wodnej i organicznej dodano 70 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Zawartość zlewki mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego z podgrzewanym blatem grzejnym. Następnie pH układu doprowadzono do wartości ok. 6,5 za pomocą roztworu wodorotlenku sodu (0,5 mol/dm<sup>3</sup>). Po ustaleniu odpowiedniej wartości pH, zawartość zlewki mieszano przez godzinę, utrzymując wartość temperatury w zakresie 65–70°C. Po zakończeniu ogrzewania i mieszania osad wraz z roztworem pozostawiono na 24 godziny. Następnie osad przesączono i przemyto kilkakrotnie małymi porcjami mieszaniny woda - metanol (1 : 1), a następnie wody destylowanej. Wykonano próbę z roztworem AgNO<sub>3</sub> w celu sprawdzenia obecności jonów chlorkowych w przesączu. Uzyskany osad kompleksu pozostawiono na okres siedmiu dni, w temperaturze pokojowej, bez dostępu światła. Produkt otrzymano w postaci żółtozielonego, amorficznego osadu.

## 2.2 ANALIZA ELEMENTARNA

Zawartość węgla, wodoru i azotu w otrzymanych kompleksach została oznaczona za pomocą aparatu do analizy elementarnej Vario EL III C, H, N, S i O firmy Elementar.

## 2.3 OZNACZENIE ZAWARTOŚCI METALU

Oznaczenie zawartości metalu w otrzymanym kompleksie przeprowadzono metodą wagową. W tym celu tygle kwarcowe poddano dwukrotnemu prażeniu przez 30 minut, w temperaturze 900°C, do osiągnięcia przez nie stałej masy. Następnie przygotowano w nich naważki kompleksu o masie ok. 50 mg, które spalono w płomieniu palnika gazowego. Tygle z pozostałością po spaleniu prażono dwukrotnie w piecu w temperaturze 900°C, przez 30 minut, do uzyskania stałej masy.

## 2.4 OZNACZENIE ZAWARTOŚCI WODY

Zawartość wody w otrzymanym kompleksie oznaczono metodą wagową. Określono ubytek masy próbki kompleksu po ogrzewaniu przeprowadzonym w zakresie temperatur od -30 do 250°C, z szybkością 10 K/min na różnicowym kalorymetrze skaningowym firmy Mettler Toledo.

## 2.5 WIDMA W ZAKRESIE UV I VIS

Widma UV-VIS kwasu mefenamowego i otrzymanego kompleksu wykonano w metanolu i DMSO. Przygotowano odpowiednie roztwory: kwasu mefenamowego o stężeniu 1·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> oraz kompleksu o stężeniu ok. 1·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> w przeliczeniu na aniony kwasu mefenamowego. W tym celu w zlewkach o pojemności 25 cm<sup>3</sup> przygotowano naważki: 0,63 mg i 0,90 mg odpowiednio kwasu mefenamowego i jego kompleksu z jonami Tb(III). Następnie rozpuszczono je w metanolu, przeniesiono ilościowo do kolbek miarowych o pojemności 25 cm<sup>3</sup>

i dopełniono rozpuszczalnikiem do kreski. W podobny sposób przygotowano roztwory w DMSO. Zarejestrowano widma UV/VIS roztworów w zakresie długości fali 200–500 nm, wobec odnośnika (odpowiednio metanolu lub DMSO) na spektrofotometrze UV-VIS-NIR Jasco V-670.

## 2.6 WIDMA W PODCZERWIENI

Widma w podczerwieni kwasu mefenamowego i jego kompleksu z jonami Tb(III) zostały zarejestrowane w zakresie częstości 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . Pomiar przeprowadzono na próbkach związków w postaci pastylek z KBr, na spektrofotometrze ALPHA FT-IR Bruker.

## 2.7 PRZEWODNICTWO ROZTWORU KOMPLEKSU W DMSO

Przygotowano roztwór kompleksu w DMSO o stężeniu  $1 \cdot 10^{-3}$   $\text{mol/dm}^3$ . W zlewce o pojemności 25  $\text{cm}^3$  przygotowano naważkę 49 mg związku. Następnie rozpuszczono ją w niewielkiej objętości rozpuszczalnika, przeniesiono ilościowo do kolbki miarowej o pojemności 25  $\text{cm}^3$  i dopełniono do kreski. Przeprowadzono pomiar przewodnictwa otrzymanego roztworu w temperaturze 20°C, z wykorzystaniem konduktometru CX – 505 firmy Elmetron.

## 2.8 ROZPUSZCZALNOŚĆ KOMPLEKSU W METANOLU, WODZIE I DMSO

Badania rozpuszczalności kompleksu kwasu mefenamowego w wybranych rozpuszczalnikach przeprowadzono metodą wagową. W kolbkach stożkowych przygotowano naważki kompleksu: ok. 5 mg w przypadku badań rozpuszczalności w metanolu, ok. 4 mg w przypadku badań rozpuszczalności w wodzie oraz ok. 70 mg dla próbki w DMSO. Następnie do kolbek wprowadzono odpowiednie objętości rozpuszczalników: w przypadku metanolu i wody 50  $\text{cm}^3$ , w przypadku DMSO 13  $\text{cm}^3$ . Kolbki umieszczono na mieszadle magnetycznym i mieszano przez 12 godzin. Następnie pozostawiono je bez mieszania na kolejne 12 godzin. Zawartość kolbek przesączono. Do odpowiednich naczynek pobrano po dwie próbki: o objętości 20  $\text{cm}^3$  (do badań rozpuszczalności w wodzie i metanolu) oraz 5  $\text{cm}^3$  (do badań rozpuszczalności w DMSO) każdego z uzyskanych przesączów. Naczynka pozostawiono w temperaturze pokojowej do odparowania rozpuszczalników i ustalenia stałej masy.

## 2.9 WIDMA FLUORESCENCJI

Widma fluorescencji kompleksu kwasu mefenamowego z jonami Tb(III) zarejestrowano dla próbek w postaci ciała stałego oraz roztworu w DMSO. Roztwór kompleksu w DMSO, o stężeniu  $7 \cdot 10^{-4}$   $\text{mol/dm}^3$ , sporządzono bezpośrednio przed rejestracją widma, poprzez rozpuszczenie naważki kompleksu (3,44 mg) w 5  $\text{cm}^3$  rozpuszczalnika. Widma zarejestrowano w zakresie długości fali 220–800 nm przy użyciu spektrofluorymetru Hitachi F-2710.



## 2.10 BADANIA TERMOGRAWIMETRYCZNE

Analizę termogravimetryczną otrzymanego związku przeprowadzono w atmosferze azotu ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ), w zakresie temperatury 25–1000°C, z szybkością ogrzewania  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Badania przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu TGA/DSC1 firmy Mettler Toledo.

## 3. WYNIKI I Dyskusja Wyników

### 3.1 SKŁAD I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE

Stechiometrię otrzymanego kompleksu kwasu mefenamowego z jonami terbu(III) określono na podstawie wyników analizy elementarnej oraz wagowego oznaczenia zawartości metalu i wody. Ustalono, że otrzymano związek o składzie  $\text{Tb}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2)_3(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Porównanie wyznaczonych doświadczalnie zawartości poszczególnych pierwiastków z zawartością wynikającą z zaproponowanej stechiometrii kompleksu przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki analizy chemicznej dla kompleksu kwasu mefenamowego z jonami Tb(III)

Kompleks	Masa molowa/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ułamek masowy/% doświadczalny (obliczony)				
		Ln*	C**	H**	N**	H <sub>2</sub> O*
$\text{Tb}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2)_3(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1143,73	27,67 (27,79)	47,90 (47,25)	4,26 (4,49)	3,74 (3,67)	4,64 (4,73)

\*zawartość wyznaczona na podstawie analizy wagowej

\*\*zawartość wyznaczona na podstawie wyników analizy elementarnej

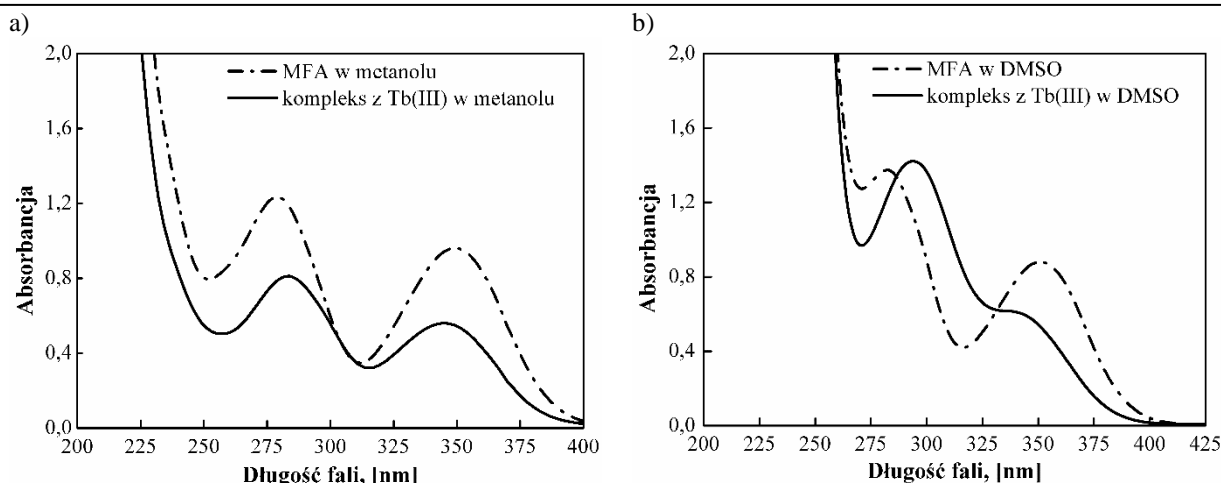
Ustalono, że związek jest nieelektrolitem, na co wskazała niska wartość przewodnictwa roztworu otrzymanego kompleksu (tabela 3) w stosunku do wartości obserwowanych dla roztworów różnych typów elektrolitów w DMSO [22]. Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych badań rozpuszczalności kompleksu MFA z jonami Tb(III) można stwierdzić, że jest on nierozpuszczalny w wodzie i słabo rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. Porównując rozpuszczalność otrzymanego związku w metanolu i DMSO (tabela 3) można zauważyć, że w rozpuszczalniku aprotycznym wykazuje większą rozpuszczalność (różnica rzędu  $\sim 10^2$  ze względu na stężenie molowe roztworu nasyconego).

Tabela 3. Przewodnictwo i rozpuszczalność kompleksu kwasu mefenamowego z jonami Tb(III)

Kompleks	$\Lambda_m(20^\circ\text{C})/$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	Rozpuszczalność ( $20^\circ\text{C}$ )/ $\text{mol}/\text{dm}^3$	
		w metanolu	w DMSO
$\text{Tb}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2)_3(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15	$5,81 \cdot 10^{-5}$	$2,55 \cdot 10^{-3}$

### 3.2 BADANIA SPEKTRALNE – WIDMA ELEKTRONOWE

Na rys. 1 przedstawiono i porównano widma elektronowe roztworów otrzymanego kompleksu z widmami roztworów MFA, odpowiednio w metanolu i DMSO.



Rys. 1. Widma elektronowe roztworów kwasu mefenamowego (MFA) i kompleksu kwasu mefenamowego z jonami Tb(III) w: a) metanolu, b) DMSO

W widmie kwasu mefenamowego obserwuje się trzy pasma absorpcji (pasmo I: 312–375 nm, pasmo II: 262–300 nm, pasmo III < 260 nm). Pasmo I jest związane z przejściem  $\pi \rightarrow \pi^*$  wewnątrz heterocyklicznego ugrupowania, tworzonego w wyniku wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Natomiast pasmo II przypisane może być przejściu  $\pi \rightarrow \pi^*$  układu benzenoidowego cząsteczki kwasu mefenamowego [23].

Różnice w przebiegu linii spektralnych pomiędzy widmem roztworu kwasu mefenamowego a widmem roztworu otrzymanego kompleksu, związane przede wszystkim z przesunięciem (zarówno w roztworze metanolowym jak i w DMSO) położenia pasm I i II wskazują, że otrzymano nowy związek, o odmiennych właściwościach niż wyjściowy ligand. Przesunięcia w położeniu maksimum pasm absorpcji świadczą bowiem o zmianach w rozkładzie gęstości elektronów walencyjnych po przebiegu reakcji kompleksowania.

Analizując widma przedstawione na rys. 1 można zauważyć, iż większe przesunięcia położenia odpowiednich pasm absorpcji pomiędzy widmem roztworu MFA a widmem roztworu kompleksu występują w przypadku rozpuszczalnika DMSO ze względu na jego większą polarność w stosunku do metanolu. Ponadto, w przypadku widma roztworu kompleksu w DMSO obserwuje się obniżenie intensywności (efekt hipochromowy).

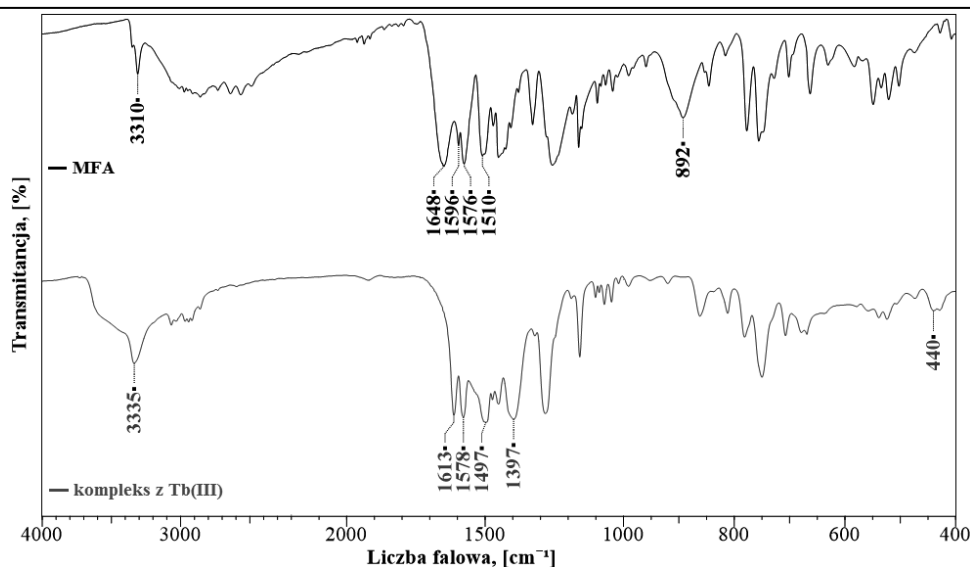
Dokładną charakterystykę położenia pasm w widmach kwasu mefenamowego i otrzymanego związku przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Położenie pasm absorpcji w widmach roztworów kwasu mefenamowego i jego kompleksu z jonami Tb(III)

Pasmo	Położenie $\lambda_{\max}$ w widmie, [nm]				Przesunięcie pasma w widmie kompleksu
	MFA		Tb(III)-MFA		
	DMSO	metanol	DMSO	metanol	
I	351	349	338	345	hipsochromowe
II	282	279	294	283	batochromowe

### 3.3 BADANIA SPEKTRALNE – WIDMA W PODCZERWIENI

Widmo IR otrzymanego kompleksu oraz widmo zarejestrowane dla kwasu mefenamowego przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Porównanie widma IR kompleksu Tb(III)-MFA z widmem IR liganda (pastylka z KBr)

Porównując widmo MFA z widmem otrzymanego związku kompleksowego można zauważyć, że największe zmiany na skutek przebiegu reakcji kompleksowania wystąpiły w zakresie częstości, w którym znajdują się pasma charakterystyczne dla grupy karboksylowej. Szerokie pasmo od  $\nu_{O-H}$  w grupie  $-COOH$ , w zakresie  $3300-2500\text{ cm}^{-1}$ , zanika w widmie kompleksu. Zanikają także inne pasma związane z drganiami OH w obrębie grupy  $-COOH$ , tj. pasma przy częstościach  $1426$ ,  $1329$  oraz  $892\text{ cm}^{-1}$ .

Pojawienie się rozmytego pasma o znacznej intensywności w zakresie  $3700-3000\text{ cm}^{-1}$  świadczy o obecności wody w wydzielonym w stanie stałym kompleksie. Jest to charakterystyczne pasmo dla drgań rozciągających O-H asymetrycznych i symetrycznych w cząsteczce  $H_2O$ .

Istotną różnicą pomiędzy widmem wyjściowego liganda a widmem otrzymanego kompleksu jest zanik charakterystycznego pasma od drgań rozciągających grupy karbonylowej przy  $1648\text{ cm}^{-1}$ . W widmie kompleksu pojawiają się w miejsce tego pasma dwa nowe pasma przy częstościach  $1613$  i  $1397\text{ cm}^{-1}$ . Są one związane z drganiami odpowiednio asymetrycznymi i symetrycznymi grupy karboksylanowej  $COO^-$ . Wskazać można także nowe pasmo związane z drganiami rozciągającymi metal – tlen, które w widmie kompleksu jest obecne przy  $440\text{ cm}^{-1}$ .

Interpretacja zmian zachodzących w stosunku do grupy aminowej jest znacznie trudniejsza i mniej jednoznaczna. Wiąże się to z faktem nakładania pasm od drgań typowych dla amin z pasmami od innego typu drgań, m. in. charakterystycznymi dla pierścienia aromatycznego. W widmie kompleksu pasmo od drgań rozciągających N-H nakłada się z pasmem od drgań związanych z wodą krystalizacyjną. Można jednak zauważyć jego nieznaczne przesunięcie w kierunku wyższych częstości, w porównaniu do widma liganda. Przesunięcie pasma od drgań rozciągających N-H w kierunku wyższych częstości wyklucza możliwość koordynacji przez grupę aminową [16, 24, 25]. W przypadku pasma związanego z drganiami deformacyjnymi w płaszczyźnie, w widmie kompleksu następuje jego przesunięcie do niższych częstości. Przesunięciu w kierunku większych liczb falowych ulegają pasma od drgań zginających N-H poza płaszczyznę. Interpretacja zmian związanych z położeniem pasma od drgań rozciągających C-N jest również trudna ze względu na fakt, że w widmie kwasu mefenamowego pasmo to nakłada się z pasmem od drgań deformacyjnych O-H. W widmie kompleksu ulega ono

przesunięciu w kierunku większych częstości, co wskazuje na koordynację przez grupę aminową [26]. Niejednoznaczny charakter zmian położenia pasm związanych z grupą aminową (w porównaniu do grupy karboksylowej) nie pozwala definitywnie wykluczyć lub potwierdzić wystąpienia koordynacji przez atom azotu. Jednakże fakt, że zmiany w położeniu pasm mogą być także wynikiem zmiany otoczenia chemicznego, czy też zaangażowaniem grupy aminowej w wiązanie wodorowe (np. z cząsteczkami wody krystalizacyjnej), wskazują, iż koordynacja jonów terbu(III) w otrzymanym kompleksie ma miejsce jedynie przez atomy tlenu grupy karboksylanowej.

Pasma charakterystyczne dla układów aromatycznych oraz podstawników metylowych, w porównaniu do widma wyjściowego liganda ulegają jedynie nieznacznym przesunięciom, co wiąże się ze zmianą otoczenia cząsteczki wskutek reakcji kompleksowania.

W tabeli 5 przedstawiono zestawienie dotyczące położenia pasm w widmie IR kwasu mefenamowego i jego kompleksu.

Tabela 5. Położenie wybranych pasm w widmach IR kwasu mefenamowego i kompleksu z jonami Tb(III)

Rodzaj drgań	Położenie pasm, [cm <sup>-1</sup> ]	
	MFA	kompleks Tb(III)-MFA
drgania rozciągające O-H w grupie karboksylowej	3300-2500	-
drgania rozciągające O-H w cząsteczkach wody	-	3700-3000
drgania rozciągające N-H grupy aminowej	3310	3335
	3349	
drgania rozciągające C <sub>ar</sub> -H	3009	3067
		3034
drgania rozciągające asymetryczne i symetryczne C-H (-CH <sub>3</sub> )	2974	2968
	2949	2942
	2912	2919
	2858	2860
nadtony i drgania kombinacyjne C-H	2000-1730	
drgania rozciągające C=O	1648	-
asymetryczne drgania rozciągające grupy COO <sup>-</sup>	-	1613
symetryczne drgania rozciągające grupy COO <sup>-</sup>	-	1397
aromatyczne drgania rozciągające C=C	1576	1578
	1471	1473
	1452	1452
drgania deformacyjne N-H w płaszczyźnie	1576	1578
	1510	1497
sprężone drgania deformacyjne CO-H i rozciągających C-O	1426	-
w grupie karboksylowej	1329	
drgania rozciągające C <sub>ar</sub> -N	1258	1282
drgania zginające C <sub>ar</sub> -H w płaszczyźnie pierścienia	1095	1101
	1082	1088
	1065	1069
	1039	1043
	1022	1018
drgania zginające O-H poza płaszczyznę	892	-
drgania zginające C <sub>ar</sub> -H poza płaszczyznę pierścienia	777	782
	756	750

Tabela 5. cd.

Rodzaj drgań	Położenie pasm, [cm <sup>-1</sup> ]	
	MFA	kompleks Tb(III)-MFA
drgania deformacyjne pierścieni aromatycznych	728	707
	701	679
	663	
drgania wachlarzowe N-H	631	637
	583	
drgania rozciągające M-O	-	440

Analiza widm IR znajduje zastosowanie także w ocenie sposobu koordynacji jonów metali przez grupę karboksylanową w odpowiednich związkach kompleksowych. Przybliżone wskazanie typu koordynacji związane jest z analizą wartości parametru  $\Delta\nu$ , którym wyrażana jest różnica pomiędzy częstościami, przy których występują pasma drgań asymetrycznych i symetrycznych grupy COO<sup>-</sup> i porównania go z wielkością rozsunęcia pomiędzy pasmami obserwowaną w formie jonowej związku, np. odpowiedniej soli sodowej [24, 25].

W tabeli 6 zestawiono wartość  $\Delta\nu$  dla otrzymanego kompleksu z wartością dla soli sodowej kwasu mefenamowego.

Tabela 6. Położenie pasm od drgań grupy COO<sup>-</sup> w widmie IR soli sodowej MFA i otrzymanego kompleksu

Związek	$\nu_{as}COO^-$ , [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_sCOO^-$ , [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\nu$
NaMFA [27]	1612	1373	239
Tb <sub>2</sub> (C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1613	1399	214

Możliwe sposoby koordynacji przez grupę karboksylanową w otrzymanym kompleksie, wynikające z różnych kryteriów spektroskopowych, zestawiono w tabeli 7.

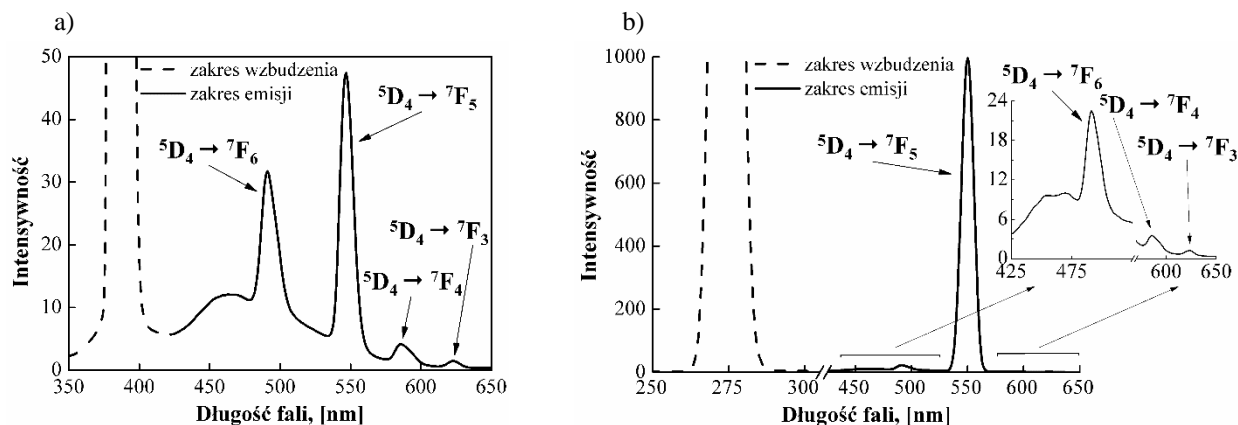
Tabela 7. Ocena możliwych typów koordynacji przez grupę COO<sup>-</sup> w otrzymanym kompleksie, na podstawie analizy widm IR

Kryterium	Relacja dla otrzymanego kompleksu	Typ koordynacji przez grupę karboksylanową
wg Nakamoto [25]	$\Delta\nu(\text{kompleks}) < \Delta\nu(\text{NaMFA})$	bidentny mostkujący lub chelatujący
wg Manhasa [28]	$\nu_{as}COO^-(\text{kompleks}) > \nu_{as}COO^-(\text{NaMFA})$ $\nu_sCOO^-(\text{kompleks}) > \nu_sCOO^-(\text{NaMFA})$	bidentny mostkujący
wg [24]	$\nu_{as}COO^-(\text{kompleks}) \approx \nu_{as}COO^-(\text{NaMFA})$ $\nu_sCOO^-(\text{kompleks}) > \nu_sCOO^-(\text{NaMFA})$	bidentny asymetryczny chelatujący

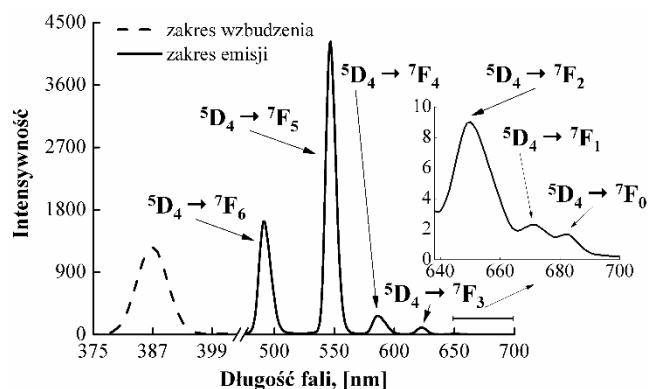
Można zauważyć, że dokładne określenie na podstawie widma IR sposobu koordynacji jonów metalu przez grupę karboksylanową w otrzymanym związku nie jest możliwe. Obserwowana dla kompleksu wartość  $\Delta\nu$  pozwala tylko jednoznacznie wykluczyć, że grupa COO<sup>-</sup> ma charakter monodentny, ponieważ  $\Delta\nu(\text{kompleks}) < \Delta\nu(\text{NaMFA})$  [24, 25]. Dodatkowo, biorąc pod uwagę ogólną specyfikę kompleksów z jonami lantanowców, szczególnie kompleksów dimerycznych i polimerycznych (duże LK jonów centralnych, brak szczególnych preferencji co do geometrii koordynacji), w przypadku otrzymanych kompleksów możliwy jest także mieszany, mostkujący – chelatujący charakter grupy COO<sup>-</sup> [29].

### 3.4 BADANIA SPEKTRALNE – WIDMA FLUORESCENCJI

W przypadku widm zarejestrowanych przy różnych długościach fali wzbudzenia dla stałej próbki kompleksu z terbem (rys. 3) i świeżo przygotowanego roztworu kompleksu w DMSO (rys. 4) stwierdzono obecność pasm emisyjnych charakterystycznych dla jonów Tb(III).



Rys. 3. Widmo wzbudzenia i emisji kompleksu Tb(III)-MFA, ciało stałe, a)  $\lambda_{wzb} = 384$  nm, b)  $\lambda_{wzb} = 272$  nm

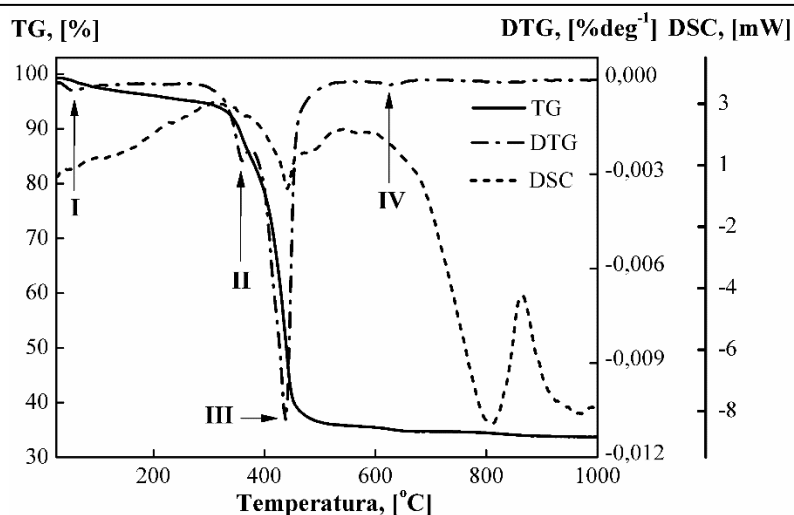


Rys. 4. Widmo wzbudzenia i emisji kompleksu Tb(III)-MFA, roztwór w DMSO,  $\lambda_{wzb} = 384$  nm

Przypisanie jonom Tb(III) pasm emisyjnych obecnych w zarejestrowanych widmach fluorescencyjnych możliwe jest dzięki niewielkim różnicom pomiędzy położeniem pasm w widmach doświadczalnych a położeniem odpowiednich pasm w widmie wodnego roztworu zawierającego jony Tb(III), jak również charakterystycznemu rozkładowi intensywności poszczególnych pasm. Najintensywniejszym pasmem emisyjnym dla jonu terbu(III) jest pasmo przy ok. 540 nm, odpowiadające przejściu  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  [30].

### 3.5 ROZKŁAD TERMICZNY W ATMOSFERZE AZOTU

Na podstawie wykonanych badań termogravimetrycznych oraz analizy krzywych TGA i DSC (rys. 5) ustalono, że rozkład termiczny kompleksu terbu jest procesem wielostopniowym. W tabeli 8 zestawiono dane dla poszczególnych etapów degradacji.



Rys. 5. Krzywe TG, DTG i DSC dla kompleksu MFA z Tb(III)

Tabela 8. Etapy rozkładu termicznego kompleksu MFA z jonami Tb(III) (atmosfera azotu)

Etap	Zakres temperatury, [°C]	$T_{max}^{DTG}$ , [°C]	$\Delta m$ , [%]	Pozostałość, [%] dośw. (obl.)
I	30–190	58	4,6	33,9 (33,4)
II	190–380	361	11,3	
III	380–550	439	48,1	
IV	550–1000	625	2,1	

Degradacja przebiega w czterech etapach, którym odpowiadają piki na krzywej DTG w temperaturze maksymalnego ubytku masy: 58, 361, 439 i 625°C. Pierwszy etap rozkładu, w zakresie temperatury 30–190°C, stanowi proces dehydratacji. Ubytek masy na poziomie 4,6% odpowiada utracie trzech cząsteczek wody. Wartość entalpii dehydratacji (53,3 kJ/mol), określona na podstawie krzywej DSC, wskazuje na słabe związanie cząsteczek wody w strukturze kompleksu i ich krystalizacyjną, nie koordynacyjną naturę [31]. Plateau na krzywej DTG potwierdza, że po etapie dehydratacji, bezwodny związek jest stabilny i nie ulega przemianom, którym towarzyszy ubytek masy, do temperatury ok. 350°C. Następne dwa etapy rozkładu związane są z degradacją wiązań Ln-OH oraz z rozkładem części organicznej liganda. Ponadto, w zakresie 500–700°C obserwuje się na krzywej DTG pik, któremu odpowiada niewielki ubytek masy na poziomie 2,1%, potwierdzający, że utworzenie produktu końcowego degradacji (tlenku terbu) poprzedza tworzenie i rozkład niestabilnego produktu pośredniego.

#### 4. PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników badań ustalono, że optymalne ze względu na wydajność warunki strącania kompleksu kwasu mefenamowego z jonami Tb(III) występują w układzie o stosunku stężeń  $c_{Ln} : c_L = 1 : 2$  i stosunku objętościowym fazy wodnej i organicznej 50 : 50. W wyniku syntezy przeprowadzonej w opisanych warunkach, otrzymano nowy kompleks kwasu mefenamowego z jonami terbu(III) o składzie:  $Tb_2(C_{15}H_{14}NO_2)_3(OH)_3 \cdot 3H_2O$ .

Zarejestrowane widma UV-VIS roztworów liganda i otrzymanego związku oraz widma IR, potwierdziły przebieg reakcji kompleksowania. Na podstawie analizy widm IR wykazano także,

że w koordynację jonów metalu w kompleksie zaangażowana jest wyłącznie grupa karboksylowa kwasu mefenamowego.

Z zakresu właściwości fizykochemicznych ustalono, że otrzymany związek kompleksowy jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, bardzo słabo rozpuszczalny w metanolu i zdecydowanie większą rozpuszczalność wykazuje w DMSO. Ponadto jest nieelektrolitem.

Rozkład termiczny kompleksu w atmosferze azotu jest procesem wielostopniowym i przebiega w czterech etapach, przy czym pierwszy etap rozkładu odpowiada utracie zaadsorbowanej wody, kolejne to rozkład części organicznej i degradacja wiązań Ln-OH oraz rozkład produktu pośredniego degradacji.

## Literatura

1. G. Lawrance, Introduction to coordination chemistry, John Wiley & Sons Ltd, United Kingdom, 2010.
2. Ch. Kozoni, E. Manolopoulou, S. Milosz, T. Lis, E. K. Brechin, C. J. Milios, Polynuclear manganese amino acid complexes, Dalton Transactions, Vol. 39, No. 34, 2010, p. 7943-7950.
3. E. Farkas, I. Sovago, Metal Complexes of Amino Acids and Peptides, Amino Acids, Peptides and Proteins, Vol. 35, 2006, p. 353-434.
4. L. Zapała, J. Kalembkiewicz, Studies on the distribution of N-phenylanthranilic acid in two-phase system: Aromatic solvent-water, Talanta, Vol. 69, 2006, p. 601-607.
5. L. Zapała, J. Kalembkiewicz, J. Szlachta, Studies on the Distribution of Mefenamic Acid in Two-Phase Systems: Aromatic Solvent – Water, Polish Journal of Chemistry, Vol. 79, No. 7, 2005, p. 1235-1244.
6. A. Topaçli, S. Ide, Molecular structures of metal complexes with mefenamic acid, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, Vol. 21, No. 5, 1999, p. 975-982.
7. A. Tarushi, Z. Karafliou, J. Kljun, I. Turel, G. Psomas, A. N. Papadopoulos, D. P. Kessissoglou, Antioxidant capacity and DNA-interaction studies of zinc complexes with a non-steroidal anti-inflammatory drug, mefenamic acid, Journal of Inorganic Biochemistry, Vol. 128, 2013, p. 85-96.
8. V. R. Cunha, C. M. Izumi, P. A. Petersen, A. Magalhaes, M. L. Temperini, H. M. Tetrilli, V. R. Constantino, Mefenamic Acid Anti-inflammatory Drug: Probing its Polymorphs by Vibrational (IR and Raman) and Solid-state NMR Spectroscopies, The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 118, No.16, 2014, p. 1-35.
9. D. Kovala-Demertzi, D. Hadjipavlou-Litina, M. Staninska, A. Primikiri, C. Kotoglou, M. A. Demertzis, Anti-oxidant, in vitro, in vivo anti-inflammatory activity and antiproliferative activity of mefenamic acid and its metal complexes with manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II), Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, Vol. 24, No. 3, 2009, p. 742-752.
10. V. Dokorou, Z. Ciunik, U. Russo, D. Kovala-Demertzi, Synthesis, crystal structures and spectroscopic studies of diorganotin derivatives with mefenamic acid. Crystal and molecular structures of 1,2:3,4-di- $\mu$ -2-[(2,3-dimethylphenyl)amino]-benzoato-O,O-1,3-bis-2-[-[(2,3-dimethylphenyl)amino]benzoato-O-1,2,4:2,3,4-di- $\mu$ -3-oxo-tetrakis[di-methyltin(IV)] and 1,2:3,4-di-2-2-[-[-[-[(2,3-dimethylphenyl)amino]-benzoato-O,O-1,3-bis-2-[-[-[-[(2,3-



- dimethylphenyl)amino]benzoato-O-1,2,4:2,3,4-di-3-oxo-tetrakis[di-n-butyltin(IV), *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 630, 2001, p. 205-214.
11. A. Hussein, S. Al-Janabi, Elevation of antidermatophytic action of mefenamic acid by cobalt ions, *Indian Journal of Pharmacology*, Vol. 42, No. 6, 2010, p. 351-353.
  12. F. X. Campos, M. R. S. Soares, A. J. Terezo, A. B. Siqueira, Synthesis, characterization, and antioxidant evaluation of solid-state mefenamates of some bivalent metals, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 115, No. 1, 2014, p. 167-176.
  13. J. Feng, X. Du, H. Liu, X. Sui, C. Zhang, Y. Tang, J. Zhang, Manganese-mefenamic acid complexes exhibit high lipoxigenase inhibitory activity, *Dalton Transactions*, Vol. 43, No. 28, 2014, p. 10930-10939.
  14. X. Totta, A. A. Papadopoulou, A. G. Hatzidimitriou, A. Papadopoulos, G. Psomas, Synthesis, structure and biological activity of nickel (II) complexes with mefenamate and nitrogen-donor ligands, *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 145, 2015, p. 79-93.
  15. F. Dimiza, S. Fountoulaki, A. N. Papadopoulos, C. A. Kontogiorgis, V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Terzis, D. P. Kessissoglou, G. Psomas, Non-steroidal antiinflammatory drug-copper(II) complexes: Structure and biological perspectives, *Dalton Transactions*, Vol. 40, No. 34, 2011, p. 8555-8568.
  16. H. Bojarowicz, Z. Kokot, A. Surdykowski, Complexes of Fe(III) ions with mefenamic acid, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Vol. 15, No. 3, 1996, p. 339-342.
  17. F. Dimiza, A. N. Papadopoulos, V. Tangoulis, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, D. P. Kessissoglou, G. Psomas, Biological evaluation of non-steroidal anti-inflammatory drugs-cobalt(II) complexes, *Dalton Transactions*, Vol. 39, No. 19, 2010, p. 4517-4528.
  18. P. C. Andrews, R. L. Ferrero, P. C. Junk, I. Kumar, Q. Luu, K. Nguyen, J. W. Taylor, Bismuth(III) complexes derived from non-steroidal anti-inflammatory drugs and their activity against *Helicobacter pylori*, *Dalton Transactions*, Vol. 39, No. 11, 2010, p. 2861-2868.
  19. W. Brzyska, W. Ożga, Preparation and properties of rare earth element complex with mefenamic acid, *Polish Journal of Chemistry*, Vol. 67, 1993, p. 619-625.
  20. W. Brzyska, W. Ożga, Thermal decomposition of yttrium and lanthanide complexes with mephenamic acid, *Thermochimica Acta*, Vol. 195, 1992, p. 149-155.
  21. F. X. Campos, A. L. C. S. Nascimento, T. A. D. Colman, D. A. Ga'lico, O. Treu-Filho, F. J. Caires, A. B. Siqueira, M. Ionashiro, Synthesis, characterization and thermal behavior of solid state of some mefenamate of trivalent lanthanides (La, Ce, Pr and Nd), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, doi:10.1007/s10973-015-4956-7.
  22. W. J. Geary, The use of conductivity measurement in organic solvents for characterisation of coordination compounds, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 7, No. 1, 1971, p. 81-122.
  23. N. Rajendiran, T. Balasubramanian, Dual fluorescence of N-phenylanthranilic acid: Effect of solvents, pH and – cyclodextrin, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 68, No. 3, 2007, p. 867-876.
  24. W. Brzyska, *Wstęp do chemii koordynacyjnej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, 1996.
  25. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Fourth Edition, John Wiley & Sons, New Jersey, 1986.

26. T. G. Ros, M. K. van der Lee, A. J. van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, Rhodium complexes with N-phenyl anthranilic acid ligands as catalysts for hydrogenation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 186, No. 1-2, 2002, p. 13-24.
27. A. Bani-Jaber, I. Hamdan, B. Al-Khalidi, Sodium mefenamate as a solution for the formulation and dissolution problems of mefenamic acid, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, Vol. 55, No. 8, 2007, p. 1136-1140.
28. B. S. Manhas, A. K. Trikha, Relationships between the direction of shifts in the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination, *Journal of the Indian Chemical Society*, Vol. 59, 1982, p. 315-319.
29. Ch. Huang, *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Singapore, 2010.
30. J. C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *Lanthanide Luminescence. Basics of Lanthanide Photophysics*, Springer Series on Fluorescence, Vol. 7, 2011, p. 1-45.
31. E. Woźnicka, E. Pieniążek, L. Zapała, Ł. Byczyński, I. Trojnar, M. Kopacz, New sulfonic derivatives of quercetin as complexing reagents: synthesis, spectral, and thermal characterization, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 120, No. 1, 2015, p. 351-361.

# SPEKTROFOTOMETRYCZNE BADANIA REAKCJI KOMPLEKSOWANIA MORYNY Z JONAMI PALLADU(II) W UKŁADACH WODNO- METANOŁOWYCH

Anna Kuźniar<sup>1</sup>, Urszula Maciołek<sup>1a</sup>, Jan Kalembkiewicz<sup>1</sup>, Janusz Pusz<sup>1</sup>, Lidia Zapala<sup>1</sup>, Małgorzata Kosińska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska

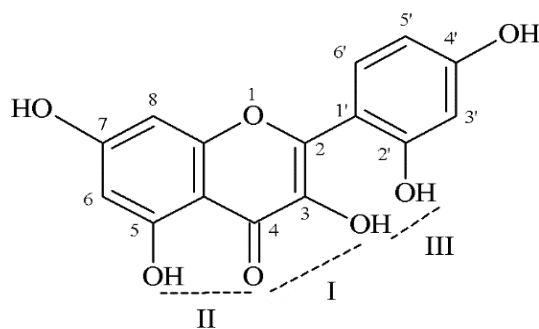
<sup>a</sup>umaciolek@prz.edu.pl

## 1. WSTĘP

Wiązanie kationów metali przez flawonoidy, w tym morynę, jest ważnym czynnikiem z punktu widzenia zastosowania moryny w analizie chemicznej. Moryna jest znanym odczynnikiem analitycznym wykorzystywanym do spektrofotometrycznych i fluorometrycznych oznaczeń niektórych metali w różnych próbkach ze względu na to, iż reakcje kompleksowania moryny z jonami metali są czułe, a molowe współczynniki absorpcji pasm kompleksów są rzędu  $10^4$  [1].

Odpowiednie ułożenie grup hydroksylowych i karbonylowej w cząsteczce moryny sprawia, że związek ten posiada właściwości kompleksotwórcze. Na podstawie struktury cząsteczki moryny można wnioskować, iż w zależności od warunków reakcji moryna może chelatować jony metali p-, d- i f-elektronowe poprzez trzy miejsca: układ 5C-OH i 4C=O; 3C-OH i 4C=O oraz układ 3C-OH i 2'C-OH, w którym może dochodzić do tworzenia się siedmioczłonowego pierścienia chelatowego (rys. 1) [2, 3].

Moryna wykorzystywana jest do identyfikacji toru, ceru i itru w obecności pierwiastków ziem rzadkich. Ponadto proponowana jest do spektrofotometrycznego oznaczania wolframu i chromu w stali oraz chromu w stopach nieżelaznych, ściekach, błocie filtracyjnym oraz żelaza w stopach miedziowo-chromowych i niklowo-chromowych. Moryna znalazła również zastosowanie do oznaczania cyny, cyrkonu i molibdenu [3, 5].



Rys. 1. Układy grup kompleksujących w morynie

Niniejsza praca jest poświęcona spektrofotometrycznym badaniom reakcji kompleksowania moryny (3,5,7,2',4' – pentahydroksyflawonu) z jonami palladu(II) w układzie woda–metanol (1:1).

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1 USTALENIE OPTYMALNYCH WARUNKÓW REAKCJI KOMPLEKSOWANIA MORYNY Z JONAMI PALLADU(II)

Badania wstępne polegały na ustaleniu odpowiednich warunków reakcji kompleksowania, tj. wartości pH, przy której następuje tworzenie kompleksu i optymalnego czasu jego powstawania, liczonego od momentu zmieszania składników.

Przygotowano serię roztworów o stosunku stężeń składników  $c_L:c_M = 1:2$  oraz  $c_L:c_M = 2:1$  (gdzie  $c_L$  – stężenie liganda, moryny; a  $c_M$  – stężenie metalu) i wzrastającym pH, w których stałą siłę jonową  $I = 0,1$  utrzymywano za pomocą dodatku roztworu  $\text{NaClO}_4$ .

Roztwory do badań przygotowano następująco: do celki pomiarowej titratora wprowadzano odpowiednie objętości metanolowego roztworu moryny, wodnego roztworu chlorku palladu(II), wodnego roztworu chloranu(VII) sodu, metanolu i wody dejonizowanej (tabela 1). Następnie każdy z układów miareczkowano  $0,010 \text{ mol/dm}^3$  roztworem  $\text{NaOH}$  do uzyskania pożądanej wartości pH. Miareczkowanie prowadzono z wykorzystaniem automatycznego titratora firmy Mettler Toledo T70 z elektrodą kombinowaną DGi 115-SC. Pomiary wykonano w temperaturze  $22^\circ\text{C} \pm 1^\circ$ .

Tabela 1. Składy układów, w których badano tworzenie się kompleksów

Stosunek molowy stężeń składników $c_L:c_M$	2:1	1:2
Zakres pH, w którym prowadzono badania	3,81 - 10,00	3,44 - 10,62
Objętość roztworu moryny w metanolu o stężeniu $0,00447 \text{ mol/dm}^3 [\text{cm}^3]$	1,12	1,12
Objętość mianowanego wodnego roztworu chlorku palladu(II) o stężeniu $0,00968 \text{ mol/dm}^3 [\text{cm}^3]$	-	1,03
Objętość mianowanego wodnego roztworu chlorku palladu(II) o stężeniu $0,00097 \text{ mol/dm}^3 [\text{cm}^3]$	2,58	-
Objętość wody dejonizowanej $[\text{cm}^3]$	20,0	20,0
Objętość metanolu $[\text{cm}^3]$	25,0	25,0
Objętość $2 \text{ mol/dm}^3$ roztworu $\text{NaClO}_4 [\text{cm}^3]$	2,5	2,5

Widma UV-VIS przygotowanych roztworów zarejestrowano po ustaleniu odpowiedniego pH w zakresie długości fali 200 – 500 nm, stosując jako odnośnik mieszaninę woda–metanol (1:1).

W tabeli 2 zestawiono wartości absorbancji zmierzonych przy długości fali 263 i 362 nm (pasma liganda) oraz 420 nm dla kompleksów moryna-Pd(II) ( $c_L:c_M = 1:2$  i  $c_L:c_M = 2:1$ ) zarejestrowane przy różnych czasach prowadzenia reakcji kompleksowania.

Tabela 2. Wartości absorpcji dla wodno-metanolowych roztworów kompleksów moryny z jonami palladu(II)

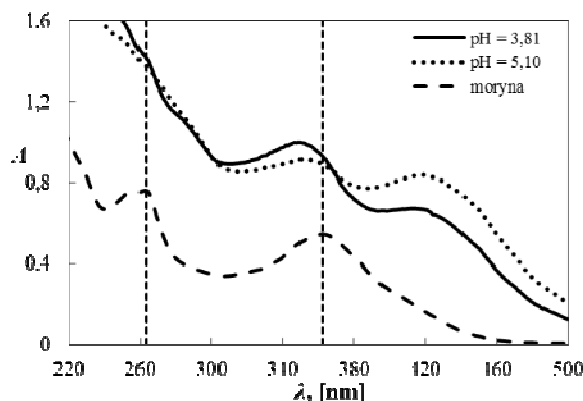
pH	5 min			20 min		
	A <sub>263nm</sub>	A <sub>362nm</sub>	A <sub>420nm</sub>	A <sub>263nm</sub>	A <sub>362nm</sub>	A <sub>420nm</sub>
<b>c<sub>L</sub>:c<sub>M</sub> = 1:2</b>						
<b>3,44</b>	1,96	1,01	0,89	1,98	1,04	0,91
<b>4,00</b>	1,83	0,98	1,07	1,71	0,99	1,01
<b>5,00</b>	1,52	1,02	1,09	1,39	0,98	1,01
<b>6,07</b>	1,27	0,96	0,99	1,19	0,92	0,96
<b>7,08</b>	1,17	0,92	0,94	1,16	0,90	0,92
<b>8,06</b>	1,24	0,96	0,97	1,22	0,95	0,95
<b>9,01</b>	1,35	1,06	1,07	1,37	1,09	1,06
<b>10,00</b>	1,60	1,13	1,15	1,62	1,16	1,14
<b>10,62</b>	1,87	1,24	1,32	1,89	1,26	1,31
<b>c<sub>L</sub>:c<sub>M</sub> = 2:1</b>						
<b>3,81</b>	1,44	0,93	0,67	1,39	0,92	0,66
<b>5,10</b>	1,41	0,89	0,86	1,35	0,88	0,82
<b>6,13</b>	1,47	0,85	0,95	1,45	0,84	0,95
<b>7,17</b>	1,68	0,94	1,10	1,69	0,94	1,12
<b>8,04</b>	2,15	1,19	1,41	2,14	1,18	1,46
<b>9,01</b>	1,64	0,93	1,22	1,66	0,95	1,26
<b>10,00</b>	1,79	1,03	1,59	1,80	1,04	1,59

Tabela 3. Parametry pasm absorpcyjnych metanolowego roztworu moryny (Mor) i wodno-metanolowych roztworów kompleksów moryny z jonami palladu(II)

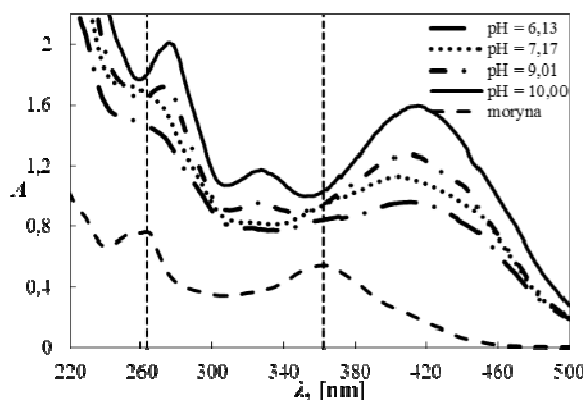
Badany związek	Pasmo I	Pasmo II	Pasmo III
	λ [nm]	λ [nm]	λ [nm]
Moryna	-	362	263
<b>c<sub>L</sub>:c<sub>M</sub> = 2:1</b>			
Kompleks Mor – Pd(II) pH = 5	420	349	-
Kompleks Mor – Pd(II) pH = 7	410	-	271
Kompleks Mor – Pd(II) pH = 8	405	-	253
<b>c<sub>L</sub>:c<sub>M</sub> = 1:2</b>			
Kompleks Mor – Pd(II) pH = 4	412	340	-
Kompleks Mor – Pd(II) pH = 5	424	przebiecie 320 – 370	271
Kompleks Mor – Pd(II) pH = 6	426	przebiecie 320 – 370	250
Kompleks Mor – Pd(II) pH = 9	423	335	272

Stwierdzono, że w układach  $c_L:c_M = 2:1$  i  $c_L:c_M = 1:2$  przebieg krzywych  $A = f(\lambda)$  przy tych samych wartościach pH jest praktycznie niezmienny w czasie powyżej 5 minut od sporządzenia mieszanin. W związku z tym dalsze badania równowag kompleksowania prowadzono po 15 minutach od chwili zmieszania składników. Czas ten był optymalny na przygotowanie próbki, ustalenie pH i wykonanie pomiaru. Wyniki badań w postaci położenia pasm absorpcyjnych w widmach UV-VIS zarejestrowanych dla układów moryna Pd(II),  $c_L:c_M = 2:1$  i  $c_L:c_M = 1:2$ , dla różnych wartości pH zestawiono w tabeli 3.

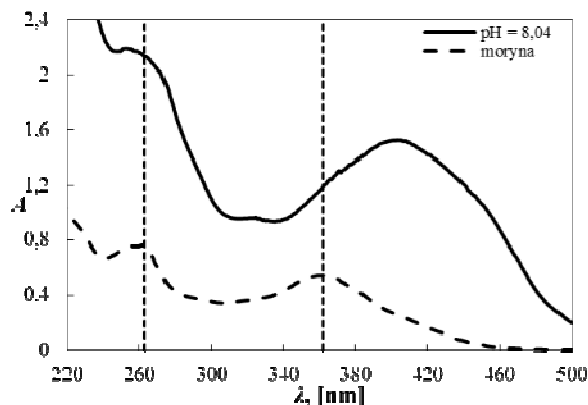
Analizując zarejestrowane widma stwierdzono, że można wyróżnić wartości pH, przy których przebieg krzywych absorpcji wykazuje analogiczny charakter (rys. 2 - 8).



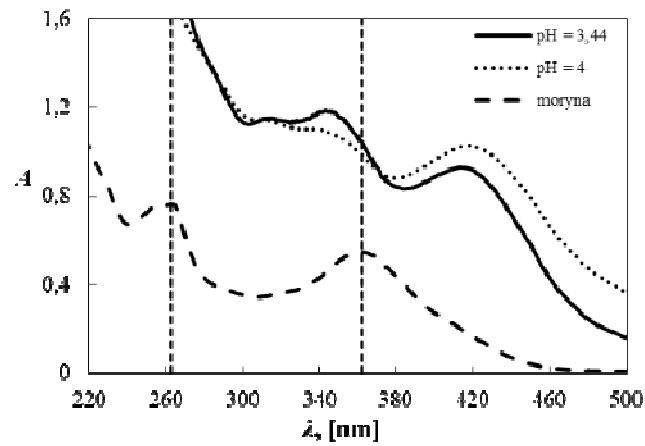
Rys. 2. Widma UV-VIS układu moryna-Pd(II) w roztworach wodno-metanolowych dla pH 3,81 i 5,10;  $c_L:c_M = 2:1$



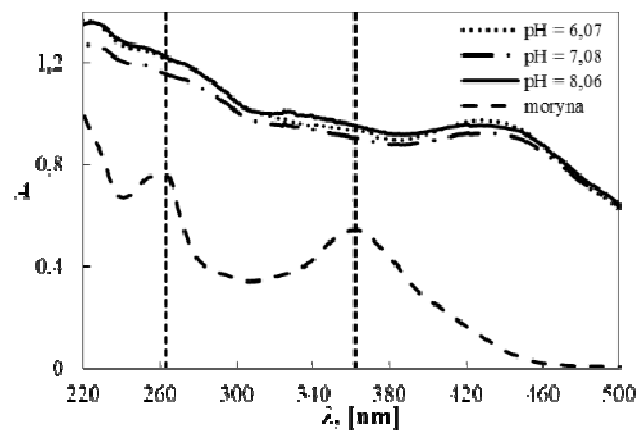
Rys. 3. Widma UV-VIS układu moryna-Pd(II) w roztworach wodno-metanolowych dla pH 6,13; 7,17; 9,01 i 10,00;  $c_L:c_M = 2:1$



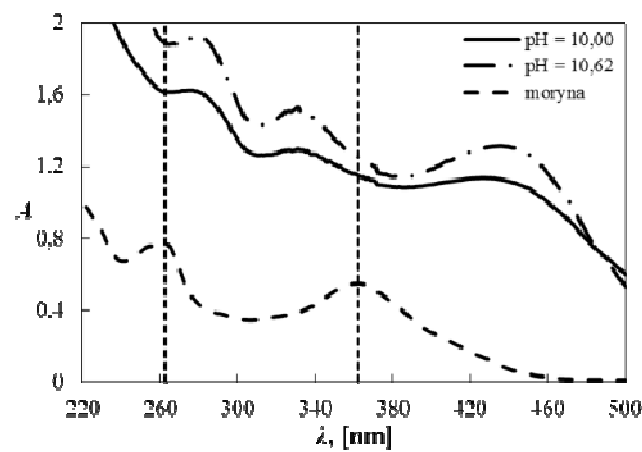
Rys. 4. Widma UV-VIS układu moryna-Pd(II) w roztworach wodno-metanolowych dla pH 8,04;  $c_L:c_M = 2:1$



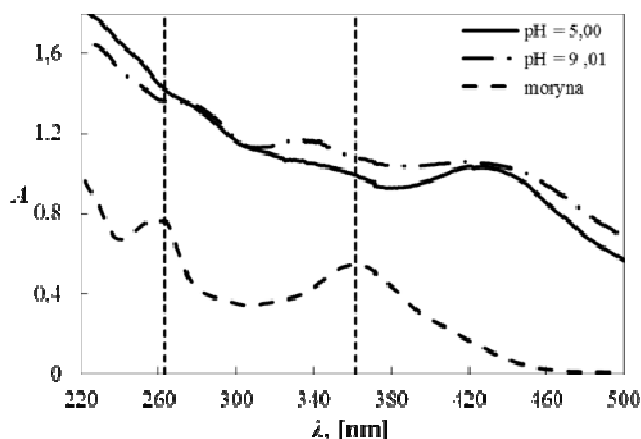
Rys. 5. Widma UV-VIS układu moryna-Pd(II) w roztworach wodno-metanolowych dla pH 3,44 i 4,00;  $c_L:c_M = 1:2$



Rys. 6. Widma UV-VIS układu moryna-Pd(II) w roztworach wodno-metanolowych dla pH 6,07; 7,08 i 8,06;  
 $c_L:c_M = 1:2$



Rys. 7. Widma UV-VIS układu moryna-Pd(II) w roztworach wodno-metanolowych dla pH 10,00 i 10,62;  
 $c_L:c_M = 1:2$



Rys. 8. Widma UV-VIS układu moryna-Pd(II) w roztworach wodno-metanolowych dla pH 5,00 i 9,01;  $c_L:c_M = 1:2$

Uzyskane wyniki wskazują na tworzenie się kompleksów Pd(II)-moryna (pasma w zakresie widzialnym widma). Różny przebieg widm w wyróżnionych zakresach może wynikać z odmiennego sposobu związania metalu przez cząsteczkę flawonoidu w zależności od kwasowości środowiska. Uwzględniając powyższy fakt, przeprowadzono badania składu kompleksów moryny z jonami palladu(II) w roztworach woda–metanol (1:1) dla wyróżnionych kwasowości środowiska, tj. w układach o wartościach pH wynoszących 5, 7 i 8.

## 2.2 WYZNACZENIE SKŁADU KOMPLEKSÓW W ROZTWORACH WODA-METANOL

Do badania składu kompleksów moryny z jonami palladu(II) zastosowano metodę stosunków molowych [5, 6].

Przygotowano serię roztworów o stałym stężeniu jonów metalu i zmiennym stężeniu liganda. Skład kompleksów wyznaczono dla roztworów o wartości pH odpowiednio 5, 7, 8, w których stałą siłą jonową  $I = 0,1$  utrzymywano za pomocą dodatku roztworu  $\text{NaClO}_4$ .

Roztwory przygotowano w analogiczny sposób jak dla badań wstępnych opisanych w rozdziale 2.1; warunki badań i składy roztworów zestawiono w tabeli 4. Po ustaleniu odpowiedniego pH roztworu zawartość celki przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności  $50 \text{ cm}^3$  i uzupełniono wodą dejonizowaną do kreski.

Wykonano widma absorpcyjne przygotowanych roztworów w zakresie widzialnym, stosując jako odnośnik roztwór moryny przygotowany jak próbka badana, zachowując analogiczne stężenie i pH.

Na podstawie uzyskanych wyników dokonano wyboru analitycznej długości fali w maksimum absorpcji kompleksu, dla której wyznaczoną wartość absorbancji zastosowano do sporządzenia zależności  $A = f\left(\frac{c_L}{c_M}\right)$ . Wartości  $\lambda_{\text{max}}$  dla układów o pH = 5, 7 i 8 wynoszą odpowiednio: 447, 454 oraz 453 nm.

Uzyskane wyniki z obliczeń numerycznych oraz prezentację graficzną uzyskanych zależności przedstawiono na rysunkach 9 – 11.

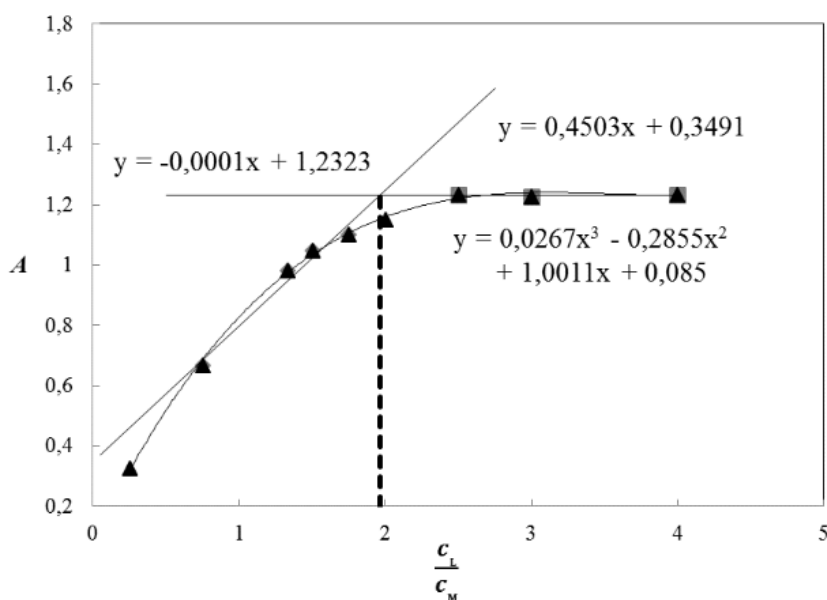


Tabela 4. Charakterystyka układów, w których badano skład tworzących się kompleksów

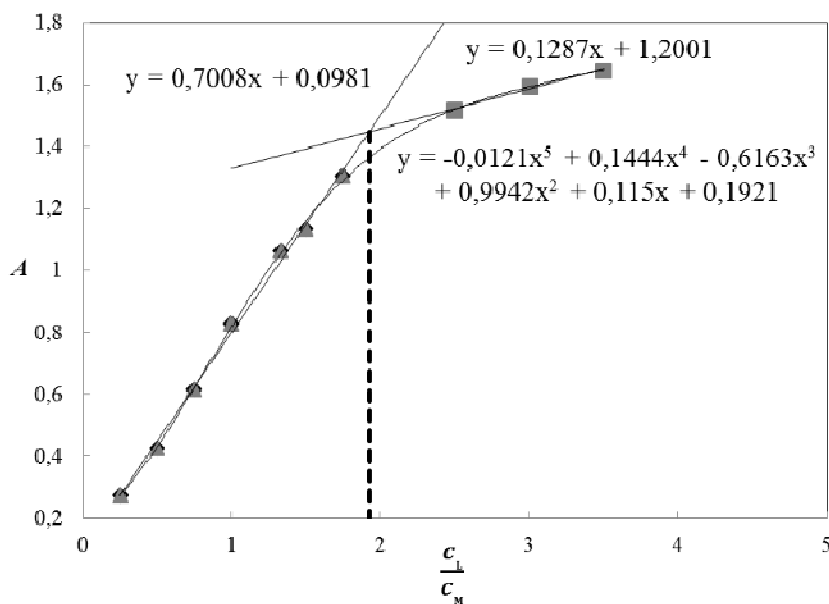
Stosunek molowy stężenia składników $c_L : c_M$	Obj. r-r. w metanolu o stężeniu $0,00447$ $\text{mol/dm}^3$ $V_L$ $[\text{cm}^3]$	Obj. mianowanego wodnego r-r. chlorku palladu o stężeniu $0,00097$ $\text{mol/dm}^3$ $V_M$ $[\text{cm}^3]$	Obj. wodnego r-r. chloranu(VII) sodu $V_{\text{NaClO}_4}$ $[\text{cm}^3]$	Obj. metanolu $V_{\text{CH}_3\text{OH}}$ $[\text{cm}^3]$	Obj. wody dejonizowanej $V_{\text{H}_2\text{O}}$ $[\text{cm}^3]$	
					$V_0$	$V_K$
1:4	0,3					
2:4	0,6					
3:4	0,9					
5:5	1,2					
4:3	1,6					
6:4	1,8	5,54	2,5	$V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 25 \text{ cm}^3 - V_L$	10,0	
7:4	2,1					
8:4	2,4					
5:2	3,0					
6:2	3,6					
8:2	4,8					

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 25 \text{ cm}^3 - V_0 - V_M - V_{\text{NaClO}_4} - V_{\text{NaOH}}^*$$

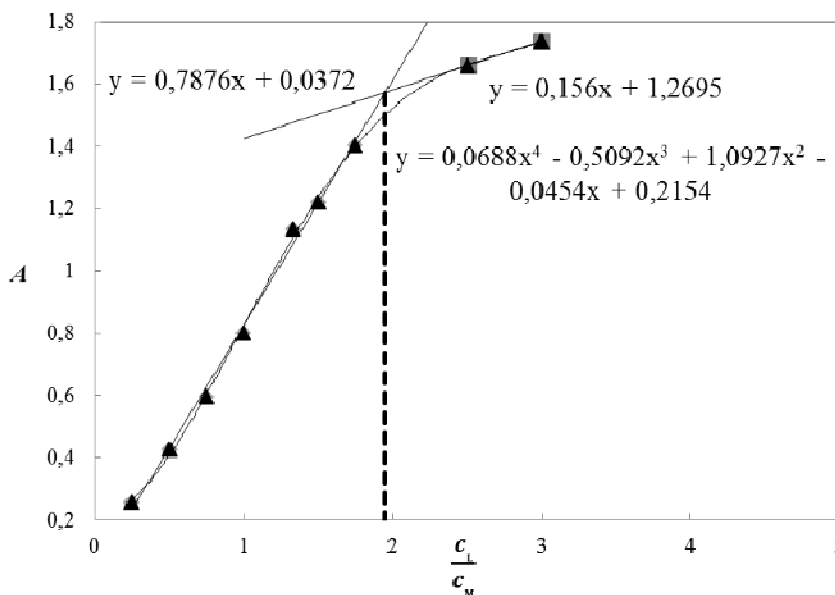
\*  $V_{\text{NaOH}}$  – objętość roztworu NaOH dodana do układu w celu regulacji pH



Rys. 9. Wykres zależności  $A = f\left(\frac{c_L}{c_M}\right)$ , pH = 5 (w równaniach:  $y = A$ ,  $x = \frac{c_L}{c_M}$ )



Rys. 10. Wykres zależności  $A = f\left(\frac{c_L}{c_M}\right)$ , pH = 7 (w równaniach:  $y = A$ ,  $x = \frac{c_L}{c_M}$ )



Rys. 11. Wykres zależności  $A = f\left(\frac{c_L}{c_M}\right)$ , pH = 8 (w równaniach:  $y = A$ ,  $x = \frac{c_L}{c_M}$ )

Zgodnie z założeniami metody stosunków molowych [6] styczne do krzywej opisanej zależnością  $A = f\left(\frac{c_L}{c_M}\right)$ , przecinają się w punkcie, którego odcięta wyznacza liczbę ligandów w kompleksie.

Uzyskane wyniki wskazują (rys. 8 - 11), że dla układów moryna-Pd(II) przy wartościach pH 5, 7, 8 w roztworach woda-metanol (1:1) tworzą się kompleksy o składzie  $ML_2$ .

### 2.3 WYZNACZENIE STAŁEJ TRWAŁOŚCI KOMPLEKSÓW Pd(II) Z MORYNĄ W ROZTWORACH WODA-METANOL (1:1)

W układach równowagowych proces tworzenia związku kompleksowego opisuje warunkowa stała trwałości ( $\beta'$ ) lub po uwzględnieniu reakcji ubocznych stała trwałości ( $\beta$ ). Jak wykazano, badane układy są układami równowagowymi dla  $t > 5$  min. Na podstawie uzyskanych wyników (rodz. 2.2) wyznaczono w pierwszej kolejności warunkowe stałe trwałości ( $\beta'$ ) kompleksów otrzymanych w roztworach woda-metanol (1:1), przy wartościach pH wynoszących odpowiednio 5, 7, 8. Wartości  $\beta'$  wyznaczono wg wzoru (1) [6]:

$$\beta'_{ML_2} = \frac{\frac{A}{A_{max}} \cdot c_M}{(c_M - \frac{A}{A_{max}} \cdot c_M) \cdot (c_L - 2 \cdot \frac{A}{A_{max}} \cdot c_M)^2} \quad (1)$$

gdzie:

$A$  – absorbancja obserwowana,

$A_{max}$  – absorbancja wyznaczona przez styczne zależności  $A = f(\frac{c_L}{c_M})$ ,

$c_M$  – stężenie początkowe palladu [ $\text{mol/dm}^3$ ],

$c_L$  – stężenie początkowe moryny [ $\text{mol/dm}^3$ ].

Obliczone wartości warunkowych stałych trwałości zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Warunkowe stałe trwałości kompleksów moryna-Pd(II) w układach woda - metanol

pH układu	$A$	$A_{max}$	$c_M$ [ $\text{mol/dm}^3$ ]	$c_L$ [ $\text{mol/dm}^3$ ]	$\beta'_{ML_2}$	$\log \beta'_{ML_2}$
5	1,15	1,23	$1,073 \cdot 10^{-4}$	$2,145 \cdot 10^{-4}$	$7,208 \cdot 10^{10}$	10,86
7	1,36	1,45	$1,073 \cdot 10^{-4}$	$2,145 \cdot 10^{-4}$	$1,096 \cdot 10^{11}$	11,04
8	1,47	1,57	$1,073 \cdot 10^{-4}$	$2,145 \cdot 10^{-4}$	$5,955 \cdot 10^{11}$	11,23

Ze względu na fakt, że podczas badań w poszczególnych układach (pH 5, 7, 8) utrzymywano stałą wartość pH i jedyną możliwą reakcją uboczną było protonowanie liganda, do wyznaczenia stałych trwałości w rozpatrywanych układach wykorzystano zależność (2) [6]:

$$\beta_{ML_2} = \beta'_{ML_2} \cdot \alpha_{L(H)} \quad (2)$$

gdzie:

$\beta_{ML_2}$  - stała trwałości kompleksu,

$\beta'_{ML_2}$  - warunkowa stała trwałości kompleksu,

$\alpha_{L(H)}$  - współczynnik reakcji ubocznych.

Współczynnik reakcji ubocznych obliczono wg wzoru (3) [6], na podstawie wyznaczonych metodą spektrofotometryczną stałych dysocjacji moryny podanych w pracy [7]:

$$\alpha_{L(H)} = 1 + [H^+]K_1^H + [H^+]^2 K_1^H K_2^H + \dots + [H^+]^m K_1^H K_2^H \dots K_m^H \quad (3)$$

Stałe protonowania liganda obliczono, korzystając z zależności (4) [6]:

$$K_{a1} = \frac{1}{K_n^H}, K_{a2} = \frac{1}{K_{n-1}^H}, K_{a3} = \frac{1}{K_{n-2}^H}, K_{a4} = \frac{1}{K_{n-3}^H}, K_{a5} = \frac{1}{K_{n-4}^H} \quad (4)$$

gdzie:

$n$  – liczba protonów w cząsteczce flawonoidu,

$K_a$  - stała dysocjacji flawonoidu,

$K^H$  - stała protonowania flawonoidu.

Wyniki obliczeń stałych trwałości kompleksów moryna–pallad(II) zamieszczono w tabeli 6.

Tabela 6. Stałe trwałości ( $\beta$ ) kompleksów moryna–pallad(II) w układach woda – metanol,  $K_a$  – stała dysocjacji moryny,  $K^H$  – stała protonowania moryny,  $\alpha$  - współczynnik reakcji ubocznych

pH układu	$pK_a$ [28]	$K^H$	$\alpha_{L(H)}$	$\beta_{ML_2}$	$\log \beta_{ML_2}$
5 - 8	$pK_{a_1} =$ 5,09	$K_1^H = 1,738 \cdot 10^{11}$	$1,653 \cdot 10^{15}$	$1,192 \cdot 10^{26}$	26,08
	$pK_{a_2} =$ 8,46	$K_2^H = 1,479 \cdot 10^{10}$	$7,762 \cdot 10^8$	$8,505 \cdot 10^{19}$	19,93
	$pK_{a_3} =$ 10,17	$K_3^H = 2,884 \cdot 10^8$			
	$pK_{a_4} =$ 11,24	$K_4^H = 1,230 \cdot 10^5$	$1,001 \cdot 10^6$	$1,713 \cdot 10^{17}$	17,23

### 3. PODSUMOWANIE

W pracy metodę spektrofotometryczną zastosowano do opisu zdolności moryny do kompleksowania jonów Pd(II) w układzie woda–metanol. Wybór do badań układu wodno–organicznego był podyktowany słabą rozpuszczalnością flawonoidu w wodzie. W badaniach zastosowano roztwory zawierające 50% obj. fazy organicznej i 50% obj. fazy wodnej. Taki stosunek obu faz zapobiegał wytrącaniu się osadu flawonoidu z roztworu.

Wyznaczono optymalne warunki reakcji (pH i czas) kompleksowania jonów palladu(II) z moryną w roztworach wodno–metanolowych o stosunku stężeń składników  $c_L:c_M = 1:2$  oraz  $c_L:c_M = 2:1$ . Stwierdzono, że równowaga reakcji kompleksowania w temperaturze  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  ustala się po około 5 minutach eksperymentu w szerokim zakresie pH (3,4 – 10,6). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono również, że proces kompleksowania zachodzi także w silnie kwaśnym środowisku, a jony palladu(II) tworzą z moryną kompleksy o barwach od ciemnobrązowej do pomarańczowej, przy czym intensywność zabarwienia zmniejsza się ze wzrostem pH.

Ponadto stwierdzono, iż można wyróżnić zakresy wartości pH, przy których charakter przebiegu krzywych absorpcji jest podobny (rys. 2-8); a zróżnicowanie wielkości mierzonych widm w poszczególnych zakresach może wynikać ze zmian w strukturze cząsteczki moryny związanych ze zmianą kwasowości środowiska lub kompleksowania przez różne ugrupowania w cząsteczce liganda.

Wyznaczono skład oraz stałe trwałości kompleksów jonów Pd(II) z moryną tworzących się w roztworach wodno-metanolowych przy wartościach pH wynoszących odpowiednio 5, 7, 8. Do wyznaczenia składu i wartości stałych trwałości kompleksów zastosowano spektrofotometryczną metodę stosunków molowych. Uzyskane zależności (rys. 9-11) wskazują, że stałe trwałości tworzących się kompleksów charakteryzują się dużymi wartościami (w każdym przypadku występują dwie linie proste o różnym nachyleniu, a krzywe doświadczalne są zbliżone do linii ekstrapolacyjnych). Analiza danych doświadczalnych metodą stosunków molowych wykazała, że kompleksy palladu(II) z moryną tworzące się przy różnych wartościach pH mają taki sam skład (M:L = 1:2).

Biorąc pod uwagę obliczone (wg zależności 1-4) wartości sumarycznych stałych trwałości rzędu  $10^{17} - 10^{26}$  (tab. 6), można stwierdzić, że badany ligand moryna tworzy w układach wodno - metanolowych trwałe związki kompleksowe z jonami palladu(II).

## Literatura

1. M. Kopacz, E. Woźnicka, J. Orłowska, A. Podborożna, Kompleksy jonów Eu(III) i Tm(III) z moryną, Materiały V Konferencji Flawonoidy i ich zastosowanie, Rzeszów, 2004, p. 365-372.
2. M. Kopacz, S. Kopacz, Kompleksy kwercetyny, moryny i ich sulfonowych pochodnych z jonami metali, Materiały V Konferencji Flawonoidy i ich zastosowanie, Rzeszów, 2004, p. 351.
3. Q. K. Panhwar, S. Memon, Synthesis, Spectral Characterization and Antioxidant Activity of Tin(II)-Morin Complex, Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry, Vol. 13, No. 2, 2012, p. 159-168.
4. Z. Marczenko, M. Balczerzak, Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej, PWN, Warszawa, 1998.
5. M. Cieślak - Golonka, J. Starosta, M. Wasielewski, Wstęp do chemii koordynacyjnej, PWN, Warszawa, 2010.
6. J. Inczedy, Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej, PWN, Warszawa, 1979.
7. M. Kopacz, Spektrofotometryczne wyznaczenie stałych protonowania moryny i kwasu moryno - 5' - sulfonowego, Chemia analityczna, Vol. 27, 1982, p. 247-253.



# METODA CIĄGŁEGO DOZOWANIA MONOMERÓW W SYNTEZIE HIPERROZGAŁĘZIONYCH POLIAMIDÓW

Anna Ryczek<sup>1a</sup>, Małgorzata Walczak<sup>1</sup>, Katarzyna Jakobsze, Henryk Galina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, Politechnika Rzeszowska

<sup>a</sup>aryczek@prz.edu.pl

## 1. WSTĘP

Polimery hiperrozgałęzione (HBP), podobnie jak dendrymery, przyciągają wiele uwagi z punktu widzenia ich potencjalnego zastosowania w wielu gałęziach przemysłu, poczynając od medycyny, a na nanotechnologii kończąc. W porównaniu z liniowymi analogami, HBP charakteryzują się mniejszą lepkością, lepszą rozpuszczalnością oraz obecnością dużej ilości grup końcowych, zdolnych do dalszej modyfikacji. Z kolei, niewątpliwą zaletą dendrymerów jest ich jednorodność pod względem masy cząsteczkowej oraz uporządkowana struktura. Niestety ich synteza wymaga wielu etapów oraz procedur wyodrębniania i oczyszczania produktu po każdym etapie reakcji, co wiąże się z dużymi kosztami. W przeciwieństwie do dendrymerów hiperrozgałęzione polimery charakteryzują się niejednorodną strukturą oraz dyspersyjnością (szerokim rozrzutem masy cząsteczkowej). Ponadto zawierają grupy funkcyjne zdolne do dalszej reakcji, nie tylko na obrzeżach cząsteczki, ale również wewnątrz niej. Mimo to wykazują podobne właściwości jak dendrymery. Przewagę nad dendrymerami daje im jednak prosta, jednoetapowa synteza [1-3].

Wspomniany wcześniej szeroki rozrzut masy cząsteczkowej można ograniczyć stosując jedną z trzech strategii syntetycznych [4]:

1. Wykorzystanie monomeru „rdzenia”, np. monomeru typu  $B_f$ .
2. Wprowadzanie monomeru  $AB_2$  w kilku porcjach do reaktora polimeryzacji, zawierającego monomer  $B_f$ .
3. Powolne wprowadzanie monomeru  $AB_2$  do reaktora, zawierającego monomer  $B_f$ , najlepiej z szybkością mniejszą, niż szybkość reagowania grup A (SMA, z ang. *Slow Monomer Addition*).

Powstało wiele prac opisujących modele teoretyczne dotyczące metody SMA. Obliczenia wykazały, iż nie tylko dyspersyjność polimeru zostaje zmniejszona, ale wzrasta również jego masa cząsteczkowa i stopień rozgałęzienia  $DB$  [5-8]. Strategia ta znalazła również zastosowanie w praktyce, a jej wyniki skonfrontowano z przewidywaniami teoretycznymi [9-11]. Badania uzyskanych polimerów pokazały, że ciągłe dozowanie monomeru  $AB_2$  do reaktora zawierającego wielofunkcyjny rdzeń skutkuje osiągnięciem  $DB$  mieszczącego się w zakresie 0,61-0,66. Wartość ta jest znacznie większa w porównaniu ze stopniem rozgałęzienia HBP otrzymanych w bezpośredniej syntezie z udziałem obu monomerów, wynoszącym ok. 0,5 [11].

W pracy podjęto więc próby otrzymania oraz charakterystyki hiperrozgałęzionych polimerów kwasu 3,5-diamino-benzoowego metodą powolnego wprowadzania monomeru AB<sub>2</sub> do reaktora.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1 ODCZYNNIKI

Kwas 3,5-diaminobenzoowy (DABA, 98%, Sigma-Aldrich), N,N'-diizopropylkarbodiimid (DIC, >99%, Merck), N,N-dimetyloformamid (DMF, cz.d.a., CHEMPUR) i metanol (cz.d.a., CHEMPUR) użyto bez wcześniejszego oczyszczania. 4,4'-metylenodianilina (4,4'-diaminodifenylometan) (MDA, ≥97%, Sigma-Aldrich) oczyszczono poprzez krystalizację w wodzie. 4-toluenosulfonian 4-(N,N-dimetyloamino)pirydyniowy (DPTS) otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [12].

### 2.2 NISKOTEMPERATUROWA POLIKONDENSACJA KWASU 3,5-DIAMINO-BENZOESOWEGO I 4,4'-METYLENODIANILINY

Hiperrozgałęzione aromatyczne poliamidy (HBPA) otrzymano metodą niskotemperaturowej polikondensacji, w której kwas 3,5-diaminobenzoowy wykorzystywany był jako monomer AB<sub>2</sub>, N,N'-diizopropylkarbodiimid jako aktywator grup karboksylowych oraz 4-toluenosulfonian 4-(N,N-dimetyloamino)pirydyniowy jako katalizator. Wykorzystano dwie strategie syntetyczne: i) ciągłe dozowanie reagentów do kolby zawierającej rozpuszczony 4,4'-diaminodifenylometan pełniący rolę rdzenia (monomer B<sub>2</sub>), ii) ciągłe dozowanie kwasu 3,5-diaminobenzoowego do kolby zawierającej monomer B<sub>2</sub>, aktywator i katalizator. N,N-dimetyloformamid zastosowano jako rozpuszczalnik reakcji.

Opisane powyżej reakcje prowadzono w zestawie składającym się z kolby trójszyjnej o poj. 100 cm<sup>3</sup>, chłodnicy z rurką suszącą, nasadki trójszyjnej, dwóch pomp infuzyjnych (dwustrzykawkowej i jednostrzykawkowej) ze strzykawkami i plastikowymi wężykami dozującymi, rurki doprowadzającej argon oraz mieszałka magnetycznego. Do kolby naważono odpowiednie ilości reagentów (w zależności od zastosowanej strategii) i rozpuszczono w DMF. Następnie w zlewkach naważono i rozpuszczono pozostałe substraty. Powstałe roztwory pobrano do strzykawek, które umieszczono w pompach infuzyjnych i za pomocą przedłużaczy rozpoczęto wkraplanie reagentów przy ciągłym mieszaniu. Syntezy różniły się między sobą zarówno czasem dozowania reagentów jak i ilością użytego rdzenia. Całkowity czas reakcji wynosił 24 godz. W trakcie reakcji polimeryzacji wytrącał się produkt uboczny w postaci krystalicznego osadu - N,N'-diizopropylmocznika (DPU). DPU odsączono na lejku Büchnera, zaś otrzymany produkt wytrącono w metanolu. W tym celu wkroplono przesącz do zlewki z zimnym metanolem (ok. 70 cm<sup>3</sup>), filtrując go jednocześnie przez filtr chromatograficzny o średnicy oczek 0,45 μm. Zlewkę z produktem pozostawiono na dobę w temperaturze 0-5°C. Po upływie tego czasu polimer odsączono na lejku Büchnera, przemyto zimnym metanolem (ok. 300 cm<sup>3</sup>) i suszono w temp. 50°C do stałej masy.

Zastosowano następujące proporcje reagentów w stosunku do kwasu 3,5-diaminobenzoowego:



- MDA – 2,5; 5 i 10% molowych w stosunku do DABA,
- DPTS – 0,08 ekw. molowego,
- DIC – 1,4 ekw. molowego,
- DMF – 0,9 ml/1 g DABA.

Ilości zastosowanych reagentów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Ilości reagentów użytych do syntezy

Strategia	Czas dozowania [godz.]	Zaw. MDA [% mol.]	MDA [g]	DABA [g]	DPTS [g]	DIC [cm <sup>3</sup> ]	DMF [cm <sup>3</sup> ]
Ciągłe dozowanie monomeru AB <sub>2</sub> i układu katalitycznego do kolby zaw. monomer B <sub>2</sub>	1, 4, 6, 8, 10, 12	5	0,229	3,333	0,516	4,75	30
Ciągłe dozowanie monomeru AB <sub>2</sub> do kolby zaw. monomer B <sub>2</sub> wraz z układem katalitycznym	4	5	0,229	3,333	0,516	4,75	30
	12	2,5	0,111				
		5	0,229				
		10	0,483				

### 2.3 CHARAKTERYSTYKA OTRZYMANYCH HIPERROZGAŁĘZIONYCH POLIAMIDÓW

Stopień przereagowania grup karboksylowych (liczbę kwasową) oznaczono poprzez miareczkowanie próbki mieszaniny reakcyjnej za pomocą 0,1 M r-ru KOH w etanolu wobec błękitu bromotymolowego jako wskaźnika.

Widma <sup>1</sup>H-NMR monomerów, jak i uzyskanych produktów, wykonano przy użyciu aparatu <sup>1</sup>H-NMR Bruker Avance II. Jako rozpuszczalnik zastosowano DMSO-d<sub>6</sub>, a jako wzorzec zewnętrzny tetrametylosilan.

Widma absorpcyjne w podczerwieni monomerów i polimeru wykonano przy użyciu spektrometru FT-IR Nicolet 8700. Próbkę do badań przygotowano poprzez roztarcie 2 mg badanego materiału z 200 mg KBr, a następnie ich sprasowaniu w tabletkę.

Analizę składu i struktury hiperrozgałęzionych poliamidów wykonano stosując metodę jonizacji próbki (MALDI) połączoną z pomiarem czasu przelotu (TOF) przy użyciu spektrometru firmy Bruker model Autoflex Speed. Pomiary przeprowadzono rejestrując jony dodatnie w trybie liniowym, wytworzone za pomocą impulsów lasera SmartBeam II o długości fali 352 nm, mocy około 70-100 μJ i częstotliwości 1000 Hz. Zastosowano defleksję jonów poniżej m/z=550. Stosując metodę przesuwu płytki typu *random walk* otrzymano widma będące wynikiem zsumowania po 10 tys. strzałów lasera. Dane przetworzono i analizowano za pomocą programu FlexAnalysis 3.3. Matrycę przygotowano poprzez rozpuszczenie 10 mg kwasu 2,5-dihydroksybenzoesowego w 1 cm<sup>3</sup> 0,2% r-ru kwasu trifluorooctowego w acetonitrylu. Tak przygotowany roztwór w ilości 0,3 μl naniesiono na stalową płytkę, wysuszone, a następnie na suchą matrycę nałożono taką samą ilość roztworu analizowanej próbki w rozpuszczalniku, jakim był DMF. Czynności te powtórzono trzykrotnie. Przygotowane próbki analizowano w zakresie 600-4000 Da. Do przeprowadzenia kalibracji zewnętrznej wykorzystano wzorzec peptydowy 'Bruker peptide standard'.

Rozkład wielkości cząstek uzyskano metodą dynamicznego rozpraszania światła DLS. W tym celu wykorzystano analizator Zetasizer Nano Series firmy Malvern. Próbkę przygotowano poprzez rozpuszczenie 2,4-2,6 mg badanego polimeru w 5 cm<sup>3</sup> DMF. Następnie, za pomocą strzykawki, pobrano ok. 1,5 cm<sup>3</sup> roztworu polimeru, który filtrowano przez filtr chromatograficzny o średnicy porów 0,20 μm bezpośrednio do kuwety pomiarowej.

Względne masy molowe ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ ) i dyspersyjność ( $M_w/M_n$ ) uzyskanych polimerów wyznaczono metodą chromatografii żelowej w układzie pomiarowym zawierającym: pompę izokratyczną Agilent Technologies 1200, detektor wielokątowego rozpraszania światła ( $\lambda = 658$  nm) DAWN HELEOS (Wyatt Technologies), detektor refraktometryczny Δn-2010 RI (WGE Dr. Bures) oraz zestaw kolumn PLgel guard i PSS GRAM: 100 Å, 1000 Å, 10000 Å, średnica porów 10 μm. Pomiary wykonano w DMF z dodatkiem 5 mmol/L LiBr w 45°C stosując przepływ eluentu 1 cm<sup>3</sup>/min. Roztwór próbki filtrowano przed zastrzyknięciem na kolumnę stosując filtr SRP 15 o rozmiarze porów 0,20 μm. Do zapisywania danych i obliczeń wykorzystano oprogramowanie ASTRA 5.3.4.10 (Wyatt Technologies) oraz PSS WinGPC Unity. Krzywą kalibracji uzyskano na podstawie pomiarów 6 standardów polistyrenu o masie od 580 do 5030 g/mol.

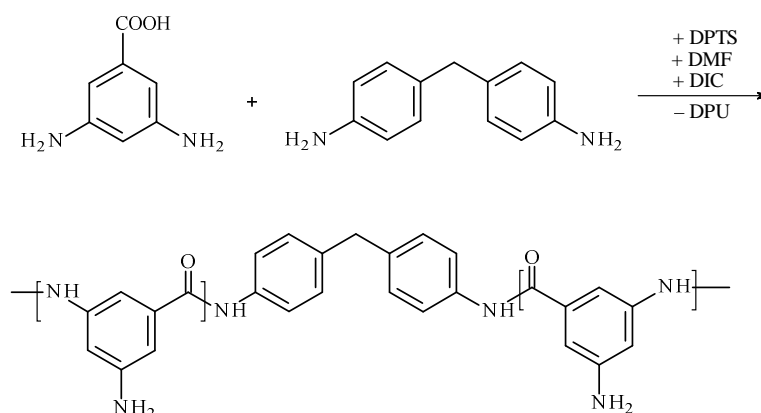
Dynamiczną odporność termiczną wykonano za pomocą aparatu TGA/DSC1 firmy Mettler Toledo z oprogramowaniem STAR<sup>c</sup>. Wyniki pomiaru zarejestrowano w postaci krzywych termogravimetrycznych DTA, DTG, TG. Pomiary prowadzono w zakresie temp. 25-800°C stosując szybkość ogrzewania 10 deg/min. oraz atmosferę azotu (przepływ azotu: 50 cm<sup>3</sup>/min.).

Analizę termiczną wykonano stosując różnicową kalorymetrię skaningową (DSC). Badanie wykonano przy użyciu kalorymetru różnicowego DSC firmy Mettler Toledo typu 822e z oprogramowaniem STAR<sup>c</sup>. Rejestrację prowadzono w atmosferze azotu przy następujących parametrach: temperatura: -20-280°C, szybkość ogrzewania: 10 deg/min., masa badanej próbki: 9,72-13,13 mg.

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

W pracy opisano syntezę hiperrozgałęzionych aromatycznych poliamidów metodą niskotemperaturowej polikondensacji z zastosowaniem dwóch strategii syntetycznych. Pierwsza polegała na ciągłym dozowaniu reagentów: kwasu 3,5-diaminobenzoesowego (DABA), N,N'-diizopropylkarbodiimidu (DIC) oraz 4-toluenosulfonianu 4-(N,N-dimetyloamino)pirydyniowego (DPTS), rozpuszczonych w N,N-dimetyloformamidzie (DMF), do kolby zawierającej rozpuszczony 4,4'-diaminodifenylometan (MDA). Druga strategia polegała na ciągłym dozowaniu kwasu 3,5-diaminobenzoesowego rozpuszczonego w DMF do kolby zawierającej MDA, DPTS i DIC. Kwas 3,5-diaminobenzoesowy stanowił monomer typu AB<sub>2</sub>, 4,4'-diaminodifenylometan, użyty jako monomer B<sub>2</sub> pełnił rolę rdzenia, zaś katalizatorem reakcji był DPTS. DIC pełnił w reakcji funkcję zarówno aktywatora grup karboksylowych, jak i substancji wiążącej wodę. Jako wytrącalnik polimeru zastosowano metanol. W pierwszym etapie badań przeprowadzono serię syntez różniących się czasem ciągłego dozowania reagentów (1, 4, 6, 8, 10 i 12 godzin) oraz rodzajem strategii syntetycznej, przy stałej zawartości monomeru B<sub>2</sub>, wynoszącej 5% mol. Na podstawie uzyskanych wartości pozornych mas molowych wybrano najkorzystniejszy sposób prowadzenia reakcji (ciągłe dozowanie kwasu 3,5-diaminobenzoesowego do kolby zawierającej monomer B<sub>2</sub> i układ katalityczny przez 12 godz.) i przy takiej strategii przeprowadzono trzy kolejne reakcje różniące się zawartością rdzenia (2,5; 5

i 10% mol.). Całkowity czas syntezy wynosił 24 godz. Podczas procesu wytrącał się małowcząsteczkowy produkt uboczny: N,N'-diizopropylomocznik. Wszystkie otrzymane polimery były sypkimi ciałami stałymi barwy wrzosowej. Poniżej zamieszczono schemat zachodzącej reakcji (schemat 1).



Schemat 1. Reakcja polikondensacji kwasu 3,5-diaminobenzoesowego i 4,4'-diaminodifenylometanu

Wyniki analiz chemicznych uzyskanych polimerów zamieszczono w tabeli 2.

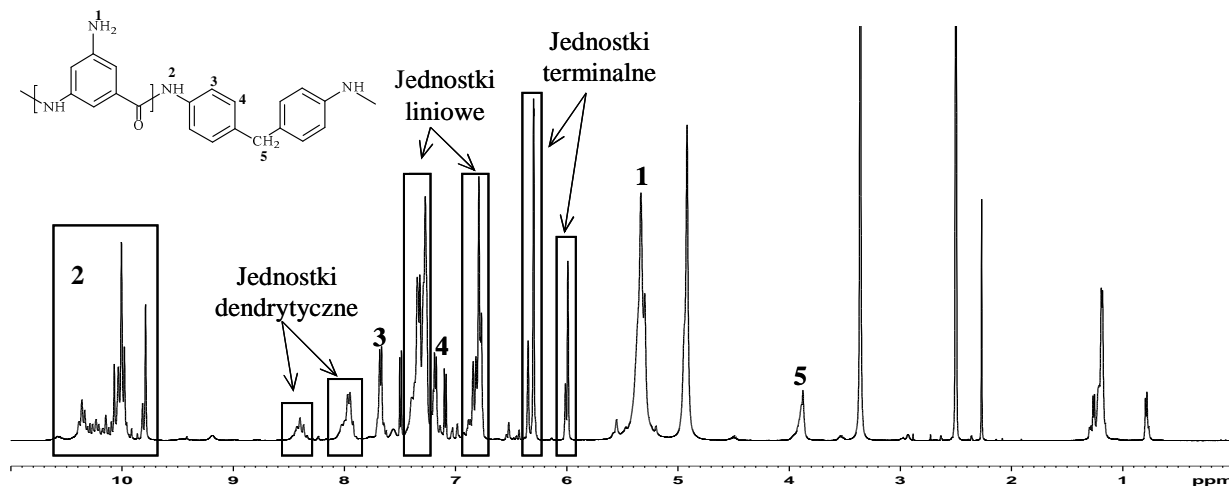
Tabela 2. Wyniki analiz chemicznych dla otrzymanych polimerów

Strategia	Zaw. B <sub>2</sub> [% mol.]	Czas dozowania [godz.]	Stopień przereagowania <i>p</i> [%]	LK [mg KOH/g]	Wydajność [%]
Ciągłe dozowanie monomeru AB <sub>2</sub> i układu katalitycznego do kolby zaw. monomer B <sub>2</sub>	5	1	91,3	30,1	69,7
		4	91,2	30,4	75,3
		6	91,1	30,9	75,2
		8	92,0	27,6	76,7
		10	91,1	30,7	75,5
		12	90,9	31,6	75,6
Ciągłe dozowanie monomeru AB <sub>2</sub> do kolby zaw. monomer B <sub>2</sub> i układ katalityczny	5	4	90,8	31,8	74,4
	2,5	12	91,0	32,2	82,4
	5		91,5	29,2	78,9
	10		90,6	30,1	66,3

Analizując wyniki zawarte w tabeli 2 stwierdzono, że sposób prowadzenia reakcji i czas dozowania reagentów nie wpływają znacząco na konwersję DABA oraz wydajność reakcji. Wraz ze wzrostem zawartości rdzenia obserwujemy spadek wydajności, co może świadczyć o powstawaniu makrocząsteczek o mniejszych masach molowych, które uległy rozpuszczeniu w metanolu w czasie wytracania polimeru, obniżając tym samym wydajność.

Metodą protonowego rezonansu magnetycznego potwierdzono struktury otrzymanych polimerów. Przykładowe widmo przedstawiono na rys. 1. Na widmie <sup>1</sup>H-NMR otrzymanych produktów obserwuje się sygnały rezonansowe pochodzące od wolnych grup aminowych przy wartościach przesunięcia chemicznego 5,10-5,70 ppm (1) oraz rozmyte, z powodu różnego otoczenia, sygnały związane z występowaniem wiązania amidowego mieszczące się w zakresie 9,65-10,70 ppm (2). Ponadto, wyróżnić można sygnały pochodzące od protonów z pierścienia aromatycznego kwasu 3,5-diaminobenzoesowego w jednostkach dendrytycznych (8,40 i 7,96

ppm), liniowych (7,35-7,27; 7,18 oraz 6,89 i 6,80 ppm) i terminalnych (6,33; 6,27 i 6,00 ppm), [13]. Na widmach obserwuje się również sygnały rezonansowe pochodzące od rdzenia (MDA): od protonów grupy metylenowej przy przesunięciu chemicznym równym 3,87 ppm (5) oraz od protonów pierścienia aromatycznego przy 7,67 ppm (3) i 7,18 ppm (4).



Rys. 1. Widmo  $^1\text{H-NMR}$  hiperrozgałęzionego poliamidu otrzymanego w wyniku niskotemperaturowej polikondensacji metodą ciągłego dozowania reagentów przez 8 godz.

Stożek rozgałęzienia  $DB$  otrzymanych poliamidów obliczono ze wzoru (1), [14]:

$$DB = \frac{2D}{2D+L} \quad (1)$$

gdzie:

$D$  – liczba jednostek dendrytycznych,

$L$  – liczba jednostek liniowych.

Liczby jednostek dendrytycznych oraz liniowych poszczególnych polimerów obliczono mierząc pola powierzchni pod sygnałami pochodzącymi od protonów pierścienia aromatycznego w tych jednostkach.

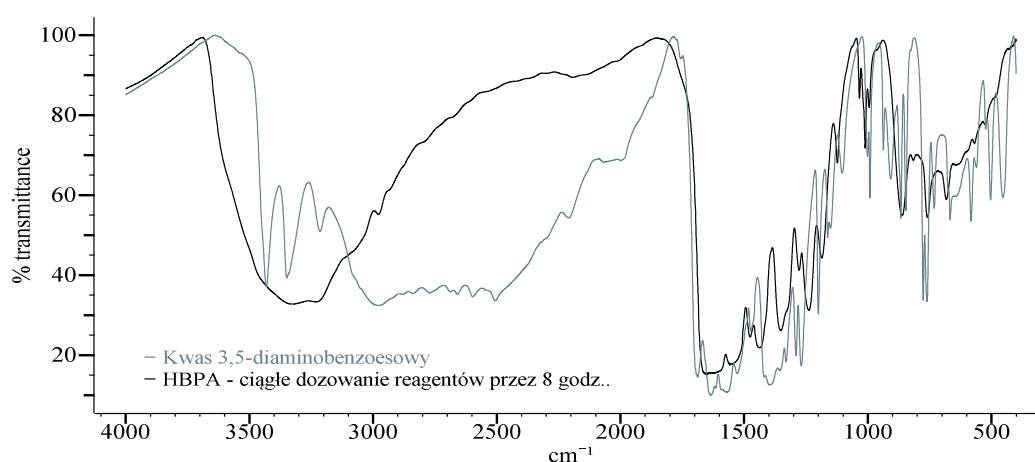
Tabela 3. Stożek rozgałęzienia hiperrozgałęzionych poliamidów

Strategia	Ciągłe dozowanie monomeru $\text{AB}_2$ i układu katalitycznego do kolby zaw. monomer $\text{B}_2$						Ciągłe dozowanie monomeru $\text{AB}_2$ do kolby zaw. monomer $\text{B}_2$ i układ katalityczny			
	Zaw. $\text{B}_2$ [% mol.]						5	2,5	5	10
Czas dozowania [godz.]	1	4	6	8	10	12	4	12		
$DB$	0,37	0,40	0,44	0,42	0,44	0,44	0,45	0,55	0,48	0,37

Stożek rozgałęzienia może przyjmować wartości od 0 do 1, przy czym dla dendrymeru  $DB = 1$ , zaś dla polimeru liniowego  $DB \approx 0$ . W przypadku polimerów hiperrozgałęzionych parametr ten ma wartość mniejszą od jedności, a w specyficznych warunkach wynosi 0,5. Sytuacja ta ma miejsce, gdy HBP powstaje w wyniku polimeryzacji monomeru  $\text{AB}_2$ , w którym grupy funkcyjne B wykazują jednakową reaktywność [15]. Z danych przedstawionych w powyższej tabeli (tab. 3) wynika, iż otrzymano produkty o  $DB$  typowym dla polimerów silnie

rozgałęzionych (od 0,37 do 0,55), przy czym wraz ze wzrostem ilości wprowadzonego rdzenia wartość ta maleje.

Za pomocą spektroskopii w podczerwieni potwierdzono obecność pasm charakterystycznych dla poliamidów. Porównano widmo kwasu 3,5-diaminobenzoesowego z widmem hiperrozgałęzionego polimeru (rys. 2). Zauważono, że szerokie pasmo w zakresie 3200-2500  $\text{cm}^{-1}$  pochodzące od drgań rozciągających grupy O-H w kwasie oraz tworzących się w nim wiązań wodorowych zanika. Dwa pasma pochodzące odpowiednio od drgań symetrycznych i asymetrycznych I-rzędowych grup aminowych przy 3347  $\text{cm}^{-1}$  oraz 3429  $\text{cm}^{-1}$  także zanikają, zaś na ich miejscu pojawia się szerokie pasmo o zakresie 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  pochodzące od drgań walencyjnych N-H (II-rz.). Obecność ugrupowania amidowego potwierdza obecność trzech pasm amidowych w zakresach 1590-1660  $\text{cm}^{-1}$ , 1535-1560  $\text{cm}^{-1}$  oraz 1430-1475  $\text{cm}^{-1}$  pochodzących odpowiednio od drgań rozciągających C=O (I pasmo amidowe), zginających N-H (II pasmo amidowe) oraz rozciągających C-N (III pasmo amidowe).



Rys. 2. Porównanie widm IR kwasu 3,5-diaminobenzoesowego i polimeru otrzymanego strategią ciągłego dozowania reagentów przez 8 godz.

Uzyskane produkty poddano analizie chromatograficznej (GPC) uzyskując wartości liczbowo- ( $M_n$ ), wagowo- ( $M_w$ ) i z-średniej ( $M_z$ ) masy cząsteczkowej polimerów, masy w maksimum pików ( $M_p$ ) oraz dyspersyjność ( $D_M$ ), które zamieszczono w tabeli 4. W pierwszym etapie badań zbadano wpływ czasu dozowania i zastosowanej strategii na parametry molekularne uzyskanych produktów, przy stałej, 5% zawartości molowej rdzenia (MDA). Na chromatogramach badanych próbek zaobserwowano obecność dwóch pików, z których jeden pochodzi od makrocząsteczek charakteryzujących się mniejszymi masami cząsteczkowymi (frakcja A), a drugi wyższymi (frakcja B). Porównując uzyskane wartości pozornych mas molowych oraz udział poszczególnych frakcji (tabela 4) stwierdzono, że wraz ze wzrostem długości czasu dozowania zwiększa się średnia masa cząsteczkowa polimerów i udział frakcji o wyższych masach cząsteczkowych. Porównując rodzaj zastosowanej strategii, przy tym samym czasie dozowania, zauważono, iż korzystniejszymi parametrami charakteryzują się produkty uzyskane strategią ciągłego dozowania monomeru AB<sub>2</sub> do kolby zawierającej monomer B<sub>2</sub> wraz z układem katalitycznym (DPTS + DIC). Na tej podstawie stwierdzono, iż najlepsze parametry powinny wykazywać polimery otrzymane wspomnianą strategią z czasem ciągłego dozowania kwasu 3,5-diaminobenzoesowego równym 12 godz. Dla tak wytypowanych warunków przeprowadzono trzy kolejne syntezy różniące się zawartością rdzenia (2,5; 5 i 10% mol.). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 4. Wraz ze wzrostem ilości wprowadzonego

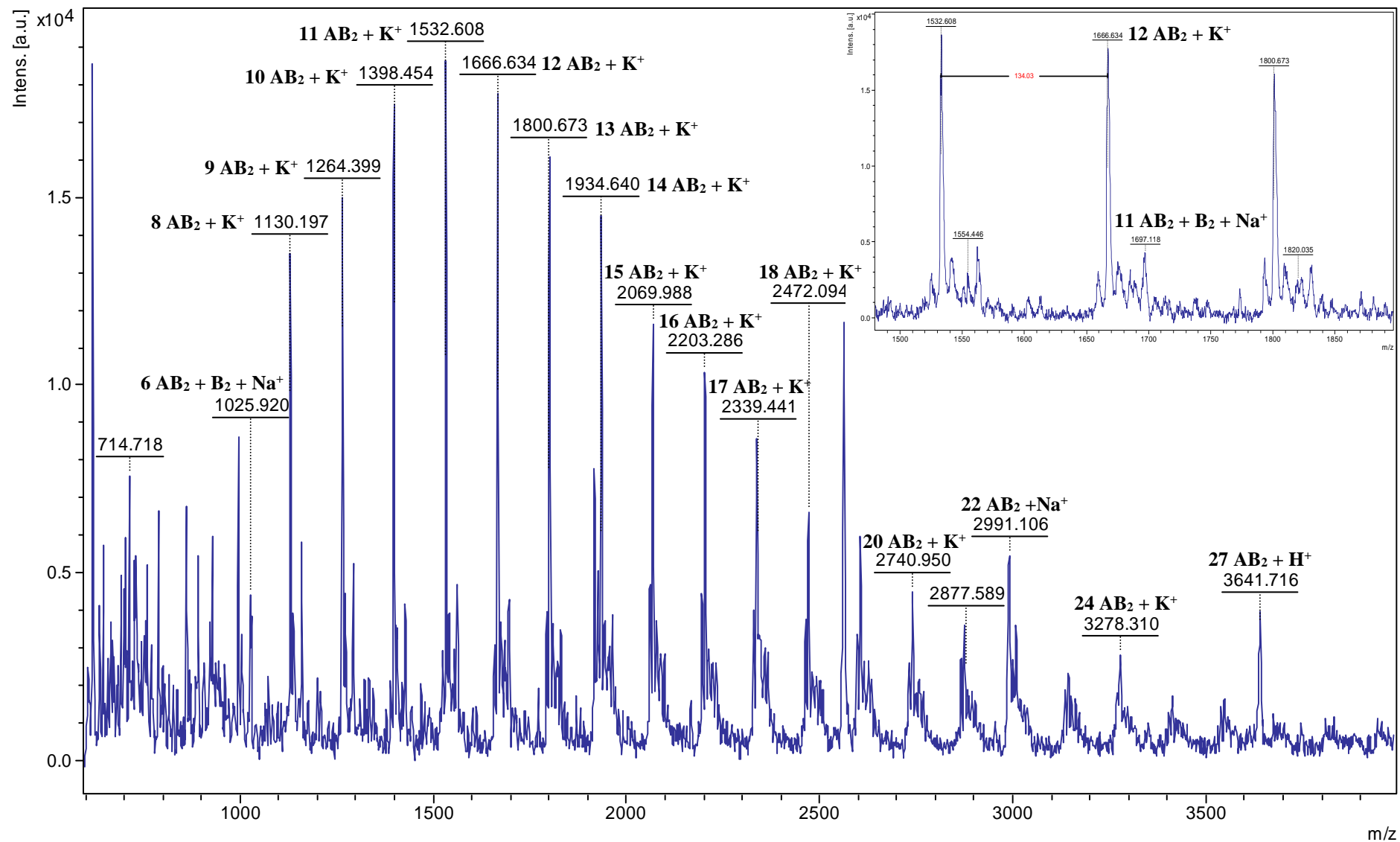
MDA zwiększa się udział procentowy frakcji małowcząsteczkowej, pozorne masy cząsteczkowe maleją a dyspersyjność wzrasta.

Tabela 4. Wyniki analizy chromatograficznej uzyskanych polimerów

Strategia	Zaw. B <sub>2</sub> [% mol.]	Czas dozowania [godz.]	Frakcja	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>z</sub> [g/mol]	M <sub>p</sub> [g/mol]	D <sub>M</sub>	Udział frakcji [%]		
Ciągłe dozowanie monomeru AB <sub>2</sub> i układu katalitycznego do kolby zaw. monomer B <sub>2</sub>	5	1	A	-*	-*	-*	-*	-*	-*		
			B	-*	-*	-*	-*	-*	-*		
			całość	418	494	604	315	1,18	100		
		4	A	368	406	444	454	1,10	87,6		
			B	1330	1371	1411	1442	1,03	12,4		
			całość	405	526	757	454	1,30	-		
		6	A	393	458	528	446	1,16	79,9		
			B	1310	1374	1446	1335	1,05	20,1		
			całość	456	636	907	446	1,40	-		
		8	A	415	454	494	474	1,10	83,6		
			B	1395	1438	1482	1518	1,03	16,4		
			całość	468	615	872	474	1,31	-		
		10	A	418	449	480	458	1,07	81,8		
			B	1295	1356	1418	1417	1,05	18,2		
			całość	472	603	832	458	1,28	-		
		12	A	440	470	503	470	1,07	79,2		
			B	1331	1383	1437	1405	1,04	20,8		
			całość	511	659	909	470	1,29	-		
		Ciągłe dozowanie monomeru AB <sub>2</sub> do kolby zaw. monomer B <sub>2</sub> i układ katalityczny	5	4	A	354	394	435	417	1,11	66,23
					B	1163	1368	1632	698	1,18	33,78
					całość	474	731	1202	417	1,54	-
2,5	12		A	288	314	338	347	1,09	66,36		
			B	976	1038	1091	1155	1,06	33,64		
			całość	377	557	810	347	1,48	-		
5	12		A	292	320	347	355	1,10	69,58		
			B	1023	1076	1126	1166	1,05	30,42		
			całość	372	550	809	355	1,48	-		
10	12		A	178	187	195	232	1,05	38,07		
			B	364	381	400	368	1,05	44,02		
			C	1040	1095	1148	1213	1,05	17,91		
			całość	284	434	704	368	1,53	-		

-\* brak podziału na frakcje

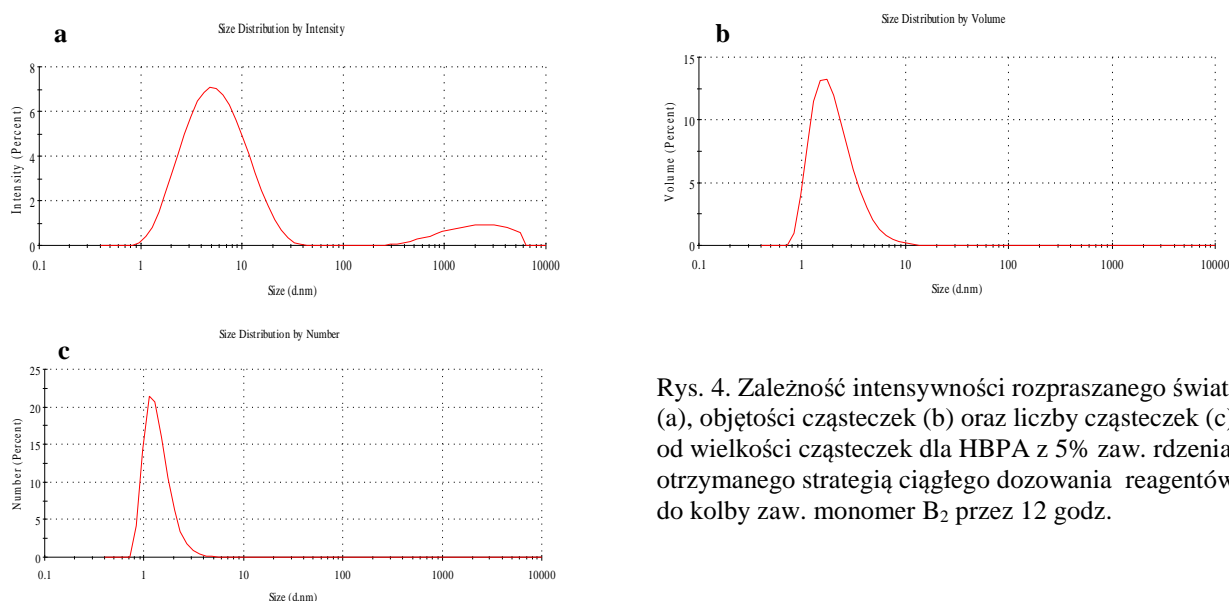
Metodą spektroskopii MALDI-TOF określono strukturę otrzymanych polimerów. W tym celu próbki rozpuszczono w DMF, natomiast jako matrycę zastosowano kwas 2,5-dihydroksybenzoesowy (DHB). Dzięki przeprowadzonemu badaniu określono skład jakościowy otrzymanych poliamidów. W wyniku analizy uzyskano widma przedstawiające sygnały pochodzące od mas cząsteczek zawierających przyłączone jony potasu, sodu i wodoru. Intensywność tych sygnałów zależna jest od rodzaju i proporcji jonów powstałych podczas pomiaru. Poniżej przedstawiono przykładowe widmo hiperrozgałęzionego poliamidu (rys. 3).



Rys. 3. Widmo MALDI-ToF hiperrozgałęzionego poliamidu otrzymanego w wyniku niskotemperaturowej polikondensacji metodą ciągłego dozowania reagentów przez 8 godz. (zakres m/z: 600-4000)

Na widmie dla  $m/z$  w zakresie 600-4000 Da zaobserwowano piki związane z obecnością w polimerze cząsteczek składających się z różnej liczby merów, zarówno dla homopolimeru jak i polimeru zawierającego rdzeń. Różnica mas pomiędzy głównymi pikami występującymi na widmie wynosi 134 g/mol. Wartość ta odpowiada masie meru kwasu 3,5-diaminobenzoesowego.

Metodą dynamicznego rozpraszania światła wyznaczono średnice hydrodynamiczne wybranych polimerów. Na rysunku 4 zaprezentowano wykresy otrzymane z pomiarów DLS. Wykres przedstawiający zależność intensywności rozpraszanego światła od średnicy cząsteczki jest bimodalny (rys. 4a), tzn. obserwuje się występowanie dwóch pików, z których pierwszy pochodzi od średnicy badanej cząsteczki, natomiast drugi jest efektem obecności dużej liczby grup aminowych  $-NH_2$ , które tworzą wiązania wodorowe, prowadzące do powstania aglomeratów. Liczba ich jest jednak niewielka, o czym świadczy brak pików przy wyższych wartościach na wykresach b i c, obrazujących odpowiednio objętość i liczbę cząstek w funkcji ich rozmiaru (rys. 4b i 4c).



Rys. 4. Zależność intensywności rozpraszanego światła (a), objętości cząsteczek (b) oraz liczby cząsteczek (c) od wielkości cząsteczek dla HBPA z 5% zaw. rdzenia otrzymanego strategią ciągłego dozowania reagentów do kolby zaw. monomer B<sub>2</sub> przez 12 godz.

W tabeli 5 zamieszczono wartości średnich średnic hydrodynamicznych HBPA.

Tabela. 5. Analiza DLS hiperrozgałęzionych polimerów, zaw. 5% mol. rdzenia

Strategia	Czas dozowania [godz.]	Średnica hydrodynamiczna cząsteczek d [nm]			
		Intensywność rozpraszanego światła (wykres a)		Objętość cząsteczek (wykres b)	Liczba cząsteczek (wykres c)
		Pik 1	Pik 2	Pik 1	Pik 1
Ciągłe dozowanie monomeru AB <sub>2</sub> i układu katalitycznego do kolby zaw. monomer B <sub>2</sub>	1	-*	-*	-*	-*
	4	8,5	-	3,6	2,4
	6	6,5	2528,0	2,6	1,8
	8	9,5	-	4,8	3,4
	10	7,6	2528,0	3,0	2,0
	12	8,4	3271,7	3,8	2,7
Ciągłe dozowanie monomeru AB <sub>2</sub> do kolby zaw. monomer B <sub>2</sub> i układ katalityczny	4	5,4	2572	1,4	0,9

-\* nie udało się wykonać pomiaru



Nie stwierdzono żadnej zależności pomiędzy wielkością badanych cząstek a czasem dozowania reagentów. Należy jednak pamiętać o tym, że pomiar DLS jest obciążony błędem wynikającym zarówno ze sposobu przygotowania próbki (doboru najlepszego stężenia) oraz z przybliżeń w algorytmach zastosowanych do obliczeń. Dobór optymalnego stężenia ogranicza oddziaływania międzycząsteczkowe, które mogą wpływać na średnicę hydrodynamiczną.

Za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC wyznaczono temperaturę zeszklenia uzyskanych polimerów (tabela 6).

Tabela 6. Temperatura zeszklenia ( $T_g$ ) hiperrozgałęzionych poliamidów

Strategia	Ciągłe dozowanie monomeru AB <sub>2</sub> i układu katalitycznego do kolby zaw. monomer B <sub>2</sub>						Ciągłe dozowanie monomeru AB <sub>2</sub> do kolby zaw. monomer B <sub>2</sub> i układ katalityczny			
	Zaw. B <sub>2</sub> [% mol.]	5						5	2,5	5
Czas dozowania [godz.]	1	4	6	8	10	12	4	12		
$T_g$ [°C]	104,6	110,1	107,4	108,4	98,5	93,0	100,9	98,7	118,5	102,4

Z przedstawionych danych wynika, że wydłużenie czasu ciągłego dozowania monomeru AB<sub>2</sub> wraz układem katalitycznym do kolby zaw. MDA powoduje spadek temperatury zeszklenia polimerów. Nie ma widocznej zależności między zawartością molową rdzenia a  $T_g$  dla polimerów uzyskanych drugą ze strategii.

Analizę termogravimetryczną użyto do określenia początkowej temperatury degradacji otrzymanych polimerów. Na podstawie krzywych TG stwierdzono, że zarówno zastosowana strategia jak i czas dozowania reagentów nie wpływa na początkową temperaturę degradacji hiperrozgałęzionych poliamidów, która wynosi ok. 340°C. Jedynie polimery zawierające 2,5% mol. 4,4'-diaminodifenylometanu wykazują niższą początkową temp. degradacji, równą 280°C. Ponadto zaobserwowano ubytek masy w zakresie 40-100°C świadczący o higroskopijnym charakterze uzyskanych produktów.

#### 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Metodą niskotemperaturowej polikondensacji otrzymano hiperrozgałęzione aromatyczne poliamidy w postaci proszków o wrzosowej barwie, zawierające 5% mol. rdzenia, stosując dwie strategie syntetyczne: ciągłe dozowanie reagentów do kolby zawierającej monomer B<sub>2</sub> oraz ciągłe dozowanie monomeru AB<sub>2</sub> do kolby zawierającej monomer B<sub>2</sub> wraz z układem katalitycznym. Kwas 3,5-diaminobenzoesowy stanowił monomer typu AB<sub>2</sub> zaś 4,4'-diaminodifenylometan, pełniący rolę rdzenia, zastosowano jako monomer B<sub>2</sub>. Zbadano wpływ czasu dozowania reagentów oraz zastosowanej strategii na podstawowe parametry molekularne makrocząstek. Stwierdzono, iż na podstawie uzyskanych wartości pozornych mas molowych najlepszymi właściwościami charakteryzują się polimery uzyskane strategią ciągłego dozowania monomeru AB<sub>2</sub> do kolby zawierającej monomer B<sub>2</sub> wraz z układem katalitycznym przez 12 godz. Dla tak wybranego układu przeprowadzono trzy syntezy różniące się zawartością rdzenia: 2,5; 5 i 10% mol. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ilości 4,4'-diaminodifenylometanu w polimerze maleją stopień rozgałęzienia poliamidów oraz pozorne masy molowe, wzrasta natomiast początkowa temperatura degradacji uzyskanych produktów.

**Literatura**

---

1. D. Yan, C. Gao, H. Frey, *Hyperbranched polymers: synthesis, properties and applications*, WILEY, 2011.
2. C. Gao, D. Yan, *Hyperbranched polymers: from synthesis to applications*, *Progress in Polymer Science*, Vol. 29, No. 3, 2004, p. 183-275.
3. S. Peleshanko, V. V. Tsukruk, *The architectures and surface behaviour of highly branched molecules*, *Progress in Polymer Science*, Vol. 33, No. 5, 2008, p. 523-580.
4. H. Frey, *Degree of branching in hyperbranched polymers. 2. Enhancement of the DB: Scope and limitations*, *Acta Polymerica*, Vol. 48, No. 1-2, 1997, p. 298-309.
5. R. Hanselmann, D. Hölder, H. Frey, *Hyperbranched Polymers Prepared via the Core-Dilution/Slow Addition Technique: Computer Simulation of Molecular Weight Distribution and Degree of Branching*, *Macromolecules*, Vol. 31, No. 12, 1998, p. 3790-3801.
6. W. Radke, G. Litvinenko, A. H. E. Müller, *Effect of Core-Forming Molecules on Molecular Weight Distribution and Degree of Branching in the Synthesis of Hyperbranched Polymers*, *Macromolecules*, Vol. 31, No. 2, 1998, p. 239-248.
7. K.-C. Cheng, *Effect of feed rate on structure of hyperbranched polymers formed by stepwise addition of AB<sub>2</sub> monomers into multifunctional cores*, *Polymer*, Vol. 44, No. 4, 2003, 1259-1266.
8. Z. Zhou, Z. Jia, D. Yan, *Effect of slow monomer addition on molecular parameters of hyperbranched polymers synthesized in the presence of multifunctional core molecules*, *Science China Chemistry*, Vol. 53, No. 4, 2010, p. 891-897.
9. T. Satoh, *Synthesis of Hyperbranched Polymer Using Slow Monomer Addition Method*, *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2012, 2012, p. 1-8.
10. P. Bharathi, J. S. Moore, *Controlled Synthesis of Hyperbranched Polymers by Slow Monomer Addition to a Core*, *Macromolecules*, Vol. 33, No. 9, 2000, p. 3212-3218.
11. A. Möck, A. Burgath, R. Hanselmann, H. Frey, *Synthesis of Hyperbranched Aromatic Homo- and Copolyesters via the Slow Monomer Addition Method*, *Macromolecules*, Vol. 34, No. 22, 2001, p. 7692-7698.
12. J. S. Moore, S. I. Stupp, *Room temperature polyesterification*, *Macromolecules*, Vol. 23, No. 1, 1990, p. 65-70.
13. Y. Ishida, A. C. F. Sun, M. Jikei, M. Kakimoto, *Synthesis of Hyperbranched Aromatic Polyamides Starting from Dendrons as AB<sub>x</sub> Monomers: Effect of Monomer Multiplicity on the Degree of Branching*, *Macromolecules*, Vol. 33, No. 8, 2000, p. 2832-2838.
14. D. Hölder, A. Burgath, H. Frey, *Degree of branching in hyperbranched polymers*, *Acta Polymerica*, Vol. 48, No. 1-2, 1997, p. 30-35.
15. M. Scholl, Z. Kadlecova, H.-A. Klok, *Dendritic and hyperbranched polyamides*, *Progress in Polymer Science*, Vol. 34, No. 1, 2009, p. 24-61.

# PROCESY WIELOETAPOWE ORAZ PROCESY W UKŁADACH WIELOSKŁADNIKOWYCH W ELEKTROCHEMII I ICH ZASTOSOWANIE

Dorota Saletnik<sup>1a</sup>, Piotr Skitał<sup>1</sup>, Przemysław Sanecki<sup>1</sup>, Rafał Rawski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Politechnika Rzeszowska

<sup>2</sup>Uniwersytet Rzeszowski

<sup>a</sup>d.saletnik@stud.prz.edu.pl

## 1. WSTĘP

Układy elektrochemiczne i odpowiadające im sposoby redukcji można podzielić na ulegające redukcji następczej (procesy wieloetapowe) oraz układy, w których przebiega redukcja mieszaniny wieloskładnikowej. Przykładem redukcji układu wieloskładnikowego jest proces współosadzania metali czyli jednoczesnego osadzania dwóch lub więcej metali jednocześnie. Do opisu procesu osadzania/roztwarzania metalu na elektrodzie stałej można wykorzystać stosowny model matematyczny. Kwestia badania i modelowania tego typu procesu została po raz pierwszy podjęta przez Braininę w 1974 roku [1-2]. Problem ten omówili również Chevalier [3], Mouhandes [4-6], Grygar [7, 8] oraz Compton [9, 10]. Opublikowane do tej pory modele matematyczne procesów elektrodowych dotyczą jednak redukcji następczej, natomiast model odpowiedni dla występującej równie często redukcji z mieszaniny wieloskładnikowej nie został dotąd opisany w literaturze. Przyczyną tego stanu rzeczy jest znaczna liczba równań różniczkowych zdeterminowana przez liczbę indywiduów chemicznych, biorących udział w procesie, których rozwiązanie jest niezbędne do modelowania i opisu tego typu procesu.

Proces redukcji układu wieloskładnikowego jakim jest współosadzanie metali ma duże znaczenie w analityce toksycznych metali takich jak ołów i kadm w której wykorzystywane jest ich współosadzanie z bizmutem [11-22]. Proces ten ma również wiele praktycznych zastosowań w tak istotnych obszarach techniki jak inżynieria materiałowa i elektronika [23-31], elektrokataliza [32-38] czy elektro-powlekanie metalami [39-44].

W niniejszej pracy omówiono rezultaty badania i modelowania elektredukcji jonów  $\text{Bi}^{3+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  oraz współosadzania Bi i Pb w środowisku  $0,5\text{M KNO}_3$  ( $\text{pH}=1$ ). Do opisu tego typu procesu, zastosowano model dwupłatowy. Model ten został z powodzeniem zastosowany w opisie elektroosadzania metali w szerokich zakresach stężeń [45, 46]. Jest on w stanie opisać nadpotencjałowe osadzanie metalu na różnych powierzchniach przewodzących. Rozwiązanie równań różniczkowych cząstkowych opisujących proces współosadzania metali oraz estymacja parametrów zostały przeprowadzone za pomocą programu *ESTYM\_PDE* autorstwa K. Kaczmarzkiego.

## 2. REDUKCJA NASTĘPCZA ORAZ REDUKCJA W UKŁADZIE WIELOSKŁADNIKOWYM

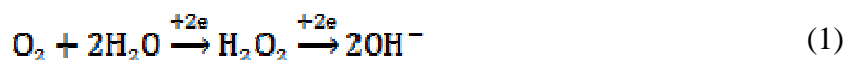
### 2.1 PORÓWNANIE PROCESÓW

W elektrochemii wyróżniamy dwa rodzaje układów, z których każdy posiada odpowiadający mu sposób redukcji:

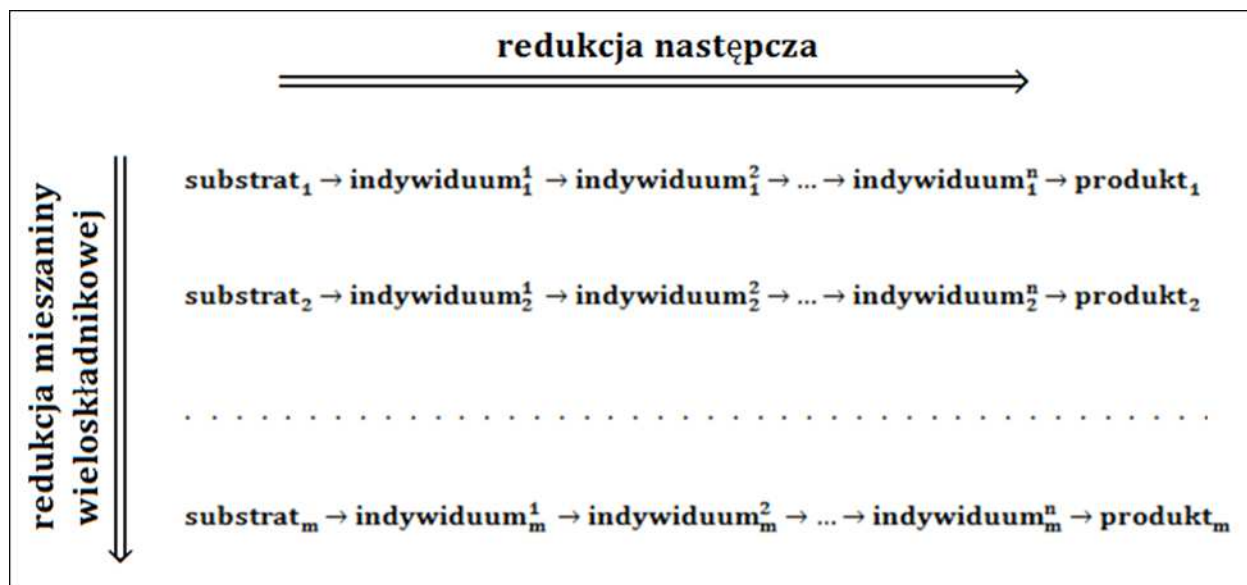
- układy, w których w czasie  $t=0$  obecny jest jeden substrat, ulegający redukcji następczej oraz
- układy, w których w czasie  $t=0$  obecne są dwa lub więcej substratów, co odpowiada redukcji mieszaniny wieloskładnikowej.

Podział ten został schematycznie przedstawiony na Rys. 1.

Przykładem procesu redukcji następczej może być reakcja elektroredukcji tlenu zachodząca poprzez produkt pośredni jakim jest nadtlenek wodoru, zgodnie z równaniem 1:



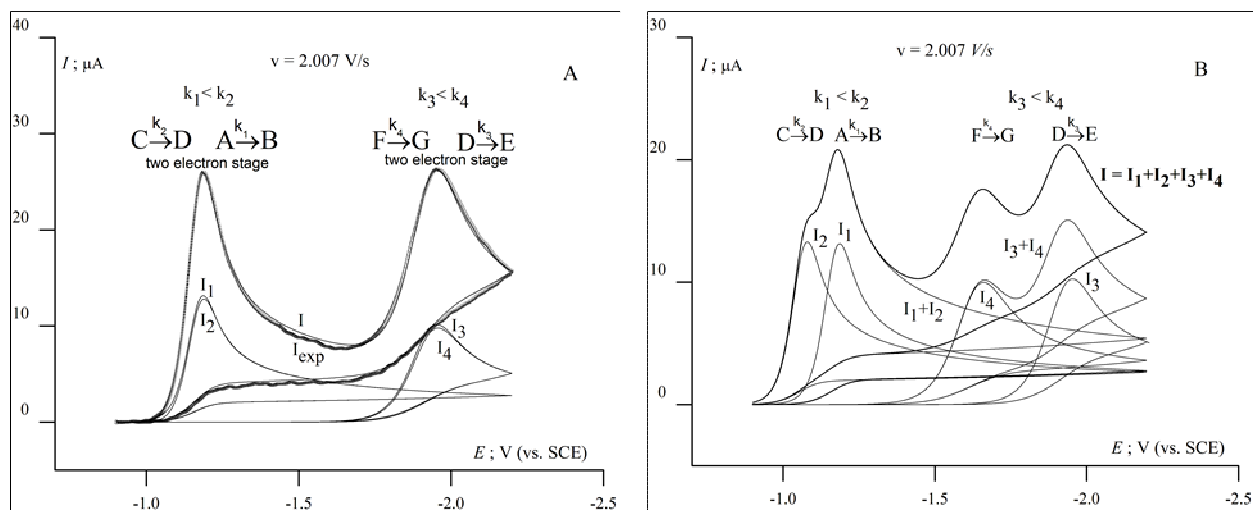
Przykładem redukcji układu wieloskładnikowego jest redukcja przedstawionego poniżej układu jonów metali (równanie 2), czyli jednoczesne osadzanie kilku metali na elektrodzie stałej, które zostanie szerzej omówione w dalszej części pracy.



Rys. 1. Porównanie redukcji w układzie reakcji następczych oraz w układzie mieszaniny wieloskładnikowej

Próba teoretycznego porównania wieloetapowej redukcji następczej do redukcji w układzie wieloskładnikowym za pomocą voltamperometrii cyklicznej została zrealizowana wcześniej [47]. Przedstawione poniżej wykresy (Rys. 2) prezentują przykład transformacji eksperymentalnego przebiegu redukcji następczej do symulowanego układu redukcji mieszaniny wieloskładnikowej za pomocą modelowania matematycznego. Transformacja ta jest szczególnie

przydatna w przypadku reakcji wieloelektronowych, w których etapy jedno-elektronowe są do siebie zbliżone kinetycznie i nie rozdzielone naturalnie. Na woltamperogramie redukcji następczej, potencjał obserwowanego piku rzadko reprezentuje prawdziwą wartość tego parametru dla produktu pośredniego. Dzieje się tak w przypadku gdy stała  $k_2 > k_1$  lub  $k_2 \gg k_1$ . Natomiast po transformacji na układ wieloskładnikowy otrzymana krzywa ujawnia piki produktów pośrednich redukujących się oddzielnie. Potencjały pików wszystkich indywidualów odpowiadają indywidualnym substancjom.

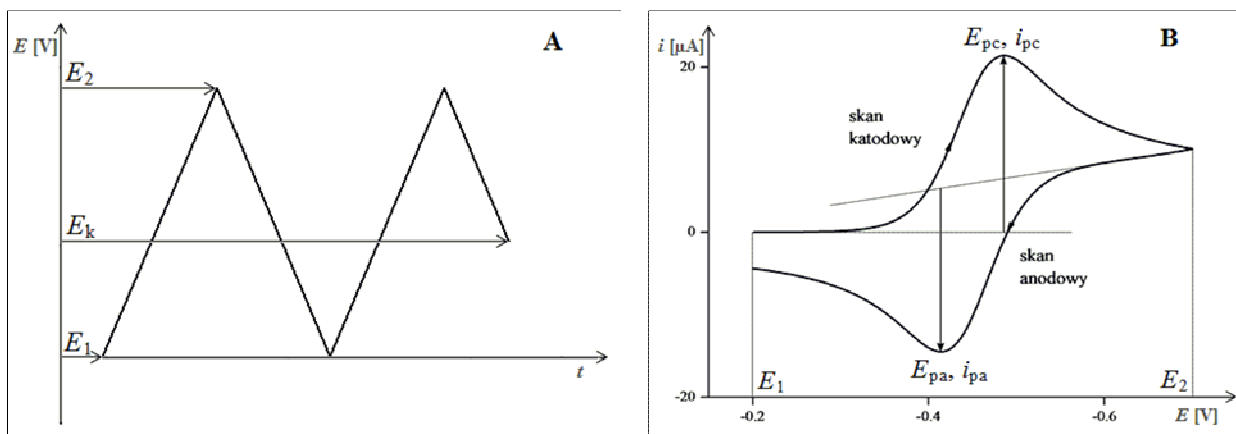


Rys. 2. Doświadczalne krzywe CV (grube, czarne linie) i odpowiadające im krzywe teoretyczne (cienkie czarne linie) redukcji m-BDF w 0,3M TBAP w DMF (część A) oraz krzywe symulowane (cienkie czarne linie) elektroredukcji poszczególnych indywidualów (część B) [47]. Skrót m-BDF: difluorek m-benzenodisulfonylu (m-benzenedisulfonyl difluoride).

## 2.2 METODY BADAWCZE

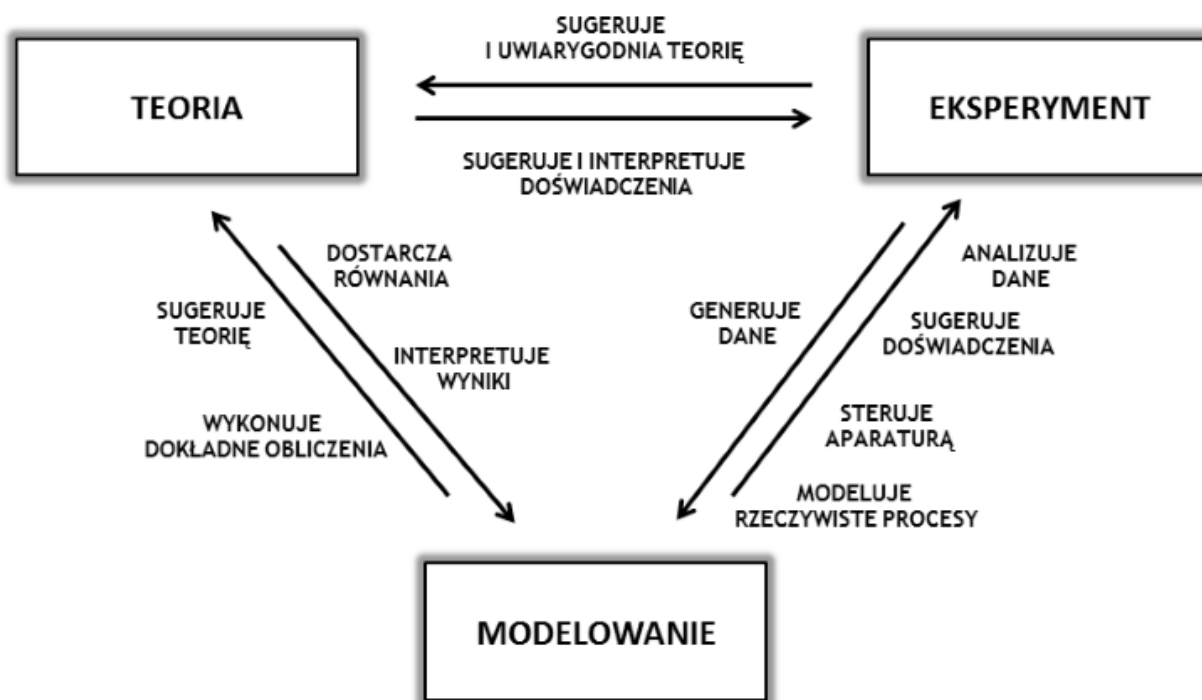
Informacje o procesach redukcji następczej oraz redukcji mieszaniny wieloskładnikowej można uzyskać stosując metodę woltamperometrii cyklicznej w połączeniu z modelowaniem matematycznym.

Woltamperometria cykliczna jest metodą polegającą na pomiarze prądu płynącego przez stacjonarną elektrodę pracującą w reżimie liniowej zmiany jej potencjału od wartości początkowej do potencjału zawracania i z powrotem (Rys. 3). W pierwszym etapie zachodzi proces redukcji, natomiast w drugim utlenianie produktu etapu pierwszego lub odwrotnie (tylko dla procesu odwracalnego). Potencjał ujemny wymusza reakcję katodową, natomiast dodatni anodową. Pomiar tą metodą może być prowadzony przez pojedynczy wzrost i zawrót potencjału – jeden cykl, bądź przez wielokrotnie następujące po sobie cykle. Woltamperometria cykliczna jest bardzo ważnym narzędziem zarówno do celów analitycznych jak również do celów ustalania mechanizmów reakcji elektrodowych. Przebieg krzywych woltamperometrycznych dostarcza informacji na temat jakościowego i ilościowego składu badanego roztworu. Prąd piku charakteryzuje ilościowo substancję zredukowaną lub utlenioną  $i_p$ , natomiast potencjał piku w sposób jakościowy  $E_p$ .



Rys. 3. A- przebieg zmian potencjału przykładanego do elektrody w voltamperometrii cyklicznej - zaburzenie układu, B- przykładowa odpowiedź układu w postaci krzywej CV

W badaniach do opisu procesów elektrodowych możemy wykorzystać model matematyczny. Model jest to opis matematyczny układu rzeczywistego. Jest to funkcja wielu zmiennych, która uwzględnia jedynie najważniejsze elementy wpływające na proces. Modelowanie umożliwia wizualizację przebiegu procesu w czasie. Pozwala na pełne zrozumienie zjawiska oraz niekiedy na przewidywanie jego obrazu poza aktualnymi możliwościami eksperymentu. Może być inspiracją do nowych pomysłów, a nawet przyczynić się do przewidywania zjawisk nieodkrytych. Modelowanie jest niezależne od eksperymentu. Można sprawdzać szereg modeli i poprzez porównanie z wynikami doświadczalnymi dokonywać wyboru najbardziej prawdopodobnego, co przyczynia się to do optymalizacji eksperymentu. Modelowanie daje także możliwość automatyzacji i uproszczenia procedury analitycznej. Współzależności pomiędzy modelowaniem, teorią i eksperymentem przedstawia Rys. 4.



Rys. 4. Schemat współzależności pomiędzy teorią, eksperymentem oraz modelowaniem

### 2.3 PRZYKŁADOWY PROCES REDUKCJI UKŁADU WIELOSKŁADNIKOWEGO - WSPÓŁOSADZANIE METALI

Elektrochemiczne osadzanie metali jest jednym z najstarszych zagadnień z zakresu elektrochemii. Pierwsze badania dotyczące elektroosadzania metali sięgają początku XIX wieku i zostały przeprowadzone z użyciem ogniw galwanicznych jako źródła prądu stałego. Po wprowadzeniu generatorów elektrycznych powlekanie elektrolityczne bardzo szybko nabrało dużego technologicznego znaczenia i stosowane było do wytwarzania różnego rodzaju dekoracyjnych i funkcjonalnych powłok. Pomimo tak wczesnych początków, technologia powlekania elektrolitycznego przez długi czas była rozwijana i optymalizowana jedynie eksperymentalnie [48].

Elektroosadzanie metalu polega na wzroście powłoki metalicznej na materiale podłoża i zachodzi poprzez redukcję jonów metalu znajdujących się w elektrolicie. W przypadku gdy na elektrodzie osadzane są jednocześnie dwa lub większa liczba metali z jednego roztworu, mówimy o procesie współosadzania metali. Jest to przykład redukcji układu wieloskładnikowego. Najnowsze trendy we współczesnej inżynierii i technologii, preferują zastępowanie pojedynczych metali przez ich stopy, które zwykle wykazują szersze spektrum właściwości. Z tego powodu teoria współosadzania metali ma obecnie istotne znaczenie. Jest to szczególnie aktualne w technologiach galwanicznych. Ponadto, teoria współosadzania jest istotna również wtedy, gdy wymagane jest osadzenie pojedynczego metalu, ze względu na możliwość niepożądanego jednoczesnego osadzania innych zanieczyszczeń metalicznych. Problem czystości osadzonego metalu dotyczy również tworzenia stopów. Elektroosadzanie stopu jest technicznie procesem znacznie bardziej skomplikowanym w porównaniu z osadzaniem pojedynczego metalu ponieważ wymaga bardziej rygorystycznej kontroli składu elektrolitu oraz warunków osadzania. W konsekwencji, rozwój procesów osadzania stopów jest kwestią bardziej złożoną pod względem badań i rozwoju [49].

Procesy elektrochemicznego osadzania metali na elektrodach metalicznych można podzielić następująco:

- wydzielanie metalu na elektrodzie rtęciowej, związane z tworzeniem amalgamatu:



- elektroosadzanie metalu przebiegające na elektrodzie wykonanej z tego samego metalu:



Reakcja wielo-elektronowa zachodzi jako proces wieloetapowy.

Poza tym, warstwa osadzona jako pierwsza ma zwykle inną charakterystykę w porównaniu do warstw osadzonych w następnej kolejności.

- elektroosadzanie metalu (M) przebiegające na elektrodzie z innego metalu ( $M_1$ ).



Na proces ten wpływ mają warunki, w których jest on prowadzony, a także rodzaj elektrolitu i podłoża [50].

Proces elektroosadzania metalu zachodzi na granicy faz elektroda – elektrolit pod wpływem pola elektrycznego i obejmuje szereg zjawisk powstawania nowej fazy. Na mechanizm osadzania metalu na powierzchni elektrody składają się następujące etapy elementarne:

- elektronacja jonów metalu na powierzchni elektrody skutkująca utworzeniem ad-atomów,
- adsorpcja powierzchniowa ad-atomów,
- utworzenie zarodków krystalicznych,
- wzrost dwu- i trój-wymiarowych struktur na zarodkach krystalicznych.

Etap, który decyduje o szybkości katodowego osadzania jest zależny od mechanizmu reakcji, a więc nie jest taki sam dla wszystkich tego typu procesów. [50, 51].

Nie wszystkie miejsca na powierzchni stałego polikrystalicznego metalu mają taką samą energię oddziaływań z atomami fazy krystalicznej. Ta niejednorodność energetyczna wynika z obecności różnego rodzaju defektów na jego powierzchniowej strukturze. Po przeniesieniu ładunku:



na zdefektowanej powierzchni metalu zachodzi proces polegający na osadzeniu się atomu w sieci krystalicznej elektrody, czyli elektrokryształizacja [50, 52].

Wśród pozycji, jakie może przyjąć osadzający się metal, najkorzystniejsze energetycznie miejsca to luka, następnie narożnik (węzeł), kolejno uskok (położenie półkryształu). Najmniej korzystną energetycznie pozycją jest miejsce na powierzchni płaskiej. Najbardziej atrakcyjne pod względem energetycznym pozycje w pierwotnej warstwie hydratacyjnej są zazwyczaj zajęte przez cząsteczki wody, które przed osadzeniem się atomów metalu muszą zostać usunięte. Dyfuzja powierzchniowa sprawia, że nawet mimo początkowego osadzenia się atomu metalu na powierzchni płaskiej, zajmuje on miejsce w luce, a szczególnie pozycję w narożniku. Charakterystyczną cechą położenia w narożniku jest to, że osadzenie się w nim atomu nie zmniejsza liczby tego typu pozycji ze względu na to, że powstaje kolejna równocenna pozycja. Dyfuzja powierzchniowa opóźnia osiągnięcie stanu równowagi, dlatego wpływa również na kształt krzywej polaryzacji [52].

Elektrokryształizacja jest ważnym etapem osadzania metalu na ujemnie naładowanej elektrodzie. Warunkiem zajścia tego procesu jest wystąpienie stanu przesylenia przyelektrodowej warstwy roztworu metalem. Proces ten już od dłuższego czasu przyciąga uwagę zarówno naukowców, jak i inżynierów [53-61]. Fundamentalne aspekty elektrokryształizacji metali są bezpośrednio związane z zagadnieniem zarodkowania i wzrostu kryształów. Podstawowe termodynamiczne koncepcje dotyczące zarodkowania i wzrostu kryształów zostały sformułowane przez Gibbsa w 1878 roku [62]. Na początku XX wieku zostały one rozwinięte przez Volmera [63-65], Kossela [66], Stranskiego [67] oraz Beckera i Döringa [68]. Według tych wczesnych teorii etap nukleacji/zarodkowania konieczny jest nie tylko do utworzenia nowego kryształu (nukleacja trójwymiarowa), lecz także do wzrostu doskonałej pojedynczej krystalicznej powierzchni poprzez tworzenie nowych warstw (nukleacja dwuwymiarowa). Stranski i Krastanov [69] jako pierwsi pokazali, że wzrost epitaksjalny na obcym podłożu następuje według mechanizmu uwzględniającego formowanie izolowanych trójwymiarowych wysp na powierzchni nałożonej monowarstwy [61].

Nukleacja jest bardzo ważnym etapem w procesie osadzania metalu, dlatego stanowi ona obiekt licznych badań [70-82]. Z jednej strony konkurencja pomiędzy wzrostem kryształów

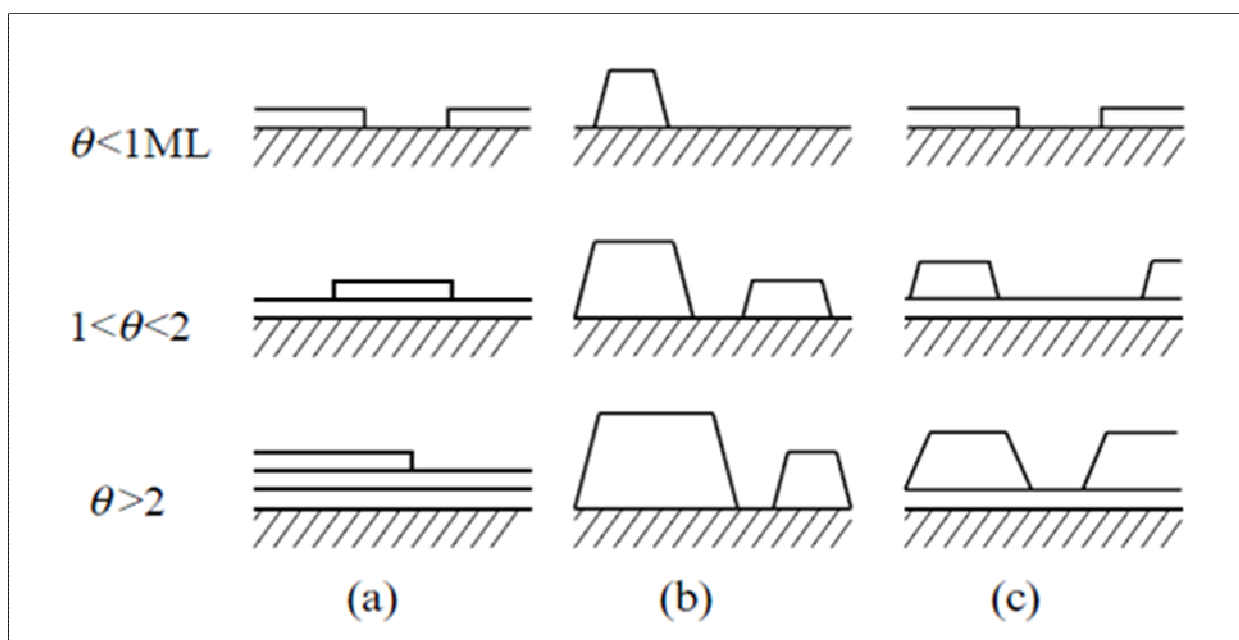


i nukleacją determinuje ziarnistość warstwy. Z drugiej strony postać rosnących kryształów określa ogólny wygląd i strukturę warstwy. Przykładowo przy wyższej szybkości wzrostu ziaren krystalicznych na powierzchni podłoża, otrzymuje się włóknistą strukturę osadzonej warstwy. Kinetyka nukleacji nowej fazy metalicznej oraz szybkość jej tworzenia i wzrostu odgrywają więc dominującą rolę w określaniu całkowitej kinetyki osadzania, jak również wyglądu, struktury i właściwości powłok metalicznych [61, 83].

Wyróżniamy trzy typy nukleacji:

- nukleacja warstwowa (Franka-van der Merwe'a, 2D) – ten sposób wzrostu występuje, gdy atomy osadzanego metalu są silniej przyciągane do podłoża niż do siebie samych, w wyniku czego wzrost każdej warstwy jest zakończony zanim zacznie rosnać kolejna,
- nukleacja wyspowa (Volmera-Webera, 3D) - przypadek przeciwny, w którym osadzone atomy metalu są silniej związane ze sobą niż z podłożem co skutkuje wytworzeniem trójwymiarowych wysp,
- nukleacja warstwowo-wyspowa (Stranskiego-Krastanova, 2D i 3D) - przypadek pośredni, w którym po utworzeniu kompletnej warstwy, następuje wzrost trójwymiarowych wysp [84-85].

Klasyfikacja wymienionych wyżej typów nukleacji została przedstawiona na rysunku (Rys. 5).



Rys. 5. Typy nukleacji w funkcji pokrycia monowarstwy: (a) Frank-van der Merwe'a, (b) Volmera-Webera, (c) Stranskiego-Krastanova, na podstawie [85]

### 3. MODELOWANIE MATEMATYCZNE PROCESU REDUKCJI MIESZANINY WIELOSŁADNIKOWEJ JONÓW BIZMUTU I OŁOWIU

#### 3.1 CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

Do pomiarów metodą woltamperometrii cyklicznej (CV) zastosowano skomputeryzowany analizator elektrochemiczny *EPSILON* firmy *BASi*. Pomiar CV przeprowadzono w układzie trójelektrodowym, w temperaturze  $298,15 \pm 0,1K$ . Elektrode pracującą stanowiła elektroda

z węgla szklanego GCE ( $\Phi = 2$  mm). Elektroda odniesienia była nasycona elektroda kalomelowa (Nas.EK), natomiast elektrodą pomocniczą elektroda platynowa. W pomiarach CV zastosowano naczynko zaopatrzone w płaszcz umożliwiający termostatowanie oraz doprowadzenia gazu jedno sięgające powyżej dna, drugie nad powierzchnią roztworu. Elektroda odniesienia była połączona z badanym roztworem poprzez naczynko przejściowe wypełnione roztworem o identycznym składzie jak roztwór badany.

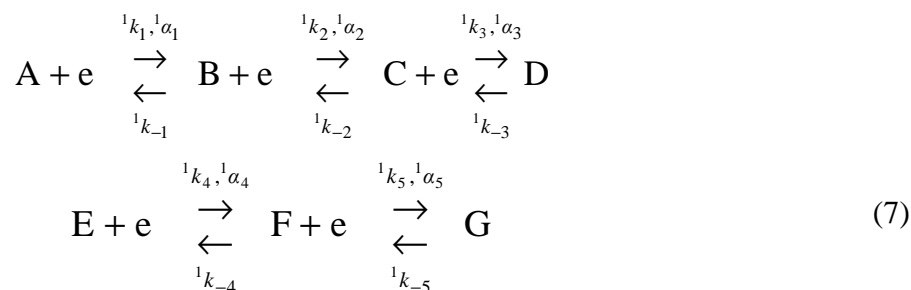
Stosowany do badań roztwór składał się elektrolitu podstawowego wraz z depolaryzatorami ( $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Bi}^{3+}$ ). W pierwszej kolejności przygotowano roztwór  $\text{Pb}^{2+}$ , który był następnie używany do otrzymania roztworu dwuskładnikowego zawierającego  $\text{Pb}^{2+}$  (1mM) i  $\text{Bi}^{3+}$  (0; 0,05; 0,2; 1mM). W przypadku  $\text{Bi}^{3+}$  odpowiednie stężenie uzyskano rozpuszczając obliczone ilości bezwodnego  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  w roztworze 0,5M  $\text{KNO}_3$  o pH=1 ustalonym niewielką ilością kwasu  $\text{HNO}_3$  i wodorotlenku potasu.

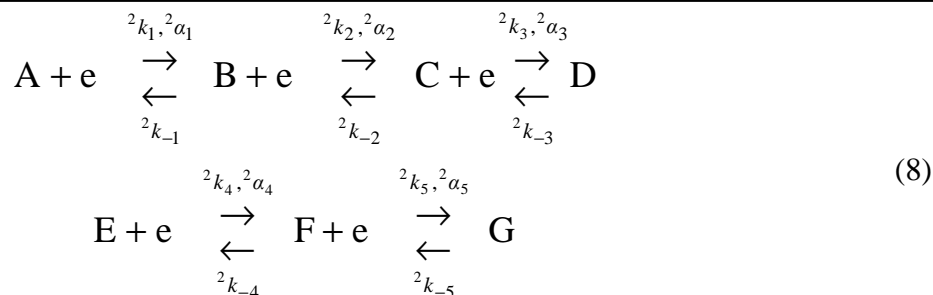
Roztwór odtleniano przez 10 - 15 minut. Bezpośrednio po całkowitym odtlenieniu następowała właściwa rejestracja krzywych CV, której dokonano dla 9 różnych szybkości polaryzacji: 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10 oraz 20 V/s.

### 3.2 MODEL DWUPLATOWY

Model matematyczny [45, 86], stosowany w badaniach do opisu procesu wydzielania/roztwarzania metali, nazwany został modelem dwupłatowym. Założono w nim, że konkurują ze sobą dwa procesy zachodzące z różnymi nadpotencjałami. Nadpotencjał wydzielania metalu na niezajętej powierzchni elektrody jest z reguły większy od nadpotencjału wydzielania danego metalu na tym samym metalu. Oznacza to, że proces elektroredukcji przebiega na dwóch płytach, czyli dwóch różnych, lecz współzależnych obszarach powierzchni elektrody. Model ten łączy redukcję na niezajętej powierzchni elektrody oraz na powierzchni zajętej przez warstewkę osadzanego metalu. Odpowiada to następczo-równoległej redukcji na dwóch różnych elektrodach, przy czym powierzchnia pierwszej z nich maleje, drugiej rośnie a suma tych powierzchni jest stała i równa powierzchni elektrody. W modelu dwupłatowym stosujemy dwa zestawy parametrów kinetycznych przy modelowaniu.

W przypadku współosadzania bizmutu i ołowiu rozważamy dwie reakcje elektrodowe (trójelektronowa elektroredukcja jonów  $\text{Bi}^{3+}$  oraz dwuelektronowa elektroredukcja jonów  $\text{Pb}^{2+}$ ), jako reakcje następczo-równoległe na dwóch płytach przebiegające z różnym nadpotencjałem.





gdzie:

$A \equiv \text{Bi}^{3+}$ ,  $B \equiv \text{Bi}^{2+}$ ,  $C \equiv \text{Bi}^{1+}$ ,  $D \equiv \text{Bi}$ ,  $E \equiv \text{Pb}^{2+}$ ,  $F \equiv \text{Pb}^{+}$  oraz  $G \equiv \text{Pb}$ ;  $^1k_1, ^1k_{-1}, ^1k_2, ^1k_{-2}, ^1k_3, ^1k_{-3}, ^2k_1, ^2k_{-1}, ^2k_2, ^2k_{-2}, ^2k_3, ^2k_{-3}$  oraz  $^1k_4, ^1k_{-4}, ^1k_5, ^1k_{-5}, ^2k_4, ^2k_{-4}, ^2k_5, ^2k_{-5}$  oznaczają stałe szybkości odpowiednich procesów elektrodowych [cm/s], indeksy górne oznaczają numer płatu (1 lub 2).

Rozważana jest dyfuzja indywiduów A, B, C, E, F ale także indywiduów D, G, które chociaż nierozpuszczalne, choćby na bardzo krótko muszą pojawić się w roztworze przy elektrodzie. Bilans masy dla każdego i-tego składnika roztworu ma postać:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \tag{9}$$

gdzie:

$x$  – odległość od elektrody [cm],  $t$  – czas [s],  $D_i$  – współczynnik dyfuzji substancji  $i$  ( $i = A, B, C, D, E, F, G, H, I, J$ ) [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ],  $c_i$  – stężenie substancji  $i$  ( $i = A, B, C, D, E, F, G, H, I, J$ ) [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ].

Procesy wymiany elektronu opisuje równanie Butlera-Volmera:

$$i_i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT} - \frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right] \tag{10}$$

gdzie:

$\alpha$  – współczynnik przejścia procesu katodowego,  $z$  – liczba elektronów wymienianych w procesie elektrodowym,  $R$  – stała gazowa [ $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ],  $T$  – temperatura [K],  $i_1$  - natężenie prądu cząstkowego dla etapu elementarnego [A],  $i_0$  – natężenie prądu wymiany [A],  $F$  – stała Faradaya [ $\text{C}/\text{mol}$ ],  $\eta$  – nadpotencjał [V].

Adsorpcję wydzielonych na powierzchni elektrody metali opisuje odpowiednie równanie izotermy, w tym przypadku równanie izotermy BET.

$$q = \frac{q_s K_1 c}{(1 - K_d c)(1 + K_1 c - K_d c)} \tag{11}$$

gdzie:

$q$  – aktualne stężenie powierzchniowe składnika,  $q_s$  – maksymalne stężenie powierzchniowe,  $K_1$ ,  $K_d$  – stałe równowagi adsorpcji,  $c$  – aktualne stężenie w roztworze przy powierzchni elektrody.

Natężenie prądu liczone jest jako suma  $\Sigma i_i$  prądów procesów elementarnych:

$$i_i = FAD_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (12)$$

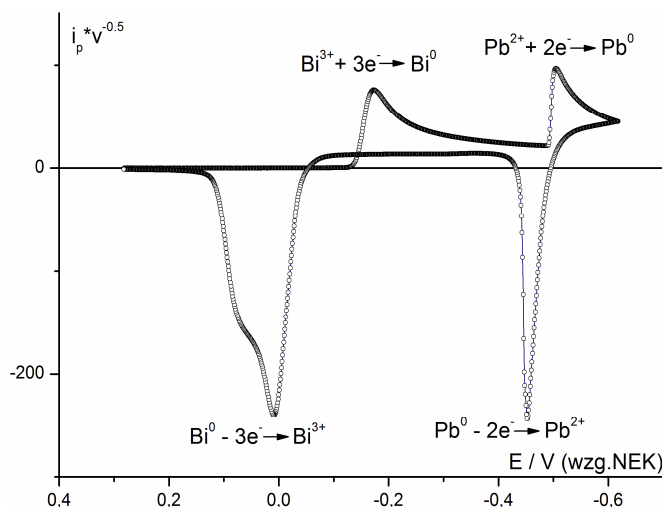
gdzie:

$i_i$  – natężenie prądu cząstkowego dla etapu elementarnego ( $i$  oznacza numer etapu przeniesienia ładunku) [A],  $F$  – stała Faradaya [C/mol],  $A$  – powierzchnia elektrody [ $\text{cm}^2$ ],  $D_i$  – współczynnik dyfuzji substancji  $i$  ( $i = A, B, C, D, E, F, G, H, I, J$ ) [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ],  $x$  – odległość od elektrody [cm],  $c_i$  – stężenie substancji  $i$  ( $i = A, B, C, D, E, F, G, H, I, J$ ) [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ].

Przedstawiony układ równań różniczkowych wraz z odpowiednimi warunkami granicznymi pozwala, na wyznaczenie rozkładu stężeń indywiduów  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^+$ ,  $\text{Pb}$  w funkcji odległości od elektrody i czasu. Tym samym można określić sumaryczne natężenie prądu i natężenie prądu poszczególnych etapów. W niniejszej pracy rozwiązanie wymienionego układu równań zostało zrealizowane przy pomocy programu *ESTYM\_PDE* w wersji przystosowanej do obliczeń kinetyki elektrochemicznej.

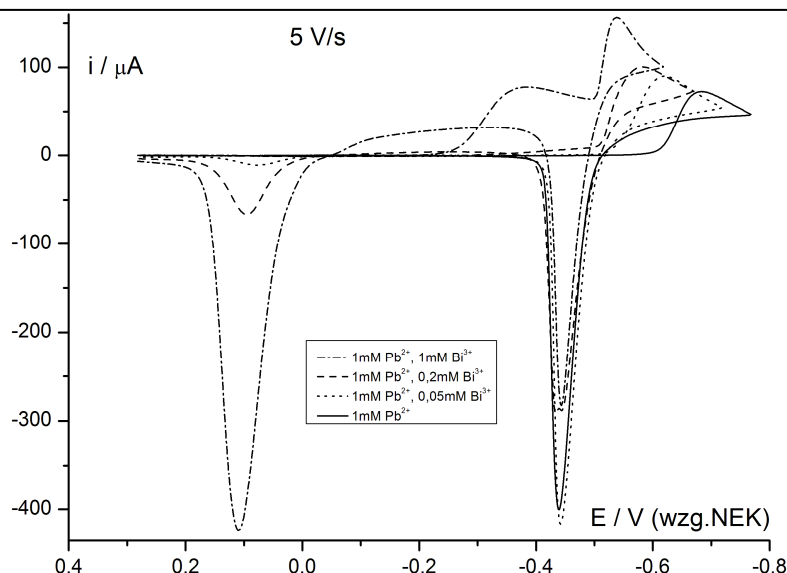
### 3.3 ZESTAWIENIE WYNIKÓW EKSPERYMENTALNYCH

Uzyskane wyniki doświadczalne przedstawiono w formie znormalizowanych krzywych CV zestawionych w funkcji serii szybkości polaryzacji dla wybranego stężenia. Przykładowe wyniki zostały zaprezentowane na poniższym wykresie (Rys. 6).



Rys. 6. Eksperymentalne krzywe CV elektroredukcji jonów  $\text{Bi}^{3+}$  (1mM) i  $\text{Pb}^{2+}$  (1mM) w 0,5M  $\text{KNO}_3$  przy  $\text{pH}=1$  na elektrodzie GCE dla szybkości polaryzacji 1 V/s oraz ich identyfikacja

Wyniki eksperymentalne współosadzania jonów  $\text{Bi}^{3+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  zostały również przedstawione w formie krzywych CV dla jednej szybkości polaryzacji w funkcji stężenia jonów  $\text{Bi}^{3+}$ . Poniższy wykres (Rys. 7) prezentuje wyniki otrzymane dla szybkości polaryzacji równej 5 V/s. Na podstawie widocznego na tym wykresie zestawienia krzywych CV można stwierdzić, że wartość potencjału piku reakcji katodowej przesuwana się w kierunku dodatnich potencjałów wraz ze wzrostem stężenia badanego depolaryzatora, natomiast w przypadku reakcji anodowej taka zależność nie jest obserwowana. Wraz ze wzrostem stężenia jonów  $\text{Bi}^{3+}$ , rośnie ilość osadzonego ołowiu. Obserwowany proces katalizy jest ilościowo wyrażony wzrostem wysokości piku redukcji i utlenienia.

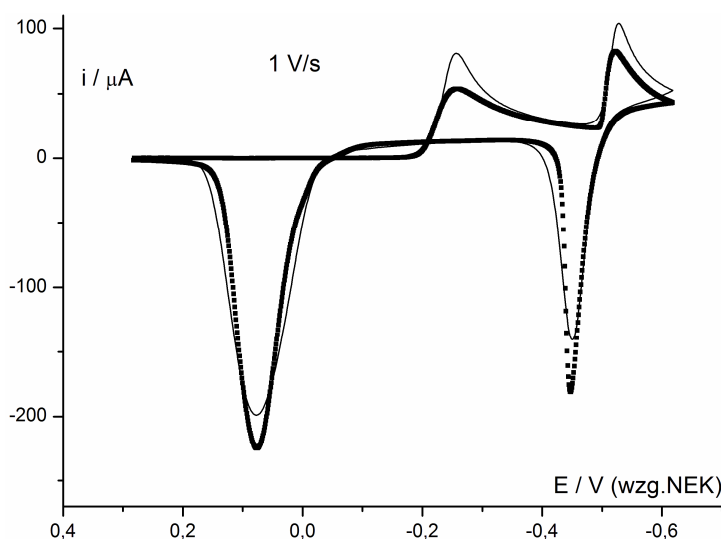


Rys. 7. Porównanie eksperymentalnych krzywych CV elektroredukcji jonów  $\text{Bi}^{3+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  w  $0,5\text{M KNO}_3$  przy  $\text{pH}=1$  na elektrodzie GCE, dla różnych stężeń, przy stałej szybkości polaryzacji równej  $5\text{ V/s}$

### 3.4 MODELOWANIE DANYCH EKSPERYMENTALNYCH

Na bazie otrzymanych danych doświadczalnych przeprowadzone zostało modelowanie matematyczne procesu współosadzania/roztwarzania w układzie  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{2+}/\text{Bi}^+/\text{Bi}^0$  i  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^+/\text{Pb}^0$  za pomocą modelu dwupłatowego oraz programu *ESTYM\_PDE*. Porównanie eksperymentalnych przebiegów CV z krzywymi teoretycznymi uzyskanymi przy pomocy modelu dwupłatowego osadzania/roztwarzania metali zostało zaprezentowane na poniższym wykresie (Rys. 8).

Dopasowanie pików utleniania i redukcji na krzywych teoretycznych do odpowiednich pików na doświadczalnych krzywych CV oraz odwzorowanie charakterystycznej pętli wymagało zmiany parametru stopnia pokrycia powierzchni elektrody depolaryzатorem  $q_s$  oraz parametru  $q_{s1}$  odpowiadającego za moment przejścia pomiędzy płatem pierwszym (niezajęta powierzchnia elektrody), a płatem drugim (powierzchnia elektrody pokryta osadzonym metalem).



Rys. 8. Krzywe CV elektroredukcji jonów  $\text{Bi}^{3+}$  ( $1\text{mM}$ ) i  $\text{Pb}^{2+}$  ( $1\text{mM}$ ) w  $0,5\text{M KNO}_3$  przy  $\text{pH}=1$  na elektrodzie GCE (grube czarne punkty). Teoretyczne krzywe CV (cienkie czarne linie) obliczone na podstawie modelu

#### 4. PODSUMOWANIE

Proces elektrowytworzenia układu wieloskładnikowego jakim jest współosadzanie metali ma istotne znaczenie w inżynierii i technologii, szczególnie w obszarze wytwarzania różnego rodzaju stopów metali oraz w analizie toksycznych metali takich jak ołów czy kadm. Teoretyczne aspekty jednoczesnego osadzania dwóch lub większej liczby metali nie są do końca poznane. W pełnym zrozumieniu natury i kinetycznego opisu tego złożonego procesu elektrochemicznego pomocne jest modelowanie matematyczne.

W niniejszej pracy zbadano proces współosadzania/roztwarzania w układzie  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{2+}/\text{Bi}^+/\text{Bi}^0$ , i  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^+/\text{Pb}^0$ . Korzystając z modelu dwupłatowego odtworzono przebieg doświadczalnych krzywych CV za pomocą krzywych teoretycznych. Zastosowany model pozwolił na odwzorowanie dwóch katodowych pików dyfuzyjnych, dwóch anodowych pików adsorpcyjnych, a także pętli charakterystycznej dla procesu osadzania/roztwarzania metali na elektrodzie stałej. Otrzymane wyniki wskazują, że technika woltamperometrii cyklicznej wraz modelem dwupłatowym są wystarczające, aby w pełni opisać proces współosadzania/roztwarzania w tak skomplikowanym układzie. Uzyskane wyniki sugerują katalityczny mechanizm wydzielania wymienionych metali.

#### Literatura

---

1. K. Z. Brainina, R. P. Lesunova, Use of a paste electrode for electrochemical phase analysis. 1. Theoretical aspects. Formation of soluble products, Zhurnal Analiticheskoi Khimii, Vol. 29, 1974, p. 1302.
2. K. Z. Brainina, M. B. Vydrevich, Stripping analysis of solids, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 121, 1981, p. 1-28.
3. F. G. Chevallier, A. Goodwin, C. E. Banks, L. Jiang, T. G. J. Jones, R.G. Compton, A new method for the study of processes at the liquid-liquid interface using an array of microdroplets on a Au electrode, Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 10, 2006, p. 857.
4. M. T. Mouhandess, F. Chassagneux, O. Vittori, A. Accary, R. M. Reeves, Some theoretical aspects of electrodisolution of iron oxide ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) in carbon paste electrodes with acidic binder, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 181, No. 1-2, 1984, p. 93-105.
5. M. T. Mouhandess, F. Chassagneux, O. Vittori, Electrochemical behaviour of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  using carbon paste electrodes: Influence of particle size, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 131, No. 8, 1982, p. 367-371.
6. M. T. Mouhandess, F. Chassagneux, B. Durand, Z. Z. Sharara, O. Vittori, Some advantages of carbon paste electrodes in the morphological study of finely divided iron oxides, Journal of Materials Science, Vol. 20, No. 9, 1985, p. 3289-3299.
7. T. Grygar, Phenomenological kinetics of irreversible electrochemical dissolution of metal-oxide microparticles, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 2, 1998, p. 127-136.
8. T. Grygar, F. Marken, U. Schröder, F. Scholz, Electrochemical analysis of solids. A review, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, Vol. 67, No. 2, 2002, p. 163-208.

9. S. E. Ward-Jones, F. G. Chevallier, Ch. A. Paddon, R. G. Compton, General theory of cathodic and anodic stripping voltammetry at solid electrodes: mathematical modeling and numerical simulations, *Analytical Chemistry*, Vol. 79, No. 11, 2007, p. 4110-4119.
10. S. E. Ward-Jones, S. H. Zheng, C. A. Jeffrey, S. Seretis, S. Morin, R. G. Compton, Stripping voltammetry of bismuth at Au(111): Mathematical modelling and numerical simulation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 616, No. 1-2, 2008, p. 38-44.
11. K. Schwabe, Die pH-Indikation an Wismutelektroden, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, Vol. 53, No. 3, 1949, p. 125-132.
12. J. Wang, J. Lu, S. B. Hocevar, P. A. M. Farias, Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry, *Analytical Chemistry*, Vol. 72, No. 14, 2000, p. 3218-3222.
13. J. Wang, J. Lu, Bismuth film electrodes for adsorptive stripping voltammetry of trace Nickel, *Electrochemistry Communications*, Vol. 2, No. 6, 2000, p. 390-393.
14. J. Wang, J. Lua, U. A. Kirgoz, S. B. Hocevar, B. Ogorevc, Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 434, No. 1, 2001, p. 29-34.
15. R. Pauliukaitė, C. M. A. Brett, Characterization and Application of Bismuth-Film Modified Carbon Film Electrodes, *Electroanalysis*, Vol. 17, No. 15-16, 2005, p. 1354-1359.
16. A. Economou, Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 24, No. 4, 2005, p. 334-340.
17. Y. Wu, N. B. Li, H. Q. Luo, Simultaneous measurement of Pb, Cd and Zn using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid) film electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 133, No. 2, 2008, p. 677-681.
18. C. F. Zinola (Ed.), *Electrocatalysis: Computational, Experimental, and Industrial Aspects*, Taylor & Francis Inc, CRC Press, 2010.
19. V. Guzsvány, Z. Papp, J. Zbiljić, O. Vajdle, M. Rodić, Bismuth Modified Carbon-Based Electrodes for the Determination of Selected Neonicotinoid Insecticides, *Molecules*, Vol. 16, No. 6, 2011, p. 4451-4466.
20. J. Saturno, D. Valera, H. Carrero, L. Fernández, Electroanalytical detection of Pb, Cd and traces of Cr at micro/nano-structured bismuth film electrodes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 159, No. 1, 2011, p. 92-96.
21. S. Anandhakumar, J. Mathiyarasu, K. L. N. Phani, In situ bismuth film modified carbon fiber microelectrode for nanomolar detection of cadmium and lead, *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 51, 2012, p. 699-703.
22. A. Królicka, A. Bobrowski, J. Zarębski, I. Tesarowicz, Bismuth Film Electrodes for Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Sunset Yellow FCF in Soft Drinks, *Electroanalysis*, Vol. 26, No. 4, 2014, p. 756-765.
23. F. Wang, S. Doi, K. Hosoiri, H. Yoshida, T. Kuzushima, M. Sasadaira, T. Watanabe, Nanostructured Fe-Pd thin films for thermoelastic shape memory alloys-electrochemical preparation and characterization, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, No. 20, 2006, p. 4250-4254.
24. J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati, Electrodeposited Ni-Sn intermetallic electrodes for advanced lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 160, No. 2, 2006, p. 1336-1341.
25. K. Žužek Rožman, A. Krause, K. Leistner, S. Fähler, L. Schultz, H. Schlörb, Electrodeposition and hard magnetic properties of Co-Pt films in comparison to Fe-Pt films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 314, No. 2, 2007, p. 116-121.

26. L. Cagnon, Y. Dahmane, J. Voiron, S. Pairis, M. Bacia, L. Ortega, N. Benbrahim, A. Kadri, Electrodeposited CoPt and FePt alloys nanowires, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 310, No. 2, 2007, p. 2428–2430.
27. G. Staikov (Ed.), *Electrocrystallization in Nanotechnology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
28. S. C. Hernández, B. Y. Yoo, E. Stefanescu, S. Khizroev, N. V. Myung, Electrodeposition of iron-palladium thin films, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 18, 2008, p. 5621–5627.
29. D. Zhang, Ch. Yang, J. Dai, J. Wen, L. Wang, Ch. Chen, Fabrication of Sn-Ni alloy film anode for Li-ion batteries by electrochemical deposition, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 19, No. 6, 2009, p. 1489–1493.
30. T. Osaka, M. Datta, Y. Shacham-Diamand (Editors), *Electrochemical Nanotechnologies*, Springer Science+Business Media, LLC, 2010.
31. D. Liang, G. Zangari, Fe-Pt magnetic multilayers by electrochemical deposition, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, No. 28, 2011, p. 10567–10574.
32. Z. D. Wei, S. H. Chan, Electrochemical deposition of PtRu on an uncatalyzed carbon electrode for methanol electrooxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 569, No. 1, 2004, p. 23–33.
33. F. J. Rodríguez-Nieto, T. Y. Morante-Catacora, C. R. Cabrera, Sequential and simultaneous electrodeposition of Pt-Ru electrocatalysts on a HOPG substrate and the electro-oxidation of methanol in aqueous sulfuric acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 571, No. 1, 2004, p. 15–26.
34. Z. He, J. Chen, D. Liu, H. Zhou, Y. Kuang, Electrodeposition of Pt-Ru nanoparticles on carbon nanotubes and their electrocatalytic properties for methanol electrooxidation, *Diamond and Related Materials*, Vol. 13, No. 10, 2004, p. 1764–1770.
35. C. Milhano, D. Pletcher, The electrodeposition and electrocatalytic properties of copper-palladium alloys, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 614, No. 1-2, 2008, p. 24–30.
36. T. Y. Morante-Catacora, Y. Ishikawa, C. R. Cabrera, Sequential electrodeposition of Mo at Pt and PtRu methanol oxidation catalyst particles on HOPG surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 621, No. 1, 2008, p. 103–112.
37. W. Ye, H. Kou, Q. Liu, J. Yan, F. Zhou, Ch. Wang, Electrochemical deposition of Au-Pt alloy particles with cauliflower-like microstructures for electrocatalytic methanol oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 5, 2012, p. 4088-4097.
38. J. Wang, Z. Dong, J. Huang, J. Li, X. Jin, J. Niu, J. Sun, J. Jin, J. Ma, Filling carbon nanotubes with Ni-Fe alloys via methylbenzene-oriented constant current electrodeposition for hydrazine electrocatalysis, *Applied Surface Science*, Vol. 270, 2013, p. 128–132.
39. J. B. Bajat, V. B. Mišković-Stanković, M. D. Maksimović, D. M. Dražić, S. Zec, Electrochemical deposition and characterization of Zn-Co alloys and corrosion protection by electrodeposited epoxy coating on Zn-Co alloy, *Electrochimica Acta*, Vol. 47, No. 25, 2002, p. 4101-4112.
40. L. S. Sanches, S. H. Domingues, C. E. B. Marino, Lucia H. Mascaro, Characterisation of electrochemically deposited Ni-Mo alloy coatings, *Electrochemistry Communications*, Vol. 6, No. 6, 2004, p. 543–548.
41. L. S. Tsybul'skaya, T. V. Gaev'skaya, O. G. Purov'skaya, T. V. Byk, Electrochemical deposition of zinc-nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203, No. 3-4, 2008, p. 234–239.



42. Ch. Han, Q. Liu, D. G. Ivey, Electrochemical composite deposition of Sn-Ag-Cu alloys, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 164, No. 3, 2009, p. 172–179.
43. M. Allemand, M. H. Martin, D. Reyter, L. Roué, D. Guay, C. Andrei, G. A. Botton, Synthesis of Cu-Pd alloy thin films by co-electrodeposition, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, No. 21, 2011, p. 7397–7403.
44. H. M. Maltnava, O. N. Vrublevskaia, T. N. Vorobyova, Electrochemical Deposition of Gold-Tin Alloy from Propyleneglycol Electrolyte, *Metal Finishing*, Vol. 111, No. 6, 2013, p. 28-34.
45. P. T. Sanecki, P. M. Skitał, K. Kaczmarek, The mathematical models of the stripping voltammetry metal deposition/dissolution process, *Electrochimica Acta*, Vol. 55, No. 5, 2010, p. 1598-1604.
46. P. M. Skitał, P. T. Sanecki, K. Gibała The description of the copper deposition/dissolution process in ammonia buffer with the application of mathematical two-plate model, *Electrochimica Acta*, Vol. 138, 2014, p. 383-391.
47. P. Sanecki, P. Skitał, A comparison of the multistep consecutive reduction mode with the multicomponent system reduction mode in cyclic voltammetry, *Computers & Chemistry*, Vol. 26, No. 4, 2002, p. 333–340.
48. E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, Electrocrystallization: Nucleation and growth phenomena, *Electrochimica Acta*, Vol. 45, No. 15-16, 2000, p. 2559–2574.
49. Y. D. Gamburg, G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer, 2011.
50. H. Scholl, *Elektrochemia, zarys teorii i praktyki*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź, 1998.
51. L. Heerman, A. Tarallo, Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients, *Electrochemistry Communications*, Vol. 2, No. 2, 2000, p. 85–89.
52. A. Kiszka, *Elektrochemia. Tom II Elektrodyka*, WNT, Warszawa, 2001.
53. R. Winand, Electrocrystallization: fundamental considerations and application to high current density continuous steel sheet plating, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 21, No. 5, 1991, p. 377-385.
54. W. J. Lorenz, G. Staikov, 2D and 3D thin film formation and growth mechanisms in metal electrocrystallization - an atomistic view by in situ STM, *Surface Science*, Vol. 335, 1995, p. 32–43.
55. Y. D. Gamburg, Kinetics of the Initial Stage of the Nuclei Growth during Electrocrystallization of Metals, *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 38, No. 10, 2002, p. 1152–1153.
56. Y. D. Gamburg, Number of Nuclei Formed during Electrocrystallization and Overall Time Dependence of Their Growth Current, *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 40, No. 1, 2004, p. 78–85.
57. Y. D. Gamburg, Initial Nuclei Growth Period and Period of Non-steady-state Nucleation during Electrocrystallization, *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 40, No. 2, 2004, p. 215–216.
58. L. Komsijska, G. Staikov, Electrocrystallization of Au nanoparticles on glassy carbon from HClO<sub>4</sub> solution containing [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, No. 2, 2008, p. 168–172.
59. A. Milchev, Electrocrystallization: Nucleation and Growth of Nano-Clusters on Solid Surfaces, *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 44, No. 6, 2008, p. 619–645.

60. V. Bostanov, A. I. Masliy, E. Mladenova, Polynuclear Crystal Growth in Electrocrystallization of Silver: Determining the Nucleus Size via the Nucleation Theorem, *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 44, No. 6, 2008, p. 646–651.
61. E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, Electrocrystallization. Nucleation and growth phenomena, *Electrochimica Acta*, Vol. 45, No. 15-16, 2000, p. 2559–2574.
62. J. W. Gibbs, On the Equilibrium of Heterogeneous Systems, *Collected Works*, Longman's Green and Co, London, 1878.
63. M. Volmer, The molecular separation in crystals and Bravais' rule, *Physikalische Zeitschrift*, Vol. 22, 1921, p. 646-647.
64. M. Volmer, A. Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. 119, 1926, p. 277.
65. M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopff, Dresden, 1939.
66. W. Kossel, Zur Theorie des Kristallwachstums, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, Vol. 1927, 1927, p. 135-143.
67. I. N. Stranski, Zur Theorie des Kristallwachstums, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. 136, 1928, p. 259-277.
68. R. Becker, W. Döring, Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen, *Annals of Physics*, Vol. 416, No. 8, 1935, p. 719–752.
69. I. N. Stranski, L. Krastanov, Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. IIB*, Vol. 146, 1938, p. 797–810.
70. G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, Electrochemical nucleation Part I. General considerations, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 138, No. 2, 1982, p. 225-239.
71. G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, Electrochemical nucleation. Part II. The electrodeposition of silver on vitreous carbon, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 138, No. 2, 1982, p. 241-254.
72. B. Scharifker, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochimica Acta*, Vol. 28, No. 7, 1983, p. 879–889.
73. B. R. Scharifker, J. Mostany, Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 177, No. 1-2, 1984, p. 13-23.
74. J. Mostany, J. Mozota, B. R. Scharifker, Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part II. The nucleation of lead on vitreous carbon, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 177, No. 1-2, 1984, p. 25-37.
75. B.R. Scharifker, J. Mostany, A. Serruya, On the spatial distribution of nuclei on electrode surfaces, *Electrochimica Acta*, Vol. 37, 1992 p. 2503–2510.
76. A. Kelaidopoulou, G. Kokkinidis, A. Milchev, Nucleation and growth of metal catalysts. Part I. Electrodeposition of platinum on tungsten, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 444, No. 2, 1998, p. 195-201.
77. L. Heerman, A. Tarallo, Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients, *Electrochemistry Communications*, Vol. 2, No. 2, 2000, p. 85–89.

78. D. Grujicic, B. Pesic, Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms, *Electrochimica Acta*, Vol. 47, No. 18, 2002, p. 2901–2912.
79. M. E. Hyde, R. G. Compton, A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 549, 2003, p. 1-12.
80. D. Grujicic, B. Pesic, Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 22, 2005, p. 4426-4443.
81. J. Mostany, B. R. Scharifker, K. Saavedra, C. Borrás, Electrochemical Nucleation and the Classical Theory: Overpotential and Temperature Dependence of the Nucleation Rate, *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 44, No. 6, 2008, p. 652–658.
82. B. Im, S. Kim, Nucleation and Growth of Cu Electrodeposited Directly on W Diffusion Barrier in Neutral Electrolyte, *Electrochimica Acta*, Vol. 130, 2014, p. 52–59.
83. E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Fomation and Growth*, VCH, 1996.
84. K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama, *Surface Science. An Introduction*, Springer, 2003.
85. J. A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, Cambridge University Press, 2003.
86. P. M. Skitał, The Mathematical Modelling of the Palladium Deposition/Dissolution Process by Cyclic Voltammetry Method, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 9, No. 5, 2014, p. 2589–2602.



# ZWIĄZKI Z UGRUPOWANIEM LAKTONOWYM JAKO PREKURSORY LEKÓW W TERAPII ANTYNOWOTWOROWEJ

Agnieszka Szyszkowska<sup>1</sup>, Angelika Kamizela<sup>2</sup>, Dagmara Galas<sup>1</sup>, Patryk Kosowski<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, al. Powstańców Warszawy 6, 35-312 Rzeszów

<sup>2</sup>Uniwersytet Jana Kochanowskiego, ul. Świętokrzyska 15G, 25-406 Kielce

<sup>3</sup>Uniwersytet Rzeszowski, ul. Ćwiklińskiej 1, 35-601 Rzeszów

<sup>a</sup>szyszkowska.a@wp.pl

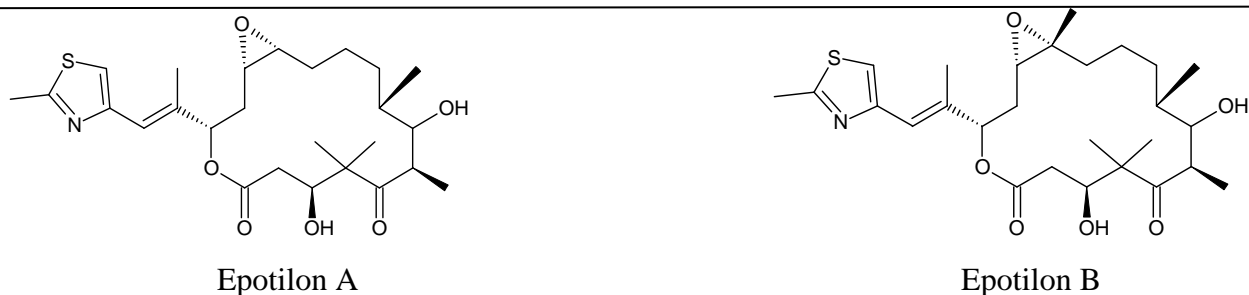
## 1. WSTĘP

Nowotwory są jedną z najczęściej występujących chorób na świecie. W Polsce liczba zachorowań na nowotwór złośliwy wzrosła dwukrotnie w okresie trzech ostatnich dekad [1], dlatego w wielu laboratoriach prowadzone są badania nad znalezieniem skutecznego leku hamującego lub zapobiegającego rozwojowi komórek nowotworowych. Jedną z grup substancji, które wykazują właściwości przeciwnowotworowe są laktony. Związki te powszechnie występują w przyrodzie, np. roślinach, owadach czy drobnoustrojach [2]. Ze względu na ich właściwości biologiczne istotne jest poszukiwanie nowych związków zawierających ugrupowanie laktonowe, które mogą być prekursorami do produkcji leków. W artykule zostaną przedstawione i omówione wybrane związki laktonowe o właściwościach przeciwnowotworowych.

## 2. WYBRANE LAKTONY O WŁAŚCIWOŚCIACH PRZECIWNOWOTWOROWYCH

### 2.1 LAKTONY MAKROCYKLICZNE

Najważniejszą grupę laktonów wykazujących właściwości cytostatyczne stanowią makrocykliczne laktony wchodzące w skład epotilonów. Epotilony to naturalne związki wyizolowane z bakterii glebowych *Sporangium cellulosum* [3]. Wyróżniono dwa główne związki będące przedstawicielami tej klasy, a mianowicie epotilon A i epotilon B, które różnią się obecnością grupy metylowej (Rys. 1).



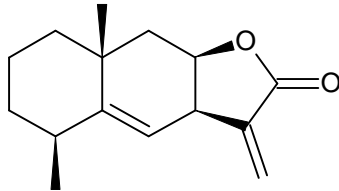
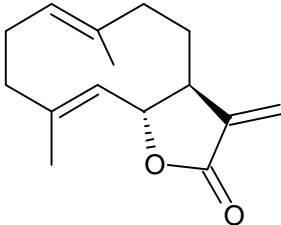
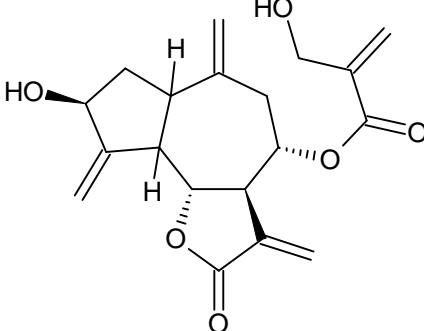
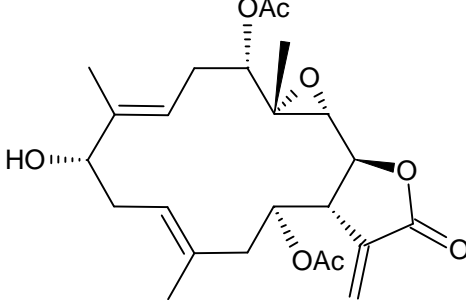
Rys. 1. Wzory strukturalne epotilonu A i epotilonu B

Epotilony wykazują silną inhibicję proliferacji komórek nowotworowych u człowieka [4] poprzez agregację tubuliny oraz zatrzymanie procesu mitozy, zapobiegają również depolimeryzacji mikrotubul [3]. W konsekwencji wywołują zaburzenia polimeryzacji i depolimeryzacji mikrotubul, co z kolei powoduje zahamowanie podziałów komórkowych w fazie G1/M i aktywację procesu apoptozy [5]. Dzięki opisanemu mechanizmowi epotilony są składnikami leków przeciwnowotworowych o sprawdzonej skuteczności [3, 6, 7].

Poza stosowanymi obecnie w terapii przeciwnowotworowej laktonami z grupy epotilonów (tj. epotilon A i B) w przyrodzie występuje wiele innych związków zawierających ugrupowanie laktonowe i wykazujących cytostatyczne właściwości. Przykłady tego typu związków zostały zebrane i przedstawione w Tabeli 1.

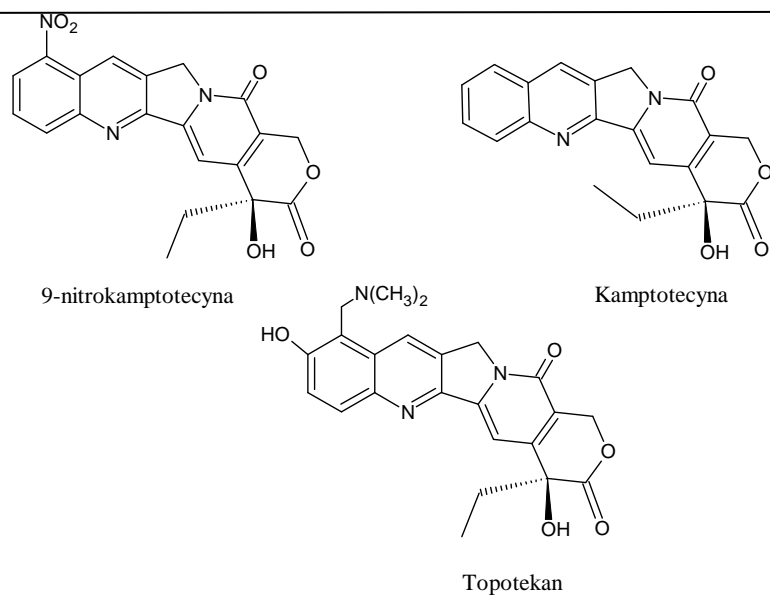
Tabela 1. Wybrane laktony o właściwościach cytostatycznych, w tym laktony seskwiterpenowe

Lp.	Nazwa	Typ nowotworu/ komórek nowotworowych	Wzór	Literatura
1.	Kruentaren	lekooporna linia komórkowa KB		[8]
2.	Florezolid B	rak jamy nosowo- gardłowej		[9]
<b>Laktony seskwiterpenowe</b>				
3.	Wernolepina	rak nosogardzieli		[9]

4.	Alantolakton	komórki T białaczki		[10]
5.	Kostunolid	czerniak, rak jelita grubego, rak płuc		[11]
6.	Cynaropikryna	linie komórkowe U937, Eco-1, Jurkat		[12]
7.	Michaolid	nowotwór układu krwionośnego oraz jelita grubego		[13]

## 2.2 KAMPTOTECYNY

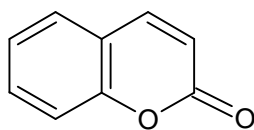
Kolejnym związkiem istotnym w terapii antynowotworowej jest kamptotecyna (Rys. 2) Jest to naturalny alkaloid wyizolowany po raz pierwszy w 1966 roku z chińskiego drzewa *Camptotheca acuminata*, który ze względu na posiadane właściwości wykorzystuje się jako chemioterapeutyk [14]. W ciągu ostatnich kilku lat znacznie wzrosła ilość pochodnych tego laktonu, które także posiadają właściwości przeciwnowotworowe. Wiele z nich jest obecnie na etapie badań klinicznych. Pochodną kamptotecyny, charakteryzującą się właściwościami cytostatycznymi skierowanymi przeciwko komórkom raka trzustki, jajnika i białaczki jest 9-nitrokamptotecyna (Rys. 2). Związek ten inhibuje działanie topoizomerazy DNA - enzymu odpowiadającego za prawidłowe skrócenie helisy, co powoduje błędy w replikacji i ostatecznie śmierć zmutowanej komórki. Właściwości kamptotecyn sprawiają, że stanowią one ważną grupę leków antynowotworowych. Ich wadą jest hydroliza związku prowadząca do formy karboksylanowej i utraty właściwości farmakologicznych. Znanym analogiem kamptotecyny stosowanym w chemioterapii jest również topotekan (Rys. 2) [14, 15].



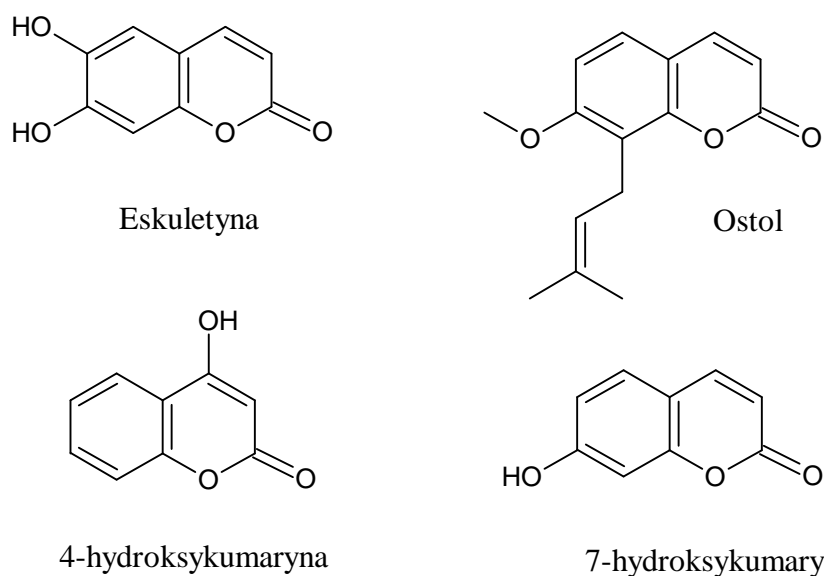
Rys. 2. Wzory strukturalne 9-nitrokamptotecyny, kamptotecyny (CPT), topotekanu

### 2.3 KUMARYNA

Sprawdzoną skuteczność antynowotworową wykazuje także kumaryna (Rys. 3) i jej analogi.



Rys. 3. Wzór strukturalny kumaryny



Rys. 4. Wzory strukturalny pochodnych kumaryny

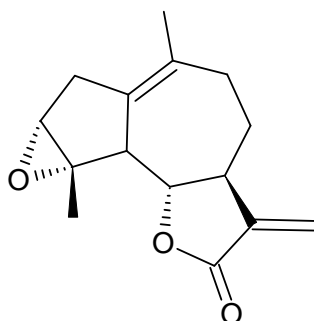
Dzięki swojej budowie strukturalnej (grupa katecholowa) łatwo wchodzi one w interakcje z różnymi enzymami, hamując proliferację wielu linii komórek nowotworowych. Kumaryna



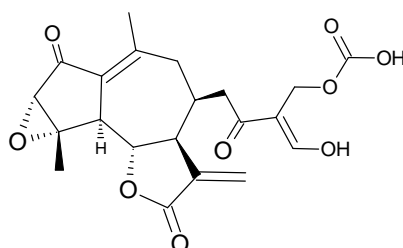
uznawana jest za metabolit wtórny wielu roślin. Duże ilości tego związku znajdują się w owocach cytrusowych, warzywach takich jak: pomidory czy papryka oraz w roślinach strączkowych i motylkowatych. Ten naturalnie występujący lakton ma udowodnione działanie skierowane przeciwko komórkom raka nerki i prostaty. Znanych jest kilka równie skutecznych analogów stosowanych w chemioterapii lub będących na etapie badań klinicznych, m.in.: jodowane-4-arylometylokumaryny hamujące rozwój komórek raka płuc i guzów sutka, 6,7-dihydroksykumaryna (eskuletyna) hamująca rozwój komórek nowotworowych jamy ustnej i czerniaka, ostol wykorzystywany w badaniach nad zwalczaniem raka sutka, 4-hydroksykumaryna, 7-hydroksykumaryna oraz nowobiocyna hamujące rozwój nowotworów piersi, 4-fenylofuranokumaryna niszcząca komórki raka szyjki macicy [16, 17]. Wybrane pochodne kumaryny zostały przedstawione na Rys. 4.

## 2.4 LAKTONY SESKWITERPENOWE

Aktywność przeciwnowotworową posiadają również laktony seskwiterpenowe. Znanych jest wiele przedstawicieli tej grupy występujących naturalnie w środowisku, a ich głównym źródłem mogą być ekstrakty z liści i kwiatów roślin należących do rodziny *Astrowatych* - występujących we wszystkich strefach klimatycznych. Swoje właściwości zawdzięczają ugrupowaniu  $\alpha$  metyleno- $\gamma$ -laktonowemu w cząsteczce. Najbardziej znanym, przedstawicielem tej grupy, ze względu na wykazywaną aktywność biologiczną jest arglabina (Rys. 5), zidentyfikowana w dwóch gatunkach: *Artemisia glabella* i *Artemisia myriantha*, występujących w środkowej części Kazachstanu. Arglabina i jej analogi wykazują działanie cytotoksyczne głównie w stosunku do komórek nowotworowych białaczki [18].



Rys. 5. Wzór strukturalny arglabiny

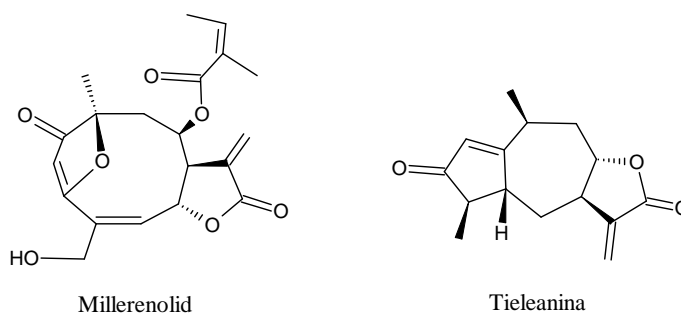


Rys. 6. Wzór półstrukturalny ludartinu

Innym laktonem seskwiterpenowym o udokumentowanej aktywności przeciwnowotworowej jest ludartin (Rys. 6), który był początkowo wydzielony z *A. caruthii* jako mieszanina, natomiast, jako czysty związek został wyizolowany z *Stevia yaconensis* var. *subeglandulosa* i *A. filatovae*.

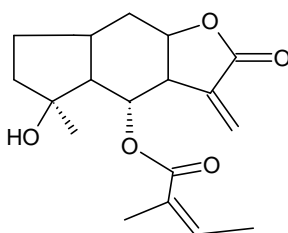
Cząsteczka tego laktonu składa się z cykloheptanowych pierścieni z pięcioma centrami stereogenicznym. Jeden z pierścieni stanowi  $\gamma$ -butyrolakton z egzocyklicznym wiązaniem podwójnym. Lakton ten wykazuje działanie cytoochronne w żołądku, a także hamuje wydzielanie enzymu aromatazy, który jest związany z zależnym od hormonów rakiem piersi [19].

Do omawianej grupy laktonów należą także wyizolowane z *Viguiera sylvatica* i *Decachaeta thieleana* millerenolid i tieleanin (Rys. 7). Oba związki wykazują działanie cytotoksyczne w stosunku do linii komórek nowotworowych A549 wyizolowanych z ludzkiego płuca [20].

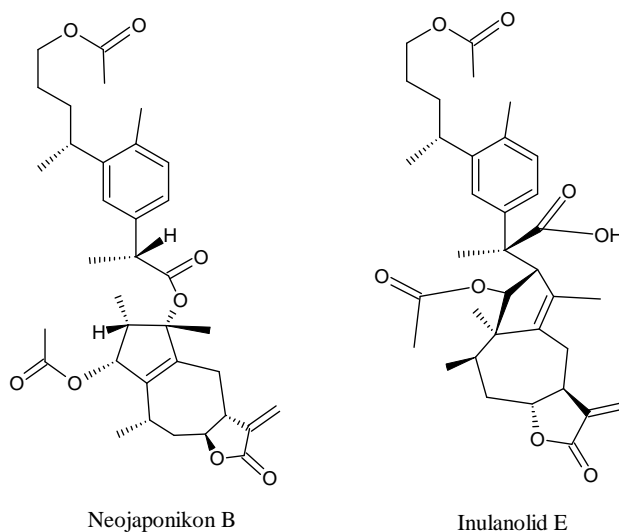


Rys. 7. Wzory strukturalne millerenolidu i tieleaniny

Innym seskwiterpenowym laktonem wyizolowanym z rosnącej w Hiszpanii (na Wyspach Kanaryjskich) *Tanacetum oshanahanii* jest tanapsyna (Rys. 8). Związek ten wykazuje działanie cytotoksyczne w stosunku do komórek czerniaka skóry oraz białaczki [21].



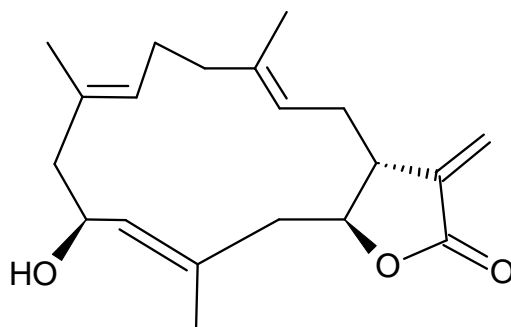
Rys. 8. Wzór strukturalny tanapsyny



Rys. 9. Wzory strukturalne neojaponikonu B i inulanolidu E

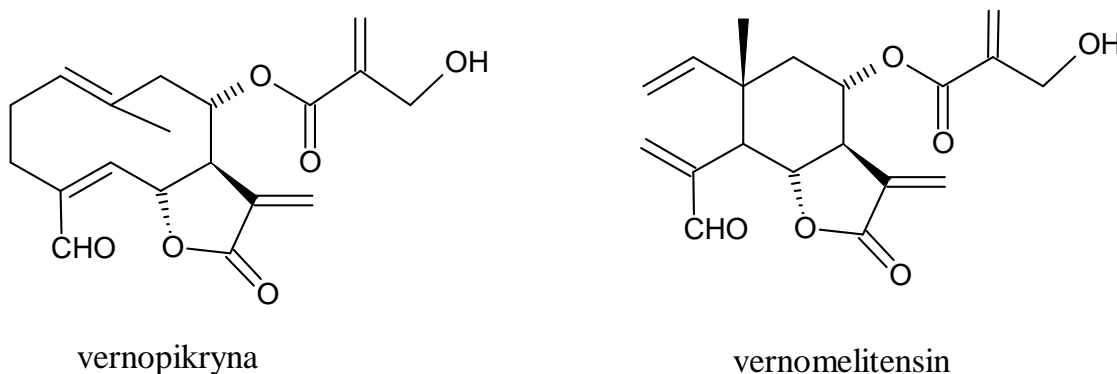
Neojaponikon B i inulanolid E (Rys. 9) - laktony seskwiterpenowe wyizolowane z pochodzącej z Chin *Inula japonica* - rośliny należącej do rodziny Astrowatych. Wykazują silne działanie cytostaticzne w stosunku do linii komórek nowotworowych białaczki 6T-CEM i Jurkat [22].

W leczeniu nowotworów jelita grubego oraz układu krwionośnego wykorzystuje się krassumolid A (Rys. 10), który został wyodrębniony z rodziny koralowców *Labophytum*. Związek ten należy do laktonów typu germakranolidów, którego  $\alpha$ -metyleno- $\gamma$ -butyrolakton jest skondensowany z nasyconym lub nienasyconym dziesięciocłonowym pierścieniem [23, 24].



Rys. 10. Wzór strukturalny krassumolidu

Ważne pod względem omawianych właściwości są laktony seskwiterpenowe wyizolowane z *Vernonia guineensis* - rośliny występującej w rejonach Afryki Zachodniej, głównie Kamerunu. Ze względu na właściwości lecznicze jej bulwy w postaci proszku sprzedawane są przez miejscowych zielarzy. Z ekstraktu z liści młodych roślin wyizolowano dwa nowe związki posiadające ugrupowanie laktonowe - vernopikrin i vernomelitensin (Rys. 11), wykazujące działanie hamujące w stosunku do wielu linii komórek nowotworowych: ludzkiego czerniaka, raka piersi, płuc, jajnika, trzustki, prostaty, białaczki [25].

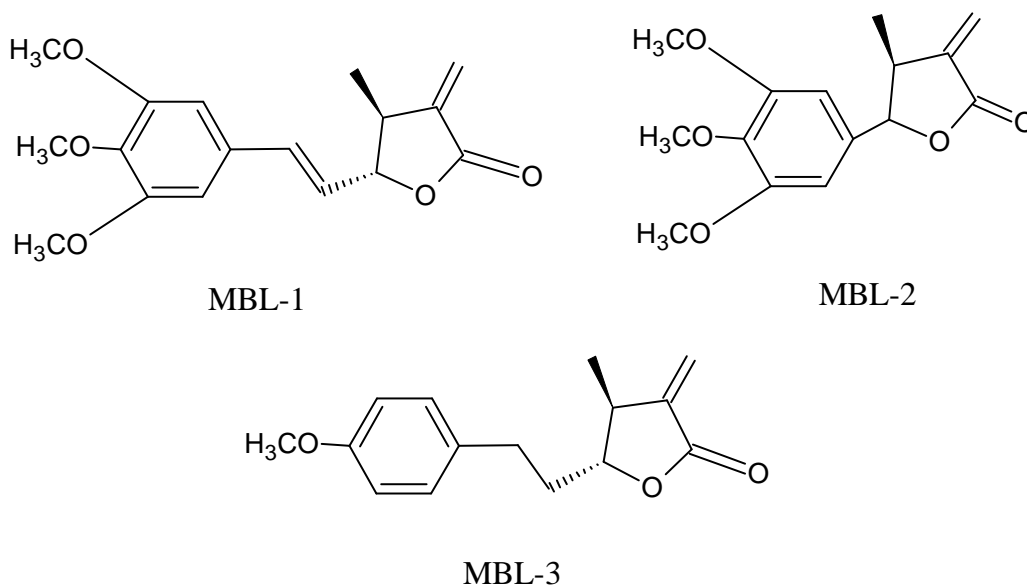


Rys. 11. Wzór półstrukturalny vernopikryny i vernomelitensinu

## 2.5 LAKTONY Z UGRUPOWANIEM $\alpha$ -METYLENO- $\gamma$ -BUTYROLAKTONOWYM

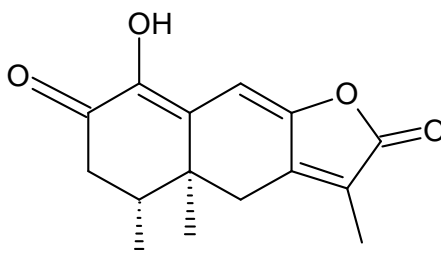
Wśród omawianej grupy laktonów ważną rolę odgrywają te, które posiadają ugrupowanie  $\alpha$ -metyleno- $\gamma$ -butyrolaktonowe. Związki te charakteryzują się szerokim spektrum aktywności biologicznej, w tym omawianą aktywnością cytotoksyczną w stosunku do komórek nowotworowych. Trzy z nich, otrzymane syntetycznie - MBL-1, MBL-2 i MBL-3 (Rys. 12)

wykazują silne działanie inhibujące w stosunku do linii komórek białaczki promieloblastycznej HL-60, są natomiast nietoksyczne dla zdrowych komórek [26].

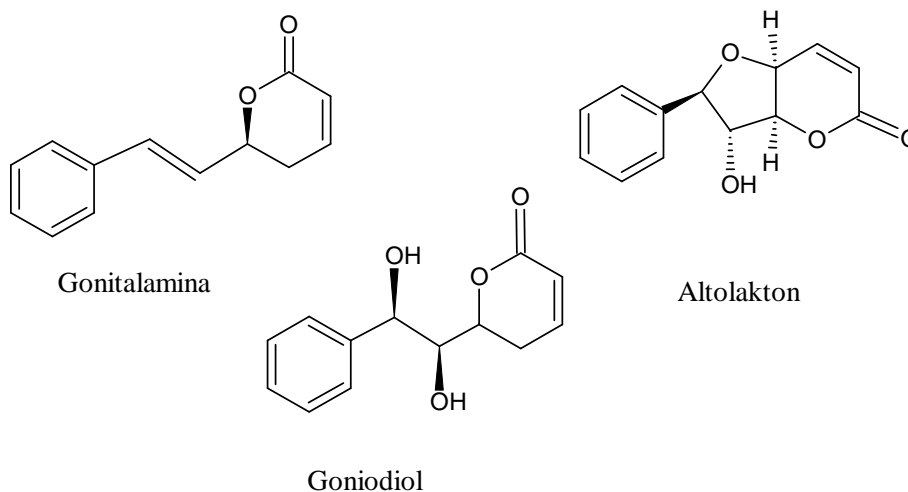


Rys. 12. Wzory strukturalne MBL-1, MBL- 2 i MBL-3

Innym laktonem działającym toksycznie wobec tej linii komórkowej, a dodatkowo wobec komórek czerniaka, raka szyjki macicy (Hela) i raka wątrobowo-komórkowego (BEL7402) jest związek (Rys. 13) wyizolowany z nadziemnych części *Ligularia platyglossa* [27].



Rys. 13. Lakton wyizolowany z *Ligularia platyglossa*

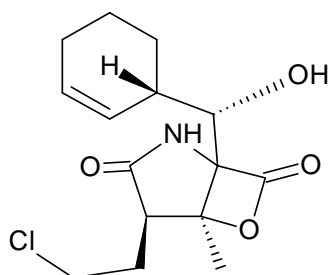


Rys. 14. Wzory strukturalne gonitalaminy, altolaktony i gonioliolu

Laktonami posiadającymi udokumentowane działanie cytotoksyczne w stosunku do linii komórek HepG2 i HepG2-R są: gonitalamin, altolakton i goniodiol (Rys. 14). Były one izolowane z *Goniothalamus griffithii*, który rośnie naturalnie w Tajlandii, Indiach i południowych Chinach. Dodatkowo pierwszy i trzeci lakton wykazuje małą toksyczność w stosunku do zdrowych hepatocytów przy silnym działaniu wobec komórek zmutowanych, co daje możliwość wykorzystania ich jako potencjalne leki antynowotworowe [28].

## 2.6 $\beta$ -LAKTONY

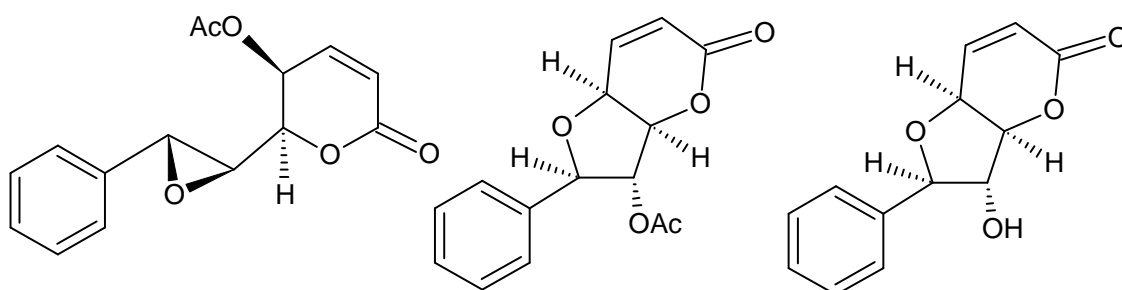
Ciekawym zarówno pod względem struktury jak i właściwości jest lakton wyizolowany z rodziny promieniowców *Salinospora*. Salinosporamid A (Rys. 15) zawiera w swojej strukturze atom chloru oraz bardzo rzadko spotykany w naturze pierścień  $\beta$ -laktonowy, dodatkowo wykazując silne działanie cytostatyczne w stosunku do linii komórkowych raka piersi, raka płuc i okrężnicy [29].



Rys. 15. Wzór strukturalny salinosporamidu A

## 2.7 LAKTONY STYRYLOWE

Koleją grupę laktonów o właściwościach przeciwnowotworowych stanowią laktony styrylowe przedstawione na rysunku 16. Są one izolowane z *Goniothalamus undulatus* – rośliny zasiedlającej tropikalne lasy w Azji Południowo-Wschodniej. Wykazują one aktywność biologiczną, są selektywnymi inhibitorami komórek nowotworowych raka płuca (COR-L23) w stosunku do komórek zdrowych. Daje to możliwość ich potencjalnego wykorzystania w chemioterapii wspomnianego nowotworu [30].



Rys. 16. Wzór strukturalny laktonów styrylowych

### 3. PODSUMOWANIE

Podsumowując, laktony stanowią ważną grupę związków wykazujących aktywność biologiczną w różnych aspektach. Ze względu na właściwości przeciwnowotworowe mogą być prekursorami leków antynowotworowych. Obecnie wiele grup badawczych zajmuje się poszukiwaniem skutecznych leków w terapii nowotworowej. Pod tym kątem badane są również związki z ugrupowaniem laktonowym. Prowadzone są badania nad syntezą nowych i modyfikacją już istniejących metod syntezy laktonów. Badania potwierdzają, iż wybrane związki z ugrupowaniem laktonowym charakteryzują się właściwościami antynowotworowymi w stosunku do różnych linii komórek nowotworowych człowieka, a niektóre z badanych laktonów są obecnie na etapie badań klinicznych. Ze względu na interesujące właściwości związków z ugrupowaniem laktonowym, badania nad ich syntezą powinny być nadal prowadzone, co może w przyszłości zaowocować stworzeniem skutecznego leku przeciwnowotworowego.

### Literatura

1. U. Wojciechowska, J. Didkowska, Zachorowania i zgony na nowotwory złośliwe w Polsce. Krajowy Rejestr Nowotworów, Centrum Onkologii - Instytut im. Marii Skłodowskiej – Curie, Dostępne na stronie <http://onkologia.org.pl/raporty/> dostęp z 13.10.2015 r.
2. W. Gładkowski, Zastosowanie biotransformacji w syntezie optycznie czynnych laktonów, *Wiadomości Chemiczne*, Vol. 63, No. 5-6, 2009, p. 361-389.
3. A. Rogalska, A. Marczak, M. Szwed, A. Gajek, Z. Józwick, Epotilony – nadzieja dla pacjentów niewrażliwych na leczenie taksanami, *Współczesna Onkologia*, Vol. 14, No. 3, 2010, p. 205-210.
4. K. Matsuo, K. Ohtsuki, T. Yoshikawa, K. Shisho, K. Yokotani - Tomita, M. Shinto, Total synthesis of xanthanolides, *Tetrahedron*, Vol. 66, No. 43, 2010, p. 8407-8419.
5. G. Kumaraswamy, B. Markondaiah, Proline-catalyzed stereoselective synthesis of natural and unnatural nocardiolactone, *Tetrahedron*, Vol. 64, No. 25, 2008, p. 5861-5865.
6. K. H. Altmann, Recent developments in the chemical biology of epothilones, *Current Pharmaceutical Design*, Vol. 11, No. 13, 2005, p. 1595-613.
7. P. J. Wysocki, Epothilones – a new class of microtubule-targeting agents in the treatment of breast cancer, *Współczesna Onkologia*, Vol. 12, No. 8, 2008, p. 343-348.
8. B. Kunze, F. Sasse, H. Wiczorek, M. Huss, A. Cruentaren, A highly cytotoxic benzolactone from *Myxobacteria* is a novel selective inhibitor of mitochondrial F1-ATPases, *FEBS Letters*, Vol. 581, No. 18, 2007, p. 3523–3527.
9. K. C. Nicolaou, H. Xu, Total synthesis of floresolide B and D6,7-Z-floresolide B, *Chemical Communications*, Vol. 6, 2006, p. 600–602.
10. V. M. Dirsch, H. Stuppner, A. M. Vollmar, Cytotoxic sesquiterpene lactones mediate their death-inducing effect in leukemia T-cells by triggering apoptosis, *Planta Medica*, Vol. 67, No. 6, 2001, p. 557-559.
11. H. Hibasami, Y. Hamada, H. Moteki, H. Katsuzaki, K. Imai, K. Oshioka, T. Komiya, Sesquiterpenes (costunolide and zaluzanin D) isolated from Laurel (*Laurus nobilis*) L. induce cell death and morphological change indicative of apoptotic chromatin chromatin

- condensation in leukemia HL-cells, *International Journal of Molecular Medicine*, Vol. 12, No. 2, 2003, p. 147-151.
12. J. Y. Cho, A. R. Kim, J. H. Jung, T. Chun, M. Rhee, E. S. Yoo, Cytotoxic and pro-apoptotic activities of cynaropicrin, a sesquiterpene lactone, on the viability of leukocyte cancer cell lines, *European Journal of Pharmacology*, Vol. 492, No. 2-3, 2004, p. 85–94.
  13. R. A. R. Kitson, A. Millemaggi, R. J. K. Taylor, The renaissance of  $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -butyrolactones: new synthetic approaches, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 48, No. 50, 2009, p. 9426-9451.
  14. K. Derakhshandeh, S. Dadashzadeh, Liquid chromatographic quantitation of the lactone and the total of lactone and carboxylate forms of 9-nitrocampthecin in human plasma, *Journal of Chromatography B*, Vol. 818, No. 2, 2005, p. 199–204.
  15. S. Cananzi, S. Dallavale, A. Bargiotti, L. Merlini, R. Artali, G. Beretta, Synthesis of new cytotoxic E-ring modified camptothecins, *Tetrahedron Letters*, Vol. 51, No. 15, 2010, p. 6489–6492.
  16. K. Bielawska, M. Malinowska, Wpływ kumaryn na organizm człowieka, *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, Vol. XLVII, No. 2, 2014, p. 213–221.
  17. M. Basanagouda, V. Jambagi, N. Barigidad, S. Laxmeshwar, V. Devaru, Synthesis, structure activity relationship of iodinated-4-aryloxymethyl-coumarins as potential anti-cancer and anti-mycobacterial agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, Vol. 74, 2014, p. 225-233.
  18. N. Toyang, H. Wabo, E. Ateh, H. Davis, P. Taner, L. Sondengam, Cytotoxic sesquiterpene lactones from the leaves of *Vernonia guineensis* Benth. (Asteraceae), *Journal of Ethnopharmacology*, Vol. 146, No. 2, 2013, p. 552–556.
  19. S. H. Lonea, K. A. Bhat, Shakeel-u-Rehmana, R. Majeedb, A. Hamid, M. A. Khuroo, Synthesis and biological evaluation of amino analogs of Ludartin: Potent and selective cytotoxic agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, Vol. 23, No. 17, 2013, p. 4931–4934.
  20. P. Taylor, O. Loo, J. Bonilla, R. Murillo, Anticancer activities of two sesquiterpene lactones, millerenolide and thieleanin isolated from *Viguiera sylvatica* and *Decachaeta thieleana*, *Fitoterapia*, Vol. 79, No. 6, 2008, p. 428–432.
  21. G. Negrin, S. Rubio, M. Marrero, J. Quintana, J. Eiroa, J. Triana, F. Esteves, The eudesmanolide tana psin from *Tanacetum oshanahanii* and it acetat induce cell death in human tumor cells through a mechanism dependent on reactive oxygen species, *Phytomedicine*, Vol. 22, 2015, p. 385–393.
  22. X. Xu, P. Sun, D. Guo, X. Liu, J. Liu, L. Hu, Cytotoxic sesquiterpene lactone dimers isolated from *Inula japonica*, *Fitoterapia*, Vol. 101, 2015, p. 218–223.
  23. H. C. Huang, A. F. Ahmed, J. H. Su, C. H. Chao, Y. C. Wu, M. Y. Chiang, J. H. Sheu, Crassocolides A-F, cembranoids with a trans-fused lactone from the soft coral *Sarcophyton crassocaule*, *Journal of natural products*, Vol. 69, No. 11, 2006, p. 1554–1559.
  24. G. Li, Y. Zhang, Z. Deng, L. Van Ofwegen, P. Proksch, W. Lin, Cytotoxic cembranoid Diterpenes from a soft coral *Sinularia gibberosa*, *Journal of natural products*, Vol. 68, No. 5, 2005, p. 649–652.
  25. M. Grech-Baran, A. Pietrosiuk, Arglabina – lakton seskwiterpenowy o właściwościach przeciwnowotworowych, *Biuletyn Wydziału farmaceutycznego WUM*, Vol. 3, 2010, p. 22-26.

- 
26. F. Torres, J. Quintana, J. Cabrera, J. Loro, F. Leon, J. Bermejo, F. Estevaz, Induction of G2-M phase arrest and apoptosis by  $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -butyrolactones in human leukemia cells, *Cancer Letters*, Vol. 269, No. 1, 2008, p. 139–147.
  27. J. Liu, M. Zhang, C. Zhang, H. Qi, A. Bashall, S. W. A. Bligh, Z. Wang, Cytotoxic sesquiterpenes from *Ligularia platyglossa*, *Phytochemistry*, Vol. 69, No. 11, 2008, p. 2231–2236.
  28. Z. Tian, S. Chen, Y. Zhang, M. Huang, L. Shi, F. Huang, C. Fong, M. Yang, P. Xiao, The cytotoxicity of naturally occurring styryl lactones, *Phytomedicine*, Vol. 13, No. 3, 2006, p. 181–186.
  29. L. Zhang, R. An, J. Wang, N. Sun, S. Zhang, J. Hu, J. Kuai, Exploring novel bioactive compounds from marine microbes, *Current Opinion in Microbiology*, Vol. 8, No. 3, 2005, p. 276–281.
  - S. Tantithanaporn, C. Wattanapiromsakula, A. Itharat, N. Keawpradub, Cytotoxic activity of acetogenins and styryl lactones isolated from *Goniothalamus undulatus* Ridl. root extracts against a lung cancer cell line (COR-L23), *Phytomedicine*, Vol. 18, No. 6, 2011, p. 486–490.