



**Politechnika
Śląska**



Interdyscyplinarne Badania Młodych Naukowców

Redakcja naukowa:

dr hab. inż. Mirosław Bonek, prof. PŚ

dr hab. inż. Tomasz Tański, prof. PŚ

mgr inż. Katarzyna Turoń

dr inż. Andrzej Kubik

mgr inż. Amadeus Jagieła-Zajac

Katedra Materiałów Inżynierskich
i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny
Technologiczny, Politechnika Śląska



Katedra Materiałów
Inżynierskich i Biomedycznych

Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych**Wydział Mechaniczny Technologiczny****Politechnika Śląska**

ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice tel. +48 (32) 2371322

Redakcja techniczna i skład komputerowy:

mgr inż. Natalia Barteczko, mgr inż. Łukasz Kohlbrenner, dr inż. Andrzej Kubik, mgr inż. Katarzyna Turoń, mgr inż. arch. Magdalena Wałek

Recenzenci:A. Chrobok, P. Czech, C. Grabowik, K. Kalinowski, T. Krawczyk, R. Krzywoń,
A. Kudelko, B. Orlińska, T. Lipiński

Materiały są opublikowane na podstawie oryginałów dostarczonych przez Autorów, zaopiniowanych przez Zespół Recenzentów.

Wydano za zgodą:

Kierownika Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Wydziału Mechanicznego Technologicznego
Politechniki Śląskiej**Wydawca:**Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Politechnika Śląska
Gliwice 2020

Wszystkie opublikowane materiały stanowią utwór podlegający ochronie na mocy prawa autorskiego. Utwór ten w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych. Ponadto utwór ten nie może być umieszczany ani rozpowszechniany w postaci cyfrowej zarówno w Internecie, jak i w sieciach lokalnych, bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich.

Seria wydawnicza:Prace Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Wydział Mechaniczny technologiczny
Politechnika Śląska
Publikacja online Wrzesień 2019**ISBN 978-83-65138-26-2**

Spis treści

Barbara Balon	4
Planowanie w systemach produkcyjnych z uwzględnieniem zarządzania wiedzą i projektowaniem SWD.....	4
Natalia Barteczko	17
Zastosowanie cieczy jonowych w metatezie olefin	17
Gabriela Dobras	36
Rola cieczy jonowych w procesach utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych	36
Anna Kędzia	51
Chemia bioortogonalna przyszłością diagnostyki medycznej	51
Agata Kurek, Elżbieta Macioszek	63
Analiza wykorzystania miejsc parkingowych w Strefie Płatnego Parkowania w Gliwicach.....	63
Marcin Łuczyński, Agnieszka Kudelko	75
Chelaty mikroelementowe w rolnictwie	75
Julian Malaka, Mariusz Hetmańczyk	87
Komputerowo wspomagane modelowanie kontaktu kół pojazdu szynowego z podłożem	87
Vadzim Parkhats	99
Sprawdzenie zakotwienia cięgien w strunobetonie według wybranych norm projektowych	99
Agnieszka Stanula, Wirginia Pilarczyk , Tomasz Wilk, Jordi Villamana	116
A selection of methods to check the combined porosity control	116
Anna Szelwicka	122
Przemysłowe zastosowanie enzymów	122
Mariusz Zalewski	136
Polimerowe środki kontrastowe w ¹⁹ F MRI.....	136

Barbara Balon¹

Planowanie w systemach produkcyjnych z uwzględnieniem zarządzania wiedzą i projektowaniem SWD

1. Planowanie w systemach produkcyjnych z uwzględnieniem zarządzania wiedzą produkcyjną

Za najważniejszy czynnik w systemach produkcyjnych należy uznać planowanie z uwzględnieniem umiejętności dynamicznej reakcji na zmiany zachodzące w otoczeniu organizacji. Ewolucja i nieustanne zmiany w specyfice przedsiębiorstw przyczyniły się do przewartościowania ich zasobów z koniecznością ciągłego monitorowania tendencji rynkowych i bezzwłocznego reagowania na potrzeby konsumentów [1].

W kontekście przedsiębiorstw produkcyjnych wiedzę uważa się za kapitał intelektualny organizacji, który jest określany jako najważniejszy element przewagi konkurencyjnej [2]. Obecnie wiedza stała się głównym zasobem ekonomicznym, a czynniki dotychczas uważane za najważniejsze (wartości: rynkowe, księgowe, finansowe, wytwórcze) przyjmują rolę czynników uzupełniających.

W literaturze przedmiotu znaleźć można definicje wiedzy następującej treści: wiedza jest zbiorem wiadomości z określonej dziedziny, symbolicznym opisem otaczającego nas świata rzeczywistego charakteryzującego aksjomatyczne lub symboliczne relacje i zawierającego procedury, które manipulują tymi relacjami [3]. W innym ujęciu wiedza, to zdolność osoby do oceny informacji w sposób podnoszący efektywność jej działań [4] czy też: znaczeniem wiedzy jest ogół wiarygodnych informacji o rzeczywistości wraz z umiejętnością ich stosowania [5]. Istnieje również definicja, która porównuje zarządzanie wiedzą z zarządzaniem informacjami [6].

Celem nadrzędnym zarządzania wiedzą (ang. *Knowledge Management*) jest wzrost kapitału intelektualnego zasobów ludzkich oraz stworzenie podwalin dla optymalnej sprawności przedsiębiorstwa. Zarządzanie wiedzą jest procesem pozyskiwania, rozwijania, kodyfikacji, rozpowszechniania oraz wykorzystywania informacji i posiadanego doświadczenia, co umożliwia, w oparciu o posiadane zasoby ludzkie i zasoby techniczne, przyszły rozwój przedsiębiorstwa.

¹ Barbara.Balon@polsl.pl, Katedra Automatykacji Procesów Technologicznych i Zintegrowanych Systemów Wytwarzania, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska

Koncepcja zarządzania wiedzą tożsama jest obecnie z koncepcją zarządzania przedsiębiorstwem [7].

W obszarze wiedzy produkcyjnej warto rozróżnić wiedzę cichą (ukrytą) oraz jawną. W przedsiębiorstwach wiedza ukryta zawarta jest w głowie pracownika, jest ściśle związana z zasobami ludzkimi, ich talentami i zdolnościami opartymi o doświadczenie techniczne oraz poznawcze (obejmujące wierzenia, idee, emocje, wartości, schematy organizacji, modele mentalne). Wiedza jawna prezentowana jest za pomocą słów, dźwięków i liczb. W łatwy sposób wyrazić ją można za pomocą systemów informatycznych, czy multimediiów [4].

Wyróżnia się trzy modele zarządzania wiedzą: model japoński, model procesowy oraz model zasobowy [8, 4, 9].

2. Wprowadzenie do zagadnienia procesów decyzyjnych i SWD

Powstanie oraz rozwój systemów wspomagania decyzji SWD (ang. *Decision Support Systems*) jest silnie związany z rozwojem technologii informacyjnych i metod modelowania w automatyzacji podejmowania decyzji oraz zarządzania bazą danych, wsparciem decyzji zarządczych i rozwojem systemów informowania kierownictwa firm (EIS). D. J. Power [10] w swoich wypowiedziach przedstawia, iż współczesne systemy SWD powinny zawierać zarówno szeroki zakres zastosowania wraz z możliwością bezproblemowego dopasowania do funkcjonalności i wymagań dedykowanych modeli analitycznych, jak i posiadać szybki dostęp do danych bez względu na ich zasoby.

W przedsiębiorstwach systemy decyzyjne powinny służyć głównie wspieraniu podejmowania wszystkich decyzji, dostarczać gotowych rozwiązań problemowych, działać w czasie rzeczywistym i dbać o przejrzystą wizualizację wyników rozwiązań. Podstawowym zadaniem SWD jest dostarczanie precyzyjnych informacji dla analityków, handlowców i menagerów, w taki sposób, aby sprawnie podejmować decyzje operacyjne, taktyczne i strategiczne, istotne dla całej organizacji [11].

Współczesne systemy wspomagania decyzji wykorzystuje się głównie do rozwiązania problemów ściśle związanych z porządkowaniem, gromadzeniem i udostępnianiem wiedzy umożliwiającej szybkość i efektywność podejmowania decyzji. Inteligentne SWD to synergia wspomagania decyzji i sztucznej inteligencji, które wzbogaca tradycyjne systemy o [12]:

- możliwość skorzystania z porady eksperckiej,
- inteligentne wspomaganie decyzji poprzez formułowanie intuicyjnych zapytań,
- inteligentne wspomaganie w budowie modelu,
- wyjaśnienia wyników wnioskowania.

Znane są, ponadto, dwa warianty tworzenia systemów hybrydowych [13]:

- inteligencja obliczeniowa (ang. *computational intelligence*),
- obliczenia miękkie (ang. *soft computing*).

SWD znalazły zastosowanie w obszarach:

- branżowych (produkcja, służba zdrowia, rozpoznawanie zagrożeń chorobowych, transport wodny, transport lądowy, zastosowania rolnicze i agrobiznes, wspomaganie bankowości i ubezpieczeń w instytucjach finansowych),
- funkcjonalnych (wykrywanie zagrożeń płynności finansowych, wykrywanie zagrożeń: powodziowych, pożarowych, chemicznych i terrorystycznych, zarządzanie projektami),
- o szczególnym znaczeniu dla bezpieczeństwa państwa (obronność cywilna i wojskowa, systemy antyterrorystyczne, zarządzanie sytuacjami kryzysowymi).

2.1. Problem decyzyjny

Problem decyzyjny obejmuje zestawienie trzech czynników:

- dane,
- ograniczenia,
- pytanie,

których odpowiedź daje rozwiązanie zadanego zagadnienia i znalezienie odpowiedzi na pytanie w obrębie analizowanych zasobów przy jednoczesnym respektowaniu przyjętych ograniczeń. Problem jest decyzyjny, jeśli pytanie, które oczekuje odpowiedzi sformułowane jest w sposób, gdzie oczekiwaną odpowiedzią jest TAK lub NIE. Jeśli odpowiedź na zadane pytanie wymaga wskazania rozwiązania z grupy najkorzystniejszych wariantów, jest wówczas problemem optymalizacyjnym. Rozwiązanie każdego problemu decyzyjnego równoważne jest z utworzeniem co najmniej jednego modelu decyzyjnego, którego celem jest udzielenie odpowiedzi, dla rozwiązania, gdzie stopień korzyści jest możliwie największy [14].

2.2. Podjęcie decyzji

Podjęcie decyzji polega na świadomym porównaniu możliwych alternatyw decyzji zaklasyfikowanych jako dopuszczalne i możliwe, kolejno wykorzystując wybraną metodę, następuje selekcja wariantów i wybór najkorzystniejszego z nich (właściwe podjęcie decyzji) [15].

Decyzja, to świadomy wybór jednego z rozpoznanych wariantów działania [16]. Charakterystykę decyzji określają następujące czynniki:

- przedmiot decyzji,
- zakres decyzji,
- podmiot decyzji,
- metoda decyzji,
- treść decyzji,
- wynik decyzji.

Procesem decyzyjnym określa się ogół logicznie powiązanych ze sobą działań, podejmowanych celem dokonania wyboru jednego możliwego wariantu decyzji, który obejmuje: analizę, projektowanie, wybór, implementację i ocenę [16].

Przedmiot decyzji, to dziedzina, w której znajduje się zbiór dopuszczalnych oraz możliwych wariantów decyzji. Zakres decyzji, to zbiór dopuszczalnych oraz możliwych wariantów decyzji (minimum dwóch). Podmiot decyzji stanowi decydent. Metodę decyzji stanowi sposób dokonania wariantów decyzji. Treść decyzji, to zbiór wyselekcjonowanych wariantów decyzji. Wynik decyzji, to wariant wyselekcjonowany pojedynczo.

W tabeli 1 przedstawiono klasyfikację decyzji, ze względu na czynniki kategoryzujące. Porównanie trzech poziomów decyzji ze względu na kryterium czasu, struktury, stopnia powtarzalności decyzji, stopnia ryzyka i źródła informacji przedstawia tabela 2 [17].

Tabela 1. Typologia decyzji

Czynnik klasyfikujący	Typy decyzji
Rola w procesie zarządzania	Strategiczne, taktyczne, operacyjne
Struktura procesu decyzyjnego	Ustrukturalizowane, słabo ustrukturalizowane, nieustrukturalizowane
Zakres rozwiązania	Podjęcie w warunkach pewności, ryzyka lub niepewności
Cel implementacji rozwiązania	Zamknięte lub otwarte
Współuczestnictwo	Regulacyjne, sterujące lub innowacyjne
Źródło problemu	Indywidualne, indywidualne ze zbiorowym rozpoznaniem lub grupowe
Rola w funkcji zarządzania	Inicjowane przez jednostkę organizacyjną, kierownictwo lub pracowników szeregowych
	Planistyczne, organizatorskie, koordynacyjne, rozkazodawcze oraz kontrolne

Źródło: [19]

Tabela 2. Porównanie decyzji w procesie zarządzania

Kryteria	Decyzje		
	Strategiczne	Taktyczne	Operacyjne
Horyzont czasu	Lata	Miesiące	Dni
Stopień ryzyka	Wysoki	Malejący	Niski
Struktura problemu decyzyjnego	Znana w niewielkim stopniu	Znana częściowo	Znana całkowicie
Powtarzalność decyzji	Trudnoprogramowalne	Mieszane	Programowalne
Źródła informacji	Zewnętrzne	Mieszane	Wewnętrzne

Źródło: [18]

3. Metody stosowane w Systemach Wspomagania Decyzji

Do opracowania decyzji oraz przewidywania ich skutków stosuje się modele statystyczne (kalkulacyjne, techniki iteracyjne, reguły decyzyjne), logiczne (algorytmy wnioskowania logicznego), heurystyczne oraz metody

optymalizacyjne i eksperymenty symulacyjne. Te ostatnie pełnią rolę szczególnie ze względu na możliwość szybkiego sprawdzenia zadanych wariantów decyzyjnych bez konieczności ich rzeczywistego tworzenia [20].

3.1. Modele symulacyjne i ich klasyfikacja

Symulacja komputerowa w systemach produkcyjnych znalazła zastosowanie przy rozwiązywaniu problemów logistycznych związanych głównie z dostarczeniem na czas niezbędnych elementów dla procesów wytwórczych. Ponadto symulacje takie wykorzystuje się w aspektach biznesowych, np. do działań logistycznych na lotniskach czy rozładowania kolejek w hipermarketach. Innym zastosowaniem jest wsparcie serwisów aukcyjnych [21] oraz rozwiązywanie problemów dotyczących planowania strategii wykorzystania środków transportu [22].

Wnikliwa znajomość i rozumienie istoty metod symulacyjnych oraz umiejętność programowania i modelowania matematycznego jest niewątpliwie głównym determinantem dla powodzenia w praktycznym zastosowaniu metod do badań nad funkcjonowaniem systemów.

Model symulacyjny, to model matematyczny, który znajduje zastosowanie przy wariantach oceny skutków możliwych działań bez ich rzeczywistego wykonania [20]. Przewidywalność wprowadzonych zdarzeń w modelu symulacyjnym wyznacza podział na symulacje stochastyczne (wykorzystujące generator liczb pseudolosowych lub losowych) i deterministyczne (wynik jest powtarzalny i zależy głównie od danych wejściowych). Wyróżnia się również symulacje z czasem ciągłym i dyskretnym oraz symulacje zdarzeń dyskretnych, gdzie w każdym kolejnym kroku symulacji model odwołuje się jedynie do zapisu wykonanego jako ostatni w chronologii zdarzeń. Modele te znalazły zastosowanie przy zautomatyzowanych systemach transportów międzyoperacyjnych w ESP [23].

Modele i kryteria stosowane do podziału metod symulacyjnych klasyfikuje się ze względu na naturę zjawisk lub procesów, które opisują oraz ze względu na sposób opisu i użyty do tego język. Ponadto uwzględnia się: własności, procesy i związki zachodzące pomiędzy aspektami modelowanego systemu oraz celowość badań systemu poszukiwanych danych.

Uwzględniając powyższe kryteria, modele symulacyjne dzieli się na:

- modele materialne – tworzone wyłącznie w celu wykonania badań z obiektów rzeczywistych,
- modele idealne – nie posiadają zbieżnej natury fizycznej z modelem badanym; szczególnym w tej klasie jest model cybernetyczny,
- modele sformalizowane – to reprezentacja modeli fizycznych na wysokim poziomie abstrakcji, gdzie występuje kompletny brak podobieństwa między relacjami i elementami składowymi a składem i strukturą modelowanego systemu. Modele te zapisuje się za pomocą równań matematycznych: różniczkowych, całkowitych, probabilistycznych czy deterministycznych [24].

Wyróżnia się również klasyfikacje takie jak:

- model statyczny/ model dynamiczny,
- model deterministyczny/ model probabilistyczny,
- model normatywny,
- model opisowy,
- model symboliczny.

W matematycznych metodach prognozowania i symulacji wyróżnia się modele ze względu na:

- sposób uwzględnienia czynnika czasu: modele statyczne i dynamiczne,
- metodę zapisu badanych zmiennych: modele jednorównaniowe i wielorównaniowe,
- charakter funkcji odwzorowującej związku pomiędzy zmiennymi zależnymi i niezależnymi: liniowe, nieliniowe [25].

3.2. Modele optymalizacyjne i ich klasyfikacja

Optymalizacja produkcji oznacza znalezienie najlepszego możliwego rozwiązania i ściśle wiąże się z nieustannym doskonaleniem w poszukiwaniu jak najlepszych sposobów organizacji procesów produkcji [26]. W teorii optymalizować można każdy z obszarów produkcji najczęściej jednak przeprowadza się ją w fazie planowania, ponieważ wówczas przynosi najkorzystniejsze efekty.

Celem nadrzędnym stosowania modeli optymalizacyjnych jest znalezienie rozwiązań optymalnych, czyli maksymalnie wykorzystujących użyteczność wśród przyjętych ograniczeń. W procesach decyzyjnych modele optymalizacyjne opisują problem decyzyjny. Poszukując rozwiązań optymalnych przyjmuje się przeważnie jedno z dwóch poniższych podejść:

- charakterystykę zadanego systemu przybliżyć przy wykorzystaniu modelu regresji stworzonego w oparciu o badania symulacyjne,
- wartość rozwiązania optymalnego wyznaczana jest na podstawie wyników badań symulacyjnych.

Popularnym narzędziem metod optymalizacji w procesie decyzyjnym jest program GRG2 (ang. *Generalized Reduced Gradient Algorithm*) do optymalizacji nieliniowej. Program ten jest algorytmem opartym na metodzie uogólnionego gradientu zredukowanego, a optymalizację przeprowadza się w dwóch fazach. GRG2 wykorzystuje się poprzez interfejs pliku lub przez osobny podprogram [27].

W organizacji produkcji optymalizację przeprowadza się w oparciu o narzędzia informatyczne. Jednym z głównych narzędzi są systemy klasy ERP (ang. *Enterprise Resource Planning*). Narzędzia takie powinny zapewnić prostą obsługę równocześnie dla osób wprowadzających dane wejściowe, osób sterujących procesem, czy pracowników fizycznych. Wszystko po to, aby jak

najsprawniej udoskonalać efektywność organizacji i płynność przeprowadzanych działań w ramach systemów produkcyjnych i eliminować pojawiające się zakłócenia. Głównymi zaletami stosowania narzędzi optymalizacyjnych są następujące czynniki:

- redukcja kosztów zarządczych w produkcji,
- redukcja kosztów planowania,
- redukcja kosztów dystrybucji,
- zwiększenie istotności ograniczenia do minimum przestojów produkcyjnych,
- maksymalizacja wykorzystania przerw czasowych w funkcjonowaniu zasobów ludzkich,
- eliminacja przerw i błędów wynikających ze złego rozdysponowania obowiązków pracowniczych,
- rezerwacja materiałów jedynie dla konkretnego zapotrzebowania,
- ograniczenie do minimum buforów magazynowych i międzyoperacyjnych.

3.2.1. Modele optymalizacyjne w kontekście harmonogramowania produkcji

Optymalizację procesów tworzy się głównie na poziomie operacyjnym harmonogramu głównego. Zabieg ten stanowi bazę dla przygotowania szczegółowego planu zapotrzebowania materiałowego MRP (ang. *Material Requirements Planning*), zarówno dla poszczególnych etapów produkcji jak i dla planowania zasobów całościowych. Strukturę harmonogramu kształtują prognozy popytu oraz zatwierdzone zamówienia sprzedaży i na ich podstawie dokonuje się obliczeń planowanych stanów zapasowych PAB (ang. *Projected Available Balance*). Właściwie wykonane harmonogramowanie pozwala ustalić:

- termin dostawy dla nowych zleceń,
- optymalną kolejność zleceń,
- optymalną kolejność operacji,
- najwłaściwszy moment rozpoczęcia zleceń,
- jak właściwie rozplanować czas trwania zleceń,
- jaki powinien być stan zapasów magazynowych,
- jak zaplanować gospodarkę materiałową,
- jakie są wskaźniki wykorzystania zasobów ludzkich, materiałowych i operacyjnych,
- gdzie znajdują się wąskie gardła,
- gdzie znajdują się niewykorzystane zdolności produkcyjne.

W procesie właściwego harmonogramowania istotną rolę pełni planista, który odpowiada za utrzymanie ustalonych zapasów bezpieczeństwa oraz za poziom PAB, aby nie spadł poniżej zera, zwłaszcza przy ścisłej kontroli zasobów RCCP (ang. *Rough-Cut Capacity Planning*). Podejmowanie decyzji związanych z ewidencją produkcji wspomagane jest przez System Realizacji Produkcji MES

(ang. *Manufacturing Execution System*). W obszarze planowania produkcji podejmowanie decyzji wspomaga system ASPROVA APS (ang. *Advanced Planning Scheduling*), czyli harmonogramowanie zaawansowane.

Planowanie przepływu produkcji MPS (ang. *Master Production Schedule*) realizuje się na kilka sposobów: ręcznie, przez planistę, czy automatycznie poprzez wykorzystanie dostępnego systemu. Wielopoziomowe harmonogramy główne MS (ang. *Master Schedule*) znajdują zastosowanie w przedsiębiorstwach, które oprócz sprzedaży wyrobów gotowych, sprzedaje również półfabrykaty składowe.

Aspektem niezbędnym do prawidłowego wykorzystania narzędzi optymalizacyjnych i harmonogramowania jest całkowite wsparcie przedsiębiorstwa. Ważne, aby zintegrowane systemy informatyczne były całkowicie znane i w pełni wdrożone w działaniach produkcyjnych, nie tylko przez planistów, ale na każdym etapie procesów i znane przez jak największą liczbę pracowników, tylko wówczas dadzą pożądane efekty i przyczynią się do korzyści w postaci zasobów finansowych, zasobów ludzkich i zasobów produkcyjnych.

Niewłaściwe wdrożenie i niedostosowanie systemów informatycznych do dynamicznie zmieniającej się wiedzy marketingowej nie ułatwia realizacji celów, a niejednokrotnie prowadzi do ogromnych strat finansowych (związanych z zakupem systemów, niewłaściwej interpretacji etapów produkcji – w tym braków lub nadmiaru zasobów, braku płynności produkcji, przestojom, złym rozdysponowaniem zasobów ludzkich, brakiem realizacji zamówień na czas). Ważnym również jest, aby systemy były uaktualniane i na bieżąco dostosowywane do zmieniających się trendów produkcyjnych [28, 29].

3.3. Techniki kalkulacyjne i ich klasyfikacja

W Systemach Wspomagania Decyzji techniki kalkulacyjne wykorzystuje się do obliczeń, których wyniki pozwalają na analizę i przewidywanie przyszłych tendencji organizacji i jej elementów składowych w dobie zmiennych warunków otoczenia.

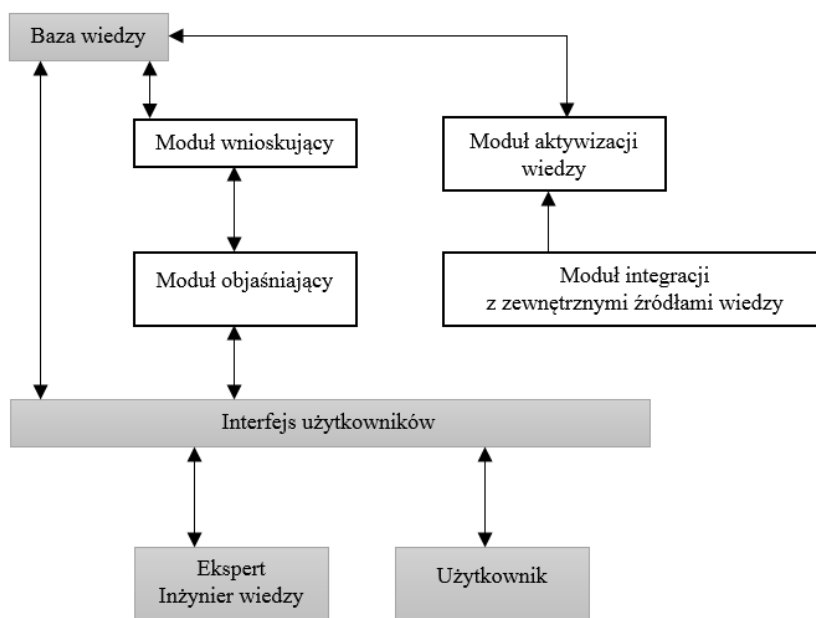
Na techniki kalkulacyjne składają się:

- obliczenia statystyczne – ich celem jest selekcja i grupowanie danych dla analiz wielowymiarowych w systemach OLAP m. in. do ich selekcji, projekcji i rankingowania,
- techniki iteracyjne – za ich pomocą prowadzi się analizę z wielokrotnym powtarzaniem tych samych operacji dla zoptymalizowania rozwiązań dopuszczalnych oraz dokonuje się szczegółowych analiz przedstawionych problemów i dobór właściwych wariantów rozwiązań, przy uwzględnieniu założonych ograniczeń.

3.4. Metody sztucznej inteligencji ich klasyfikacja

Rozwój metod sztucznej inteligencji (ang. *Artificial Intelligence*) tożsamy jest z rozwojem technologii informacyjnej i jej licznych systemów [30]. Wybrane metody sztucznej inteligencji stosuje się, przy wykorzystaniu logiki matematycznej, do rozwiązywania problemów decyzyjnych [31], takich jak: wybór strategii inwestycyjnej czy poszukiwanie optymalnej ścieżki w sieciach logistycznych. Metodami sztucznej inteligencji określa się:

- algorytmy genetyczne - nazywane również metodami ewolucyjnymi (swoją genzę zawdzięczają właśnie procesom ewolucji) [32]. Obliczenia ewolucyjne są hybrydą współczesnych technik obliczeniowych oraz postępu wiedzy w zakresie ewolucji. Kolejność działania algorytmu genetycznego stanowi: przyjęcie sposobu kodowania parametrów w postaci chromosomu, przyjęcie postaci funkcji oceniającej parametry, dobór punktu startowego parametrów, selekcję chromosomów najlepiej przystosowanych parametrów, wdrożenie nowoprzyjętej populacji operatorów genetycznych (w formie mutacji i krzyżowania), sprawdzenie wartości funkcji w kontekście jej przystosowania.



Rysunek 1. Moduły systemu eksperckiego [Opracowanie własne na podstawie [19]]

- algorytmy mrówkowe – opracowane zostały jako technika wyszukiwania najlepszych ścieżek w grafach [31]. Modele algorytmów mrówkowych opiera się na interakcji pomiędzy mrówkami a ich doświadczeniami w intensywnych i skutecznych poszukiwaniach najkrótszej drogi (optymalnej). Jednym z najczęstszych zastosowań algorytmu mrówkowego jest rozwiązywanie problemów decyzyjnych w obszarach komunikacyjnych i logistycznych strukturach sieciowych.

-
- Systemy eksperckie – to wysoko wyspecjalizowane programy komputerowe posiadające zdolności w rozwiązywaniu złożonych i rozmytych równań relacyjnych. Głównym celem tworzenia systemów eksperckich jest jak najszersza komputeryzacja w rozwiązywaniu problemów decyzyjnych. Moduły systemu eksperckiego przedstawiono na rys. 1 [19].

4. Podsumowanie

Przedstawione w niniejszym opracowaniu informacje łączą w sobie zarówno aspekty zarządzania wiedzą jak i tematykę systemów wspomagania decyzji.

Właściwe planowanie w systemach produkcyjnych jest kluczem do osiągnięcia zoptymalizowanej produkcji, wolnej od przestojów, strat finansowych i maksymalnie wykorzystującej wszystkie dostępne zasoby: od materiałowych, po zasoby ludzkie i zasoby wiedzy.

Pojęcie wiedzy ściśle związane jest z pracownikiem, ponieważ to jego umiejętności i nabyte doświadczenie świadczy o wyjątkowości przedsiębiorstwa.

Pracownik potrafiący zarządzać własną wiedzą stanowi dla procesów produkcyjnych czynnik najistotniejszy, którego nie można zamienić żadnym innym dobrem materialnym.

Dzięki prawidłowo wykonanym harmonogramom, skutecznej optymalizacji na poziomie planowania i zarządzania zasobami oraz dbaniu o systemy informatyczne wspomagające zarządzanie informacjami produkcyjnymi przedsiębiorstwo ma możliwość stworzenia dla siebie przewagę konkurencyjną i stać się potęgą w swojej branży.

Literatura

1. Witulska N.: Zarządzenie wiedzą w aspekcie osiągnięcia przewagi konkurencyjnej, Przemiany i perspektywy polskich przedsiębiorstw w dobie integracji z Unią Europejską, red. Piech G. Szczodrowski, Instytut Wiedzy, t. II, Warszawa, 2003.
2. Pawlewski P. i in.: Raport z symulacji procesu transformacji wiedzy, http://www.fsgw.put.poznan.pl/Foresight_Wlkp_Raport_symulacji_procesu_transf_wiedzy, 2011.
3. Mulawka J.: Systemy ekspertowe, PWN, Warszawa, 1996.
4. Gierszewska G.: Zarządzanie wiedzą w przedsiębiorstwie, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2011.
5. Skrzypek E.: Miejsce zarządzania informacją i wiedzą w strategii przedsiębiorstwa, Zarządzanie firmą w społeczeństwie informacyjnym, red, A Stabryła, Wydawnictwo EJB, Kraków, 2002.
6. Kłak M.: Zarządzanie wiedzą we współczesnym przedsiębiorstwie, Kieleckie Towarzystwo Edukacji Ekonomicznej, Kielce, 2010.
7. Sveiby K.E.: What is knowledge management?, <http://www.sveiby.com/articles/Knowledge/Management.html#ExternalStructureInit>, 2001.
8. Mikuła B, Pietruszka-Oryl A, Potocki A.: Podstawy zarządzania przedsiębiorstwami w gospodarce opartej na wiedzy, Difin, Warszawa, 2007.

9. Perechuda K.: Zarządzanie wiedzą w przedsiębiorstwie, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2005.
10. Power D.J.: What is the modern support system?, DSS News, vol. 8, no 26, Cedar Falls, 2007.
11. Knosala R. i in.: Zastosowanie metod sztucznej inteligencji w inżynierii produkcji, WNT, Warszawa, 2002.
12. Wolny W., Zadora P.: Redefinicja idei inteligentnych systemów wspomaganie decyzji, XXIII Konferencja Systemy Wspomagania Organizacji, Katowice, 2008.
13. Rudas I.J.: Hybrid systems (integration of neural networks, fuzzy logic, expert systems, and genetic algorithms) w: Encyklopedia of information systems, Academic Press, 2002.
14. Granat J.: Systemy Wspomagania decyzji i projektowanie, Politechnika warszawska, Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych, Warszawa, 2009.
15. Bielecki W.T. Informatyzacja Zarządzania, PWE, Warszawa, 2001.
16. Koźmiński A.K., Piotrowski W., Zarządzanie. Teoria i praktyka, PWN, Warszawa, 1996.
17. Witkowski T.: Systemy informatyczne wspomaganie podejmowania decyzji, w: Informatyka w zarządzaniu wiedzą, red. J. Zawila-Niedźwiecki, K. Rostek, A. Gąsioriewicz, „Informatyka gospodarcza” t.3, cz.2, 2010.
18. Bielski M.: Organizacje. Istota. Struktury. Procesy, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź, 1997.
19. Bojar W., Rostek K., Knopik L.: Systemy wspomaganie decyzji, PWE, Warszawa, 2014.
20. Kotarbiński T.: Prakseologia, Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław, 2003
21. Wołoszyn P., Wołoszyn J.: Dobór par sprzedawca-kupujący a równowaga ofert w symulacyjnym modelu serwisu aukcyjnego, Zeszyty Naukowe AE w Krakowie 873, Kraków, 2011.
22. Knopik L., Bojar W.: Możliwości zastosowania metody wielo-agentowej w analizie wybranych modeli, w: Zarządzanie wiedzą w tworzeniu przewagi konkurencyjnej, red. K. Rostek, Wydział Zarządzania Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2013.
23. Banaszak Z., Kuś J., Adamski M.: Sieci Petriego, modelowanie, sterowanie i synteza systemów dyskretnych, Wydawnictwo Wyższej szkoły Inżynierskiej, Zielona Góra 1993.
24. Wilk A., Müller L.: Teoria podobieństwa w badaniach modeli fizycznych i matematycznych, Monografia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1997,
25. Cieślak M., Prognozowanie gospodarcze. Metody i zastosowania, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2004.
26. Kłos S., Potalas-Maliszewska J., Banaszak Z.: Rola ERP w transferze wiedzy i technologii „Systemy wspomaganie decyzji – SWO 2004”, Akademia Ekonomiczna w Katowicach, Katowice, 2004.
27. Landson L. S., i in.: Design and testing of a generalized reduced gradient code for nonlinear programming, „ACM Transactions on Mathematical Software(TOMS)”vol. 4, no 1, 1978.
28. Lech P., Chomuszko M.: Zarządzanie wiedzą o organizacji przy wdrożeniu systemu ERP w spółce grupy kapitałowej, Polskie Stowarzyszenie Zarządzania Wiedzą, Seria: Studia i Materiały, Nr 64, 2013.
29. Chomuszko M., Lech P., Auksztol J.: Knowledge creation and merging in the exploitation phase of the enterprise resource planning systems – case study research,

-
- Polish Association For Knowledge Management Series, Studies & Proceedings, no 60, 2012.
30. Rutkowski L.: Metody i techniki sztucznej inteligencji. Inteligencja obliczeniowa, wyd.II, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012.
 31. Michalewicz Z.: Algotrymy genetyczne + struktury danych = programy ewolucyjne, WNT, Warszawa, 2003.
 32. Korczak J., Lipiński P.: Evolution strategies:Principles & prototypes, Research Report 2001/05 Laboratoire des Sciences de l'Image, de l'Informatique et de la Télédétection, CNRS, Université Louis Pasteur, Illkirch, France, 2001.

Planowanie w systemach produkcyjnych z uwzględnieniem zarządzania wiedzą i projektowaniem SWD

Słowa kluczowe: zarządzanie systemami produkcyjnymi, systemy eksperckie, Systemy Wspomagania Decyzji

Streszczenie: Niniejszy artykuł zawiera zagadnienia dotyczące planowania i zarządzania w systemach produkcyjnych. Praca zawiera aspekty związane z zagadnieniem harmonogramowania i inżynierii produkcji oraz projektowania w obszarze systemów wspomagania produkcji. Przedstawiono przykłady wykorzystania systemów eksperckich i fazy Decision Support System.

Planning in production systems, including knowledge management and SWD design

Keywords: management of production systems, expert systems, Decision Support System

Abstract: This article covers planning and management issues in production systems. The article covers aspects related to scheduling, production engineering and design in the field of production support systems. Examples of the use of expert systems and the Decision Support System phase are presented.

Zastosowanie cieczy jonowych w metatezie olefin

1. Wstęp

Metateza olefin jest jedną z nowoczesnych, efektywnych i najprężniej rozwijających się metod syntezy w chemii metaloorganicznej. Reakcja ta została odkryta w drugiej połowie ubiegłego stulecia i od tego czasu stanowi efektywne i wydajne narzędzie do tworzenia wiązań C=C. Dynamiczny i burzliwy rozwój metatezy olefin, którego wyrazem są stabilne, homogeniczne katalizatory sprawił, że od dwóch dekad znajduje zastosowanie w syntezach związków naturalnych i biologicznie czynnych [1,2]. Potwierdzeniem tezy mówiącej o tym, że metateza olefin jest standardowym narzędziem laboratoryjnym w syntezie organicznej było przyznanie w 2005 roku Nagrody Nobla dla Y. Chauvina, R. R. Schrocka oraz R. H. Grubbsa za prace w tej dziedzinie [3] (Rysunek 1).



Photo: U. Montan
Yves Chauvin



Photo: R. Paz
Robert H. Grubbs



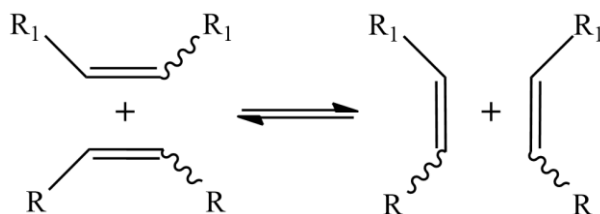
Photo: L.B. Hetherington
Richard R. Schrock

Rysunek 1. Laureaci Nagrody Nobla w dziedzinie chemii za rozwój metatezy olefin [4]

Pierwszą katalityczną reakcję metatezy na przykładzie polimeryzacji norbornenu w obecności $TiCl_4$ opisali w 1954 roku Anderson i Merckling z koncernu DuPont [5]. Natomiast wiele źródeł podaje rok 1964 jako datę jej odkrycia bazując na publikacji wydanej przez Banksa i Baileya z Phillips Petroleum [6]. Zespół Phillipsa odkrył metatezę szukając skutecznego katalizatora, który zastąpiłby fluorowodór do przekształcania olefin

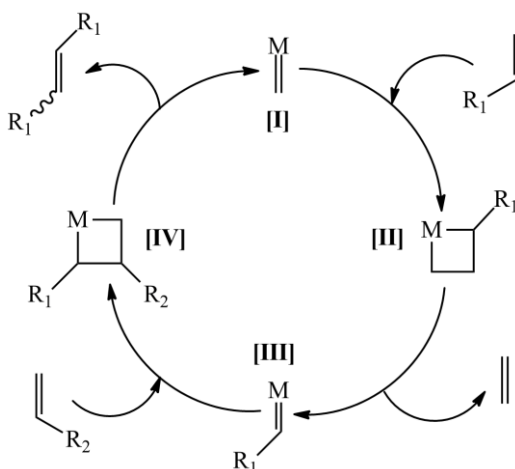
¹ Natalia.Barteczko@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://techorg.polsl.pl/>

w wysokooktanową benzynę. Przeprowadzenie procesu w wyższej temperaturze z molibdenem w postaci tlenku metalu lub $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ pozwoliło w sposób katalityczny przekształcić propylen w etylen i 2-buten. Proces ten został następnie skomercjalizowany jako Philips Triolefin Process. Metateza olefin oznaczająca zamianę miejscami, transpozycję, przestawienie, polega na wymianie alkilidenu pomiędzy dwoma reagującymi olefinami, w której pośredniczą alkilidenuowe kompleksy metali przejściowych (Schemat 1) [7]. Po raz pierwszy określenia „metateza olefin” użył Calderon w 1967 roku opisując przekształcenie 2-pentenu w 2-buten i 3-heksan w obecności systemu katalizatorów $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$ [7].



Schemat 1. Schemat reakcji metatezy olefin [Opracowanie własne na podstawie [8]]

Jednym z największych wyzwań dla naukowców pracujących nad zagadnieniem metatezy olefin było podanie poprawnego mechanizmu tej reakcji. Pojawiło się wiele teorii na ten temat, jednak obecnie za poprawną uważa się koncepcję Y. Chauvina opracowaną w 1970 roku, która zakłada cykloaddycję [2+2] podwójnego wiązania olefiny do alkilidenuowego kompleksu metalu. Powstający metalacyklobutan ulega rozpadowi do produktu reakcji metatezy, jednocześnie odtwarzając katalizator (Schemat 2) [7,9].



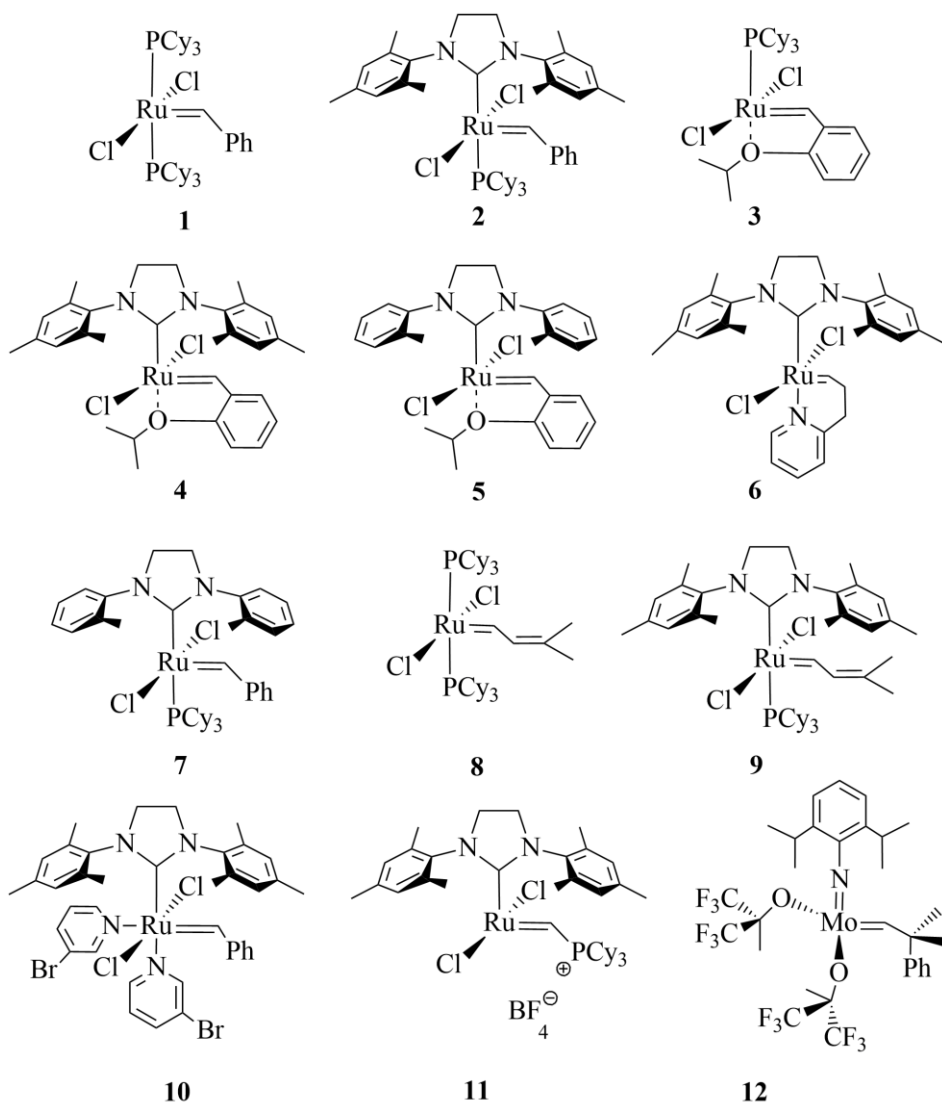
Schemat 2. Mechanizm metatezy zaproponowany przez Chauvina [Opracowanie własne na podstawie [10]]

Metatezą olefin nazywa się grupę reakcji, które spełniają jej definicje. Dotychczas zidentyfikowano kilka typów metatezy olefin do których zaliczamy: metatezę krzyżową (CM – cross metathesis), etylenolizę (reakcja odwrotna do CM), metatezę z zamknięciem pierścienia (RCM – ring closing metathesis), metatezę z otwarciem pierścienia (ROM – ring opening metathesis), polimeryzację z metatetycznym otwarciem pierścienia (ROMP – ring opening metathesis polymerization), polimeryzację metatetycznych acyklicznych dienów (ADMET – acyclic diene metathesis polymerization) oraz metatezę alkinów [11÷13].

2. Katalizatory w metatezie olefin

Nieustanny rozwoju metatezy olefin związany jest z ciągłym poszukiwaniem nowych efektywnych katalizatorów, pozwalających na przeprowadzenie wymienionego procesu w łagodnych warunkach reakcji w sposób wydajny i selektywny. Badania doprowadziły do odkrycia wielu doskonałych katalizatorów dedykowanych konkretnym aplikacjom syntetycznym, tj.: reakcjom polimeryzacji (ROMP i ADMET), transformacjom enancjo- i diastereoselektywnym, procesom nisko- oraz wysokotemperaturowym [14].

W literaturze istnieje wiele przykładów katalizatorów, które zostały wykorzystane w reakcji metatezy. Najczęściej stosowanymi są alkilidenowe kompleksy metali z grupy metali przejściowych takie jak molibden lub ruten (Rysunek 2). Wśród nich wyróżniamy następujące katalizatory: Grubbsa I generacji **1**, Grubbsa II generacji **2**, Hoveydy-Grubbsa I generacji **3**, Hoveydy-Grubbsa II generacji **4** oraz katalizatory rutenowo-alkilidenowe Hoveydy-Grubbsa **5-10**, Piersa II generacji **11** oraz katalizator molibdenowo-alkilidenowy Schrocka **12**. Kompleksy innych metali, takich jak wolfram, ren i osm, są również wykorzystywane w metatezie olefin, jednak te wykazują mniejszą reaktywność [15]. Katalizator Schrocka na bazie molibdenu jest bardziej reaktywny niż katalizator Ru, natomiast wymaga stosowania inertej i bezwodnej atmosfery, co nie jest konieczne w przypadku kompleksów rutenu. Współcześnie, kompleksy rutenowe są najczęściej używanymi katalizatorami, ze względu na ich wysoką stabilność, dużą tolerancję grup funkcyjnych, szeroki zakres zastosowań temperaturowych oraz kompatybilność ze środowiskiem wodnym, a także brak konieczności stosowania gazu obojętnego [16].



Rysunek 2. Komercyjnie dostępne katalizatory metatezy olefin na bazie Ru i Mo [Opracowanie własne na podstawie [16]]

Alternatywną dla modyfikacji struktury katalizatora jest optymalizacja trudnych reakcji metatezy olefin przy użyciu niezmodyfikowanych, handlowo dostępnych katalizatorów rutenowych, zmieniając jedynie warunki prowadzenia procesu. Dobierając odpowiednio rozpuszczalnik, stężenie, temperaturę, sposób ogrzewania, sposób dostarczenia katalizatora oraz dodatki do reakcji można skutecznie zrealizować procesy, które dotychczas były uznawane za bardzo trudne lub niemożliwe do przeprowadzenia [17].

Wykorzystanie metatezy olefin w syntezie biologicznej sprawiło, że pojawiły się nowe problemy związane z niepełnym rozdziałem katalizatora powodujące

reakcje uboczne oraz zanieczyszczenie produktu metalami ciężkimi [18]. Dopuszczalna zawartość Ru w substancjach farmaceutycznych czynnych wynosi 10 ppm, podczas gdy większość konwencjonalnych metod oczyszczania takich jak chromatografia na żelu krzemionkowym pozwala uzyskać produkty zawierające 100-1000 ppm Ru [18]. W literaturze opisanych jest kilka metod doczyszczania produktu takich jak stosowanie dodatkowych czynników wyłapujących katalizator (DMSO, $\text{Pb}(\text{OAc})_4$) lub osadzanie katalizatora na stałych nośnikach. Natomiast nową obiecującą koncepcją na prowadzenie metatezy olefin jest zastosowanie układu dwufazowego z wykorzystaniem cieczy jonowej jako rozpuszczalnika przenoszącego katalizator. Oczekuje się, że to podejście pozwoli na wielokrotnie użycie homogenicznych, dobrze zdefiniowanych katalizatorów i zminimalizuje zanieczyszczenie produktu Ru [18].

3. Ciecze jonowe

Zainteresowanie cieczami jonowymi rozpoczęło się na początku XX wieku, kiedy to Paul Walden syntezował i opisał pierwszą ciecz jonową, którą był azotan etyloamoniowy $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ o temperaturze topnienia $12\text{ }^\circ\text{C}$ [19]. Otrzymana przez Waldena substancja zapoczątkowała nową klasę związków, nad którą dopiero od 20 lat minionego wieku prowadzone są intensywne badania.

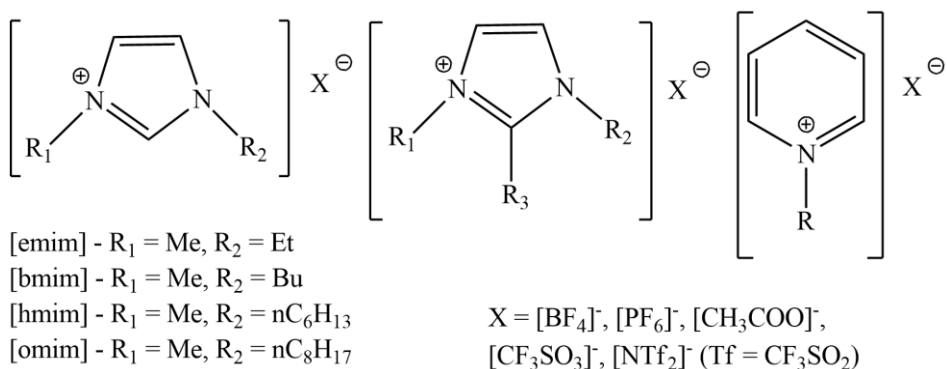
Ciecze jonowe (Ionic liquids - ILs) to sole składające się z organicznego kationu i organicznego lub nieorganicznego anionu o temperaturze topnienia niższej niż $100\text{ }^\circ\text{C}$, natomiast większość z nich jest już cieczami w temperaturze pokojowej (RTILs) [20]. Kationami są duże cząsteczki o niesymetrycznych kształtach np. kation imidazoliowy, pirydyniowy, natomiast funkcję anionu pełnią najczęściej aniony: tetrafluoroborany $[\text{BF}_4]^-$, heksafluorofosforany $[\text{PF}_6]^-$, a nawet proste aniony halogenkowe takie jak: Cl^- , I^- , F^- , Br^- [21](20). Duża różnica pomiędzy rozmiarem kationu i anionu, ich niesymetryczny kształt oraz rozproszony ładunek na atomach kationu cieczy jonowej, utrudnia powstanie jednorodnej sieci krystalicznej, a zatem obniża jej temperaturę krzepnięcia [22,23].

ILs charakteryzuje niska prężność par, wysoka polarność, niepalność, stabilność termiczna i chemiczna. Dobór odpowiedniego anionu lub wprowadzenie odpowiednich grup funkcyjnych do kationu umożliwia stworzenie cieczy jonowej o pożądanych właściwościach. Właściwości takie jak kwasowość, zasadowość, mieszalność i nie mieszalność z wodą, hydrofilowość lub hydrofobowość wynikają ze złożonych właściwości kationu i anionu. Natomiast sam anion obecny w IL określa hydrofobowość, lepkość, gęstość i zdolność do solwatacji. Ciecze jonowe dobrze rozpuszczają większość substancji organicznych, nieorganicznych i metaloorganicznych. Dodatkowo zwiększają trwałość katalizatora, gdyż nie konkurują z substratem o centrum koordynacyjne. Ciecze jonowe wykazują również zdolność do tworzenia układów dwufazowych, gdyż nie mieszają się wieloma rozpuszczalnikami organicznymi, dzięki czemu łatwo jest je wydzielić w wyniku ekstrakcji lub dekantacji z mieszaniny

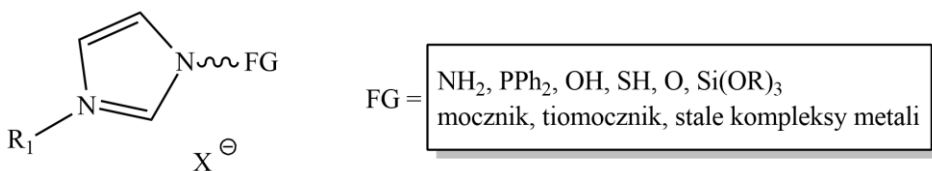
po reakcyjnej [24]. Te ciekawe właściwości oraz łatwa i stosunkowo tania synteza sprawiły, że znajdują wiele zastosowań w przemyśle chemicznym m.in. jako katalizatory, rozpuszczalniki oraz absorbery [25].

4. Ciecze jonowe w metatezie olefin

Rewolucją wśród innowacyjnych rozpuszczalników dla reakcji katalizowanych metalem są opracowane w 1992 roku przez Wilkes'a i Zaworotko stabilne hydrolytycznie ciecze jonowe oparte na solach 1,3-dialkiloimidazoliowych (Rysunek 3) [26]. Ich ciekawe właściwości takie jak niepalność, możliwość regeneracji, niska prężność par sprawiają, że nazywane są zielonymi, bezpiecznymi i alternatywnymi rozpuszczalnikami w stosunku do konwencjonalnych rozpuszczalników organicznych [27÷29]. Dodatkowo ich powinowactwo do wody i dobra rozpuszczalność z innymi rozpuszczalnikami może być korygowana poprzez wybór odpowiedniego podstawnika alkilowego lub anionu. Możliwość modyfikacji cząsteczki cieczy jonowej umożliwia selektywne dopasowanie do katalizatora. Tak modyfikowane ciecze jonowe zaczęły być nazywane w literaturze „wielozadaniowymi cieczami jonowymi” (task specific ionic liquids - TSILs) (Rysunek 4). Niemniej jednak badania nad toksycznym wpływem na środowisko naturalne są nadal w trakcie realizacji, a szczególny nacisk położony jest na poszukiwanie biodegradowalnych cieczy jonowych [30,31].



Rysunek 3. Przykłady cieczy jonowych stosowanych w metatezie olefin [Opracowanie własne na podstawie [32]]



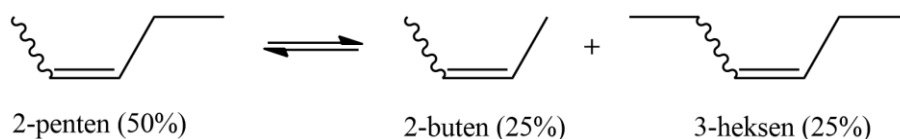
Rysunek 4. Wielozadaniowe ciecze jonowe (TSILs) [Opracowanie własne na podstawie [32]]

Reakcje katalizowane przez kompleksy metalu w cieczy jonowej wzrastają na znaczeniu i stają się energicznie rozwijającym się polem w badaniach nad cieczami jonowymi [33]. Systemy katalityczne, zawierające kompleksy rodu, wanadu i rutenu były stosowane w licznych syntezach organicznych. Znane są trzy podstawowe sposoby prowadzenia reakcji metatezy katalizowanych metalem w cieczach jonowych: w czystej cieczy jonowej, w układzie dwufazowym ciecz jonowa i rozpuszczalnik organiczny oraz w rozpuszczalniku organicznym z niewielkim dodatkiem cieczy jonowej jako matrycy wiążącej kompleksy metalu [32].

5. Zastosowanie cieczy jonowych w metatezie olefin

Ciecze jonowe wykorzystywane są jako rozpuszczalniki w wielu reakcjach katalizowanych metalami przejściowymi, również w procesach przemysłowych takich jak izomeryzacja parafin, alkilowanie i acylowanie Friedla-Craftsa, reakcja Dielsa-Aldera itp. Dlatego oczywistym wydaje się być zastosowanie cieczy jonowych w tak ważnym procesie jakim jest metateza olefin [34,35].

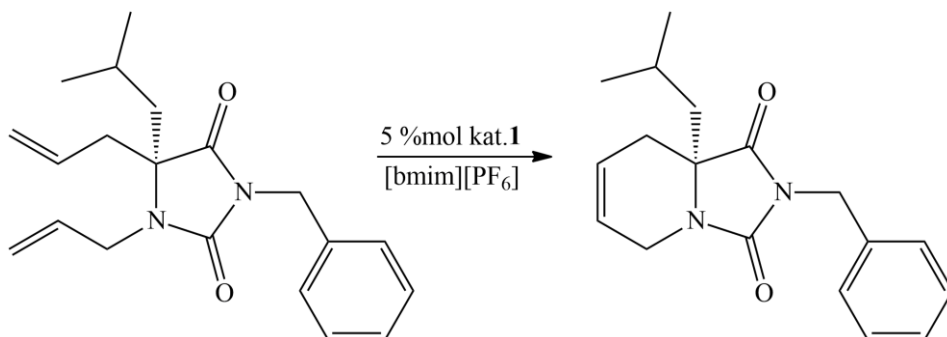
Po raz pierwszy ciecze jonowe zastosowano w 1995 roku, w metatezie 1-pentenu (Schemat 3), w której katalizatorem był kompleks wolframu $W(OAr)_2Cl_4$ rozpuszczony w kwasowej cieczy jonowej o charakterze kwasu Lewisa, $[bmim]Cl/AlCl_3/EtAlCl_2$ ($[bmim]Cl$ – chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy). Zarówno katalizator jak i ciecz jonowa mogą być zawracane do reakcji kilka razy. Chauvin i Oliviera-Bourbigou udowodnili, że substancje czynne są zatrzymywane w środowisku cieczy jonowej, umożliwiając oddzielenie katalizatora poprzez dekantację warstwy węglowodorowej [36].



Schemat 3. Przykład pierwszej metatezy olefin w obecności cieczy jonowych [Opracowanie własne na podstawie [36]]

Zespół pod przewodnictwem Buijsmana opublikował pracę przedstawiającą pierwsze systematyczne badania związane z praktycznym zastosowaniem cieczy jonowych w metatezie olefin. Celem tych badań było zatrzymanie związków Ru w cieczy jonowej, aby zmniejszyć zanieczyszczenie produktu rutenem. W pracy jako reakcję modelową wybrano metatezę zamknięcia pierścienia, której produktem jest bicykliczna hydantoina (Schemat 4). W reakcji, w której stosowano katalizator Grubbsa I generacji, optymalnym rozpuszczalnikiem okazała się być ciecz jonowa $[bmim][PF_6]$. Całkowite przereagowanie osiągnięto już po godzinie prowadzenia reakcji w temperaturze 80 °C. Faza cieczy jonowej z katalizatorem mogła być zastosowana tylko w 3 cyklach reakcyjnych ze znaczną utratą aktywności w ostatnim cyklu. Katalizator

zastosowano w czystej cieczy jonowej, a produkt oddzielano z mieszaniny reakcyjnej poprzez ekstrakcję eterem dietylowym [37].



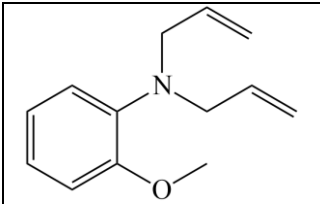
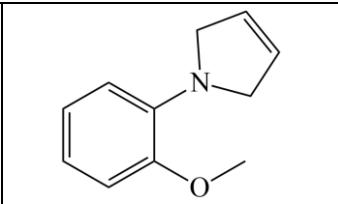
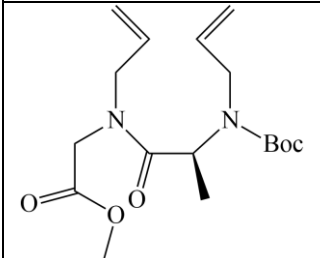
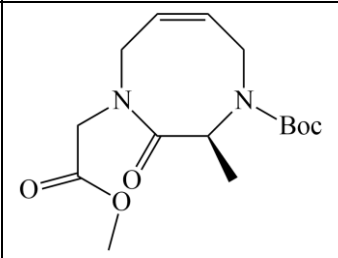
Schemat 4. Synteza bicyklicznej hydantoiny opisana przez Buijsmana [Opracowanie własne na podstawie [37]]

Ten sam zespół przetestował również katalizator Grubbsa II generacji w cieczach jonowych. Przeprowadzono kilka reakcji RCM (Tabela 1), które w niektórych przypadkach przebiegły lepiej w cieczy jonowej [bmim][PF₆] niż reakcje prowadzone w dichlorometanie (DCM) w tych samych warunkach. Fazę zawierającą katalizator można było zawrócić tylko 3-krotnie, a zawartość rutenu w produkcie końcowym wynosiła 1300-1600 ppm [37].

Tabela 1. Reakcje RCM testowane przez Buijsmana

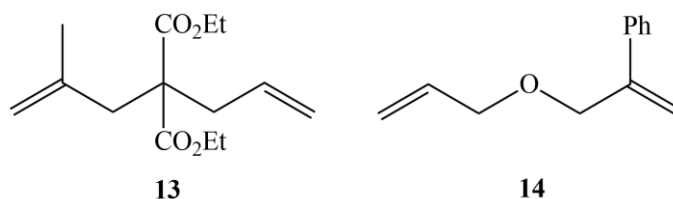
Substrat	Produkt	Warunki reakcji, ilość kat.	Konwersja, %
		80 °C, 1h, 5 %mol kat. 3, [bmim][PF ₆]	100
		80 °C, 1h, 5 %mol kat. 3, [bmim][PF ₆]	100
		80 °C, 1h, 5 %mol kat. 3, [bmim][PF ₆]	75

Tabela 1 cd. Reakcje RCM testowane przez Buijsmana

		80 °C, 1h, 5 %mol kat. 3, [bmim][PF ₆]	73
		80 °C, 1h, 5 %mol kat. 3, [bmim][PF ₆]	75

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [37]]

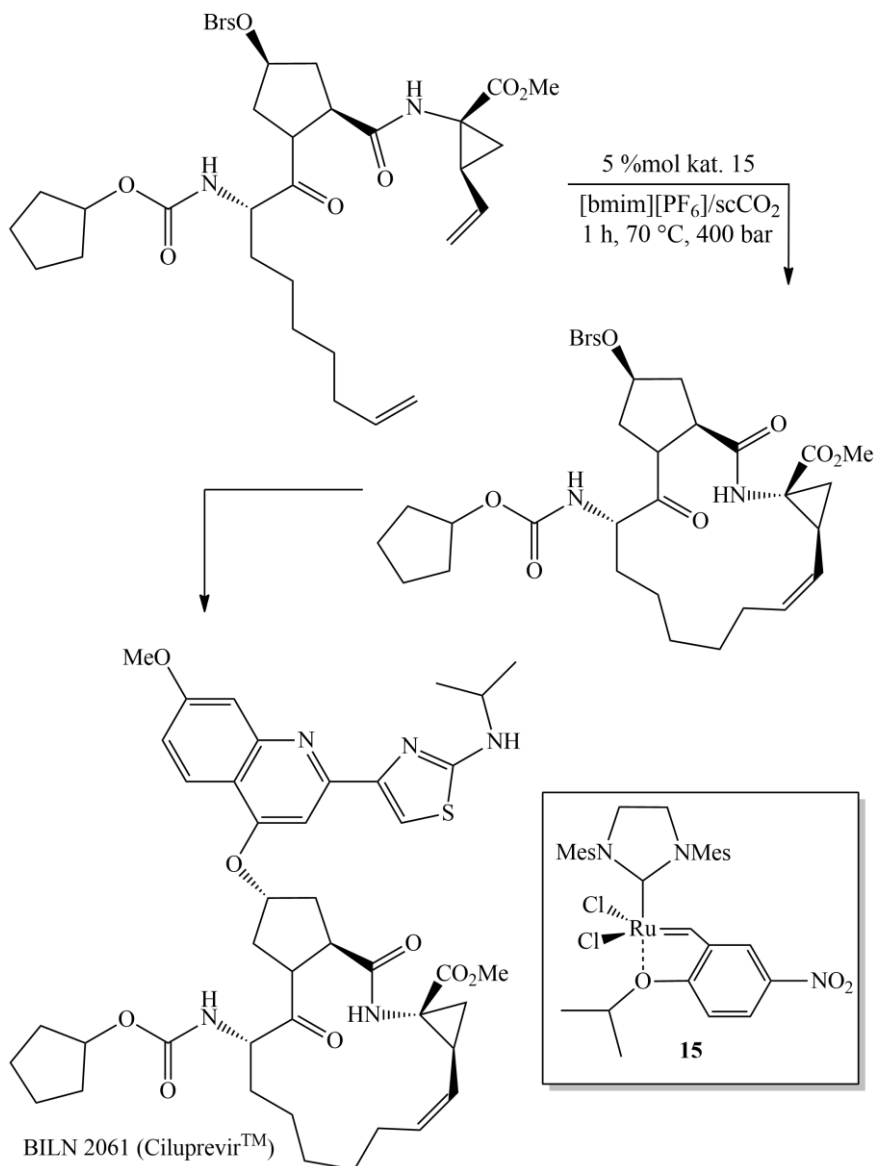
Pracę Buijsmana rozwinął zespół pod przewodnictwem Kiddle'a, który zastosował w reakcjach RCM dodatkowo promieniowanie mikrofalowe [38]. Reakcje prowadzone w cieczy jonowej [bmim][BF₄] z katalizatorem Grubbsa II generacji osiągnęły całkowite przereagowanie już po 15 s napromieniania substratów takich jak N,N-diallylotosyloamid czy dietyloallylomaleonian z tabeli 1 oraz **13** i **14** (Rysunek 5). Zwiększoną aktywność katalizatora autorzy tłumaczą nietermicznymi efektami promieniowania mikrofalowego (bezpośredni wzrost energii reagujących cząsteczek, a nie przez ogrzewanie rozpuszczalnika) co zostało potwierdzone badaniami przeprowadzonymi w dichlorometanie (rozpuszczalnik niewykrywalny dla mikrofal). Niestety w pracy nie przedstawiono wyników przedstawiających czystość produktu.



Rysunek 5. Substraty w reakcjach RCM testowanych przez Kiddle'a [Opracowanie własne na podstawie [38]]

W 2001 roku pojawiła się publikacja, w której opracowano interesujący układ katalityczny składający się z cieczy jonowej i nadkrytycznego dwutlenku węgla (scCO₂) [39]. Ciecz jonowa pełniła funkcję matrycy zatrzymującej katalizator nitro 15, a reakcję metatezy przeprowadzono w nadkrytycznym dwutlenku węgla (Rysunek 6) [40]. Ze względu na słabą rozpuszczalność kompleksu nitro w [bmim][BF₄] zastosowano bardziej lipofilową ciecz jonową

[bmim][PF₆]. Działanie opisanego układu wykorzystano do makrocyklizacji niektórych prekursorów farmaceutycznych takich jak BILN 20, który jest cyklicznym peptydem wykazującym działanie przeciw wirusowi zapalenia wątroby typu C (HVC) u ludzi (Rysunek 6). Dodatkowym atutem tej metody jest to, że unieruchomiony katalizator nitro w cieczy jonowej i scCO₂ można zastosować w procesie ciągłym, co czyni ten proces atrakcyjnym dla zastosowań przemysłowych [41].



Rysunek 6. Zastosowanie nitro-katalizatora Greli **15** w obecności ILs i nadkrytycznego dwutlenku węgla [Opracowanie własne na podstawie [32]]

Pomimo pozytywnych wyników, systemy oparte na dostępnych handlowo katalizatorach wykazują pewne ograniczenia, mianowicie katalizator lub produkty jego rozkładu często przenikają do fazy organicznej, co powoduje stopniową utratę aktywności warstwy zawierającej katalizator. Rozwiązaniem tego problemu jest odpowiednia modyfikacja katalizatora, aby zwiększyć jego powinowactwo do cieczy jonowej [42].

Pierwsze badania omawiające wpływ budowy katalizatora (katalizator Bayera AG) i cieczy jonowej na przebieg reakcji przedstawił Dixneuf wraz z zespołem. Przetestowali 6 cieczy jonowych z kationem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym różniące się anionem (PF_6^- , BF_4^- , TfO^-) w reakcji RCM N,N-dialylosyloamidu. Pożądany produkt uzyskano ze 100 % wydajnością po 18 godzinach prowadzenia reakcji w temperaturze pokojowej w przypadku, gdy oba aniony (w katalizatorze i cieczy jonowej) to TfO^- (Tabela 2) [43].

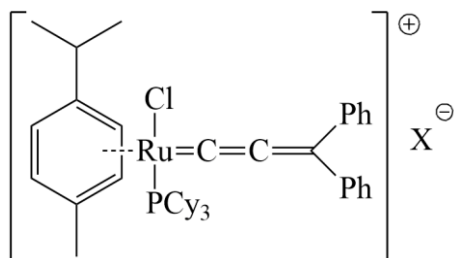
Tabela 2. Reakcja RCM N,N-dialylosyloamidu w obecności cieczy jonowych i katalizatora Bayera AG (80 °C, 2,5 %mol kat.)

Anion katalizatora	Anion rozpuszczalnika	Czas, h	Konwersja, %
$[\text{PF}_6]^-$	$[\text{PF}_6]^-$	5	65
$[\text{BF}_4]^-$	$[\text{BF}_4]^-$	6	75
$[\text{TfO}]^-$	$[\text{BF}_4]^-$	5	60
$[\text{TfO}]^-$	$[\text{PF}_6]^-$	5	85
$[\text{TfO}]^-$	$[\text{TfO}]^-$	2,5	100
$[\text{TfO}]^-$	$[\text{TfO}]^-$	18 ^a	100

^a temperatura pokojowa

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [43]]

Ten sam zespół zastosował również ciecz jonową w układzie dwufazowym w metatezie olefin. Katalizator Bayera AG (Rysunek 7) zastosowano w układzie $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ – toluen uzyskując stopień konwersji równy 96 % po 5 godzinach trwania reakcji w temperaturze 80 °C. Wyniki, które uzyskano były lepsze niż dla reakcji prowadzonej w czystej cieczy jonowej $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$, gdzie uzyskano po 5,5 godziny wydajność 40 % [43].



Rysunek 7. Katalizator Bayera AG [Opracowanie własne na podstawie [43]]

Jednym z aktualnie najpopularniejszych katalizatorów dostępnych handlowo jest katalizator Greli **15** zawierający grupę nitrową. Był już wcześniej testowany w reakcjach metatezy i wykazuje on większą aktywność niż dobrze znane katalizatory Hoveydy i Grubbsa. Według autora pracy elektronoakceptorowa grupa nitrowa we fragmencie benzylidenu osłabia chelatację O-Ru i ułatwia inicjację cyklu katalitycznego [44]. Zgodnie z tym założeniem kompleks **16** z grupą dietyloaminową będącą donorem elektronów nie wykazuje aktywności w metatezie olefin [45]. Przegląd katalizatorów **16-18** w cieczach jonowych został zaprezentowany jako wspólny projekt Greli i Mauduita, a wyniki ich eksperymentów przedstawiono w tabeli 3. W pierwszym cyklu aktywność katalizatorów była wysoka, natomiast próby ponownego wykorzystania katalizatorów kończyły się niepowodzeniem (gwałtowny spadek aktywności przejawiający się niskim przereagowaniem substratu) [46,47].

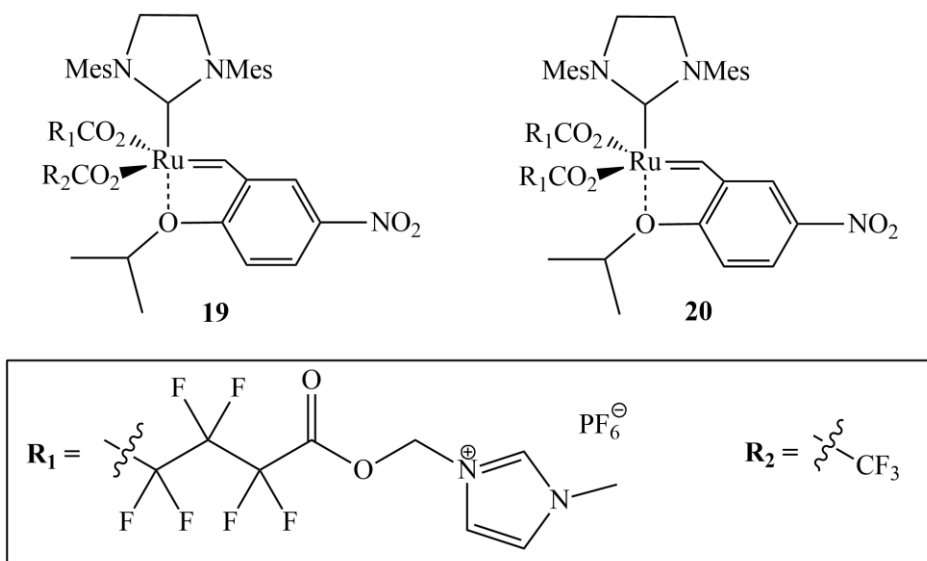
Tabela 3. Zastosowanie katalizatorów 16-18 w obecności cieczach jonowych

	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Katalizator</th> <th>R</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>16</td> <td>NEt₂</td> </tr> <tr> <td>17</td> <td>NEt₂Me⁺ PF₆⁻</td> </tr> <tr> <td>18</td> <td>NEt₂Me⁺ I⁻</td> </tr> </tbody> </table>		Katalizator	R	16	NEt ₂	17	NEt ₂ Me ⁺ PF ₆ ⁻	18	NEt ₂ Me ⁺ I ⁻											
	Katalizator	R																			
	16	NEt ₂																			
	17	NEt ₂ Me ⁺ PF ₆ ⁻																			
18	NEt ₂ Me ⁺ I ⁻																				
<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Katalizator</th> <th colspan="3">Cykle (konwersja, %)</th> </tr> <tr> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>16</td> <td>98</td> <td>38</td> <td><1</td> </tr> <tr> <td>17</td> <td>90</td> <td>53</td> <td><1</td> </tr> <tr> <td>18</td> <td>98</td> <td>33</td> <td>2</td> </tr> </tbody> </table>			Katalizator	Cykle (konwersja, %)			1	2	3	16	98	38	<1	17	90	53	<1	18	98	33	2
Katalizator	Cykle (konwersja, %)																				
	1	2	3																		
16	98	38	<1																		
17	90	53	<1																		
18	98	33	2																		

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [32]]

Aby poprawić rozpuszczalność nitro-katalizatora Greli **15** w [bmim][BF₄], zaprojektowano jego dwie nowe pochodne modyfikowane cieczą jonową. Podstawniki cieczy jonowych w katalizatorach **19** i **20** (Rysunek 8) są

przyłączone bezpośrednio do centrum Ru zamiast do części benzylidenu. Zabieg ten miał zapewnić doskonały odzysk katalizatora. Natomiast nadal nie ma żadnych nowych informacji dotyczących aktywności katalitycznej i możliwości ponownego użycia tych nowych kompleksów [41].



Rysunek 8. Zmodyfikowane wersje nitro-katalizatora Greli [Opracowanie własne na podstawie [32]]

Greła i Mauduit opisali nową rodzinę katalizatorów metatezy modyfikowanych cieczami jonowymi zawierającymi kation pirydyniowy [48]. Wcześniej katalizatory **21-23** testowano zarówno w cieczach jonowych na bazie imidazolu jak i pirydyny. Katalizator na bazie pirydyny modyfikowany cieczą jonową uznawany za najszybszy katalizator metatezy był trudny do odzyskania (nieaktywowany katalizator pirydynowy **22** można odzyskać dużo łatwiej) (Tabela 4) [49]. Według autorów jest to prawdopodobnie spowodowane wspomnianą wcześniej destabilizacją elektronową co może skutkować migracją Ru do warstwy organicznej. Ostatecznie pożądana zwiększona aktywność katalizatora **21** jest równoważona przez zmniejszoną możliwość jego ponownego wykorzystania w cieczach jonowych.

Tabela 4. Zastosowanie katalizatorów na bazie pirydyny w reakcji RCM

21 (n = 0)
22 (n = 3)
23 (n = 1)

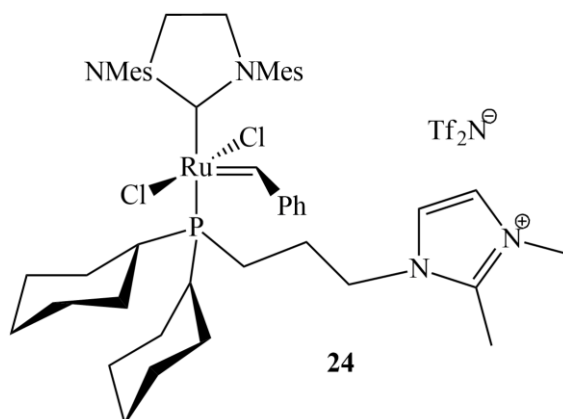
5 %mol kat.
 [bmim][PF₆]/toluene
 1/3 v/v, 3 h, 25 °C

Katalizator	Cykle (konwersja, %)					
	1	2	3	4	5	6
21	>98	95	65	5	-	-
22	>98	>98	>98	>98	>98	>98
23	>98	>98	>98	>98	>98	>98

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [48]]

Kompromis pomiędzy katalizatorem **21** i **22** gwarantuje katalizator **23**, który posiada łącznik metylenowy pomiędzy kationem benzyldenowym i pirydyniowym. Wykazuje on zwiększoną aktywność, ale nie obniża możliwości recyklingu [48]. Podczas tych badań zauważono, że równowagę pomiędzy pożądanymi cechami katalizatora można osiągnąć poprzez staranne dostosowanie długości łącznika węglowodorowego pomiędzy podstawnikiem elektronoakceptorowym, a ugrupowaniem benzyldenowym. Oczekuje się, że te obserwacje pomogą w zaprojektowaniu nowej generacji katalizatorów o jeszcze lepszym powinowactwie do cieczy jonowych [48].

Większość opisanych powyżej modyfikowanych katalizatorów opartych jest na strukturze macierzystej katalizatora Hoveydy i Grubbsa. Całkowicie nowe podejście do zagadnienia pokazały zespoły Consorti i Dupont w 2008 roku, którzy zsyntezowali kompleks rutenu na jonofilnej fosfinie **24** (Rysunek 9) [49]. Przyłączenie podstawnika imidazoliowego do fosfiny pozwala na skuteczne odzyskanie kompleksu z reakcji metateza prowadzonej w dwufazowym układzie [bmim][PF₆] – toluen i ponowne jego wykorzystanie w 8 cyklach reakcyjnych RCM 1,7-oktadienu. Dodatkowo w fazie toluenowej po każdym kolejnym cyklu wykrywalne są minimalne ilości rutenu (do 2 ppm przy 0,25 %mol użytego katalizatora) [49].



Rysunek 9. Kompleks rutenu na bazie fosfiny **24** [Opracowanie własne na podstawie [49]]

6. Podsumowanie

W ostatnich latach katalizatory metatezy olefin przeszły gwałtowną ewolucję, która sprawiła, że mogą być stosowane w obecności cieczy jonowych. Głównymi wadami katalizatorów na bazie rutenu są ich słaba zdolność do recyklingu i trudność w usuwaniu odpadów Ru z produktów [16]. Od pierwszych prób zastosowania istniejących katalizatorów w cieczach jonowych opracowano nowe metody. Następnie, gdy pojawiło się zapotrzebowanie na wydajniejsze katalizatory, przygotowano kompleksy zawierające motywy strukturalne naśladujące cieczy jonowe. Zwiększenie powinowactwa katalizatorów do cieczy jonowych umożliwiło osiągnięcie wysokich wydajności reakcji, zawrót katalizatora do kolejnego cyklu reakcyjnego oraz obniżenie zawartości Ru w produkcie. Dodatkowo przedstawione osiągnięcia zapewniły chemikom dostęp do czystych procesów, które wraz z wydajnym recyklingiem katalizatora stanowią wielką przyszłość „zielonej” metatezy w cieczach jonowych zarówno w badaniach naukowych jak i zastosowaniach farmaceutycznych [32].

Literatura

1. Grubbs R.H.: Handbook of Metathesis, Wiley-VCH, (Weinheim), 2003.
2. Fürstner A.: Olefin metathese und mehr, Wiley-VCH, (Weinheim), 2000.
3. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/advancedchemistryprize2005.pdf (Dostęp: 25.06.2020 r.)
4. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2005/summary/> (Dostęp: 30.06.2020 r.)
5. Patent USA 2 721 189, 1995.
6. Banks R.L., Bailey G.C.: Olefin Disproportionation. A New Catalytic Process, American Chemical Society, (Bartlesville), 1964.
7. Calderon N., Chen H.Y., Scott K.W.: Olefin metathesis—A novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons, Elsevier, (Akron), 1967.
8. Schuster M., Blechert S.: Olefin Metathesis in Organic Chemistry, Wiley-VGH, (Berlin), 1997.

9. Zieliński A.A.: Nowe kompleksy rutenu wykazujące właściwości katalityczne w metatezie olefin – synteza i analiza prostych reakcji modelowych, Praca Licencjacka, (Warszawa), 2013.
10. Hérisson J.-L., Chauvin Y.: Catalyse de transformation des olefins par les complexes du tungstène II, Wiley, (Rueil-Malmaison), 1971.
11. De Espinosa L.M., Meier M.A.R.: Olefin metathesis of renewable platform chemicals, Springer, (Berlin), 2012.
12. Fischmeister C., Bruneau C.: RTILS in catalytic olefin metathesis reactions, Springer, (Berlin), 2013.
13. Trnka T.M., Grubbs R.H.: The Development of L2X2RuCHR Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story, American Chemical Society, (Pasadena), 2001.
14. Cossy J., Arseniyadis S., Meyer C.: Metathesis in Natural Product Synthesis, Wiley-VCH, (Weinheim), 2010.
15. Hoveyda A.H., Zhugralin A.R.: The remarkable metal-catalysed olefin metathesis reaction, Nature, (Massachusetts), 2007.
16. Thomas P.A., Marvey B.B.: Room Temperature Ionic Liquids as Green Solvent Alternatives in the Metathesis of Oleochemical Feedstocks, MDPI, (Medunsa), 2016.
17. Samońłowicz C.: Trudne przypadki metatezy olefin: poszukiwanie optymalnych warunków prowadzenia reakcji, Praca doktorska, (Warszawa), 2012.
18. Clavier H., Grela K., Kirschning A., Mauduit M., Nolan S.P.: Sustainable Concepts in Olefin Metathesis, Wiley-VGH, (Weinheim), 2007.
19. Walden, P.: Ueber die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze, Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences, (Saint-Pétersbourg), 1914.
20. Pernak J.: Ciecze jonowe. Związki na miarę XXI wieku, Przemysł Chemiczny, (Łódź), 2003.
21. Binnemans K.: Lanthanides and Actinides in Ionic Liquids, American Chemical Society, (Leuven), 2007.
22. Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M., Willauer H.D., Broker G.A., Rogers R. D.: Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, The Royal Society of Chemistry, (Tuscaloosa), 2001.
23. Couling D.J., Bernot R.J., Docherty K.M., Dixon J.K., Maginn E.J.: Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure–property relationship modeling, The Royal Society of Chemistry, (Notre Dame), 2006.
24. Stefaniak S.: Otrzymywanie pochodnych norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera w środowisku pirolidyniowych cieczy jonowych, Praca doktorska, (Szczecin), 2011.
25. MacFarlane D.R., Seddon K.R.: Ionic Liquids—Progress on the Fundamental Issues, CSIRO Publishing, (Clayton), 2007.
26. Wilkes J.S., Zaworotko M.J.: Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, The Royal Society of Chemistry, (New Delhi), 1992.
27. Smiglak M., Reichert W.M., Holbrey J.D., Wilkes J.S., Sun L., Thrasher J.S., Kirichenko K., Singh S., Katritzky A.R., Rogers R.D.: Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth?, The Royal Society of Chemistry, (Austin), 2006.
28. Wasserscheid P., Keim W.: Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis, Wiley-VCH, (Weinheim), 2000.

-
29. Dupont J., Souza R.F., Suarez P.A.Z.: *Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis*, American Chemical Society, (Porto Alegre), 2002.
 30. Ranke J., Stolte S., Störmann R., Arning J., Jastorff B.: *Design of Sustainable Chemical Products The Example of Ionic Liquids*, American Chemical Society, (Bremen), 2007.
 31. Lee S.G.: *Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications*, The Royal Society of Chemistry, (Cambridge), 2006.
 32. Śledź P., Mauduit M., Grela K.: *Olefin metathesis in ionic liquids*, The Royal Society of Chemistry, (Warszawa), 2008.
 33. Parvulescu V.I., Hardacre C.: *Catalysis in Ionic Liquids*, American Chemical Society, (Belfast), 2007.
 34. Weyershausen B., Lehmann K.: *Industrial application of ionic liquids as performance additives*, The Royal Society of Chemistry, (Bruchsal), 2005.
 35. Freemantle M.: *Chemistry at its most beautiful*, American Chemical Society, (London), 2003.
 36. Chauvin Y., Olivier-Bourbigou H.: *Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents*, American Chemical Society, (Washington DC), 1995.
 37. Buijsman R.C., Vuuren E., Sterrenburg J.G.: *Ruthenium-catalyzed olefin metathesis in ionic liquids*, American Chemical Society, (Oss), 2001.
 38. Mayo K.G., Nearhoof E.H., Kiddle J.J.: *Microwave-Accelerated Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis*, American Chemical Society, (Wilmington), 2002.
 39. Furstner A., Ackermann L., Beck K., Hori H., Koch D., Langemann K., Liebl M., Six C., Leitner W.: *Olefin Metathesis in Supercritical Carbon Dioxide*, American Chemical Society, (Mülheim), 2001.
 40. Grela K., Harutyunyan S., Michrowska A.: *A Highly Efficient Ruthenium Catalyst for Metathesis Reactions*, Wiley-VCH, (Warszawa), 2002.
 41. Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co. KG, Patent Appl., WO2006/075021 A1, 2006.
 42. Semeril D., Olivier-Bourbigou H., Bruneau C., Dixneuf P.H.: *Alkene metathesis catalysis in ionic liquids with ruthenium allenylidene salts*, The Royal Society of Chemistry, (Cambridge), 2002.
 43. Csihony S., Fischmeister C., Bruneau C., Horvath I., Dixneuf P.H.: *First ring-opening metathesis polymerization in an ionic liquid. Efficient recycling of a catalyst generated from a cationic ruthenium allenylidene complex*, The Royal Society of Chemistry, (Montpellier), 2002.
 44. Grela K., Michrowska A., Bieniek M.: *Catalysts for New Tasks: Preparation and Applications of Tunable Ruthenium Catalysts for Olefin Metathesis*, Wiley-VCH, (Warszawa), 2006.
 45. Gułajski Ł., Michrowska A., Bujok R., Grela K.: *New Tunable Catalysts for Olefin Metathesis: Controlling the Initiation Through Electronic Factors*, Elsevier, (Warszawa), 2006.
 46. Michrowska A., Gułajski Ł., Kaczmarska Z., Mennecke K., Kirschning A., Grela K.: *A green catalyst for green chemistry: Synthesis and application of an olefin metathesis catalyst bearing a quaternary ammonium group*, The Royal Society of Chemistry, (Warszawa), 2006.
 47. Gułajski Ł., Michrowska A., Narożnik J., Kaczmarska Z., Rupnicki L., Grela K.: *A Highly Active Aqueous Olefin Metathesis Catalyst Bearing a Quaternary Ammonium Group*, Wiley-VCH, (Warszawa), 2008.

48. Rix D., Clavier H., Gulajski L., Grela K., Mauduit M.: Pyridinium-tagged ruthenium complex as efficient catalyst for Ring Closing Metathesis, Elsevier, (Rennes), 2006.
49. Consorti C.S., Aydos G.L.P., Ebeling G., Dupont J.: Ionophilic Phosphines: Versatile Ligands for Ionic Liquid Biphasic Catalysis, American Chemical Society, (Porto Alegre), 2008.

Zastosowanie cieczy jonowych w metatezie olefin

Słowa kluczowe: metateza olefin, ciecze jonowe, zielone rozpuszczalniki, katalizatory

Streszczenie: Metateza olefin cieszy się dużym zainteresowaniem w syntetycznej chemii organicznej od czasu opracowania dobrze zdefiniowanych, homogenicznych kompleksów rutenu, które są stabilne w warunkach tlenu i wilgoci, a ponadto są odporne na wiele różnych grup funkcyjnych. Ze względu na to, że są homogenicznymi katalizatorami, ich stosowanie wiąże się zwykle z dwiema istotnymi wadami, słabą możliwością recyklingu i trudnością w usuwaniu zanieczyszczeń Ru z produktów końcowych. Głównym celem artykułu jest przedstawienie różnych zastosowań cieczy jonowych w metatezie olefin. Zastosowanie systemu dwufazowego wykorzystującego ciecz jonową jako rozpuszczalnik przenoszący katalizator lub katalizatorów Ru zmodyfikowanych cieczami jonowymi, stanowi nową i obiecującą koncepcją w metatezie olefin. Oczekuje się, że to podejście pozwoli na wielokrotne, ponowne użycie katalizatorów metatezy i zminimalizuje zanieczyszczenie produktu Ru.

Application of ionic liquids in olefin metathesis

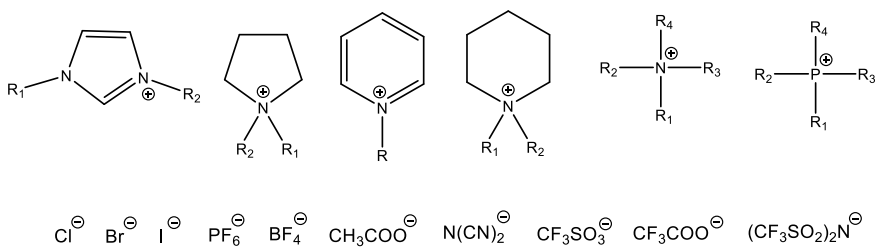
Keywords: olefin metathesis, ionic liquids, green solvents, catalysts

Abstract: Olefin metathesis has gained considerable attention in synthetic organic chemistry since the development of well-defined homogenous ruthenium carbene complexes, which are stable to air and moisture and additionally, tolerant towards a large variety of functional groups. However, since they are homogenous catalysts, two important disadvantages are usually associated with their use, poor recyclability and the difficulty to remove the ruthenium waste from the final products. The main aim of the paper will be an introduction to the different applications of ionic liquids in a metathesis reaction. The application of a biphasic system, employing the ionic liquid as a catalyst-carrying solvent or modification of Ru-catalysts by ionic liquids is a new and promising concept in olefin metathesis. It is expected that this approach will allow multiple reuses of the metathesis catalysts and minimize Ru contamination of a product.

Rola cieczy jonowych w procesach utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych

1. Wstęp

Reakcje utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych, takich jak *p*-ksylen, kumen, etylobenzen i toluen odrywają szczególną rolę w przemyśle chemicznym prowadząc do uzyskania cennych produktów wykorzystywanych w produkcji m.in. polimerów, żywic, barwników i środków konserwujących [1]. Obecnie procesy te prowadzone są w fazie ciekłej z wykorzystaniem powietrza jako czynnika utleniającego [2]. Wciąż poszukuje się jednak nowych rozwiązań, które pozwoliłyby na poprawę ich wskaźników ekonomicznych oraz środowiskowych. Jak wskazują liczne dane literaturowe może być to możliwe dzięki wykorzystaniu w tych procesach cieczy jonowych [3,4]. Ciecze jonowe (ILs) to sole zbudowane z organicznego kationu oraz organicznego bądź nieorganicznego anionu o temperaturze topnienia poniżej 100°C. Charakteryzują się niskimi prężnościami par oraz szerokim zakresem ciekłym – nawet do 400°C. Właściwości cieczy jonowych, takie jak lepkość, gęstość, temperatura topnienia, stabilność termiczna czy polarność wynikają z budowy kationu i anionu (rys. 1). Ze względu na możliwość wielu kombinacji kation-anion możliwe jest więc zaprojektowanie cieczy jonowej o określonych właściwościach pod kątem odpowiednich zastosowań. Ciecze jonowe zastosowano już w procesach przemysłowych, m.in. w procesie dimeryzacji alkenów (proces Difasol), w procesach alkilowania (proces ISOALKY) oraz w syntezie alkoksyfenylofosfiny (proces BASIL) [5]. W niniejszej pracy omówiono przykłady zastosowania cieczy jonowych w ważnych przemysłowych procesach utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych.



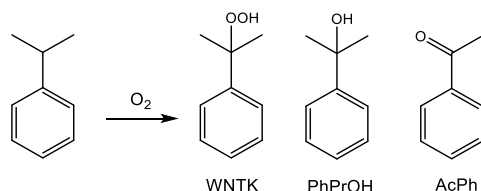
Rysunek 1. Przykładowe kationy i aniony wchodzące w budowę cieczy jonowych [6]

¹ Gabriela.Dobras@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://www.techorg.polsl.pl/>

2. Ciecze jonowe jako rozpuszczalniki

Ciecze jonowe charakteryzują się zdolnością rozpuszczania szerokiej gamy związków organicznych i nieorganicznych dzięki czemu są często stosowane jako rozpuszczalniki w różnych procesach chemicznych, w tym w procesach utleniania węglowodorów [3,7].

W pracach [8,9] podjęto badania nad zastosowaniem cieczy jonowych jako rozpuszczalników w reakcjach utleniania kumenu tlenem. W przemyśle w celu uzyskania wodoronadtlenku kumenu (WNTK) procesy utleniania kumenu prowadzone są na drodze utleniania powietrzem w 90-130°C pod ciśnieniem 0,5-1,0 MPa w emulsji wodnej zawierającej Na₂CO₃ przy pH ok. 8,5-10,5 lub w układzie homogenicznym w 120°C [1]. W pracy [8] reakcje utleniania prowadzono wobec 1,1'-azobis(cykloheksanokarbonitrylu) (ACHN) jako inicjatora w 120°C przez 3 h. Oprócz WNTK otrzymywano także acetofenon (AcPh) oraz 2-fenyl-2-propanol (PhPrOH) (rys. 2). Otrzymane wyniki konwersji oraz wydajności (W) zestawiono w tabeli 1.



Rysunek 2. Schemat reakcji utleniania kumenu

Tabela 1. Wpływ cieczy jonowych jako rozpuszczalników na utlenianie kumenu wobec ACHN [8]

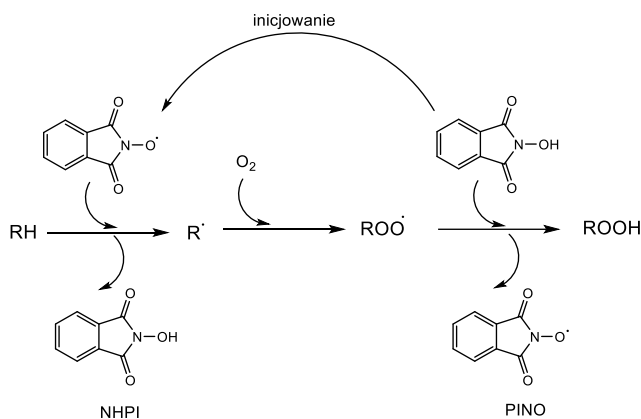
Lp.	Rozpuszczalnik	Konwersja (%)	W _{WNTK} (%)	W _{PhPrOH} (%)	W _{AcPh} (%)
1	<i>tert</i> -butylobenzen	15,7	12,1	2,4	1,0
2	[bmim][OcOSO ₃]	15,0	5,0	7,0	2,9
3	[bmim][NTf ₂]	14,5	10,0	3,5	1,0
4	[bmp][NTf ₂]	15,7	8,0	4,5	2,7
5	[bmim][BF ₄]	11,4	4,1	5,1	2,1

Warunki reakcji: kumen 25% obj., ACHN 0,02 mol/dm³, rozpuszczalnik 8 ml, 120°C, 0,1 MPa, 3 h; [bmim] – kation 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, [bmp] – kation 1-butylo-1-metylopirolidyniowy, [OcOSO₃] – anion oktylosiarczanowy, [NTf₂] – anion bis(trifluorometanosulfonylo)imidkowy

Wśród badanych cieczy jonowych najwyższą wydajność WNTK – 10,0% uzyskano w obecności bis(trifluorometanosulfonylo)imidku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego ([bmim][NTf₂]). Badania stabilności WNTK wobec tej cieczy jonowej prowadzone w 100°C przez 3 h wykazały, że podobnie jak w przypadku *tert*-butylobenzenu uległ on rozpadowi jedynie w 10% [8].

Badano również wpływ cieczy jonowych jako rozpuszczalników na utlenianie kumenu tlenem wobec *N*-hydroksyftalimidu (NHPI) jako katalizatora [9]. NHPI to wysoce aktywny katalizator reakcji utleniania węglowodorów tlenem w fazie

ciekłej. Jego aktywność wynika z tworzenia się w układzie rodnika 1,3-dioksizoindolo-2-oksylowego (PINO), który efektywnie odrywa atom wodoru od utlenianego związku (rys. 3) [10]. W procesach utleniania kumenu umożliwia uzyskanie wysokich wydajności i selektywności do wodoronadtlenku w łagodnych warunkach reakcji [11]. W pracy [9] Autorzy zbadali wpływ szerokiej gamy cieczy jonowych na reakcję utleniania kumenu tlenem wobec NHPI oraz azobis(izobutyronitrylu) (AIBN) jako inicjatora. Wyniki konwersji oraz selektywności (S) do WNTK zestawiono w tabeli 2.



Rysunek 3. Mechanizm reakcji utleniania węglowodoru tlenem wobec NHPI [12]

Tabela 2. Wpływ cieczy jonowych jako rozpuszczalników na utlenianie kumenu wobec NHPI/AIBN [9]

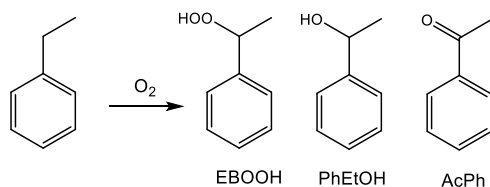
Lp.	Rozpuszczalnik	Konwersja (%)	SwNTK (%)
1	benzonitryl	56,7	100
2	[bmim][NTf ₂]	36,4	100
3	[bmim][CF ₃ SO ₃]	22,4	65,7
4	[bmim][PF ₆]	18,0	100
5	[bmim][BF ₄]	13,8	20,4
6	[bmim][CH ₃ OSO ₃]	12,1	29,8
7	[bmim][OcOSO ₃]	11,2	29,2

Warunki reakcji: kumen 3 mmol, AIBN 3% mol, NHPI 5% mol, rozpuszczalnik 2 ml, 6 h, 60°C, 0,1 MPa

Zaobserwowano, że w przypadku wszystkich cieczy jonowych za wyjątkiem heksafluorofosforanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego ([bmim][PF₆]) NHPI uległ rozpuszczeniu w początkowych etapach reakcji (do 10 min). Niemniej jednak badania wykazały, że po 6 h reakcji uzyskane konwersje kumenu były niższe niż w przypadku zastosowania benzonitrylu jako rozpuszczalnika. Jak wykazano w pracy [9] wynika to prawdopodobnie z niższej rozpuszczalności

tlenu w cieczach jonowych jak i ich wyższych lepkości. Najwyższą konwersję kumenu uzyskano w cieczy jonowej [bmim][NTf₂] charakteryzującej się najwyższą wśród IL rozpuszczalnością tlenu - 3,75 mmol/dm³atm w 50 °C [13] oraz najniższą lepkością 40 mPas (30°C) [14]. Rodzaj rozpuszczalnika miał wpływ również na selektywność reakcji utleniania. Praktycznie 100% selektywności do WNTK odnotowano w przypadku [bmim][NTf₂] oraz [bmim][PF₆]. Badania stabilności WNTK prowadzone w 60°C przez 6 h potwierdziły, że produkt jest stabilny w obecności tych cieczy jonowych [9].

Ciecze jonowe wykorzystano także jako rozpuszczalniki w procesie utleniania etylobenzenu tlenem do wodoronadtlenku etylobenzenu (EBOOH) [9]. Przemysłowo proces ten prowadzi się z wykorzystaniem powietrza w 140-150°C pod ciśnieniem 0,3-0,4 MPa bez dodatku katalizatora. Selektywność do wodoronadtlenku etylobenzenu wynosi ok. 85% a jako produkty uboczne uzyskuje się głównie AcPh oraz 1-fenyletanol (PhEtOH) [2] (rys. 4). W pracy [9] w procesie utleniania etylobenzenu tlenem wobec NHPI oraz AIBN wykorzystano ciecze jonowe [bmim][NTf₂] i [bmim][PF₆] (tabela 3). Dla porównania procesy prowadzono również w benzonitrylu.



Rysunek 4. Schemat reakcji utleniania etylobenzenu

Tabela 3. Wpływ cieczy jonowych jako rozpuszczalników na utlenianie etylobenzenu [9]

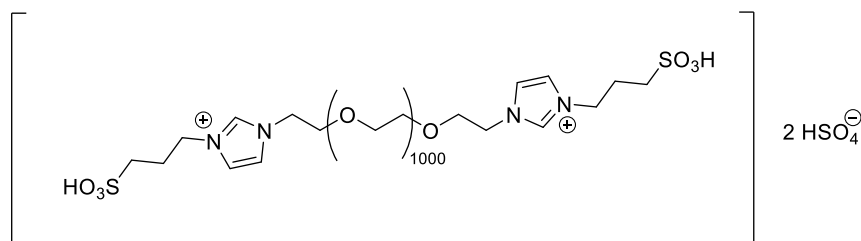
Lp.	Rozpuszczalnik	Temperatura (°C)	Konwersja (%)	SEBOOH (%)
1	benzonitryl	60	14,4	100
2		80	18,5	100
3		100	17,4	100
4	[bmim][NTf ₂]	60	15,3	90,5
5		80	19,5	71,3
6		100	14,7	17,1
7	[bmim][PF ₆]	60	7,8	100
8		80	12,9	100

Warunki reakcji: etylobenzen 3 mmol, AIBN 3% mol, NHPI 5% mol, rozpuszczalnik 2 ml, 6 h, 0,1 MPa O₂

Jak wykazano w pracy [9] zastosowanie [bmim][NTf₂] pozwoliło na uzyskanie konwersji zbliżonych do benzonitrylu. Niemniej jednak wzrost temperatury z 60 do 100°C spowodował spadek selektywności do EBOOH z 90,5 aż do 17,1%.

Ciecz jonowa [bmim][NTf₂] nie wykazała negatywnego wpływu na stabilność wodoronadtlenku kumenu [8,9] jakkolwiek EBOOH jest mniej stabilny i łatwiej ulega rozpadowi. Praktycznie 100% selektywność do EBOOH uzyskano natomiast w [bmim][PF₆].

Badania nad reakcją utleniania etylobenzenu prowadzono także w ramach pracy [15]. Procesy utleniania etylobenzenu prowadzono wobec układu złożonego z NHPI oraz dimetylogliksymu (DMG) jako czynnika generującego rodnik PINO w układzie. W badaniach zastosowano ciecz jonową PEG₁₀₀₀-DAIL (rys. 5). Po 7 h reakcji jako produkt uzyskano acetofenon, natomiast po 12 h kwas benzoesowy (tabela 4) [15].



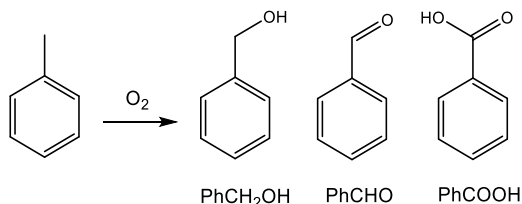
Rysunek 5. Ciecz jonowa PEG₁₀₀₀-DAIL [15]

Tabela 4. Wpływ PEG₁₀₀₀-DAIL na utlenianie etylobenzenu [15]

Lp.	Czas reakcji [h]	Konwersja (%)	Produkt	S _{produkt} (%)
1	7	91,9	acetofenon	84,8
2	12	91,1	kwas benzoesowy	89,3

Warunki reakcji: etylobenzen 5 mmol, NHPI 5% mol, DMG 5% mol, PEG₁₀₀₀-DAIL 0,028 mmol, 80°C

Do zalet cieczy jonowych zalicza się dobrą rozpuszczalność związków metali przejściowych wykorzystywanych jako katalizatory w przemysłowych procesach utleniania m.in. *p*-ksylenu do kwasu tereftalowego (Ph(COOH)₂) oraz toluenu do kwasu benzoesowego (PhCOOH). Własność tę wykorzystywano w licznych badaniach dotyczących utleniania węglowodorów wobec związków Co(II) oraz Fe(II) [16–19]. Przykładowo w pracy [16] w procesie utleniania toluenu tlenem wobec naftenianu kobaltu(II) oraz benzaldehydu jako prekursora inicjatora jako rozpuszczalnik wykorzystano tetrafluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ([emim][BF₄]). Wyniki konwersji oraz selektywności do kwasu benzoesowego, benzaldehydu (PhCHO) oraz alkoholu benzyłowego (PhCH₂OH) (rys. 6) zestawiono w tabeli 5. Odnotowano, że ciecz jonowa pozwoliła na zwiększenie selektywności do kwasu benzoesowego z ok. 56 do 69% oraz na nieznaczne zwiększenie konwersji surowca. W przemyśle proces utleniania toluenu powietrzem przebiega w 100-150°C pod ciśnieniem 0,2 MPa w obecności naftenianu kobaltu(II) jako katalizatora a selektywność do PhCOOH wynosi ok. 90% [20].



Rysunek 6. Schemat reakcji utleniania toluenu

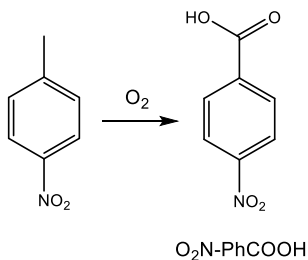
Tabela 5. Wpływ [emim][BF₄] jako rozpuszczalnika na utlenianie toluenu [16]

Lp.	Rozpuszczalnik	Konwersja (%)	S _{PhCOOH} (%)	S _{PhCHO} (%)	S _{PhCH₂OH} (%)
1	–	10,0	55,6	23,3	13,7
2	[emim][BF ₄]	13,1	69,0	19,7	4,9

Warunki reakcji: toluen 0,08 mol (7,5 g), naftian kobaltu(II) 0,125% mol, PhCHO 0,75%, [emim][BF₄] 1,6%, 130°C, 2 MPa O₂, 1 h

Wysokie selektywności i wydajności kwasu benzoowego uzyskano w procesach utleniania toluenu tlenem w cieczy jonowej PEG₁₀₀₀-DAIL (rys. 5) [19,21]. Przykładowo w pracy [19] w procesie utleniania toluenu tlenem pod ciśnieniem 0,1 MPa wobec NHPI (10% mol) oraz octanu kobaltu(II) (Co(OAc)₂) w 80°C przez 10 h uzyskano konwersję surowca 99,9% oraz selektywność do PhCOOH aż 99,5%. Z kolei w pracy [21] gdzie jako układ katalityczny wykorzystano kwas *N,N',N''*-trihydroksyzocyjanurowy (5% mol) oraz DMG (5% mol) w analogicznych warunkach uzyskano konwersję toluenu 99,5% oraz selektywność do PhCOOH 99,0%. Autorzy [19,21] wykazali możliwość minimum 5-krotnego wykorzystania PEG₁₀₀₀-DAIL.

W 2009 r. w procesach utleniania *p*-nitrotoluenu do kwasu *p*-nitrobenzoowego (O₂N-PhCOOH) tlenem wobec ftalocyjaniny żelaza(II) (Fe^{II}Pc) jako rozpuszczalnik wykorzystano tetrafluoroboran 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy ([omim][BF₄]) w mieszaninie z wodnym roztworem NaOH (rys. 7) [17].



Rysunek 7. Schemat reakcji utleniania *p*-nitrotoluenu do kwasu *p*-nitrobenzoowego

Reakcje prowadzono w 90°C pod ciśnieniem tlenu 2 MPa przez 12 h. W warunkach reakcji ciecz jonowa oraz pozostałe ciekłe reagenty tworzyły układ

homogeniczny, natomiast po zakończeniu reakcji i ochłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej (t.p.) następował samoistny rozdział faz. Otrzymany produkt pozostawał w fazie wodnej natomiast katalizator w fazie cieczy jonowej (rys. 8). W obecności cieczy jonowej uzyskano wysoką wydajność $O_2N-PhCOOH$ na poziomie 92,2% (tabela 6). Ciecz jonową wraz z katalizatorem wykorzystano w 6 cyklach reakcyjnych bez spadku aktywności [17].



Rysunek 8. Ideowy schemat procesu utleniania *p*-nitrotoluenu [17]

Tabela 6. Wpływ [omim][BF₄]/NaOH_(aq) jako rozpuszczalników na utlenianie *p*-nitrotoluenu [17]

Lp.	Rozpuszczalnik	W _{O₂N-PhCOOH} (%)
1	–	ślady
2	[omim][BF ₄]	92,2

Warunki reakcji: *p*-nitrotoluen 0,2 mol, Fe^{II}Pc 10 mg, rozpuszczalnik 10 ml, NaOH 1,5 g, H₂O 5,0 ml, 90°C, 2 MPa O₂, 12 h

Do istotnych przemysłowo procesów utleniania zalicza się otrzymywanie kwasu tereftalowego z *p*-ksylenu. Produkcję kwasu tereftalowego szacuje się na ok. 60 mln t/r. a głównym kierunkiem jego zastosowania jest produkcja poliestrów [2]. Proces utleniania *p*-ksylenu powietrzem przebiega wobec układu katalitycznego złożonego ze związków Co oraz Mn i jonów bromkowych w kwasie octowym jako rozpuszczalniku w 175-225°C pod ciśnieniem 1,5-3,0 MPa [22]. W 2009 roku w pracy [23] opisano zastosowanie metylosiarczanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego ([bmim][CH₃OSO₃]) jako rozpuszczalnika w reakcji utleniania *p*-ksylenu tlenem wobec NHPI (3% mol) i dodatku HNO₃ (60% mol) w 110°C pod ciśnieniem 0,1 MPa. Po 6 h reakcji uzyskano kwas tereftalowy z wysoką wydajnością 96%.

Autorzy [18] w procesach utleniania szerokiej gamy węglowodorów alkiloaromatycznych (tabela 7) zastosowali układ złożony z ftalocyjaniny kobaltu(II) (Co^{II}Pc) oraz bromku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego ([bmim][Br]). Procesy prowadzono w 100°C a jako produkty uzyskiwano odpowiednie ketony. Wydajności wydzielonych produktów wynosiły od 77 do 91%. Po reakcji produkty ekstrahowano heksanem natomiast ciecz jonową wraz z katalizatorem wykorzystywano w kolejnych cyklach reakcyjnych nie odnotowując znacznych spadków aktywności.

Tabela 7. Wpływ [bmim][Br] jako rozpuszczalnika na utlenianie węglowodorów alkiloaromatycznych [18]

Lp.	Surowiec	Czas reakcji [h]	Produkt	W _{produkt} (%)
1 ^a	etylobenzen	7	acetofenon	77
2 ^a	propylobenzen	9	1-fenylopropanon	78
3 ^a	difenylometan	11	benzofenon	83
4 ^a	fluoren	6	fluoren-9-on	91
5	indan	8	indan-1-on	84
6	tetralina	8	2,3,4-trihydronaftalen-1-on	89

Warunki reakcji: substrat 1 mmol, Co^{II}Pc 0,01 g (5% mol), [bmim][Br] 0,30 g, 0,1 MPa O₂, 100°C
^a wykorzystano zawrót katalizatora wraz z [bmim][Br]

3. Ciecze jonowe jako katalizatory

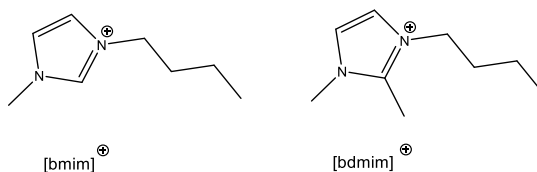
Oprócz funkcji rozpuszczalników ciecze jonowe pełniły także funkcje katalizatorów w procesach utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych. Przykładowo w 2009 r. pracy [24] wykazano wpływ wodorotlenku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego ([bmim][OH]) na utlenianie kumenu powietrzem (tabela 8). Reakcje prowadzono w obecności WNTK jako inicjatora w 90°C przez 10 h.

Tabela 8. Wpływ [bmim][OH] na utlenianie kumenu wobec WNTK [24]

Lp.	IL	Konwersja (%)	S _{WNTK} (%)	S _{PhPrOH} (%)	S _{AcPh} (%)
1	–	7,7	91,5	5,1	3,4
2	[bmim][OH]	50,3	68,0	29,3	2,7

Warunki reakcji: kumen 0,35 mol, IL 0,0015 mol, WNTK 0,8 g, 90°C, 10 h, powietrze 160 ml/min

Zastosowanie [bmim][OH] pozwoliło na znaczne zwiększenie konwersji surowca, niemniej jednak spowodowało spadek selektywności do WNTK o ok. 24% (tabela 8), co jak wskazują Autorzy [24] wynika z obecności kwaśnego atomu wodoru w pozycji 2 kationu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego. Jak udowodniono w 2018 r. w pracy [25] zastąpienie tego atomu wodoru grupą metylową (rys. 9) pozwala na uzyskanie wyższych selektywności WNTK w przypadku cieczy z anionami [Cl] i [Br] (tabela 9). W przypadku cieczy [bmim][OH] i [bdmim][OH] w obu przypadkach uzyskano zbliżone wyniki selektywności odpowiednio 67,1 i 63,2%.



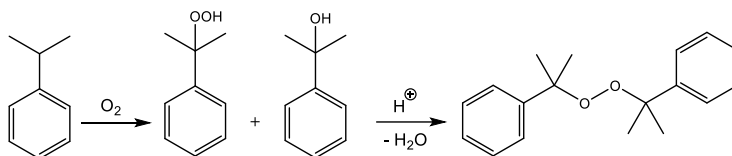
Rysunek 9. Struktury kationów [bmim] oraz [bdmim]

Tabela 9. Porównanie wpływu [bmim] i [bdmim][OH] na utlenianie kumenu wobec WNTK [25]

Lp.	IL	Konwersja (%)	S _{WNTK} (%)	S _{PhPrOH} (%)	S _{AcPh} (%)
1	[bmim][Cl]	63,5	28,0	61,0	11,0
2	[bdmim][Cl]	65,4	44,8	49,5	5,7
3	[bmim][Br]	65,8	36,2	54,0	9,8
4	[bdmim][Br]	66,6	53,1	42,8	4,1
5	[bmim][OH]	53,7	67,1	30,0	2,9
6	[bdmim][OH]	57,1	63,2	33,8	3,0

Warunki reakcji: kumen 0,35 mol, IL 0,0015 mol, WNTK 0,8 g, 90°C, 11 h, powietrze 160 ml/min; [bdmim] - kation 1-butylo-2,3- dimetyloimidazoliowy

Aktywność katalityczną [bmim][OH] wykazano ponownie w 2019 r. w pracy [26]. Ciecz jonową zastosowano w procesie utleniania kumenu powietrzem do równomolowej mieszaniny WNTK oraz PhPrOH celem kondensacji tych produktów do nadtlenuku dikumyłu, stosowanego w produkcji materiałów izolacyjnych do kabli i przewodów (tabela 10, rys. 10). W procesie przemysłowym uzyskuje się mieszaninę WNTK i PhPrOH z przewagą WNTK, co wymusza częściowy jego rozkład wobec Na₂SO₃ do PhPrOH.



Rysunek 10. Schemat procesu otrzymywania nadtlenuku dikumyłu

Tabela 10. Wpływ [bmim][OH] na utlenianie kumenu [26]

Lp.	IL	Konwersja (%)	S _{WNTK} (%)	S _{PhPrOH} (%)	S _{AcPh} (%)
1 ^a	NaOH	11,4	78,4	14,6	7,0
2 ^b	[bmim][OH]	56,6	60,5	34,1	5,4
3 ^c	[bmim][OH] + Na ₂ CO ₃	65,9	45,8	43,2	11,0

Warunki reakcji: kumen 15 g, 90°C, powietrze 120 ml/min, 14 h; ^a NaOH aq 2%, ^b [bmim][OH] 80 mg; ^c [bmim][OH] 80 mg, Na₂CO₃ 20 mg

Badania wykazały korzystny wpływ [bmim][OH] na konwersję kumenu w porównaniu do reakcji katalizowanej NaOH. Dodatek [bmim][OH] powodował także spadek selektywności do wodoronadtlenku kosztem zwiększenia selektywności do PhPrOH. Wprowadzenie do układu [bmim][OH] wraz z Na₂CO₃ umożliwiło uzyskanie bardzo zbliżonych selektywności do WNTK i PhPrOH – ok. 43-46%, co wskazuje na możliwość bezpośredniej kondensacji produktów do nadtlenuku dikumyłu.

Katalityczne ilości cieczy jonowych wykorzystano także w procesach utleniania etylobenzenu oraz toluenu tlenem wobec NHPI [27,28]. Aktywność NHPI uzależniona jest od rozpuszczalności katalizatora w środowisku reakcji. Niestety rozpuszczalność NHPI w węglowodorach jest niska stąd konieczne jest stosowanie rozpuszczalników, takich jak acetonitryl [11], benzonitryl [29] lub kwas octowy [30]. Możliwe jest także stosowanie różnych dodatków np. soli tetraalkiloamoniowych [31,32] lub cieczy jonowych [27,28] pozwalających na zwiększenie rozpuszczalności NHPI w trakcie reakcji. Dodatki te pełnią rolę porównywaną do katalizatorów przeniesienia międzyfazowego. W pracy [27] wykazano korzystny wpływ oktylościarczanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego ([bmim][OcOSO₃]) na utlenianie etylobenzenu wobec acetyloacetonianu kobaltu(II) (Co(acac)₂) oraz NHPI (tabela 11).

Tabela 11. Wpływ [bmim][OcOSO₃] na utlenianie etylobenzenu [27]

Lp.	IL	NHPI (% mol)	Konwersja (%)	S _{AcPh} (%)	S _{PhEtOH} (%)	S _{SEBOOH} (%)
1	–	0	7,8	71,8	23,5	3,7
2	[bmim][OcOSO ₃]	0	12,3	61,6	35,8	2,2
3	–	1	14,9	74,9	18,9	3,3
4	[bmim][OcOSO ₃]	1	19,2	77,7	15,6	3,3
5 ^a	[bmim][OcOSO ₃]	1	24,5	81,1	13,4	2,3

Warunki reakcji: etylobenzen 2 ml, Co(acac)₂ 0,1% mol, [bmim][OcOSO₃] 0,5% mol, 6 h, 80°C, 0,1 MPa; ^a [bmim][OcOSO₃] 1,0% mol

Dodatek [bmim][OcOSO₃] w ilości 0,5% mol spowodował wzrost konwersji etylobenzenu zarówno w procesach katalizowanych Co(acac)₂ jak i NHPI/Co(acac)₂. Zaobserwowano, że w reakcji utleniania etylobenzenu prowadzonej wobec NHPI/Co(acac)₂ bez dodatku cieczy jonowej katalizator NHPI nie rozpuszczał się w układzie. Dopiero wprowadzenie do układu [bmim][OcOSO₃] spowodowało rozpuszczenie NHPI oraz wzrost konwersji surowca z ok. 15 do 19%. Zwiększenie ilości IL do 1,0% pozwoliło na dalszy wzrost konwersji do 24,5%. Badania wpływu tej cieczy jonowej na rozpuszczalność NHPI w benzenie prowadzone w temperaturze pokojowej wykazały, że już ok. 170% mol [bmim][OcOSO₃] w odniesieniu do NHPI powoduje całkowite katalizatora w niepolarnym układzie. Dla porównania efektu tego nie osiągnięto wobec 11000 mol% benzonitrylu [27].

W 2018 r. na przykładzie reakcji utleniania toluenu tlenem do kwasu benzoesowego wykazano korzystny wpływ katalitycznych ilości cieczy jonowych z anionem [SbF₆]. Reakcje prowadzono w obecności Co(OAc)₂ i NHPI w 100°C przez 5 h [28]. Wyniki zestawiono w tabeli 12.

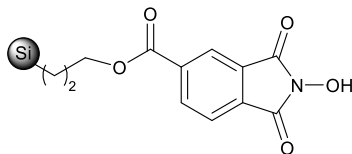
Tabela 12. Wpływ cieczy jonowych z anionem [SbF₆] na utlenianie toluenu [28]

Lp.	IL	Konwersja (%)	W _{PhCOOH} (%)
1	[bmim][SbF ₆]	55	53
2	[bdmim][SbF ₆]	72	71
3	[C ₁₂ dmim][SbF ₆]	80	78
4	CH ₃ COOH	56	54

Warunki reakcji: toluen 2 mmol, NHPI 10% mol, Co(OAc)₂ 0,5% mol, IL 5% mol, 15 h, 100°C, 0,1 MPa; [C₁₂dmim] - kation 1-dodecylo-2,3-dimetyloimidazoliowy, [bdmim] - kation 1-butylo-2,3-dimetyloimidazoliowy

Jak wskazują wyniki zastosowanie [bmim][SbF₆] pozwala na otrzymanie wyników zbliżonych do reakcji prowadzonej wobec katalitycznych ilości kwasu octowego. Modyfikacja struktury kationu cieczy jonowej poprzez zastąpienie atomu wodoru w pozycji 2 grupą metylową ([bdmim]) oraz wprowadzenie dodatkowo podstawnika dodecyłowego ([C₁₂dmim]) w pozycji 1 pozwoliło na otrzymanie wyższych wydajności PhCOOH. Jak wskazują Autorzy [28] wprowadzenie do struktury cieczy jonowej grup alkilowych o dużej ilości atomów węgla powoduje zwiększenie lipofilowego charakteru IL, co wpływa korzystnie na rozpuszczalność cieczy jonowej w niepolarnym surowcu.

W nielicznych pracach wykazano, że ciecze jonowe mogą również wpływać na aktywność i selektywność katalizatorów heterogenicznych. Wykazano to po raz pierwszy w 2007 r. w pracy [33] na przykładzie procesu uwodornienia cyklooktadienu wobec heterogenicznego katalizatora niklowego powlekanego warstwą cieczy jonowej [bmim][OcOSO₃]. Technikę tę określono wówczas jako *Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer* (SCILL). Obecność cienkiej warstwy cieczy jonowej może wpływać na stężenia związków przejściowych/półproduktów na powierzchni katalizatora oraz na jego właściwości chemiczne [34]. Rozwiązanie to zastosowano także w 2020 r. w procesie utleniania etylobenzenu tlenem [35]. Autorzy określili wpływ [bmim][OcOSO₃] na aktywność NHPI immobilizowanego na silikażelu (SiOCONHPI) (rys. 11) jak również na aktywność układu złożonego z SiOCONHPI oraz CoCl₂. Otrzymane systemy katalityczne oznaczano odpowiednio jako SiOCONHPI@[bmim][OcOSO₃] oraz SiOCONHPI@CoCl₂@[bmim][OcOSO₃]. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 13.



Rysunek 11. Struktura SiOCONHPI [35]

Tabela 13. Wpływ warstwy [bmim][OcOSO₃] na aktywność SiOCONHPI oraz SiOCONHPI/CoCl₂ [35]

Lp.	Katalizator	Konwersja (%)	S _{EBOOH} (%)	S _{AcPh} (%)	S _{PhEtOH} (%)
1	SiOCONHPI	8,6	51,0	19,4	29,6
2 ^a	SiOCONHPI@[bmim][OcOSO ₃]	6,1	70,0	19,1	10,9
3 ^b	SiOCONHPI/CoCl ₂	8,2	20,0	52,9	26,2
4 ^c	SiOCONHPI@CoCl ₂ @[bmim][OcOSO ₃]	12,1	23,0	50,6	26,3

Warunki reakcji: etylobenzen 2 ml, SiOCONHPI 0,033 g, AIBN 1% mol, 6 h, 80°C, 0,1 MPa; ^a [bmim][OcOSO₃] 0,017 g oraz SiOCONHPI 0,033 g wprowadzono do acetonu (3 ml) i mieszano przez 3 h, następnie aceton odparowano; ^b SiOCONHPI 0,033 g, CoCl₂ 0,0021 g wprowadzono osobno do układu; ^c [bmim][OcOSO₃] 0,017 g, SiOCONHPI 0,033 g, CoCl₂ 0,0021 g wprowadzono do acetonu (3 ml) i mieszano przez 3 h, następnie aceton odparowano

Badania wykazały, że pokrywanie SiOCONHPI cieczą jonową powoduje spadek konwersji etylobenzenu, co sugeruje, że obecność IL blokuje dostęp węgłowodoru do centrów aktywnych katalizatora heterogenicznego. Niemniej jednak zastosowanie SiOCONHPI@CoCl₂@[bmim][OcOSO₃] powoduje wzrost konwersji etylobenzenu (do 12,1%) w porównaniu do SiOCONHPI i SiOCONHPI/CoCl₂. Przeprowadzone próby zawrotu układu SiOCONHPI@CoCl₂@[bmim][OcOSO₃] wykazały, że jego aktywność spada wyraźnie (konwersja 8,0%) dopiero w czwartym cyklu reakcyjnym. Wynika to z częściowego wymywania IL oraz CoCl₂ z powierzchni katalizatora.

4. Podsumowanie

Jak wskazuje przedstawiona literatura ciecze jonowe dzięki swoim różnorodnym właściwościom mogą pełnić funkcje rozpuszczalników jak i katalizatorów w procesach utleniania węgłowodorów alkiloaromatycznych o wysokim znaczeniu przemysłowym. Najnowsze badania wskazują na duży potencjał IL jako składników złożonych układów katalitycznych. Minimalizacja ilości cieczy jonowej oraz możliwość wielokrotnego wykorzystania w procesie wpływa korzystnie na jej potencjał aplikacyjny.

Literatura

1. Weissmehl K., Arpe H.-J. Industrial Organic Chemistry, Weinheim: VCH, 1997.
2. Teles H.J., Hermans I., Franz G., Sheldon R.A.: Oxidation. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH, 2015.
3. Gunasekaran N.: Aerobic Oxidation Catalysis with Air or Molecular Oxygen and Ionic Liquids, Advanced Synthesis and Catalysis 2015, 357, 1990–2010.
4. Muzart J.: Ionic liquids as solvents for catalyzed oxidations of organic compounds, Advanced Synthesis and Catalysis 2006, 348, 275–295.
5. Plechkova N.V., Seddon K.R.: Applications of ionic liquids in the chemical industry, Chemical Society Reviews 2008, 37, 123–150.
6. Qureshi Z.S., Deshmukh K.M., Bhanage B.M.: Applications of ionic liquids in organic synthesis and catalysis, Clean Technologies and Environmental Policy 2014, 16, 1487–1513.

7. Dai C., Zhang J., Huang C., Lei Z.: Ionic Liquids in Selective Oxidation: Catalysts and Solvents, *Chemical Reviews* 2017, 117, 6929–6983.
8. Baj S., Chrobok A.: Autooxidation of Hydrocarbons with Oxygen in Ionic Liquids as Solvents, *International Journal of Chemical Kinetics* 2008, 40, 287–293.
9. Dobras G., Orlińska B.: Aerobic oxidation of alkylaromatic hydrocarbons to hydroperoxides catalysed by *N*-hydroxyimides in ionic liquids as solvents, *Applied Catalysis A: General* 2018, 561, 59–67.
10. Coseri S.: Phthalimide-*N*-oxyl (PINO) radical, a powerful catalytic agent: Its generation and versatility towards various organic substrates, *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 2009, 51, 218–292.
11. Orlińska B., Zawadiak J.: Aerobic oxidation of isopropylaromatic hydrocarbons to hydroperoxides catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2013, 110, 15–30.
12. Chen K., Zhang P., Wang Y., Li H.: Metal-free allylic/benzylic oxidation strategies with molecular oxygen: Recent advances and future prospects, *Green Chemistry* 2014, 16, 2344–2374.
13. Chrobok A., Swadźba M., Baj S.: Oxygen Solubility in Ionic Liquids Based on 1-Alkyl-3-methylimidazolium Cations, *Polish Journal of Chemistry* 2007, 81, 337–44.
14. Tokuda H., Tsuzuki S., Susan M.A.B.H., Hayamizu K., Watanabe M.: How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties, *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 19593–19600.
15. Wang Y., Lu T.: PEG₁₀₀₀-DAIL enhanced catalysis activity: Oxidation of ethylbenzene and its derivatives by *N*-hydroxyphthalimide and oxime in 1000-based dicationic acidic ionic liquid, *Chiang Mai Journal of Science* 2014, 41, 138–147.
16. Meng Y., Liang B., Tang S.: A study on the liquid-phase oxidation of toluene in ionic liquids, *Applied Catalysis A: General* 2012, 439–440, 1–7.
17. Zhao X., Kong A., Shan C., Wang P., Zhang X., Shan Y.: Highly efficient and green oxidation of nitrotoluenes with dioxygen as oxidant in a novel homogeneous and recyclable catalytic system, *Catalysis Letters* 2009, 131, 526–529.
18. Shaabani A., Farhangi E., Rahmati A.: Aerobic oxidation of alkyl arenes and alcohols using cobalt(II) phthalocyanine as a catalyst in 1-butyl-3-methyl-imidazolium bromide, *Applied Catalysis A: General* 2008, 338, 14–19.
19. Lu T., Lu M., Yu W., Liu Z.: Remarkable effect of PEG-₁₀₀₀-based dicationic ionic liquid for *N*-Hydroxyphthalimide-catalyzed aerobic selective oxidation of alkylaromatics, *Croatica Chemica Acta* 2012, 85, 277–282.
20. Brühne F., Wright E.: Benzaldehyde. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, 2863–2875.
21. Lu T., Mao Y., Yao K., Xu J., Lu M.: Metal free: A novel and efficient aerobic oxidation of toluene derivatives catalyzed by *N',N'',N'''*-trihydroxyisocyanuric acid and dimethylglyoxime in PEG-₁₀₀₀-based dicationic acidic ionic liquid, *Catalysis Communications* 2012, 27, 124–128.
22. Sheehan R.J.: Terephthalic Acid, Dimethyl Terephthalate, and Isophthalic Acid. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005, 25260–25272.
23. Yavari I., Karimi E.: *N*-Hydroxyphthalimide-Catalyzed Oxidative Production of Phthalic Acids from Xylenes Using O₂/HNO₃ in an Ionic Liquid, *Synthetic Communications* 2009, 39, 3420–3427.

-
24. Xu S., Huang C., Zhang J., Liu J., Chen B.: Catalytic oxidation of 1,3-diisopropylbenzene using imidazolium ionic liquid as catalys, *Korean Journal of Chemical Engineering* 2009, 26, 985–989.
 25. Xu S., Zhang J., Chen B., Lei Z.: Process intensification on the selective catalytic oxidation of cumene with ionic liquids, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 2018, 130, 88–92.
 26. Yang M., Qiu G., Huang C., Han X., Li Y., Chen B.: Selective Oxidation of Cumene to the Equivalent Amount of Dimethylbenzyl Alcohol and Cumene Hydroperoxide, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2019, 58, 19785–19793.
 27. Dobras G., Sitko M., Petroselli M., Caruso M., Cametti M., Punta C., Orlińska B.: Solvent-Free Aerobic Oxidation of Ethylbenzene Promoted by NHPI/Co(II) Catalytic System: The Key Role of Ionic Liquids *ChemCatChem* 2020, 12, 259–266.
 28. Mahmood S., Xu B.H., Ren T.L., Zhang Z.B., Liu X.M., Zhang S.J.: Cobalt/*N*-Hydroxyphthalimide (NHPI)-Catalyzed Aerobic Oxidation of Hydrocarbons with Ionic Liquid Additive, *Molecular Catalysis* 2018, 447, 90–96.
 29. Orlińska B.: *N*-Hydroxyphthalimide in combination with Cu(II), Co(II) or Mn(II) salts as catalytic systems for the oxidation of isopropyl-aromatic hydrocarbons with oxygen, *Tetrahedron Letters* 2010, 51, 4100–4102.
 30. Tashiro Y., Iwahama T., Sakaguchi S., Ishii Y.: A New Strategy for the Preparation of Terephthalic Acid by the Aerobic Oxidation of *p*-Xylene using *N*-Hydroxyphthalimide as a Catalyst, *Advanced Synthesis and Catalysis* 2001, 343, 220–225.
 31. Taha N., Sasson Y.: Superior performance of NHPI cocatalyst in the autoxidation of methylbenzenes under solvent-free phase transfer conditions, *Organic Process Research and Development* 2010, 14, 701–704.
 32. Patil R.D., Fuchs B., Taha N., Sasson Y.: Solvent-free and Selective Autoxidation of Alkylbenzenes Catalyzed by Co/NHPI under Phase Transfer Conditions. *ChemistrySelect* 2016, 1, 3791–3796.
 33. Kernchen U., Etzold B., Korth W., Jess A.: Solid catalyst ionic liquid layer (SCILL) - A new concept to improve selectivity illustrated by hydrogenation of cyclooctadiene, *Chemical Engineering and Technology* 2007, 30, 985–994.
 34. Korth W., Jess A.: Solid Catalysts with Ionic Liquid Layer (SCILL), *Supported Ionic Liquids: Fundamentals and Applications*, 2014, 279–306.
 35. Dobras G., Kasperczyk K., Jurczyk S., Orlińska B.: *N*-hydroxyphthalimide supported on silica coated with ionic liquids containing CoCl₂ (SCILLs) as new catalytic system for solvent-free ethylbenzene oxidation, *Catalysts* 2020, 10, 252.

Rola cieczy jonowych w procesach utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych

Słowa kluczowe: węglowodory, utlenianie, cieczy jonowe, katalizatory, rozpuszczalniki

Streszczenie: Ciecze jonowe to szeroka gama związków charakteryzujących się niskimi prężnościami par, szerokim zakresem występowania w fazie ciekłej oraz zdolnością rozpuszczania wielu substancji organicznych i nieorganicznych. Cechy te odpowiadają idealnym rozpuszczalnikiem na co wskazują liczne badania prowadzone w tym zakresie. Najnowsze badania

wskazują jednak na możliwość wykorzystania cieczy jonowych jako katalizatorów. Zastosowanie katalitycznych ilości cieczy jonowych nie generuje dodatkowych wysokich kosztów co wpływa korzystnie na zwiększenie ich potencjału aplikacyjnego.

The role of ionic liquids in the oxidation of alkylaromatic hydrocarbons

Keywords: hydrocarbons, oxidation, ionic liquids, catalysts, solvents

Abstract: Ionic liquids are a wide range of compounds characterized by low vapor pressures, a wide liquid range, and the ability to dissolve many organic and inorganic substances. These features correspond to ideal solvents, as shown by numerous studies conducted in this field. However, recent studies indicate the possibility of using ionic liquids as catalysts. The use of catalytic amounts of ionic liquids does not generate additional high costs, which has a positive effect on increasing their application potential.

Chemia bioortogonalna przyszłością diagnostyki medycznej

1. Wstęp

Nie ulega wątpliwości, że jedną z najintensywniej rozwijających się dziedzin jest medycyna. Mimo to jednym z największych problemów współczesnego świata są różnego rodzaju choroby. Najlepszym sposobem skutecznego leczenia, ale również szybkiej diagnostyki jest dokładne poznanie mechanizmów działania schorzenia oraz zmian, jakie za sobą pociąga. Takie możliwości stwarza chemia bioortogonalna, która w ostatnich latach stała się potężnym narzędziem do pozyskiwania niezwykle cennych informacji biologicznych.

Rozwój chemii bioortogonalnej daje nowe możliwości znakowania biomolekuł oraz badania ich funkcji *in vitro* oraz *in vivo*. Wprowadzenie stosunkowo niewielkich, ale wyjątkowo reaktywnych układów do organizmu umożliwia modyfikację metabolitów w celu wizualizacji ich bezpośredniej interakcji [1]. Odpowiednio zaprojektowane reakcje bioortogonalne mogą być stosowane do obrazowania tkanek zwierzęcych czy dostarczania leków i biomateriałów. Dzięki temu mają ogromny potencjał aplikacyjny zarówno w diagnostyce medycznej jak i w opracowywaniu nowych terapii [2].

W przypadku układów projektowanych pod kątem zastosowania w diagnostyce wykorzystywane reakcje powinny prowadzić do pojawienia się fluorescencji, dzięki której możliwa jest obserwacja danego procesu, ale jednocześnie nie mogą zakłócać naturalnych przemian zachodzących w organizmie. W związku z tym konieczne jest spełnienie szeregu warunków, uwzględniających między innymi specyficzne środowisko panujące *in vivo*. Konsekwencją tych wymagań jest stałe poszukiwanie związków chemicznych o ściśle określonych właściwościach, a ogromne zainteresowanie naukowców reakcjami bioortogonalnymi i ich potencjalnym zastosowaniem przekłada się na gwałtowny rozwój tej dziedziny [3].

Niniejsza praca stanowi przegląd najnowszych doniesień literaturowych na temat chemii bioortogonalnej oraz jej potencjalnych zastosowań.

2. Chemia bioortogonalna

Termin „reakcje bioortogonalne” wprowadziła Bertozzi określając je, jako reakcje chemiczne, które nie wchodzą w interakcje i nie zakłócają procesów biologicznych. Początkowo koncepcja ograniczała się do modyfikacji grup

¹ Anna.Kędzia@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <https://www.techorg.polsl.pl/>

funkcyjnych występujących w bocznych łańcuchach niektórych aminokwasów, z czasem odkryto jednak wiele innych ugrupowań nadających się do biokoniugacji. Same przemiany to najczęściej reakcje, które były znane już wcześniej, ale dzięki odpowiednim modyfikacjom zyskały nowy potencjał aplikacyjny [4]. W ciągu ostatnich dwudziestu lat opracowano szereg reakcji bioortogonalnych, które z powodzeniem wykorzystano w narzędziach do obrazowania, takich jak sondy bioluminescencyjne [5].

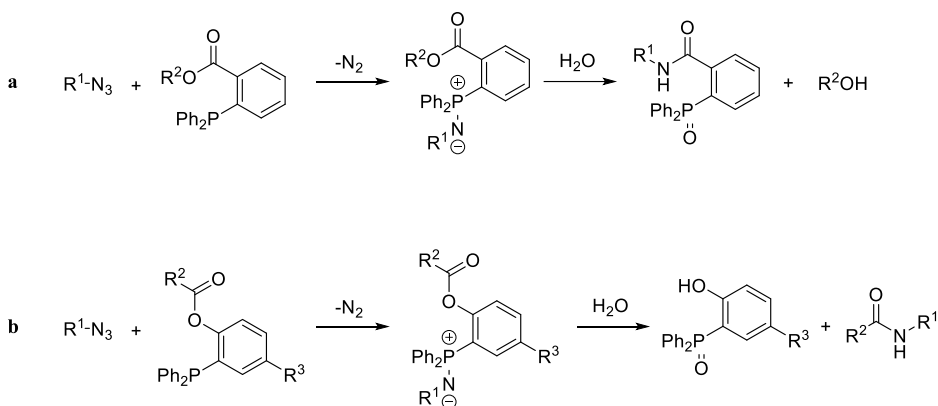
Wykorzystanie chemii bioortogonalnej do konkretnych badań opiera się na dwustopniowym podejściu. W pierwszym etapie do wybranej biomolekuły wprowadza się odpowiednie ugrupowania, takie jak azydki, alkeny czy alkiny. Może to zostać zrealizowane zarówno poprzez modyfikację chemiczną jak i enzymatyczną. Następnie wspomniane związki poddaje się selektywnej reakcji z wytworzeniem produktu charakterystycznego dla wybranej przemiany [6]. Ponadto, aby dany układ mógł być zastosowany, jako sonda bioluminescencyjna należy uwzględnić również jego fluorescencję. Wybrany substrat powinien w swojej strukturze zawierać tak dobrany fluorofor, aby jego fluorescencja była wygaszana przez grupę funkcyjną, która bierze udział w reakcji bioortogonalnej. W wyniku odpowiedniej przemiany grupa ta ulega modyfikacji, która umożliwia przywrócenie fluorescencji [7].

Jak już zostało wspomniane, aby reakcje bioortogonalne mogły być wykorzystane do badań, powinny spełniać szereg ściśle określonych wymagań. Pierwszym z nich jest selektywność względem odpowiednich grup funkcyjnych wybranych biomolekuł. Niezwykle istotny jest wybór takich ugrupowań, które nie biorą udziału w danej przemianie biologicznej tak, aby ich modyfikacja w żaden sposób nie wpłynęła na obserwowany proces. Ponadto projektowane reakcje muszą przebiegać w środowisku wodnym oraz w pobliżu fizjologicznego pH i z wysoką szybkością już w temperaturze pokojowej, ponieważ takie właśnie warunki panują wewnątrz organizmu. Dodatkowo korzystne jest stosowanie niskich stężeń reagentów, a reakcje z ich udziałem powinny zachodzić bez obecności katalizatora oraz z wysokimi wydajnościami. Wykorzystywane związki nie mogą być toksyczne i ważne jest, aby wykazywały fluorescencję lub prowadziły do uzyskania produktów, które ją wykazują. Spełnienie wszystkich tych warunków jednocześnie jest bardzo trudnym zadaniem, dlatego aby umożliwić szerokie wykorzystanie chemii bioortogonalnej konieczne są dalsze badania [3].

2.1. Ligacja Staudingera

Pierwszą reakcją opisywaną w kontekście chemii bioortogonalnej jest ligacja Staudingera. Opiera się ona na wykorzystaniu pochodnych trifenylfosfiny zawierających ugrupowanie estrowe oraz azydków, które w obecności wody ulegają przemianie prowadzącej do wytworzenia wiązania amidowego (Schemat 1a). Reakcja ta została zmodyfikowana poprzez wprowadzenie acylowanych estrów, dzięki czemu uniknięto powstawania stosunkowo dużego fragmentu tlenu fosfiny w znakowanych białkach (Schemat 1b). Ligacja Staudingera nie

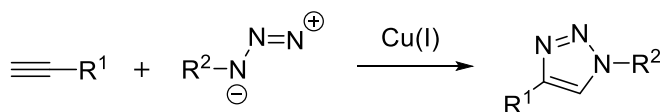
wymaga stosowania katalizatora i wykazuje znakomitą selektywność, dzięki czemu wpisuje się w założenia chemii bioortogonalnej i była szeroko stosowana w badaniach biologicznych *in vitro* i *in vivo*. Jej główną wadą jest niska szybkość reakcji i konieczność stosowania relatywnie wysokich stężeń substratów oraz fakt, że wykorzystywane fosfiny są podatne na utlenianie [2]. Użycie azydków perfluoroarylowych prowadzi do zwiększenia wartości stałej szybkości reakcji, jednak nie jest to wystarczający wynik [8]. Możliwa jest również modyfikacja pochodnej trifenylofosfiny w celu jej uodpornienia na utlenianie. Cel ten udało się osiągnąć poprzez wprowadzenie grup metoksyowych i nitrowych [9].



Schemat 1. Ligacja Staudingera a – z wykorzystaniem azydków i pochodnych trifenylofosfiny z grupą estrową; b – z wykorzystaniem azydków i arylowanych estrów [2]

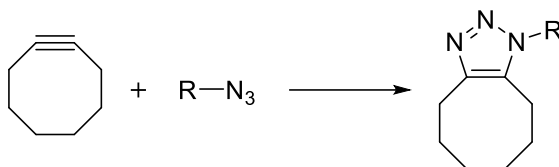
2.2. 1,3-Dipolarna cykloaddycja

Reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji jest niezwykle użyteczna w syntezie układów heterocyklicznych, ale również w kontekście chemii medycznej. Umożliwia utworzenie dwóch nowych wiązań pojedynczych w jednym etapie. W typowej (3+2)-dipolarnej cykloaddycji dochodzi do reakcji pomiędzy 1,3-dipolem oraz związkem zawierającym wiązania wielokrotne, określanym jako dipolarofil, a w wyniku takiej przemiany powstaje pięcioczłonowy pierścień. Ogromny potencjał tego rodzaju chemii w biokoniugacji wynika z wysokiej naturalnej selektywności i stosunkowo dużej szybkości w środowisku wodnym [4]. Najczęściej opisywana reakcja tego typu obejmuje wykorzystanie terminalnych alkinów oraz azydków i prowadzi do utworzenia pochodnych 1,2,3-triazolu. Konieczność stosowania wysokich temperatur oraz ciśnienia została wyeliminowana poprzez dodatek katalitycznych ilości soli miedzi(I) (Schemat 2) [10].



Schemat 2. Reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji pomiędzy azydkiem i terminalnym alkinem [10]

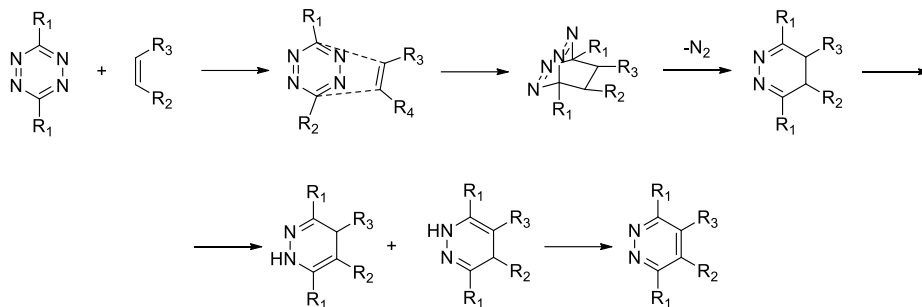
Dodatkową zaletą takiego podejścia jest tworzenie się wyłącznie regioizomeru 1,4-, a nie mieszaniny izomerów 1,4- oraz 1,5-. Niestety sole miedzi(I) wykazują toksyczne działanie na organizmy żywe poprzez promowanie wytwarzania reaktywnych form tlenu [11]. W związku z tym prowadzone są badania nad możliwością wprowadzenia różnego rodzaju ligandów stabilizujących miedź. Niektóre z nich nie tylko zapobiegają toksycznemu działaniu katalizatora, ale dodatkowo zwiększają szybkość cykloaddycji [12,13]. Poprawę biokompatybilności można również uzyskać stosując pochodne cyklooktynu. Wysokie napięcie tego pierścienia pozwala na wzrost szybkości reakcji bez konieczności stosowania miedziowego katalizatora, a sama strategia została już z powodzeniem wykorzystana w żywym organizmie zwierząt (Schemat 3) [14,15].



Schemat 3. Reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji z wykorzystaniem pochodnych cyklooktynu [14, 15]

2.3. Cykloaddycja Dielsa-Aldera z odwróconym zapotrzebowaniem elektronowym

Prawdziwym przełomem w chemii bioortogonalnej było wykorzystanie cykloaddycji Dielsa-Aldera z odwróconym zapotrzebowaniem elektronowym pomiędzy pochodnymi 1,2,4,5-tetrazyny (*s*-tetrazyny) oraz naprężonymi dienofilami. Utworzony w jej wyniku produkt przekształca się następnie w pochodną dihydropirydazyny z jednoczesnym wydzieleniem cząsteczki azotu. Ostatnim etapem jest utlenianie, które prowadzi do powstania pochodnej pirydazyny (Schemat 4) [3]. Do najczęściej stosowanych dienofili zaliczyć można pochodne: *trans*-cyklooktenu, cyklooktynu, norbornenu, cyklopropanu czy izonitryle. Reakcje tego typu przebiegają w fizjologicznym pH i nie wymagają stosowania katalizatorów. Charakteryzują się również doskonałą kinetyką, co pozwala na stosowanie niskich stężeń reagentów, a także wysoką selektywnością. Dzięki temu spełniają najwięcej kryteriów chemii bioortogonalnej spośród wszystkich badanych w tym kontekście reakcji [16].



Schemat 4. Cykloaddycja Dielsa-Aldera z odwróconym zapotrzebowaniem elektronowym

Jednym z ważniejszych parametrów z punktu widzenia chemii bioortogonalnej jest szybkość danej reakcji. Jej zwiększanie poprzez modyfikowanie pochodnych *s*-tetrazyny nie jest łatwym zadaniem. Ugrupowania o charakterze elektroakceptorowym zwiększają reaktywność pierścienia, ale jednocześnie obniżają stabilność układu, czyniąc go bardziej podatnym na atak nukleofilowy. Z kolei poprawiające stabilność podstawniki o dużych rozmiarach, utrudniają reakcję z dienofilami tworząc zawadę steryczną [17]. Ogromny wpływ na kinetykę reakcji ma jednak dobór odpowiedniego dienofila. Jednym z najważniejszych czynników jest w tym przypadku naprężenie pierścienia, w związku z czym jednym z najchętniej wykorzystywanych dienofili jest *trans*-cyklookten. Jego pochodne mogą jednak ulegać niekorzystnej izomeryzacji *cis-trans* w obecności niektórych białek. Bardzo dobre wyniki uzyskano również dla układów opartych na spiroheksenie czy norbornenie [18,19].

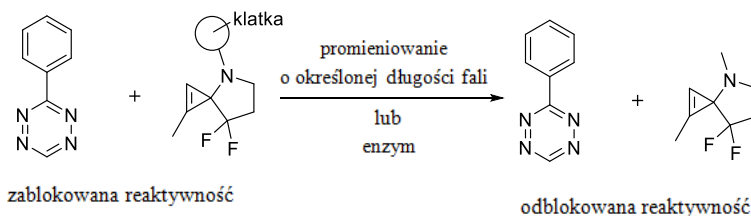
3. Zastosowanie

Chemiczna modyfikacja białek za pomocą syntetycznych cząstek stanowi potężne narzędzie do szczegółowego badania funkcji i dynamiki białka w żywych komórkach, jak również projektowania skutecznych leków i ich celowanego wprowadzania do organizmu [20]. Znakowanie białek, lipidów, kwasów nukleinowych i innych metabolitów bioortogonalnymi grupami funkcyjnymi jest obecnie szeroko stosowane w badaniach tych cząstek. Po funkcjonalizacji poddawane są selektywnej reakcji z sondami, które w kolejnym kroku umożliwiają bezpośrednią wizualizację. Dzięki takiemu znakowaniu udało się zidentyfikować wydzielane oraz obecne na powierzchni komórki raka prostaty glikoproteiny. Mogą one posłużyć, jako biomarkery tej choroby, a także dostarczyć wielu informacji na jej temat [21].

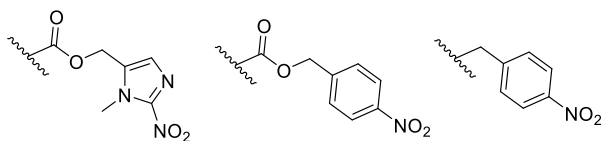
Jak już zostało wspomniane, najczęściej wykorzystywaną reakcją bioortogonalną jest cykloaddycja Dielsa-Aldera z odwróconym zapotrzebowaniem elektronowym pomiędzy pochodnymi 1,2,4,5-tetrazyny i cykloalkenami. Tego typu podejście może być zastosowane między innymi w przypadku bezpośredniego znakowania białek w żywych komórkach za pomocą organicznych barwników fluorescencyjnych. Wspomniane barwniki są jaśniejsze i bardziej stabilne niż białka fluorescencyjne, dzięki czemu komórki

mogą być obrazowane przez dłuższy czas i przy zmniejszonej intensywności lasera. Ponadto za sprawą stosunkowo niewielkich rozmiarów cząsteczek barwników pomiary dotyczące lokalizacji są dokładniejsze, a same znaczniki mogą być dopasowane do konkretnych zastosowań. Co ważne, ich wprowadzenie nie zakłóca naturalnych fizjologicznych właściwości białka [22].

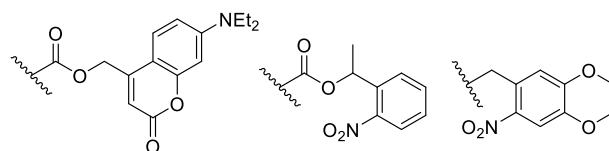
Złożone układy biologiczne wymagają również kontroli nad tym, kiedy i gdzie zachodzą reakcje, aby ukierunkować reaktywność na różne typy komórek czy wybrane procesy biologiczne. Strategie aktywacji bioortogonalnej reaktywności opierają się na wykorzystaniu światła lub działania enzymu. Przykładem może być skonstruowanie pewnego rodzaju klatki stabilizującej cyklopropan poprzez tłumienie otwarcia pierścienia, ale również tłumiącej jego reaktywność z pierścieniem tetrazynowym. Dopiero pod wpływem światła czy działania enzymu wspomniana klatka zostaje usunięta, co umożliwi zajście reakcji Diels-Aldera z odwróconym zapotrzebowaniem elektronowym (Schemat 5) [23].



rodzaje klatek wrażliwych na enzym

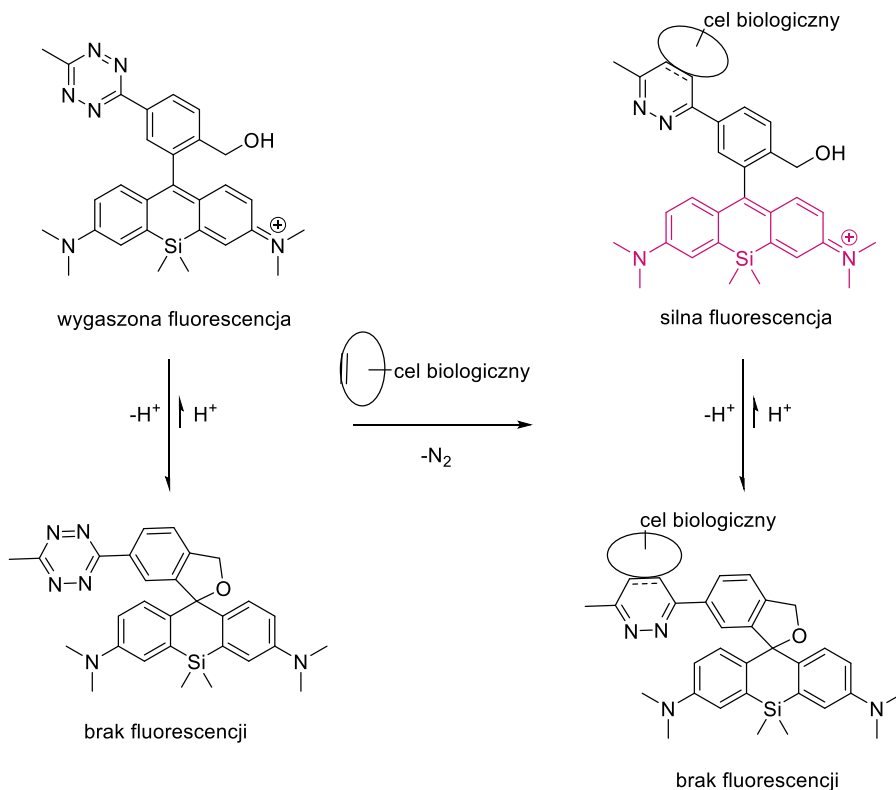


rodzaje klatek wrażliwych na światło



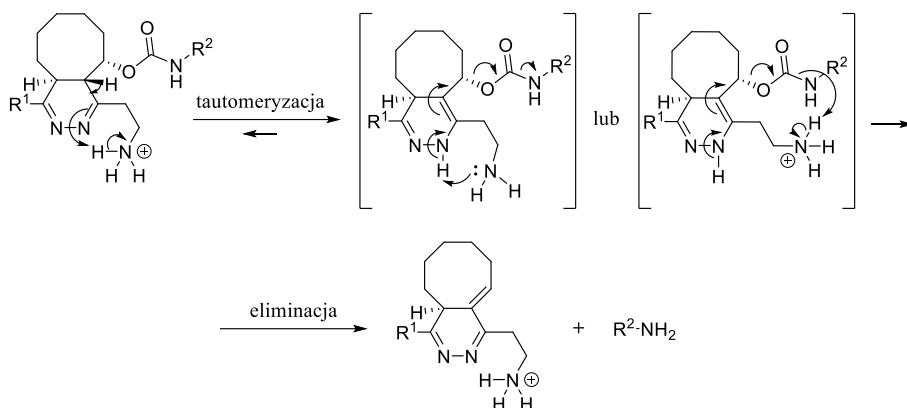
Schemat 5. Aktywacja bioortogonalnej reaktywności [23]

Znakowanie oparte na tetrazynie jest szczególnie korzystne, ponieważ odpowiednio zaprojektowane sondy prowadzą do zmniejszenia niespecyficznego sygnału tła. Małocząsteczkowe fluorofory modyfikowane tetrazyną mogą być stosowane nie tylko do znakowania białek, ale również nukleotydów, cukrów czy lipidów. Układy oparte na wspomnianym pierścieniu mogą wykazywać nie tylko wysoką jasność i fotostabilność, ale także doskonałe właściwości fluorogenne i samomrugające, co ma duże znaczenie w kontekście stosowania nowoczesnych narzędzi do bioobrazowania (Schemat 6) [24].



Schemat 6. Działanie układów wykazujących właściwości samomrugające opartych na pierścieniu 1,2,4,5-tetrazyny [24]

Interesującą możliwością jest również przygotowanie takich substratów, które po przeprowadzeniu cykloaddycji Dielsa-Aldera z odwróconym zapotrzebowaniem elektronowym ulegną przegrupowaniu z jednoczesną eliminacją odpowiedniego fragmentu, który pierwotnie był związany z cykloalkanem (Schemat 7). Takie podejście sprawdza się między innymi w przypadku chemicznej kontroli uwalniania leków. Często problemem jest jednak duża zależność szybkości takiej reakcji od pH. Z badań wynika, że doskonałym rozwiązaniem jest zastosowanie pochodnych 1,2,4,5-tetrazyny, które w swojej strukturze posiadają kation amoniowy pełniący funkcję kwasu, który jest niezbędny do przeprowadzenia eliminacji. Takie rozwiązanie umożliwia osiągnięcie dużej szybkości reakcji w szerokim zakresie pH [25].



Schemat 7. Proponowany mechanizm eliminacji fragmentu związanego z cykloalkanem [25]

Innym przykładem wykorzystania chemii bioortogonalnej w leczeniu może być reakcja cykloaddycji pomiędzy alkinem i azydkiem z użyciem pochodnej zawierającej biotynę. Takie rozwiązanie jest szczególnie obiecujące z punktu widzenia terapii przeciwnowotworowej, szczególnie z uwagi na liczne skutki uboczne oraz zjawisko lekooporności związane z obecnie stosowanymi lekami na bazie kompleksów platyny. Przede wszystkim poszukuje się metali o lepszej biodostępności, wyższej aktywności przeciwnowotworowej oraz mniejszej liczbie działań niepożądanych. Takie warunki spełnia ruten, jednak konieczne jest dobranie odpowiednich ligandów. Z badań wynika, że *N*-heterocykliczne pochodne karbenu wykazują wysoką stabilność, a ponadto łatwo można je modyfikować, na przykład pod kątem lipofilowości. Problemem jest jednak ich niskie ukierunkowanie na komórki nowotworowe. Rozwiązaniem może się okazać właśnie chemia bioortogonalna, a konkretnie reakcja cykloaddycji pomiędzy pochodnymi dibenzocyklooktynu (DBCO) zawierającymi biotynę a azydkiem, w których ugrupowanie N₃ jest połączone poprzez mostek disiarczkowy *N*-heterocyklicznym kompleksem karbenowym rutenu. W związku z tym, że niektóre nowotwory wykazują nadekspresję receptorów biotyny, tak skonstruowany aklin może zostać wyłapany w obrębie zmian, dzięki czemu późniejsza cykloaddycja zajdzie w wybranym miejscu. Inną cechą charakterystyczną komórek nowotworowych jest wysokie stężenie glutationu. Związek ten jest zdolny do rozrywania wiązań disiarczkowych, co w tym przypadku prowadzi do uwolnienia terapeutycznego kompleksu rutenu [26].

4. Podsumowanie

Chemia bioortogonalna jest bez wątpienia ogromnym wyzwaniem dla naukowców. Związane z nią wymagania są na tyle liczne i trudne do spełnienia, że jak dotąd nie udało się znaleźć przemiany, która spełniałaby je wszystkie w wystarczającym stopniu. Reakcje bioortogonalne muszą być dostosowane nie tylko do warunków panujących w organizmie, ale również do aparatury umożliwiającej bioobrazowanie. Jednak potencjał aplikacyjny tego typu przemian

jest tak duży, że nieustannie trwają próby poprawy poszczególnych parametrów poprzez modyfikacje wykorzystywanych związków czy też poszukiwanie zupełnie nowej strategii. Już dziś możliwe jest znakowanie białek, lipidów, cukrów czy nukleotydów. Niezwykle interesującą możliwością jest również opracowywanie terapii celowanych opartych na chemii bioortogonalnej. Dzięki wysokiej selektywności tych reakcji do uwalniania leku dochodzi w ściśle zaplanowanym miejscu, co w dużym stopniu ogranicza działania niepożądane. Takie podejście jest szczególnie cenne w przypadku terapii nowotworowych.

Pomimo konieczności dopracowania poszczególnych metodologii, nie ma wątpliwości, że reakcje bioortogonalne mają ogromne znaczenie z punktu widzenia medycyny, zarówno pod kątem terapii jak i diagnostyki. Dokładna znajomość procesów zachodzących w organizmie jest podstawą do zaplanowania skutecznego leczenia. Ponadto wysoka selektywność tych przemian, w połączeniu z silną fluorescencją ich produktów, ma szansę zrewolucjonizować diagnostykę medyczną, umożliwiając wykrywanie już bardzo niewielkich zmian. Dzięki temu możliwe stanie się szybsze podjęcie leczenia, a także lepsza kontrola działania już stosowanej terapii, która dodatkowo może być terapią celowaną. Temat ten nieustannie przyciąga uwagę naukowców, co tylko potwierdza znaczący potencjał aplikacyjny chemii bioortogonalnej.

Literatura

1. Zhang Z.J., Wang Y.C., Yang X., Hang H.C.: Chemical Reporters for Exploring Microbiology and Microbiota Mechanisms, *ChemBioChem*, 2020, 21(1–2), 19–32.
2. Qin L.H., Hu W., Long Y.Q.: *Bioorthogonal chemistry: Optimization and application updates during 2013–2017*, *Tetrahedron Letters*, **2018**, 59(23), 2214–28.
3. Oliveira B.L., Guo Z., Bernardes G.J.L.: *Inverse electron demand Diels-Alder reactions in chemical biology*, *Chemical Society Reviews*, **2017**, 46(16), 4895–950.
4. Carell T., Vrabel M.: *Bioorthogonal Chemistry—Introduction and Overview*, *Topics in Current Chemistry*, **2016**, 374(1), 1–21.
5. Godinat A., Bazhin A.A., Goun E.A.: *Bioorthogonal chemistry in bioluminescence imaging*, *Drug Discovery Today*, **2018**, 23(9), 1584–90.
6. Ban H., Nagano M., Gavrilyuk J., Hakamata W., Inokuma T., Barbas C.F.: *Facile and stable linkages through tyrosine: Bioconjugation strategies with the tyrosine-click reaction*, *Bioconjugate Chemistry*, **2013**, 24(4), 520–32.
7. Sivakumar K., Xie F., Cash B.M., Long S., Barnhill H.N., Wang Q.: *A fluorogenic 1,3-dipolar cycloaddition reaction of 3-azidocoumarins and acetylenes*, *Organic Letters*, **2004**, 6(24), 4603–6.
8. Sundhoro M., Jeon S., Park J., Ramström O., Yan M.: *Perfluoroaryl Azide Staudinger Reaction: A Fast and Bioorthogonal Reaction*, *Angewandte Chemie - International Edition*, **2017**, 56(40), 12117–21.
9. Shah L., Laughlin S.T., Carrico I.S.: *Light-Activated Staudinger-Bertozzi Ligation within Living Animals*, *Journal of the American Chemical Society*, **2016**, 138(16), 5186–9.
10. Tornøe C.W., Christensen C., Meldal M.: *Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-Triazoles by regioselective copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides*, *Journal of Organic Chemistry*, **2002**, 67(9), 3057–64.

11. Kennedy D.C., McKay C.S., Legault M.C.B., Danielson D.C., Blake J.A., Pegoraro A.F., et al.: *Cellular consequences of copper complexes used to catalyze bioorthogonal click reactions*, Journal of the American Chemical Society, **2011**, 133(44), 17993–8001.
12. Besanceney-Webler C., Jiang H., Zheng T., Feng L., Soriano Del Amo D., Wang W., et al.: *Increasing the efficacy of bioorthogonal click reactions for bioconjugation: A comparative study*, Angewandte Chemie - International Edition, **2011**, 50(35), 8051–6.
13. Wang W., Hong S., Tran A., Jiang H., Triano R., Liu Y., et al.: *Sulfated ligands for the copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition*, Chemistry - An Asian Journal, **2011**, 6(10), 2796–802.
14. Baskin J.M., Prescher J.A., Laughlin S.T., Agard N.J., Chang P. V., Miller I.A., et al.: *Copper-free click chemistry for dynamic in vivo imaging*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **2007**, 104(43), 16793–7.
15. Laughlin S.T., Bertozzi C.R.: *In vivo imaging of Caenorhabditis elegans glycans*, ACS Chemical Biology, **2009**, 4(12), 1068–72.
16. Tu J., Xu M., Franzini R.M.: *Dissociative Bioorthogonal Reactions*, ChemBioChem, **2019**, 20(13), 1615–27.
17. Tu J., Svatunek D., Parvez S., Liu A.C., Levandowski B.J., Eckvahl H.J., et al.: *Stable, Reactive, and Orthogonal Tetrazines: Dispersion Forces Promote the Cycloaddition with Isonitriles*, Angewandte Chemie - International Edition, **2019**, 58(27), 9043–8.
18. Ramil C.P., Dong M., An P., Lewandowski T.M., Yu Z., Miller L.J., et al.: *Spirohexene-Tetrazine Ligation Enables Bioorthogonal Labeling of Class B G Protein-Coupled Receptors in Live Cells*, Journal of the American Chemical Society, **2017**, 139(38), 13376–86.
19. Best M., Degen A., Baalman M., Schmidt T.T., Wombacher R.: *Two-step protein labeling by using lipoic acid ligase with norbornene substrates and subsequent inverse-electron demand diels-alder reaction*, ChemBioChem, **2015**, 16(8), 1158–62.
20. Tamura T., Ueda T., Goto T., Tsukidate T., Shapira Y., Nishikawa Y., et al.: *Rapid labelling and covalent inhibition of intracellular native proteins using ligand-directed N-Acyl-N-Alkyl sulfonamide*, Nature Communications, **2018**, 9(1), 1–12.
21. Spiciarich D.R., Nolley R., Maund S.L., Purcell S.C., Herschel J., Iavarone A.T., et al.: *Bioorthogonal Labeling of Human Prostate Cancer Tissue Slice Cultures for Glycoproteomics*, Angewandte Chemie - International Edition, **2017**, 56(31):8992–7
22. König A.I., Sorkin R., Alon A., Nachmias D., Dhara K., Brand G., et al.: *Live cell single molecule tracking and localization microscopy of bioorthogonally labeled plasma membrane proteins*, Nanoscale, **2020**, 12(5), 3236–48.
23. Jiang T., Kumar P., Huang W., Kao W.S., Thompson A.O., Camarda F.M., et al.: *Modular Enzyme- and Light-Based Activation of Cyclopropene–Tetrazine Ligation*, ChemBioChem, **2019**, 20(17), 2222–6.
24. Werther P., Yserentant K., Braun F., Kaltwasser N., Popp C., Baalman M., et al.: *Live-Cell Localization Microscopy with a Fluorogenic and Self-Blinking Tetrazine Probe*, Angewandte Chemie - International Edition, **2020**, 59(2), 804–10.
25. Sarris A.J.C., Hansen T., de Geus M.A.R., Maurits E., Doelman W., Overkleeft H.S., et al.: *Fast and pH-Independent Elimination of trans-Cyclooctene by Using Aminoethyl-Functionalized Tetrazines*, Chemistry - A European Journal, **2018**, 24(68), 18075–81.

-
26. Lv G., Li K., Qiu L., Peng Y., Zhao X., Li X., et al.: *Enhanced Tumor Diagnostic and Therapeutic Effect of Mesoporous Silica Nanoparticle-Mediated Pre-targeted Strategy*, *Pharmaceutical Research*, **2018**, 35, 62–73.

Chemia bioortogonalna przyszłością diagnostyki medycznej

Słowa kluczowe: chemia bioortogonalna, diagnostyka, medycyna

Streszczenie: Powszechnie wiadomo, jak ważna dla zaprojektowania efektywnego leczenia jest szybka i skuteczna diagnostyka, a także dokładne poznanie mechanizmów przemian zachodzących w organizmie. Nic więc dziwnego, że naukowcy od lat szukają metod, które pozwoliłyby wykryć daną chorobę czy zrozumieć sposób jej działania. Niezwykle obiecującą możliwością okazało się wykorzystanie w tym celu chemii bioortogonalnej. Obejmuje ona szybkie, selektywne, bezkatalityczne reakcje, które pozwalają na śledzenie tego, co dzieje się w organizmie bez zakłócania naturalnych procesów, które w nim zachodzą. Obserwacje te są możliwe dzięki zastosowaniu związków wykazujących fluorescencję i charakteryzujących się wysokim powinowactwem do wybranego celu biologicznego. Takie podejście umożliwia również wykrycie zmian chorobowych, charakterystycznych na przykład dla nowotworów, a także opracowanie terapii celowanej. Praca ma charakter przeglądu literaturowego najnowszych doniesień na temat chemii bioortogonalnej oraz jej potencjalnego zastosowania.

Bioorthogonal chemistry as the future of medical diagnostics

Keywords: bioorthogonal chemistry, diagnostic, medicine

Abstract: It is well known how important fast and effective diagnostics are, as well as a thorough understanding of the mechanisms of changes taking place in the body for the design of effective treatment. It is no wonder that scientists have been looking for methods for years to detect a given disease or understand how it works. The use of bioorthogonal chemistry for this purpose proved to be extremely promising. It includes fast, selective, non-catalytic reactions that allow to track what is happening in the body without disrupting the natural processes that occur in it. These observations are possible due to the use of compounds exhibiting fluorescence and having high affinity for the selected biological target. This approach also allows the detection of lesions, characteristic for example of cancer, as well as the development of targeted therapy. The work is a literature review of the latest reports on bioorthogonal chemistry and its potential application.

Analiza wykorzystania miejsc parkingowych w Strefie Płatnego Parkowania w Gliwicach

1. Wprowadzenie

Dla uczestnika ruchu przemieszczającego się samochodem osobowym ostatnim etapem podróży jest poszukiwanie miejsca do zaparkowania swojego pojazdu. Poszukiwanie wolnego miejsca parkingowego przez kierowców powoduje zatłoczenie w centrum miasta, ale również ma negatywny wpływ na poziom bezpieczeństwa ruchu drogowego oraz na środowisko naturalne [1÷4]. Wprowadzenie Strefy Płatnego Parkowania (SPP) może zniechęcić kierowców do podróży samochodem do centrum miasta [5] oraz zwiększyć rotację na miejscach parkingowych, co pozwala na lepsze wykorzystanie miejsc parkingowych, jak również zwiększa dostępność do nich [6].

Ponad to poszukiwanie wolnego miejsca do zaparkowania pojazdu wymusza na kierowcy podzielność uwagi, ponieważ musi skupić się na prowadzeniu pojazdu zgodnie z przepisami ruchu drogowego oraz analizować obszar w celu zaparkowania pojazdu [7]. Rozwiązaniem w takim przypadku może być wprowadzenie systemu Dynamicznej Informacji Parkingowej, który naprowadza kierowcę na wolne miejsce parkingowe [3, 8].

Liczba miejsc parkingowych powinna być dostosowana do okresu, w którym występuje największe zapotrzebowanie na zaparkowanie pojazdów. Z powodu nierównomiernego rozkładu ruchu w ciągu dnia, tygodnia oraz roku parkingi mogą być przepełnione lub charakteryzować się zerową, czy też nieznaczną liczbą pojazdów [9]. Wyniki badań przedstawionych w literaturze [10-11] wskazują, że najczęściej osób korzysta z parkingów w podróżach do/z pracy.

Analizę wykorzystania powierzchni parkingowej można przeprowadzić na podstawie [10]:

- Wskaźnika wykorzystania powierzchni parkingowej – W_p – stosunek liczby pojazdów parkujących w danym okresie czasu do całkowitej liczby miejsc parkingowych w badanym obszarze:

$$W_p = \frac{P_r}{M_r} \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

¹ agata.kurek@polsl.pl, Katedra Systemów Transportowych i Inżynierii Ruchu, Wydział Transportu i Inżynierii Lotniczej, Politechnika Śląska

² elzbieta.macioszek@polsl.pl, Katedra Systemów Transportowych i Inżynierii Ruchu, Wydział Transportu i Inżynierii Lotniczej, Politechnika Śląska

gdzie: P_r – liczba pojazdów parkujących w badanym okresie [P], M_r – całkowita liczba miejsc parkingowych.

- Wskaźnika rotacji - W_r – średnia liczba parkujących pojazdów, która w danym okresie czasu (najczęściej w ciągu godziny lub doby) korzystająca z jednego miejsca parkingowego:

$$W_r = \frac{P_{pn}}{M_p} \cdot 100 [P/\text{stanowisko}] \quad (2)$$

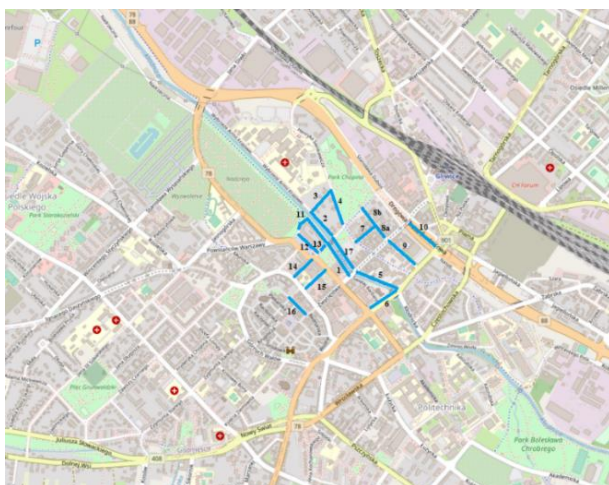
gdzie: P_{pn} – liczba pojazdów parkujących w badanym okresie [P], M_r – całkowita liczba miejsc parkingowych.

Celem artykułu była analiza wykorzystania miejsc parkingowych w Strefie Płatnego Parkowania w Gliwicach w 2018 roku. Analizy obejmowały wyznaczenie wartości wykorzystania powierzchni parkingowej oraz wskaźnika rotacji w ciągu dnia, tygodnia oraz roku na poszczególnych segmentach zlokalizowanych w obszarze SPP.

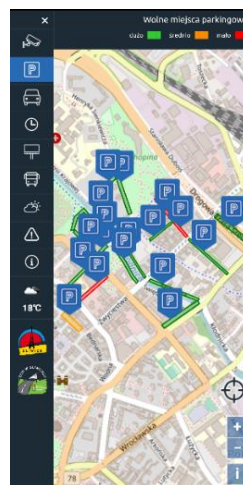
2. Charakterystyka obszaru badawczego

Gliwice są miastem na prawach powiatu, położonym w województwie śląskim. W mieście funkcjonuje przez całą dobę Centrum Sterowania Ruchem jako jednostka Zarządu Dróg Miejskich. W 2013 roku zrealizowano projekt „Rozbudowa systemu detekcji na terenie miasta Gliwice wraz z modernizacją wybranych sygnalizacji świetlnych, etap I”, a w 2018 roku - projekt „Rozbudowa systemu detekcji na terenie miasta Gliwice wraz z modernizacją wybranych sygnalizacji świetlnych, etap II”. Celem obu projektów było usprawnienie komunikacji oraz ruchu na drogach w Gliwicach [12].

W Gliwicach Strefa Płatnego Parkowania (SPP) jest podzielona na Podstrefę A oraz Podstrefę B oraz na kilka segmentów, które wyposażone są w czujniki parkowania oraz tablice Dynamicznej Informacji Parkingowej (rysunek 1). W momencie wykrycia pojazdu na miejscu parkingowym przez sensor magnetyczny (czujnik), poprzez zaburzenie pola magnetycznego wytworzonego przez pętlę indukcyjną, informacja jest przekazywana do koncentratorów. Następnie dane te przesyłane są do sterownika za pomocą sieci światłowodowej, a informacje o liczbie wolnych miejsc parkingowych wyświetlane są na tablicach Dynamicznej Informacji Parkingowej. Informacje dotyczące zajętości miejsc parkingowych są również dostępne dla użytkowników aplikacji ITS Gliwice (rys. 2).



Rysunek 1. Ulice, na których miejsca parkingowe wyposażone są w czujniki [Opracowanie własne na podstawie [13]]



Rysunek 2. Zrzut z ekranu aplikacji ITS Gliwice [Opracowanie własne na podstawie [14]]

Liczba miejsc ogólnodostępnych oraz dla osób niepełnosprawnych w poszczególnych segmentach SPP w Gliwicach została zaprezentowana w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka segmentów w SPP w Gliwicach

Segment	Liczba miejsc parkingowych ogólnodostępnych	Liczba miejsc parkingowych dla osób niepełnosprawnych
1	68	3
2	11	-
3	15	-
4	53	1
5	42	-
6	41	3
7	35	2
8a	8	-
8b	10	-
9	38	2
10	125	2
11	11	2
12	70	5
13	11	-
14	38	1
15	15	-
16	41	3
17	40	2

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [15]]

Kierowcy pozostawiający pojazd w SPP w Gliwicach zobowiązani są do uiszczenia opłaty w dni robocze w godzinach 10:00-18:00. Stawka jest uzależniona od podstrefy, w której znajduje się miejsce parkingowe oraz czasu postoj (tabela 2). Mieszkańcy nieruchomości znajdujących się przy ulicach, na których funkcjonuje SPP mają możliwość wykupienia ryczału o wysokości 120 zł za rok. Dodatkowo możliwe jest wykupienie ryczału wielodniowego za postój w SPP od 5 dni do 1 roku, który jest obliczany jako iloczyn dni oraz stawkę. W przypadku Podstrefy A stawka ta wynosi 13 zł, natomiast w przypadku Podstrefy B – 7,50 zł. Z opłat za postój w SPP zwolnione są osoby niepełnosprawne posiadające kartę parkingową, kierujący pojazdami jednośladowymi, pojazdy Straży Miejskiej oraz pojazdy operatora SPP, w trakcie wykonywania obowiązków wynikających z pełnienia funkcji operatora SPP [15].

Tabela 2. Cennik w Strefie Płatnego Parkowania w Gliwicach

Czas	Podstrefa A	Podstrefa B
Minimum 15 minut	0,70 zł	0,40 zł
30 minut	1,40 zł	0,80 zł
1 godzina	2,80 zł	1,60 zł
2 godziny	6,10 zł	3,50 zł
3 godziny	10,00 zł	5,70 zł
4 godziny	12,80 zł	7,30 zł
Cały dzień w godz. 10.00 - 18.00 Opłata większa niż 15,60 zł jest przeliczana na minuty postoj w kolejnych dniach	15,60 zł	8,90 zł

Źródło: [15]

3. Analiza wykorzystania miejsc parkingowych w Strefie Płatnego Parkowania w Gliwicach

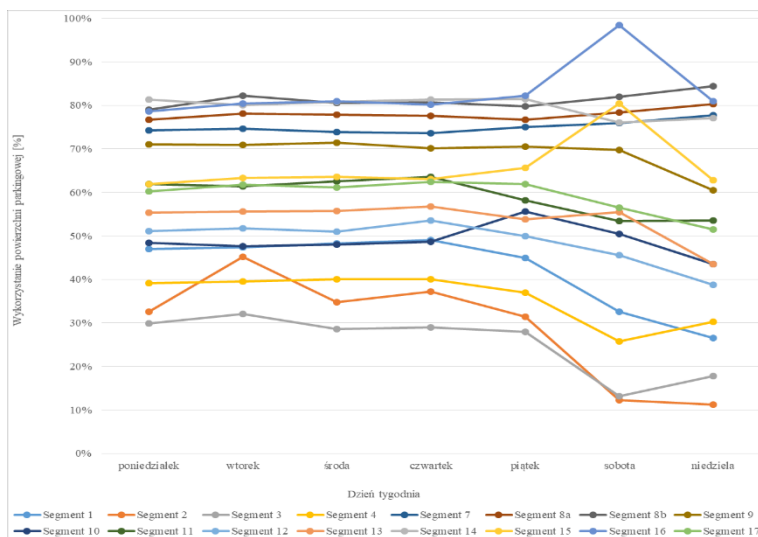
Dane do analizy wykorzystania miejsc parkingowych w SPP w Gliwicach zostały pozyskane z Zarządu Dróg Miejskich w Gliwicach. Obejmowały one liczbę zaparkowanych pojazdów oraz rotację pojazdów z podziałem na godziny dla wszystkich dni w roku 2019 na wszystkich miejscach parkingowych wyposażonych w czujniki. Segment 5 i 6 zostały pominięte w analizach z powodu niekompletnych danych. Dni świąteczne występujące w roku 2019 oraz dni, na które oddziaływały zostały pominięte w analizach.

Analiza statystyczna obejmowała:

- Średnią liczbę zaparkowanych pojazdów w każdym segmencie w poszczególnych dniach w tygodniu,
- Średnią liczbę zaparkowanych pojazdów w każdym segmencie w poszczególnych miesiącach w ciągu roku w dni robocze,
- Średnią liczbę zaparkowanych pojazdów w każdym segmencie w poszczególnych godzinach w ciągu dnia roboczego w październiku,
- Średnią rotację na miejscach parkingowych w każdym segmencie w poszczególnych dniach w tygodniu,

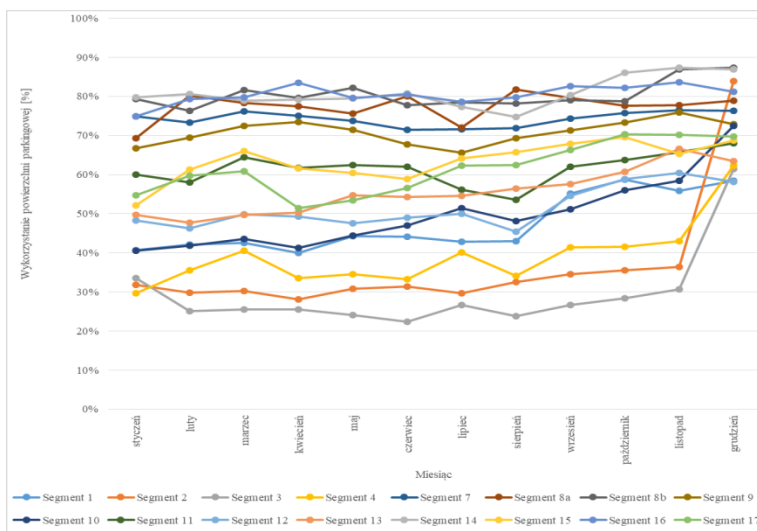
- Średnią rotację na miejscach parkingowych w każdym segmencie w poszczególnych miesiącach w ciągu roku w dni robocze,
- Średnią rotację na miejscach parkingowych w każdym segmencie w poszczególnych godzinach w ciągu dnia roboczego w październiku.

Rysunek 3 przedstawia średnie wykorzystanie powierzchni parkingowej na analizowanych segmentach w poszczególnych dniach w tygodniu. Największym wykorzystaniem powierzchni parkingowej charakteryzują się segmenty: 7, 8a, 8b, 9, 14 oraz 16. Wykorzystanie powierzchni parkingowej na miejscach parkingowych w tych segmentach wynosi ponad 70% w dni robocze. Spowodowane może to być faktem, iż segmenty 14 oraz 16 znajdują się najbliżej rynku w Gliwicach, natomiast segmenty 7, 8a, 8b oraz 9 – blisko budynków handlowo-usługowych. Natomiast najmniejsze wykorzystanie powierzchni parkingowej w analizowanym okresie można zauważyć na segmentach: 2, 3 oraz 4 – wartość ta wynosi poniżej 40%. Segmenty te zlokalizowane są najdalej od generatorów ruchu związanych z działalnością handlowo-usługową. Wykorzystanie powierzchni parkingowej od poniedziałku do piątku jest na podobnym poziomie, z wyjątkiem segmentów: 2, 3, 8b, 10, 12. Wzrost wykorzystania powierzchni parkingowej w sobotę w porównaniu do pozostałych dni tygodnia można zaobserwować w przypadku segmentu: 8a, 8b, 14, 15, 16. Natomiast wzrost wartości wykorzystania powierzchni parkingowej w niedzielę stosunku do pozostałych dni tygodnia można zauważyć w przypadku segmentów: 3, 4, 7, 8a, 8b, 14. Biorąc pod uwagę wszystkie analizowane segmenty można wnioskować, że w dni robocze wykorzystanie powierzchni parkingowej jest większe niż w dni weekendowe. Dlatego też w pozostałych analizach uwzględniono tylko dni robocze.



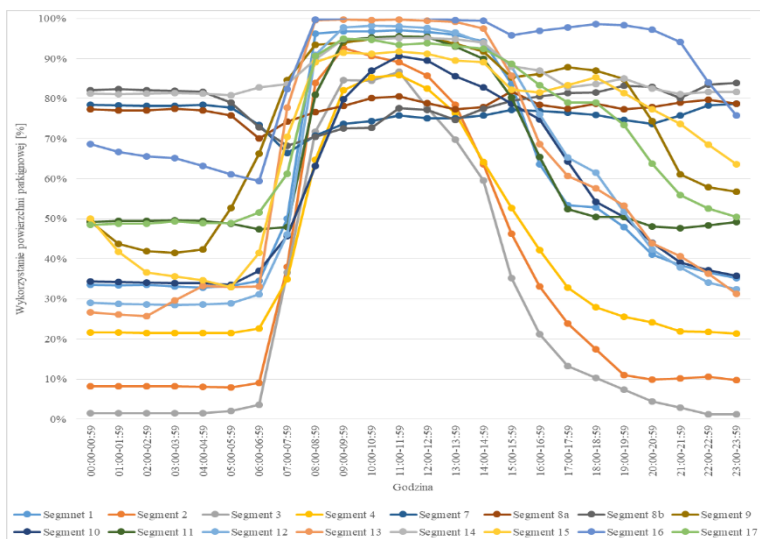
Rysunek 3. Średnie wykorzystanie powierzchni parkingowej w analizowanych segmentach w poszczególnych dniach w tygodniu [Opracowanie własne]

Na rysunku 4 przedstawiono średnie wykorzystanie powierzchni parkingowej w analizowanych segmentach w poszczególnych miesiącach w ciągu roku w dni robocze. Analizując dane nie można wyciągnąć jednoznacznych wniosków dla wszystkich segmentów oraz miesięcy. W przypadku segmentów: 2, 3, 4 można zauważyć znacznie większe wykorzystanie powierzchni parkingowej w grudniu w porównaniu do pozostałych miesięcy. W przypadku segmentu 2 jest to o około 47% więcej, w segmencie 3 – około 31%, a w segmencie 4 – około 20%. W przypadku segmentu 10 można zauważyć wzrost wykorzystania powierzchni w każdym kolejnym miesiącu 2019 roku. Można spodziewać się, że w 2020 roku wartość ta dalej będzie rosła. Biorąc pod uwagę wszystkie analizowane segmenty można zauważyć, że w październiku wykorzystanie powierzchni parkingowej było największe.



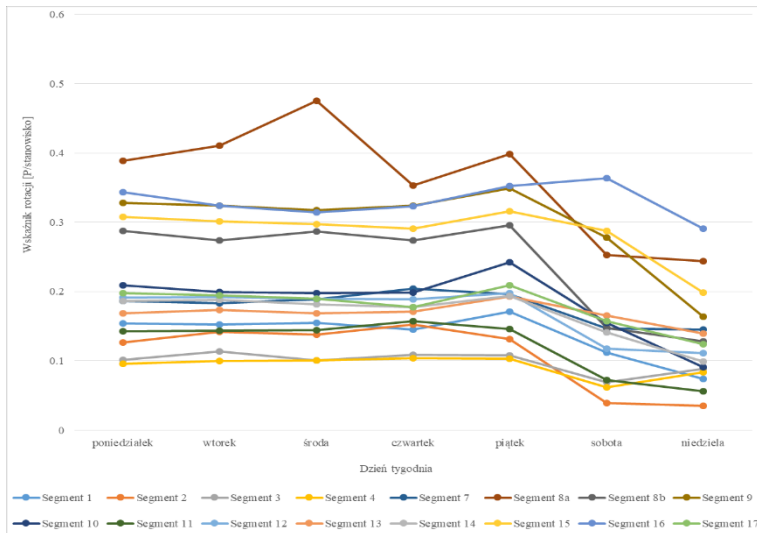
Rysunek 4. Średnie wykorzystanie powierzchni parkingowej w analizowanych segmentach w poszczególnych miesiącach w ciągu roku [Opracowanie własne]

W związku z faktem, iż październik charakteryzował się największym wykorzystaniem powierzchni parkingowej, na rysunku 5 przedstawiono wykorzystanie powierzchni parkingowej w analizowanych segmentach w poszczególnych godzinach w ciągu dnia roboczego w październiku. Największe wykorzystanie powierzchni parkingowej można zaobserwować w godzinach 06:00-15:00. Jednak w zależności od segmentu godziny te różnią się. W przypadku segmentu 16 duże wykorzystanie powierzchni parkingowej można również zauważyć w godzinach 17:00-21:00. Również w godzinach nocnych występuje duże wykorzystanie powierzchni parkingowej na miejscach parkingowych w analizowanych segmentach. Może być to spowodowane faktem, iż mieszkańcy pozostawiają swój pojazd na miejscach parkingowych w analizowanych segmentach.



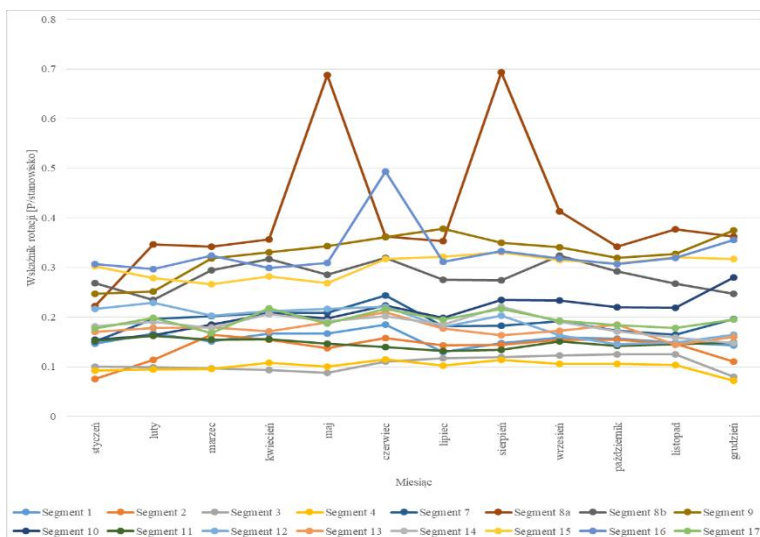
Rysunek 5. Średnie wykorzystanie powierzchni parkingowej w analizowanych segmentach w poszczególnych godzinach w ciągu dnia roboczego w październiku [Opracowanie własne]

Kolejna analiza obejmowała wyznaczenie wskaźnika rotacji. Rysunek 6 prezentuje średnią wartość wskaźnika rotacji na miejscach parkingowych w analizowanych segmentach w poszczególnych dniach tygodnia. Największą wartością wskaźnika rotacji charakteryzują się segmenty: 8a, 8b, 9, 15, 16. Wpływ na wartość wskaźnika rotacji w przypadku tych segmentów może mieć ich lokalizacja. Największe wartości wskaźnika rotacji na miejscach parkingowych w tych segmentach wskazują na fakt, iż celem podróży osób parkujących tam swój pojazd były zakupy, spotkanie towarzyskie/rodzinne lub załatwianie krótkich spraw w centrum miasta. Dane wskazują, że w przypadku dni weekendowych wartość tego wskaźnika jest mniejsza niż w przypadku dni roboczych. Jedynie w przypadku segmentu 16, w sobotę jest on wyższy niż w pozostałe dni tygodnia. Od poniedziałku do czwartku wskaźnik rotacji jest na podobnym poziomie. W przypadku segmentu 8a można zauważyć większą wartość wskaźnika w środę w porównaniu do pozostałych dni tygodnia. Natomiast wartość wskaźnika rotacji w piątek jest większa w porównaniu do pozostałych dni roboczych, z wyjątkiem segmentów: 2, 7, 11.



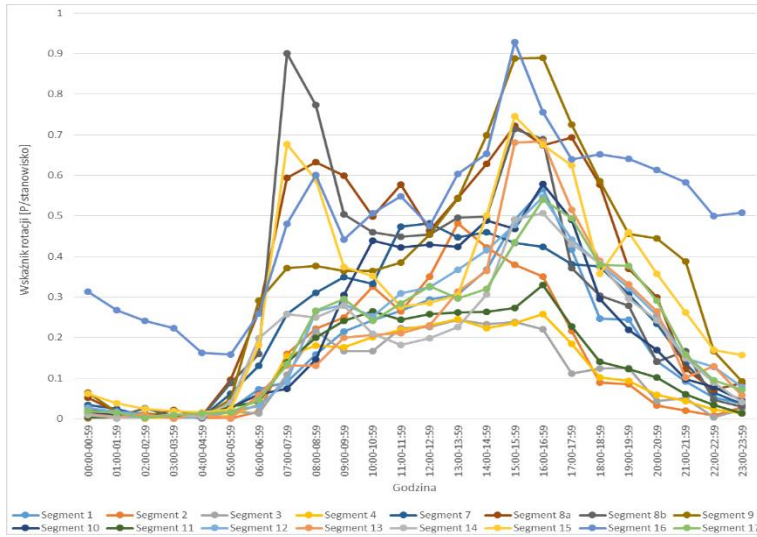
Rysunek 6. Średnia wartość wskaźnika rotacji na miejscach parkingowych w analizowanych segmentach w poszczególnych dniach w tygodniu [Opracowanie własne]

Na rysunku 7 przedstawiona została średnia wartość wskaźnika rotacji na miejscach parkingowych w analizowanych segmentach w poszczególnych miesiącach w ciągu roku w dni robocze. Na podstawie danych nie można wyciągnąć jednoznacznych wniosków. W przypadku większej części analizowanych segmentów wskaźnik rotacji na miejscach parkingowych jest na tym samym poziomie we wszystkich miesiącach w roku. Największe wahania można zauważyć w przypadku segmentów: 8a, 8b, 15, 16. W segmencie 2 wartość wskaźnika rotacji jest najmniejsza w styczniu oraz w lutym, a od marca utrzymuje się na podobnym poziomie. Segment 16 charakteryzuje się większą wartością wskaźnika w czerwcu niż w pozostałych miesiącach w roku, natomiast w przypadku segmentu 8a są to miesiące maj oraz czerwiec. Podobnie jak w przypadku wartości wykorzystania powierzchni parkingowej, w segmencie 10 można zauważyć tendencję wzrostową wartości wskaźnika rotacji w kolejnych miesiącach w 2019 roku.



Rysunek 7. Średnia wartość wskaźnika rotacji na miejscach parkingowych w analizowanych segmentach w poszczególnych miesiącach w roku w dni robocze [Opracowanie własne]

Rysunek 8 przedstawia średnią wartość wskaźnika rotacji na miejscach parkingowych w analizowanych segmentach w poszczególnych godzinach w ciągu dnia roboczego w październiku. Wskaźnik rotacji na miejscach parkingowych w analizowanych segmentach w godzinach 00:00-05:00 przyjmuje wartość bliską lub równą 0. Wyjątkiem jest segment 16, gdzie wartość wskaźnika w godzinach wczesnorannych oraz nocnych jest na wysokim poziomie. W godzinach 06:00-18:00 wskaźnik rotacji przyjmuje większe wartości niż w pozostałych okresach doby. Wyniki tej analizy potwierdzają, że kierowcy, którzy korzystają z miejsc postojowych w analizowanych segmentach, to osoby, których celem podróży są zakupy, spotkanie towarzyskie/rodzinne, czy też załatwianie krótkich spraw w centrum miasta.



Rysunek 8. Średnia wartość wskaźnika rotacji na miejscach parkingowych na analizowanych segmentach w poszczególnych godzinach w ciągu dnia roboczego w październiku [Opracowanie własne]

4. Wnioski

Celem artykułu było przedstawienie zmienności godzinowej, dziennej oraz miesięcznej wykorzystania powierzchni parkingowej oraz wskaźnika rotacji w poszczególnych segmentach Strefy Płatnego Parkowania w Gliwicach. Analiza danych pozwoliła na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Poszczególne segmenty charakteryzują się zróżnicowanym wykorzystaniem powierzchni parkingowej w ciągu dnia, tygodnia oraz roku,
- Największe wykorzystanie miejsc parkingowych w SPP w Gliwicach występowało w dni robocze, w godzinach 06:00-15:00, w październiku,
- Największa zmienność na miejscach parkingowych występowała w dni robocze, w godzinach 06:00-18:00,
- Rozkład wskaźnika rotacji w ciągu dnia oraz tygodnia wskazują, że kierowcy, którzy korzystają z analizowanych parkingów to osoby, których celem podróży są np. sprawy urzędowe, zakupy, spotkanie towarzyskie/rodzinne, czy też załatwianie krótkich spraw w centrum miasta.

Literatura

1. Shoup D.: The high cost of free parking, *Journal of Planning Education and Research*, 1997.
2. Shoup D. C.: Cruising for parking, *Transport Policy*, 2006.
3. Domin M., Mysona M.: Zmniejszenie zanieczyszczenia powietrza na obszarach miejskich dzięki zastosowaniu systemu informacji parkingowej, *Journal of Translogistics*, s
4. Duda-Wiertel U., Szarata A.: The analysis of transport-related behaviours of drivers in highly occupied paid parking zones, *Advances in Transportation Studies*, 2019.
5. Kostecka A.: Badanie wybranych cech parkowania w polskich miastach, *Zeszyty Naukowo-Techniczne Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Komunikacji w Krakowie. Seria: Materiały Konferencyjne*, 2015.
6. Szczuraszek T., Karwasz M.: Analiza wybranych charakterystyk parkowania w strefie płatnego parkowania w śródmieściu Bydgoszczy w związku z wdrażaniem ITS, *Transport Miejski i Regionalny*, 2014
7. Biedrońska J., Figaszewski J., Kozak K., Lisik A., Mikroś-Rytel W.: Projektowanie obiektów motoryzacyjnych, *Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice*, 2010.
8. Chai H., Ma R., Zhang H. M.: Search for parking: a dynamic parking and route guidance system for efficient parking and traffic management, *Journal of Intelligent Transportation Systems*, 2019.
9. Żochowska R., Karoń G.: Przegląd literatury na temat zjawisk kongestii i zakłóceń ruchu w systemie transportowym miasta w aspekcie modelowania podróży, *Zeszyty Naukowo-Techniczne STTK RP, Oddział w Krakowie*, 2012.
10. Gaca, S., Suchożewski, W., Tracz, M.: Inżynieria ruchu drogowego: teoria i praktyka, *Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa*, 2009.
11. Macioszek E., Kurek A.: The Use of a Park and Ride System—A Case Study Based on the City of Cracow (Poland), *Energies*, 2020.
12. https://rpo.slaskie.pl/czytaj/system_detekcji_w_gliwicach
13. <https://www.openstreetmap.org/>
14. <https://its.gliwice.eu/>
15. <http://parkowaniegliwice.pl/>

Analiza wykorzystania miejsc parkingowych w Strefie Płatnego Parkowania w Gliwicach

Słowa kluczowe: parking, Strefa Płatnego Parkowania, Inteligentne Systemy Transportowe, wskaźnik rotacji

Streszczenie: Wzrost ruchu drogowego w miastach powoduje nie tylko zatory drogowe, obniżenie poziomu bezpieczeństwa ruchu drogowego, ale również problem związany z parkowaniem. Końcowym etapem podróży samochodem jest konieczność zaparkowania pojazdu. W centrach miast, gdzie popyt na miejsca postojowe jest największy, władze miast decydują się na wprowadzenie opłat za postój. Prowadzi to do krótszego czasu postoju. Aby ułatwić kierowcy znalezienie wolnego miejsca parkingowego stosuje się Dynamiczną Informację Parkingową. W tym systemie miejsca parkingowe wyposażone są w czujniki oraz tablice wyświetlające informacje o zajętości miejsc parkingowych. W artykule przedstawiono analizę wykorzystania miejsc parkingowych w Strefie Płatnego Parkowania w Gliwicach w 2018 roku. Analizy obejmowały wyznaczenie wartości wykorzystania powierzchni parkingowej oraz wskaźnika rotacji w ciągu dnia, tygodnia oraz roku. Wyniki analizy wskazują, że największe wykorzystanie powierzchni parkingowej było w dni robocze w godzinach 06:00-15:00 w październiku. Z kolei w przypadku wskaźnika rotacji największe wartości można zaobserwować w dni robocze w godzinach 06:00-18:00. Można wnioskować, że kierowcy korzystający z analizowanych miejsc parkingowych to osoby dojeżdżające do pracy, korzystające z instytucji państwowych zlokalizowanych w pobliżu, czy też ich celem podróży mogły być zakupy.

Analysis of the use of parking spaces in the Paid Parking Zone in Gliwice

Keywords: parking, Paid Parking Zone, Intelligent Transport Systems, rotation indicator

Abstract: The road traffic increase in cities and it causes not only road congestion, lowering the level of road safety, but also the problem of parking. The final stage of the car journey is the need to park the vehicle. In city centres, where the demand for parking spaces is the highest, city authorities decide to introduce parking fees. This leads to less downtime. Dynamic Parking Information is used to make it easier for the driver to find a free parking space. In this system, parking spaces are equipped with sensors and boards displaying information about the occupancy of parking spaces. The article presents an analysis of the use of parking spaces in the Paid Parking Zone in Gliwice in 2018. The analyzes included the determination of the value of the use of parking space and the turnover ratio during the day, week and year. The results of the analysis indicate that the greatest use of parking space was on working days between 06:00 and 15:00 in October. In the case of the rotation indicator, the highest values can be observed on working days between 06:00 and 18:00. It can be concluded that the drivers using the analyzed parking spaces are people commuting to work, using state institutions located in the vicinity, or their destination could be shopping.

Chelaty mikroelementowe w rolnictwie

1. Wstęp

Chelaty mikroelementowe są obecnie jednymi z najczęściej stosowanych nawozów w rolnictwie. Jednym z głównych ograniczeń w uprawach roślin są różnego typu niedobory mikroskładników, które wymagają aplikacji substancji posiadających w swej strukturze dany pierwiastek. Obecnie wyróżnić można trzy rodzaje nawozów, dzięki którym możliwe jest dostarczenie omawianych elementów. Są nimi sole nieorganiczne, które stosowane są w postaci siarczanów, kompleksy organiczne i syntetyczne chelaty. Do najczęściej używanych mikroskładników należą: miedź (Cu^{2+}), mangan (Mn^{2+}), żelazo (Fe^{3+}) i cynk (Zn^{2+}). Badania naukowe przeprowadzone na przełomie ostatnich 40 lat udowodniły, że stosowanie nawozów w postaci chelatów mikroelementowych pozwala zaspokoić zapotrzebowanie na substancje odżywcze roślin strączkowych, oleistych i zbóż spożywczych [1]. Słaba rozpuszczalność siarczanów żelaza, cynku, manganu i miedzi w glebach wapiennych przyczynia się do częstszego stosowania form chelatowych między innymi w uprawach truskawek. Zastosowanie soli nieorganicznych skutkuje niekorzystnym efektem wytrącania się metali, zmniejszając tym samym ich dostępność. Stosowanie pochodnych kwasu poliaminokarboksyłowego w postaci schelatowanej jest jednym z najbardziej skutecznych rozwiązań do korygowania niedoboru żelaza [2].

2. Właściwości chelatów mikroelementowych

Związki kompleksowe stosowane jako substancje nawożące w rolnictwie muszą wykazywać odpowiednie właściwości chemiczne i fizyczne. Chelaty mikroelementowe powinny cechować się wysoką przyswajalnością mikroskładników. Dzięki wysokiej zawartości niezbędnych składników, koniecznych do zaspokojenia potrzeb rośliny, preparat nawozowy wywiera mniej niekorzystny wpływ na środowisko naturalne. Kolejnym bardzo ważnym czynnikiem jest stopień skompleksowania mikroelementów. Według prawa nawozy chelatowe muszą zawierać co najmniej 80% formy schelatowanej. Innym istotnym czynnikiem jest rozpuszczalność w wodzie. Ze względu na możliwość tworzenia się trudnorozpuszczalnych osadów, które mogą powstawać przy niesprzyjających warunkach środowiska lub przy obecności innych preparatów

¹ Marcin.Luczynski@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://techorg.polsl.pl/>

² Agnieszka.Kudelko@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://techorg.polsl.pl/>

nawozowych zaleca się, aby wytwarzane chelaty mikroelementowe były ciekłe. Utworzenie trudno rozpuszczalnego osadu wiązałoby się z nieefektywnym, bądź utrudnionym działaniem. Chelaty, które są dobrze rozpuszczalne w wodzie, będą ulegać powolnej dysocjacji, uwalniając mikroelementy w formie jonowej. Ponadto mikroskładniki, które związane są z ligandem organicznym nie ulegają procesom sorpcji. Dzięki temu nawóz mikroelementowy może być uwalniany stopniowo. Ostatnią niezmiernie ważną cechą stosowanego nawozu jest jego biodegradacja. Każdy chelat mikroelementowy po aplikacji powinien szybko zostać rozłożony, uniemożliwiając w ten sposób akumulowanie się środków o dużej zdolności kompleksującej w glebie i wodach podziemnych. Istotne jest zatem, aby czas przebywania tego rodzaju środków w glebie korelował z szybkością pobierania składników odżywczych przez rośliny [3].

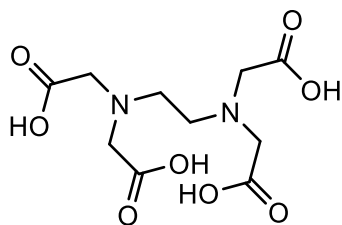
Chelaty mikroelementowe wykazują bardzo wysoką trwałość termodynamiczną i kinetyczną. Tworzenie się trwałych, stabilnych kompleksów możliwe jest poprzez zakleszczanie jonu centralnego wewnątrz struktury ligandu organicznego. W ten sposób powstaje tak zwany pierścień chelatowy, połączony wieloma wiązaniami koordynacyjnymi [4].

3. Najczęściej stosowane chelaty

Poprzez zastosowanie odpowiedniego ligandu organicznego możliwe jest otrzymanie nawozu mikroelementowego o pożądanym właściwościach fizykochemicznych. Dobór właściwego chelatu jest bardzo ważny w procesach hodowli różnego typu roślin spożywczych. Istotny wpływ na wybór docelowego składnika nawozowego ma również pH gleby, na której dany związek zawierający mikroelementy będzie używany [5]. Wybór odpowiedniego ligandu będzie też miał znaczenie w przypadku, gdy wymagana jest odpowiednia szybkość dostarczania mikroelementów do rośliny. Zastosowanie cząsteczki, która utworzyć może mniejszą liczbę wiązań koordynacyjnych z kationem metalu będzie wykazywać szybsze działanie [6]. Różnorodność dostępnych obecnie preparatów pozwala na dobranie odpowiedniego nawozu mikroelementowego, bądź ich mieszanie do danego rodzaju gleby i produkcji żywności z lepszą wydajnością.

3.1. Chelaty oparte na kwasie etylenodiaminotetraoctowym (EDTA)

Jednym z najbardziej popularnych ligandów organicznych używanych do produkcji chelatów mikroelementowych, używanych w rolnictwie jest kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA). Oprócz swojego zastosowania w uprawach roślin znalazł również zastosowanie w procesach galwanizacji i produkcji papieru [7]. Kwas EDTA znany jest także w świecie medycyny, jako bardzo dobry środek stosowany przy zatruciach wywołanych obecnością metali ciężkich w organizmie człowieka [8]. Uniwersalność kwasu etylenodiaminotetraoctowego pozwala na stosowanie chelatów zawierających takie jony metali jak cynk (Zn^{2+}), żelazo (Fe^{2+}), miedź (Cu^{2+}), czy mangan (Mn^{2+}) [9].

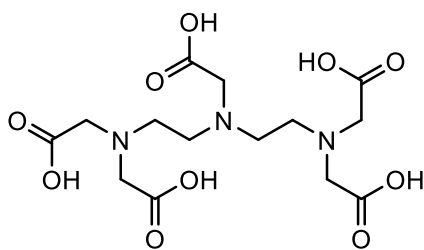


Rysunek 1. Kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA) [opracowanie własne]

Otrzymywanie kwasu EDTA opiera się na reakcji kwasu chlorooctowego z etylenodiaminą. Syntezę tę przeprowadza się w obecności wodorotlenku sodu w środowisku wodnym w podwyższonej temperaturze. W trakcie trwania procesu otrzymywania cząsteczki EDTA należy zwrócić uwagę na pH mieszaniny reakcyjnej, które powinno wynosić około 10. Właściwe utrzymywanie środowiska zasadowego odbywa się przez odpowiednie dodawanie roztworu NaOH. Produkt końcowy jest ciałem stałym o temperaturze topnienia 245°C [10][11].

3.2. Chelaty oparte na kwasie 1,1,4,7,7-dietylenotriaminopentaoctowym (DTPA)

Kwas DTPA jest popularnym ligandem organicznym, wykorzystywanym głównie w rolnictwie w postaci chelatów mikroelementowych [12]. Został zatwierdzony przez amerykańską Agencję ds. Żywności i Leków jako lek stosowany przy zatruciach aktywnościami. Jego pochodne są ponadto badane pod kątem recyklingu odpadów nuklearnych [13]. Cząsteczka kwasu dietylenotriaminopentaoctowego posiada pięć grup karboksylowych i trzy grupy aminowe, dlatego też zdolna jest utworzyć aż osiem wiązań koordynacyjnych z kationem metalu [14].



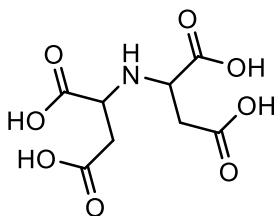
Rysunek 2. Kwas 1,1,4,7,7-dietylenotriaminopentaoctowy (DTPA) [opracowanie własne]

DTPA wykorzystywany jest między innymi do produkcji chelatów zawierających cynk (Zn^{2+}) [15]. Stosowanie tego typu nawozów przyczynia się do poprawy rozwoju nasion, aktywacji fotosyntezy, czy enzymów metabolicznych. Cynk dostarczany za pomocą związków kompleksowych uczestniczy ponadto w syntezie RNA i tworzeniu się białek. Niedobór tego mikroelementu jest jednym z czynników powstawania stresu fizjologicznego

u roślin, przez co może dochodzić do opóźnienia dojrzewania i powodować problemy związane z fotosyntezą. Poważny niedobór cynku prowadzi zazwyczaj do zahamowania wzrostu, pojawienia się chlorozy i podatności na różnego typu choroby, powodowane przez chorobotwórcze grzyby. Uwodniony siarczan cynku ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) i tlenek cynku (ZnO) pomimo niskiej ceny nie są wystarczającym źródłem tego mikroelementu dla roślin. Nowoczesne nawozy mikroelementowe, zbudowane z cząsteczki DTPA, wykazują lepszą wydajność dostarczania mikroskładników, głównie w glebach wapiennych. Niestety ze względu na wysoką cenę, obecnie łączy się stosowanie związków nieorganicznych z chelatami cynku [16].

3.3. Chelaty oparte na kwasie iminodibursztynowym (IDHA)

W produkcji chelatów mikroelementowych często wykorzystywany jest kwas iminodibursztynowy. IDHA posiada cztery grupy karboksylowe i jedną grupę aminową. Zdolny jest zatem do utworzenia pięciu wiązań koordynacyjnych. Z tego powodu chelaty na bazie kwasu IDHA uwalniają mikroelementy z większą szybkością aniżeli nawozy oparte o kwas EDTA, bądź DTPA [6].

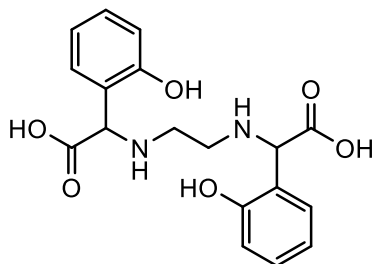


Rysunek 3. Kwas iminodibursztynowy (IDHA) [opracowanie własne]

Kwas iminodibursztynowy wykorzystywany jest między innymi do produkcji nawozów mikroelementowych zawierających żelazo. Jego zastosowanie mocno ograniczyło występowanie chlorozy u roślin. Choroba ta jest powszechnym problemem w rolnictwie, szczególnie w uprawach na glebach wapiennych. Występujący węglan wapnia utrzymuje pH gleby w granicach 7,5-8,5. Rozpuszczalność żelaza w glebie kontrolowana jest przez jego tlenki. W glebie zasadowej stężenie żelaza rozpuszczalnego wynosi około 10^{-10} mol/dm³, znacznie niżej niż wymagane 10^{-8} mol/dm³. Tak niska zawartość żelaza powoduje zmniejszenie stężenia chlorofilu w komórkach rośliny, w wyniku czego dochodzi do najbardziej charakterystycznego objawu wizualnego – żółknięcia liści. Pojawienie się tej choroby w uprawach powoduje radykalny spadek jakości i wielkości zbieranych plonów. Stosowanie chelatów mikroelementowych zawierających żelazo okazało się najbardziej skutecznym środkiem przeciwko chlorozie. Zaproponowany czynnik chelatujący, jakim jest kwas IDHA okazał się skuteczny w uprawach ogórka i soi. Prowadzone są również badania nad zastosowaniem tego typu nawozu w innych hodowlach roślinnych [17][6].

3.4. Chelaty oparte na kwasie etylenodiamino-di(*o*-hydroksyfenylo)octowym (EDDHA)

Pochodna 2-hydroksyfenylowa kwasu etylenodiaminodioctowego znana również pod nazwą *N,N'*-etyleno-bis-2-(*o*-hydroksyfenylo)-glicyna (EHPG) uznawana jest jako jedna z najlepszych cząsteczek chelatujących jony żelaza. Kwas EDDHA używany jest głównie w zwalczaniu chlorozy u roślin [18]. Obecnie 80% stosowanych nawozów mikroelementowych to chelaty żelaza, z czego 56-79% jest na bazie EDDHA [19].

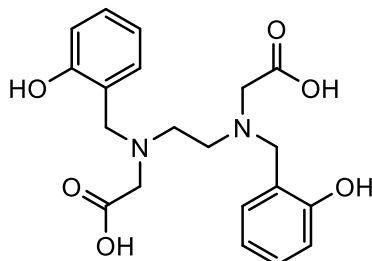


Rysunek 4. Kwas etylenodiamino-di(*o*-hydroksyfenylo)octowy (EDDHA) [opracowanie własne]

Omawiany związek stosowany jest także jako środek kontrastowy w obrazowaniu rezonansem magnetycznym (MRI) oraz jako środek wychytujący żelazo w chorobach spowodowanych zbyt dużym stężeniem tego pierwiastka w organizmie człowieka [20]. Innym ciekawym zastosowaniem chelatu żelaza opartego o kwas EDDHA jest jego wykorzystanie w procesach dezynfekcji wody. Klasyczne stosowanie związków chloru, jako środków dezynfekujących jest coraz rzadziej wykorzystywane ze względu na powstawanie niebezpiecznych i toksycznych ugrupowań pojawiających się w wyniku reakcji pomiędzy chlorem, a materią organiczną zawartą w wodzie. Poszukiwane są nowe metody, które będą zarazem całkowicie skuteczne, jak i bezpieczne w aplikacji. Coraz bardziej popularna staje się reakcja foto-Fentona. Metoda ta polega na przeprowadzeniu fotolizy cząsteczek nadtlenu wodoru (H_2O_2), w wyniku czego powstają rodniki hydroksylowe. Wytwarzanie wspomnianych rodników hydroksylowych przebiega bardzo gwałtownie ze względu na transfer elektronów pomiędzy nadtlenkiem wodoru i jonami żelaza (Fe^{2+}). Rodniki hydroksylowe reagując ze związkami organicznymi utleniają je do mniej toksycznych form, bardziej podatnych na biodegradację [21]. Skuteczność tej metody w neutralnym pH jest mocno zmniejszona ze względu na możliwość wytrącania się żelaza. Zastosowanie związków zdolnych do chelatowania jonów metali przyczyniło się do zwiększenia zdolności reakcji foto-Fentona. Jednym z najczęściej stosowanych w tym celu związków kompleksujących jest kwas EDDHA [19].

3.5. Chelaty oparte na kwasie *N,N'*-di(2-hydroksybenzylo)etylenodiamino-*N,N'*-dioctowym (HBED)

Kolejne chelaty mikroelementowe stosowane w zwalczaniu chlorozy u roślin produkowane są na bazie kwasu HBED. Ligand ten posiada budowę mocno zbliżoną do EDTA, jednakże dwie grupy karboksymetylowe zamienione zostały tutaj na grupy 2-hydroksybenzylowe. Taka budowa zapewnia cząsteczce bardzo wysokie powinowactwo do kompleksowania jonów żelaza (Fe^{3+}). Utworzone w ten sposób chelaty posiadają wysoki poziom stabilności, nawet, gdy w otoczeniu obecne są inne konkurencyjne kationy mające niską reaktywność z glebami lub składnikami gleby [22].

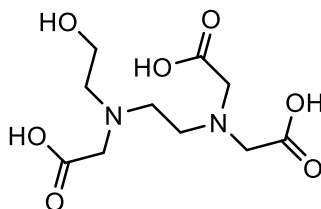


Rysunek 5. Kwas *N,N'*-di(2-hydroksybenzyl)etylenodiamino-*N,N'*-dioctowy (HBED)
[opracowanie własne]

Omawiany związek znalazł również zastosowanie w innych gałęziach nauki. Ze względu na swoją niską toksyczność stosowany jest w medycynie jako lek przeciwko talasaemii, anemii hemolitycznej, czy malarii [23]. Cząsteczki tego typu wykorzystywane są także w przemyśle, podczas produkcji papieru. W trakcie bielenia miazgi używane są związki nadtlenowe, takie jak nadtlenek wodoru lub różnego typu nadtlenokwasy. Niestety, ich działanie jest hamowane ze względu na występowanie w masie celulozowej metali przejściowych, głównie żelaza (Fe^{3+}) i manganu (Mn^{2+}). W celu wychwycenia niepożądanych jonów wykorzystuje się czynniki kompleksujące. Obecnie coraz częściej stosowany jest do tego celu kwas HBED, który znacznie poprawia wydajność prowadzenia procesu bielenia [24].

3.6. Chelaty oparte na kwasie *N*-(hydroksyetylo)etylenodiaminotrioctowym (HEEDTA)

Chelaty oparte o kwas *N*-(hydroksyetylo)etylenodiaminotrioctowy (HEEDTA) cechują się lepszą rozpuszczalnością w wodzie ze względu na występowanie grupy hydroksylowej. Wykorzystywane są najczęściej w postaci soli trisodowej. Ich główną wadą jest niska biodegradowalność, która sięga maksymalnie 20% [25]. Na skalę przemysłową stosowane są do produkcji chelatów mikroelementowych zawierających żelazo [26].

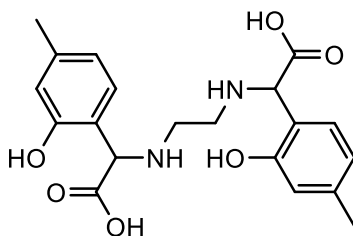


Rysunek 6. Kwas *N*-(hydroksyetylo)etylenodiaminotrioctowy (HEEDTA) [opracowanie własne]

Związki kompleksowe zbudowane z kwasu HEEDTA posiadają silne właściwości kompleksujące. Jego zużycie na skalę światową jest jednak znacznie niższe, w porównaniu do innych czynników zdolnych wiązać atomy metali z grupy przejściowej. Wykorzystywany jest on w ograniczonym stopniu w przemyśle tekstylnym, skórzanym i papierniczym. W roku 1999 użyto do tego celu około 13 ton HEEDTA [27].

3.7. Chelaty oparte na kwasie etylenodiamino-di(*o*-hydroksy-*p*-metylofenylo)octowym (EDDHMA)

Strukturalnie budowa kwasu etylenodiamino-di(*o*-hydroksy-*p*-metylofenylo)octowy (EDDHMA) mocno zbliżona jest do EDDHA. Różnica polega na występowaniu w kwasie EDDHMA grupy metylowej, która przyłączona jest do pierścienia benzenowego w pozycji *para*. Ze względu na zbliżoną budowę chemiczną i właściwości, kwas EDDHMA bardzo często wykorzystywany jest również w produkcji chelatów mikroelementowych, głównie opartych o żelazo [28].



Rysunek 7. Kwas etylenodiamino-di(*o*-hydroksy-*p*-metylofenylo)octowy (EDDHMA) [opracowanie własne]

Jedną z najważniejszych zalet w stosowaniu kompleksów na bazie cząsteczki EDDHMA jest ich wysoka stabilność w warunkach kwasowych, zasadowych i obojętnych. Jedną z popularniejszych metod stosowania kwasu EDDHMA w postaci chelatu żelaza jest jego łączenie z innym związkiem kompleksowym (najczęściej DTPA) w uprawach róż [29]. Pomimo, że kompleks Fe-EDDHMA został dopuszczony do obrotu jako nawóz dostarczający żelazo, to czysty kwas nie jest zarejestrowany do użytku na dużą skalę [30].

4. Technologia wytwarzania chelatów mikroelementowych

Proces otrzymywania schelatowanych form nawozu zawierających mikroskładniki opiera się na dwóch etapach produkcji. W pierwszym przeprowadzana jest reakcja otrzymywania chelatu mikroelementowego w postaci roztworu wodnego. Etap ten prowadzony jest przy użyciu reaktorów okresowych wykonanych ze stali nierdzewnej o pojemności roboczej 1000-6000 dm³. Wyposażone są one w mieszadła obrotowe i rurowe wymienniki ciepła, połączone z instalacją pieca grzewczego oraz agregatu wody lodowej. Drugi etap polega na odpowiednim oczyszczeniu produktu głównego od zanieczyszczeń w postaci soli nieorganicznych i nieprzereagowanego czynnika chelatującego. Sekcja ta składa się z wirówki obrotowej, wyparki próżniowej oraz suszarni rozpyłowej [31].

4.1. Otrzymywanie chelatów zawierających miedź

Instalacja przeznaczona do wytwarzania chelatów na skalę przemysłową zbudowana jest z dwóch reaktorów okresowych, wykonanych ze stali kwasoodpornej. Wyposażone są one w mieszadła szybkoobrotowe z regulacją obrotów oraz w system podgrzewania. Nad reaktorami zainstalowany jest odciąg. Oba reaktory połączone są ze sobą za pomocą rurociągu, zaopatrzonego w zawór odcinający na wysokości mieszadeł. Kolejnym elementem zestawu jest niskotemperaturowa wyparka, która łączy się z reaktorami za pomocą rurociągu wyposażonego w pompę. Ostatnim elementem instalacji jest zbiornik buforowy i suszarnia.

Proces otrzymywania przykładowego nawozu mikroelementowego rozpoczyna się od wprowadzenia do reaktora wody i podgrzania jej do około 35-40oC. W kolejnym etapie dodawany jest kwas EDTA i 25% woda amoniakalna. Po upływie około 30 minut dodawany jest siarczan i węglan miedzi. Następnie po godzinnym, intensywnym mieszaniu wprowadzana jest kolejna porcja kwasu EDTA, a także kwas cytrynowy i sól czterosodowa kwasu wersenowego. Po dokładnym wymieszaniu do reaktora trafia jeszcze kolejna porcja wody amoniakalnej, natomiast po upływie 40 minut dodawany jest węglan miedzi, siarczan oraz roztwór soli disodowej kwasu wersenowego. Istotne jest, aby pH końcowej mieszaniny wynosiło około 7-7,5. Reguluje się to za pomocą wody amoniakalnej i kwasu cytrynowego. Tak otrzymany roztwór nawozu przepompowywany jest do wyparki obrotowej, gdzie odparowywana jest woda. Odprowadzony rozpuszczalnik trafia do zbiornika przejściowego, z którego zostaje zawrócony na początek procesu. Zagęszczony roztwór chelatu trafia natomiast do zbiornika buforowego, w którym jest podgrzewany do temperatury około 35oC, a następnie wprowadzany do suszarni rozpyłowej. Otrzymany zostaje w ten sposób suchy, sproszkowany produkt końcowy w postaci nawozu mikroelementowego zawierającego miedź [32].

4.2. Otrzymywanie chelatów zawierających żelazo

Proces wytwarzania chelatu żelaza zaczyna się od wprowadzenia do reaktora wody i podgrzaniu jej do temperatury 30-50 oC. W kolejnym etapie dostarczany jest kwas EDTA. Po około 15 minutach dodawany jest siarczan żelaza. W wyniku reakcji temperatura wewnątrz reaktora wzrasta do 60 oC. Następuje wtedy wyłączenie ogrzewania i wprowadzana jest sól kwasu wersenowego oraz 25% woda amoniakalna. Po upływie 20 minut do reaktora kierowana jest kolejna dawka siarczanu żelazowego i chlorek żelaza. Po wstępnym przereagowaniu składników w reaktorze dodawana jest sól amonowa kwasu dietylenotriaminopentaoctowego aż do ustalenia się pH mieszaniny w zakresie 5,30-7,20. Po około 90 minutach rozpoczyna się dodawanie równomiernym strumieniem kwasu cytrynowego oraz kwasu mlekowego. Końcowa mieszanina reakcyjna powinna posiadać pH w zakresie 4,95-6,85. Stosuje się do tego celu niewielki dodatek jednowodnego kwasu cytrynowego, 23% kwasu azotowego lub 10% wody amoniakalnej. Otrzymany w ten sposób chelat żelaza rozpuszcza się w wodzie, a następnie w wyniku chłodzenia wytrąca się siarczan oraz chlorek sodu i amonu, który zostaje oddzielony za pomocą wirówki obrotowej. Roztwór zawierający chelat kierowany jest w dalszym etapie do wyparki próżniowej gdzie częściowo odparowana zostaje woda. Zatężony roztwór trafia do zbiornika buforowego, w którym jest podgrzewany do temperatury około 35oC i wprowadzany do suszarni rozpyłowej otrzymując produkt końcowy w postaci nawozu mikroelementowego [31].

5. Podsumowanie

Nowoczesne rolnictwo zapewnia otrzymywanie bardzo dobrej jakości warzyw, owoców i zbóż z jednoczesnym zachowaniem wysokich plonów. Możliwość uzyskiwania coraz lepszych wyników uwarunkowana jest nie tylko od stosowania bardziej zaawansowanej techniki, lecz także ze względu na intensywny rozwój agrochemii. Prowadzone badania nad otrzymywaniem nowych, bardziej wydajnych nawozów przyczyniają się do lepszego kontrolowania procesu wzrostu rośliny, tym samym powiększając zdolność produkcyjną żywności. Obecnie dużą uwagę skupia się na właściwym i umiejętnym dostarczaniu do rośliny niezbędnych mikroelementów, dzięki którym możliwe jest zapobieganie chorobom wywoływanym przez ich niedobór. Stosowane w ubiegłym wieku tradycyjne nawozy mikroelementowe nie przynosiły oczekiwanego rezultatu. Rozwój chemii zaowocował możliwością otrzymywania nowoczesnych związków kompleksowych, zdolnych do odpowiedniego nawożenia upraw. Poszukiwanie alternatywnych ugrupowań, zdolnych do skompleksowania wybranych metali przyczynia się do coraz większej popularyzacji tej metody nawożenia, eliminując tym samym negatywny wpływ na środowisko naturalne.

Literatura

1. B. S. Sekhon, "Chelates for micronutrient nutrition among crops," *Resonance*, vol. 8, no. 7, pp. 46–53, 2003, doi: 10.1007/bf02834402.
2. S. López-Rayó, P. Nadal, M. A. Pozo, A. Domínguez, and J. J. Lucena, "Efficacy of Micronutrient Chelate Treatments in Commercial Crop of Strawberry on Sand Culture," *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 44, no. 1–4, pp. 826–836, 2013, doi: 10.1080/00103624.2013.749440.
3. K. H. Magdalena Borowiec, Józef Hoffmann, "Ocena właściwości kompleksujących chelatów nawozowych," *Przem. Chem.*, vol. 4, no. 71, pp. 312–316, 2010.
4. P. Wro-, "Nawozy mikroelementowe Micronutrient fertilizers," vol. 9, pp. 827–830, 2006.
5. D. F. Clemens, B. M. Whitehurst, and G. B. Whitehurst, "Chelates in agriculture," *Fertil. Res.*, vol. 25, no. 2, pp. 127–131, 1990, doi: 10.1007/BF01095092.
6. J. J. Lucena, J. A. Sentís, M. Villén, T. Lao, and M. Pérez-Sáez, "IDHA chelates as a micronutrient source for green bean and tomato in fertigation and hydroponics," *Agron. J.*, vol. 100, no. 3, pp. 813–818, 2008, doi: 10.2134/agronj2007.0257.
7. L. Wu, H. Wang, H. Lan, H. Liu, and J. Qu, "Adsorption of Cu(II)-EDTA chelates on tri-ammonium-functionalized mesoporous silica from aqueous solution," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 117, pp. 118–123, 2013, doi: 10.1016/j.seppur.2013.06.016.
8. J. Schubert, "Chelation in medicine.," *Sci. Am.*, vol. 214, no. 5, pp. 40–50, 1966, doi: 10.1038/scientificamerican0566-40.
9. G. A. Lawrance, *Introduction to Coordination Chemistry*. 2009.
10. "https.pdf."
11. D. O. W. Global, "(12) Patent Application Publication (10) Pub. No.: US 2015/0031846A1," vol. 1, no. 19, 2015.
12. N. López-Vinent, A. Cruz-Alcalde, J. A. Malvestiti, P. Marco, J. Giménez, and S. Esplugas, "Organic fertilizer as a chelating agent in photo-Fenton at neutral pH with LEDs for agricultural wastewater reuse: Micropollutant abatement and bacterial inactivation," *Chem. Eng. J.*, vol. 388, p. 124246, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124246.
13. G. J. P. Deblonde et al., "Spectroscopic and Computational Characterization of Diethylenetriaminepentaacetic Acid/Transplutonium Chelates: Evidencing Heterogeneity in the Heavy Actinide(III) Series," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 57, no. 17, pp. 4521–4526, 2018, doi: 10.1002/anie.201709183.
14. J. R. Hart, "Ethylenediaminetetraacetic Acid and Related Chelating Agents," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, 2011, doi: 10.1002/14356007.a10_095.pub2.
15. D. Kumar et al., "Impact of Conservation Agriculture on Vertical Distribution of DTPA-Zinc and Organic Carbon of Soil," *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.*, vol. 8, no. 04, pp. 585–593, 2019, doi: 10.20546/ijcmas.2019.804.063.
16. A. Saleem et al., "Dynamics of AB-DTPA-extractable Zn in high and low limed calcareous soils amended with biochar and farmyard and poultry manures," *Arab. J. Geosci.*, vol. 13, no. 3, 2020, doi: 10.1007/s12517-020-5127-0.
17. P. Rodríguez-Lucena, E. Roperó, L. Hernández-Apaolaza, and J. J. Lucena, "Iron supply to soybean plants through the foliar application of IDHA/Fe³⁺: Effect of plant nutritional status and adjuvants," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 90, no. 15, pp. 2633–2640, 2010, doi: 10.1002/jsfa.4132.

-
18. L. Hernández-Apaolaza et al., "Structure and fertilizer properties of byproducts formed in the synthesis of EDDHA," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, no. 12, pp. 4355–4363, 2006, doi: 10.1021/jf0605749.
 19. S. Nahim-Granados, I. Oller, S. Malato, J. A. Sánchez Pérez, and M. I. Polo-Lopez, "Commercial fertilizer as effective iron chelate (Fe³⁺-EDDHA) for wastewater disinfection under natural sunlight for reusing in irrigation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 253, no. October 2018, pp. 286–292, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.04.041.
 20. N. Kužnik, P. Jewuła, L. Oczek, S. Kozłowicz, A. Grucela, and W. Domagała, "EHPG iron(III) complexes as potential contrast agents for MRI," *Acta Chim. Slov.*, vol. 61, no. 1, pp. 87–93, 2014.
 21. J. Długosz, "Fenton method and its modifications in the treatment leachate - for review," vol. 16, no. 4, pp. 33–42, 2014.
 22. S. López-Rayó, D. Hernández, and J. J. Lucena, "Chemical evaluation of HBED/Fe³⁺ and the novel HJB/Fe³⁺ chelates as fertilizers to alleviate iron chlorosis," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, no. 18, pp. 8504–8513, 2009, doi: 10.1021/jf9019147.
 23. P. P. C. Adob, R. Struktura, and F. Iii, "Chelaty Fe (III) HJB i Fe (III) HBED jako efektywne nawozy mikroelementowe," vol. 11, no. Iii, pp. 2008–2010, 2010.
 24. H. Pesonen, R. Aksela, and K. Laasonen, "Density functional complexation study of metal ions with amino polycarboxylic acid ligands: EDDHA and HBED in comparison to EDTA, EDDS, ODS, and ISA," *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 804, no. 1–3, pp. 101–110, 2007, doi: 10.1016/j.theochem.2006.10.013.
 25. S. On et al., "NAWOZOWE W RODOWISKU WODNYM," vol. 3, no. 2, pp. 5–8, 2009.
 26. C. L. Edwards, R. O. Maguire, M. M. Alley, W. E. Thomason, and G. B. Whitehurst, "Plant-Available Phosphorus after Application of Synthetic Chelating Agents," *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 47, no. 4, pp. 433–446, 2016, doi: 10.1080/00103624.2015.1122796.
 27. M. Huculak, J. Hoffmann, M. Borowiec, K. Hoffmann, and J. Skut, "Study on the Aerobic Biodegradation of Chelating Agents Under the Static Conditions," *Ecol. Chem. Eng. A*, vol. 16, no. 9, pp. 1135–1143, 2009.
 28. L. M. Bin, L. Weng, and M. H. J. Bugter, "Effectiveness of FeEDDHA, FeEDDHMA, and FeHBED in Preventing Iron-Deficiency Chlorosis in Soybean," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 64, no. 44, pp. 8273–8281, 2016, doi: 10.1021/acs.jafc.6b01382.
 29. M. H. J. Bugter and A. M. Reichwein, "PH stability of fe-chelates in soilless culture," *Acta Hort.*, vol. 742, pp. 61–66, 2007, doi: 10.17660/ActaHortic.2007.742.8.
 30. G. Almkvist and I. Persson, "Extraction of iron compounds from wood from the Vasa," *Holzforschung*, vol. 60, no. 6, pp. 678–684, 2006, doi: 10.1515/HF.2006.114.
 31. T. Czaja, A. Węglarz, B. Węglarz, T. Woszczek, K. Karpiński, patent polski, PL213508B1, Marzec 29, 2013.
 32. T. Czaja, A. Węglarz, B. Węglarz, T. Woszczek, K. Karpiński, patent polski, PL212335B1, Wrzesień 28, 2012.

Chelaty mikroelementowe w rolnictwie

Słowa kluczowe: chelaty mikroelementowe, rolnictwo, nawozy

Streszczenie: Chelaty mikroelementowe stanowią grupę związków kompleksowych wykorzystywanych w rolnictwie. Ugrupowania tego rodzaju są często stosowane jako nawozy pierwszego rzutu w różnego typu niedoborach mikrośladników. Z powodzeniem zastępują klasycznie stosowane sole nieorganiczne. Ich niewątpliwą zaletą jest duża wydajność przyswajania mikroelementów przez roślinę oraz możliwość stopniowego uwalniania substancji odżywczych. Wśród najczęściej używanych ligandów organicznych, z których wytwarzane są chelaty, znajdują się: kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), kwas 1,1,4,7,7-dietyloenotriaminopentaoctowy (DTPA), czy kwas iminodibursztynowy (IDHA). Cząsteczki te skompleksowaną są z takimi jonami jak: miedź (Cu^{2+}), mangan (Mn^{2+}), żelazo (Fe^{3+}) i cynk (Zn^{2+}). W pracy zawarte zostały najnowsze doniesienia z literatury na temat właściwości, wytwarzania i zastosowania chelatów mikroelementowych używanych w rolnictwie.

Micronutrient chelates in agriculture

Keywords: micronutrient chelates, agriculture, fertilizers

Abstract: Micronutrient chelates are a group of complex compounds used in agriculture. These types of groups are often used as first-line fertilizers in various types of micronutrient deficiencies. They successfully replace the classically used inorganic salts. Their undoubted advantage is the high efficiency of absorption of microelements by the plant and the possibility of gradual release of nutrients. The most commonly used organic ligands from which chelates are produced are: ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), 1,1,4,7,7-diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) and iminodisuccinic acid (IDHA). These molecules are complexed with ions such as: copper (Cu^{2+}), manganese (Mn^{2+}), iron (Fe^{3+}) and zinc (Zn^{2+}). This publication includes the latest reports from the literature on the properties, production and application of micronutrient chelates used in agriculture.

Komputerowo wspomagane modelowanie kontaktu kół pojazdu szynowego z podłożem

1. Wprowadzenie

Mnogość zjawisk, które mogą towarzyszyć kontaktowi ciał sztywnych sprawia, że jego modelowanie i symulacja są zagadnieniami skomplikowanymi. Do obliczeń niezbędna jest znajomość parametrów wyznaczanych doświadczalnie w danej kombinacji materiałów i geometrii. Należy również wstępnie oszacować co wpływa na zachowanie się modelowanych obiektów i wiedzieć jak mniej więcej symulacja powinna przebiegać. Komputerowa analiza deformacji ciał i dynamiki ich kontaktu wymaga dużej mocy obliczeniowej, dlatego pod uwagę bierze się tylko te zjawiska, które realnie mogą mieć znaczenie. Proponujemy użycie metody symulacji dynamicznej, dostępnej w programach wspomagających projektowanie, którą łatwo i szybko można zastosować w procesie konstrukcyjnym. Celem opisanych w publikacji badań była weryfikacja i analityczna walidacja modelu układu jezdnego pojazdu szynowego, utworzonego w środowisku CAE (z j. ang. Computer Aided Engineering). Weryfikacja polegała na określeniu czy implementacja modelu jest zgodna z założeniami i pozwala na ukazanie określonych cech obiektu. Walidacja miała rozstrzygnąć czy model w danej dziedzinie zastosowań dokładnie odzwierciedla rzeczywistość [1÷4]. Rozważania nad poruszonym zagadnieniem doprowadziły do zwiększenia wiedzy w zakresie technik symulacji układów napędowych. Jest to szczególnie istotne w procesie wirtualnego prototypowania pojazdów, urządzeń transportowych czy maszyn technologicznych. Szybka i odpowiednio dokładna numeryczna analiza zachowania się obiektów pozwala usprawnić proces projektowania i zredukować ryzyko niepożądanych zdarzeń w rzeczywistości.

¹ Julian.Malaka@polsl.pl, Katedra Automatykacji Procesów Technologicznych i Zintegrowanych Systemów Wytwarzania, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://cim.polsl.pl>

² Mariusz.Hetmanczyk@polsl.pl, Katedra Automatykacji Procesów Technologicznych i Zintegrowanych Systemów Wytwarzania, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://cim.polsl.pl>



Rysunek 1. Widok fizycznego modelu rozpatrywanego układu [Opracowanie własne]

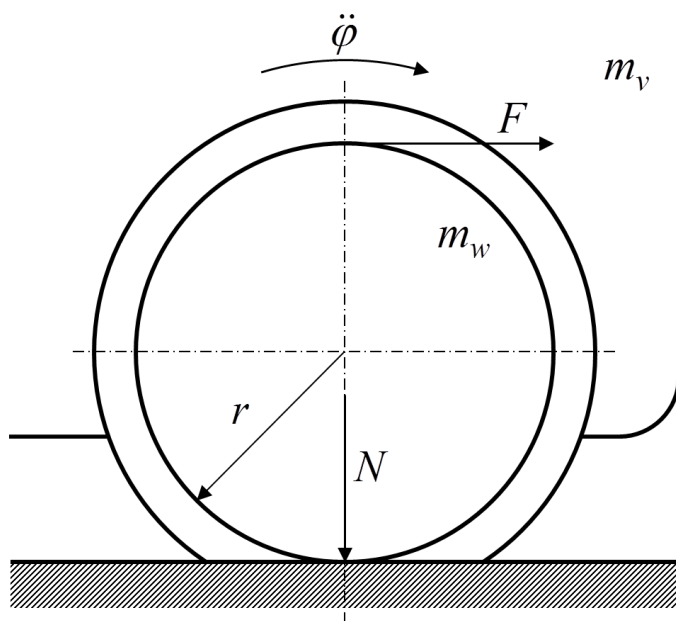
W symulacji rozpatrywanego układu istotne jest ukazanie zdarzeń wynikających z kontaktu kół z podłożem. Wiadomo, że w przypadku napędu ze zbyt wysokim przyspieszeniem dochodzi do poślizgu. Wartość graniczną przyspieszenia można w łatwy sposób wyznaczyć analitycznie. Zjawisko to zaobserwowano w rzeczywistym, fizycznym modelu pojazdu. Badania miały wykazać czy model CAE pozwala odwzorować je z dużą dokładnością. Rozwiązanie to można ocenić na podstawie opisu matematycznego prostego przypadku, który jest rozważany. Uzyskanie satysfakcjonujących rezultatów rozpatrywanej symulacji jest warunkiem stosowania proponowanej techniki w analizie skomplikowanych mechanizmów. Przyjęto hipotezę, że graniczna wartość przyspieszenia, warunkująca przyczepność kół napędowych, wynikająca z symulacji pokrywa się z wartością obliczoną analitycznie. Odpowiednie przygotowanie obiektu i stanowiska, w postaci modelu utworzonego w oprogramowaniu CAE i narzędzi do analizy danych symulacyjnych, pozwoliło na weryfikację przypuszczeń. W ten sposób można było ocenić przydatność danych rozwiązań w modelowaniu opisywanego zjawiska, jak również zidentyfikować problemy i kluczowe aspekty w procesie tworzenia jego komputerowej symulacji.

2. Metody

Analizowany układ został dokładnie odtworzony w środowisku CAE, by umożliwić weryfikację wybranej metody modelowania. Badania walidacyjne przeprowadzono przez porównanie wyników symulacji komputerowej z wynikami obliczeń analitycznych. W tym celu konieczne było sformułowanie wzorów matematycznych i podstawienie do nich odpowiednich wartości liczbowych.

2.1. Analiza mechaniczna

Przyjęto pewne założenia odnośnie do warunków działania rozpatrywanego układu fizycznego. Podczas jazdy nie występują dodatkowe elementy zwiększające poślizg (woda, smarowanie, zabrudzenia), a siły działające na poszczególne ciała wynikają z rozłożenia masy obiektu i napędu przedniej osi.



Rysunek 2. Schemat mechaniczny układu napędowego pojazdu [Opracowanie własne]

Rozważany obiekt przedstawiono na rys. 2, gdzie:

$\ddot{\phi}$ – przyspieszenie kątowe kół pojazdu $\left[\frac{\text{rad}}{\text{s}^2}\right]$,

F – siła wypadkowa na obwodzie kół $[\text{N}]$,

m_w – masa jednego zestawu kół $[\text{kg}]$;

m_v – masa pojazdu, spoczywająca na kołach $[\text{kg}]$.

N – siła nacisku w punkcie kontaktu kół z podłożem $[\text{N}]$,

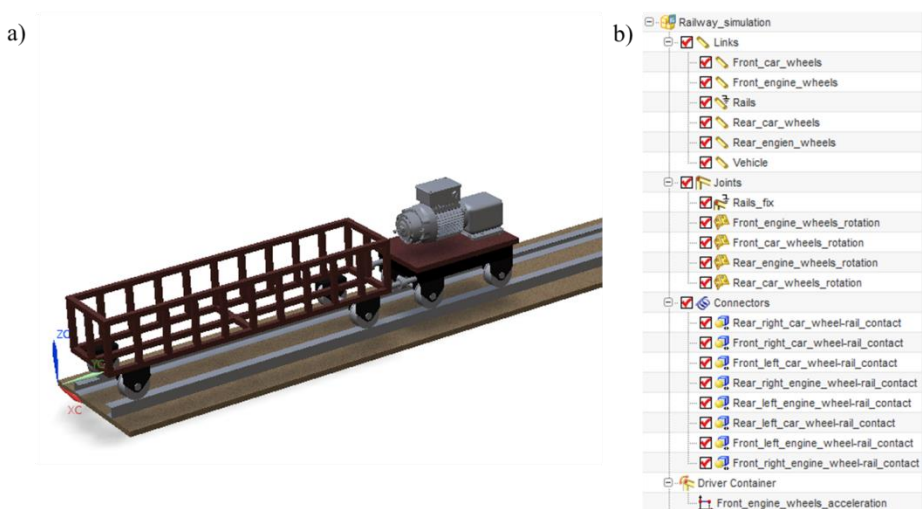
r – promień koła pojazdu $[\text{m}]$.

Analiza mechaniczna pozwala sformułować opis matematyczny rozważanego układu i określić spodziewane wartości poszczególnych parametrów. W

rozpatrywanym przypadku jest to graniczna wartość przyspieszenia kąowego kół $\ddot{\phi}$ z uwagi na ich przyczepność do podłoża. W obliczeniach przyjęto, że wartość $\ddot{\phi}$ jest stała. W fizycznym modelu układu napęd elektryczny w ten sposób rozpędza pojazd. Wyniki obliczeń posłużyły jako wzór rzeczywistego zachowania się badanego obiektu. Stanowią one odniesienie podczas walidacji modelu i symulacji, będących przedmiotem badań.

2.2. Modelowanie i symulacja CAE

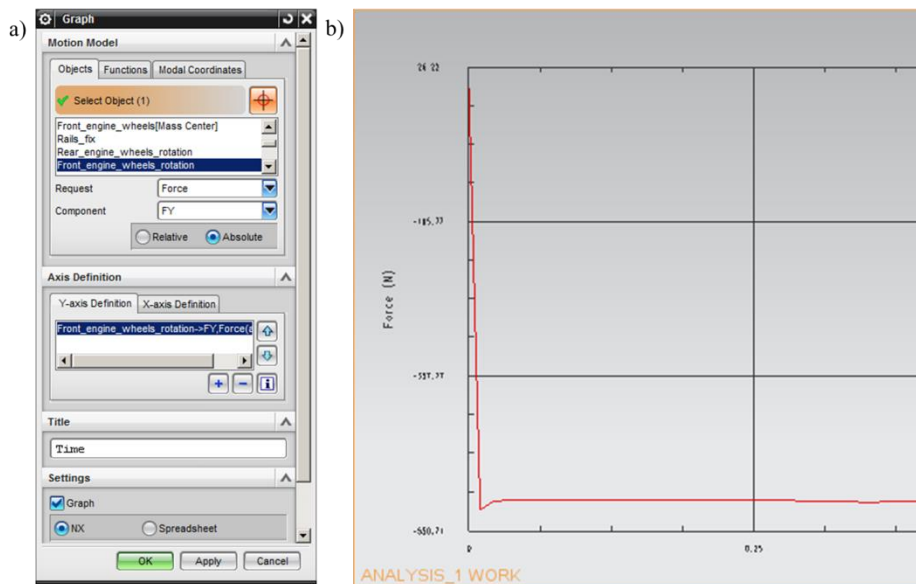
Badany model został utworzony w programie Siemens NX. Środowisko to pozwala na zdefiniowanie geometrii i cech fizycznych poszczególnych elementów tworzących pojazd i podłoże, ich relacji kinematycznych, parametrów kontaktu ciał oraz źródeł napędu.



Rysunek 3. Okna programu Siemens NX z definicją parametrów modelu: a) geometrii układu, b) członów (links), połączeń (joints) kinematycznych, kontaktu ciał i napędu [Opracowanie własne]

Do analizy dynamicznej w wybranym oprogramowaniu używane jest narzędzie CAE typu Multi-Body Dynamics (MBD) RecurDyn, bazujące na równaniach różniczkowych zwyczajnych i współrzędnych lokalnych [6].

Przeprowadzenie symulacji umożliwia wygenerowanie wykresów przebiegu wielkości fizycznych w rozpatrywanym układzie, jak również zwizualizowanie jego działania w formie animacji 3D. Pozwala to w pierwszej kolejności zweryfikować model, określając czy wynikające z niego dane są zgodne z oczekiwaniami i przydatne w analizie kontaktu kół napędowych z podłożem. Wirtualny obiekt powinien zachowywać się w sposób zbliżony do rzeczywistego i ukazywać jego określone cechy. W utworzonej symulacji można odczytać chwilową wartość prędkości obrotowej wybranego koła oraz inne parametry.



Rysunek 4. Okno definicji wykresu w symulacji w programie Siemens NX (a) oraz fragment wykresu wartości siły nacisku kół napędowych na podłoże (b) [Opracowanie własne]

W oknie definicji napędu wprowadza się stałe przyspieszenie kątowe danego połączenia obrotowego – w rozpatrywanym przypadku dotyczy ono obrotu kół napędowych w podporze łożyskowej. Po przekroczeniu określonej wartości powinno dojść do poślizgu kół napędowych, który powoduje, że obracają się one z większą prędkością niż koła wprawiane w ruch ciągnięciem pojazdu. Porównanie przebiegów prędkości dwóch elementów – koła napędowego i koła napędzanego – jest podstawą identyfikacji poślizgu w badanym układzie. Model trafnie ukazuje rzeczywistość, jeśli różnica prędkości pojawia się po zadaniu przyspieszenia kąтового przekraczającego jego wartość graniczną, wynikającą z obliczeń analitycznych. Sprawdzając ten warunek można ocenić słuszność stawianej hipotezy.

3. Wyniki

Uzyskane wyniki dotyczą matematycznego opisu rozważanego przypadku mechanicznego oraz symulacji układu w wybranym środowisku CAE. Pozwalają one przeprowadzić weryfikację oraz walidację analizowanego modelu pojazdu szynowego pod względem odwzorowania kontaktu kół z podłożem.

3.1. Wyniki analizy mechanicznej

Dynamiczne równanie ruchu kół napędowych przyjmuje postać (1).

$$J_{red} \cdot \ddot{\phi} = r \cdot F \quad (1)$$

W zakresie zachowania przyczepności powierzchnia walcowa kół i powierzchnia podłoża nie przesuwają się względem siebie. Prędkość kątowa kół napędowych $\dot{\phi}$ jest wtedy w całości przekładana na prędkość liniową pojazdu \dot{x} , co wyraża równanie (2).

$$\dot{x} = r \cdot \dot{\phi} \quad (2)$$

Na podstawie (2) oraz związku pomiędzy energią kinetyczną i masowym momentem bezwładności obliczono zredukowany do kół napędowych masowy moment bezwładności pojazdu (3).

$$J_{red} = 4 \cdot J_w + (4 \cdot m_w + m_v) \cdot r^2, \quad (3)$$

gdzie J_w to masowy moment bezwładności jednego zestawu kół [$\text{kg} \cdot \text{m}^2$].

Wypadkową siłę działającą na obwodzie kół napędowych można zatem obliczyć, korzystając z przekształcenia (4).

$$F = \frac{J_{red} \cdot \ddot{\phi}}{r} \quad (4)$$

Poślizg kół napędowych nie pojawia się dopóki siła F nie przekracza progu tarcia spoczynkowego T . Jego wartość zależy od nacisku N w punkcie kontaktu ciał i od współczynnika tarcia spoczynkowego (stiction coefficient) μ , odpowiadającego materiałom kół i podłoża. Wyrażono to w równaniu (5).

$$T = \mu \cdot N \quad (5)$$

Granice przyczepności stanowi sytuacja zrównoważenia siły napędowej F i progu tarcia spoczynkowego T . Z przekształceń (6) wynika wzór na maksymalne przyspieszenie kątowe kół napędowych, z uwagi na przyjęte warunki.

$$\begin{aligned} F_{max} &= T \\ \Rightarrow \frac{J_{red} \cdot \dot{\phi}_{max}}{r} &= \mu \cdot N \\ \Rightarrow \ddot{\phi}_{max} &= \frac{\mu \cdot N \cdot r}{J_{red}} \end{aligned} \quad (6)$$

Korzystając z przedstawionych wzorów wyznaczono dopuszczalne przyspieszenie kątowe kół napędowych, którego przekroczenie skutkuje pojawieniem się poślizgu.

Tabela 1. Dane i wyniki analizy mechanicznej

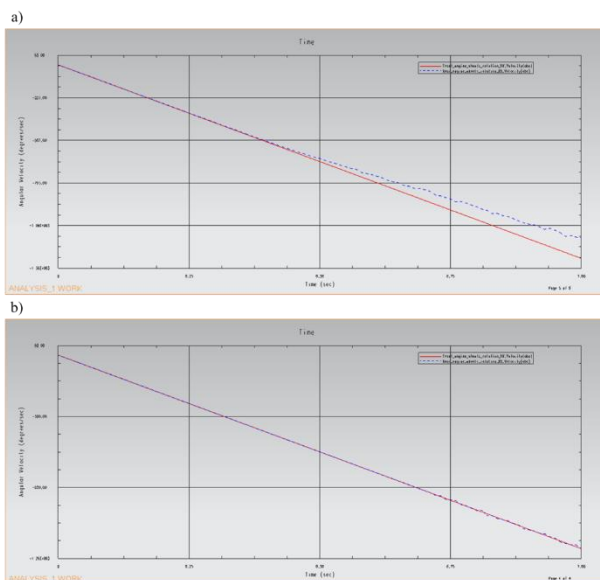
Wielkość	Symbol	Jednostka	Wartość
Masowy moment bezwładności jednego zestawu kół	J_w	$\text{kg} \cdot \text{m}^2$	0,0035
Masa jednego zestawu kół	m_w	kg	4,41
Masa pojazdu, spoczywająca na kołach	m_v	kg	141,72
Nacisk w miejscu kontaktu kół napędowych z podłożem	N	N	511,60
Promień koła pojazdu	r	m	0,042
Współczynnik tarcia statycznego między kołami i podłożem (stal na stali)	μ	–	0,30
<u>Dopuszczalne przyspieszenie kątowe kół napędowych</u>	$\ddot{\phi}_{max}$	$\frac{\text{rad}}{\text{s}^2}$	<u>21,81</u>

Źródło: [Opracowanie własne]

Dane i wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 1. Uzyskana wartość stanowi odniesienie w procesie walidacji modelu.

3.2. Wyniki symulacji

Po dostrojeniu modelu przeprowadzono symulację jazdy i wygenerowano wykresy prędkości koła napędowego i koła napędzanego przy zadanym przyspieszeniu.



Rysunek 5. Wykresy prędkości analizowanych kół: a) przy zadanym przyspieszeniu równym $23 \frac{\text{rad}}{\text{s}^2}$ – widoczna rozbieżność prędkości, b) przy zadanym przyspieszeniu równym $22 \frac{\text{rad}}{\text{s}^2}$ – prędkości zbieżne [Opracowanie własne]

Obserwowano co dzieje się z układem, gdy zadana w symulacji wartość przyspieszenia jest niższa od obliczonej, gdy jest jej równa i gdy ją przekracza. Wykonano szereg prób z różnymi wartościami przyspieszenia. Pozwoliło to wskazać najwyższą ze sprawdzonych wartości tego parametru, przy której nie dochodzi jeszcze do rozbieżności analizowanych prędkości.

Tabela 2. Wyniki symulacji

Nr próby	Zadane przyspieszenie $\left[\frac{\text{rad}}{\text{s}^2}\right]$	Rozbieżność prędkości
1	22,00	Nie
2	23,00	Tak
3	22,34	Nie
4	22,5	Nie
5	22,7	Tak
6	22,6	Tak
7	22,55	Nie

Źródło: [Opracowanie własne]

W tabeli 2 przedstawiono wyniki symulacji podczas prób wykonywanych z różnymi wartościami zadanego przyspieszenia kąowego kół napędowych pojazdu.

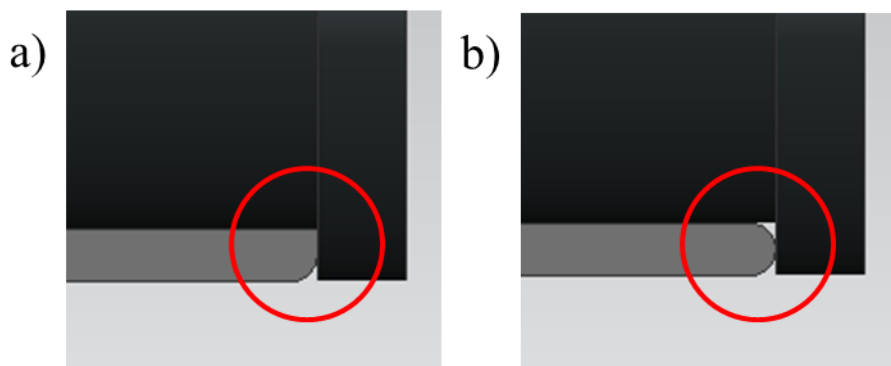
4. Dyskusja i wnioski

Z przeprowadzonych prób symulacyjnych wynika, że rozbieżność prędkości obrotowej koła napędowego i koła napędzanego w modelowanym pojeździe powstaje po przekroczeniu progu przyspieszenia kąowego, równego $22,55 \frac{\text{rad}}{\text{s}^2}$. Zgodnie z przyjętymi założeniami i metodą analizy danych symulacyjnych jest to wartość graniczna, przy której nie występuje poślizg. W obliczeniach analitycznych uzyskano wartość $21,81 \frac{\text{rad}}{\text{s}^2}$. Oznacza to, że niezgodność modelu numerycznego, utworzonego w wybranym środowisku CAE, z modelem matematycznym wynosi ok. 3%. Na podstawie tak niskiego poziomu błędu można stwierdzić, że walidacja proponowanego rozwiązania daje pozytywny rezultat. Drobne rozbieżności mogą wynikać z zaokrąglania wartości w obliczeniach i uśredniania wartości odczytywanych z wykresów w całym czasie symulacji. Wyniki badań pokazują, że modelowany obiekt zachowuje się w sposób zgodny z opisem matematycznym, co potwierdza postawioną hipotezę.

4.1. Problemy podczas weryfikacji modelu

W celu ukazania dynamicznych cech badanego układu w modelu zdefiniowano kontakt przestrzenny ciał sztywnych pomiędzy każdym z kół

pojazdu i szynami, po których koła się toczą. W dokumentacji oprogramowania [5] znaleźć można wytyczne dotyczące parametrów kontaktu z uwagi na materiały, z których wykonane są obiekty. Po ich zastosowaniu okazało się, że model nie ukazuje tego, czego się spodziewano. Pojazd w symulacji nie poruszał się spodziewanym torem po zadaniu przyspieszenia kątownego kół napędowych. Dochodziło do silnych odbić stykających się powierzchni i obiekt był „wyrzucany” poza scenę. Głównym problemem była postać geometryczna obiektów wchodzących ze sobą w kontakt. Kiedy obiekt wypukły znajduje się wewnątrz obiektu wklęsłego ich naroża nie powinny ściśle do siebie przylegać. Można temu zaradzić przez zaokrąglenie ostrych wypukłych krawędzi w modelu geometrycznym [5]. W rozpatrywanym przypadku taka sytuacja wystąpiła w miejscu styku obrzeża koła z szyną. Wykonano poprawkę modelu przedstawioną na rys. 6.



Rysunek 6. Miejsce kontaktu szyny i naroża koła w modelu pojazdu: a) przed poprawką geometrii, b) po poprawce geometrii [Opracowanie własne]

Na podstawie obserwacji wizualizacji ruchu pojazdu stwierdzono, że modelowany obiekt po wprowadzonej poprawce zachowuje się już zgodnie z oczekiwaniami. Do obliczeń analitycznych potrzebna była wartość siły nacisku w miejscu kontaktu kół napędowych i podłoża. Po uruchomieniu symulacji siła ta powinna ustabilizować się na stałym poziomie w sytuacji, gdy pojazd pozostaje w spoczynku (działa na niego jedynie grawitacja). Przy zastosowaniu domyślnej dokładności symulacji i proponowanych w dokumentacji parametrów kontaktu generowany przebieg wartości siły nacisku był silnie turbulentny. Wynikało to z nierówności obiektów, wywołujących ich wzajemne przemieszczanie się, co było widoczne w symulacji przy dużym zbliżeniu. Występowały one, mimo że stykające się powierzchnie zdefiniowano jako gładkie, więc powinny dokładnie do siebie przylegać. Przystąpiono do dostrajania modelu przez regulację poszczególnych parametrów, zgodnie z wytycznymi zawartymi w dokumentacji oprogramowania. W tabeli 3 przedstawiono parametry, które zostały zmienione z wartości domyślnych.

Tabela 3. Parametry kontaktu kół i podłoża dostrojeniu modelu

Parametr	Wartość domyślna / proponowana w dokumentacji oprogramowania	Prawidłowa wartość wyznaczona doświadczalnie
Stiffness	100000	10000
Maximum Facet Size Factor	2	0,5
Plane Tolerance Factor	3	1

Źródło: [Opracowanie własne]

Po zastosowaniu ustalonych doświadczalnie parametrów model jest zgodny z oczekiwaniami, a symulacja zwraca potrzebne do badań wartości.

4.2. Modelowanie CAE na tle innych metod analizy mechanicznej

Narzędzia CAE są integralną częścią wielu programów komputerowych wspomagających projektowanie. Bardzo łatwo w nich utworzyć symulację dynamiczną na bazie modelu geometrycznego konstruowanego układu. W ten sposób nie trzeba budować i przekształcać równań ruchu, ani pisać skryptu do ich rozwiązania. Metody obliczeń numerycznych są zaimplementowane w środowisku CAE. Jego obsługa sprowadza się w większości do zdefiniowania fizycznych parametrów elementów analizowanego mechanizmu. W wybranym oprogramowaniu stosowane są równania różniczkowe zwyczajne i współrzędne lokalne, zamiast różniczkowych równań algebraicznych ze współrzędnymi globalnymi. Dzięki temu zmniejsza się liczbę równań i skraca czas potrzebny na ich rozwiązanie [6].

Weryfikacja i walidacja modelu pozwoliła mi dobrać odpowiednie ustawienia symulacji, bazując na analizie matematycznej. Model poprawnie ukazujący dane zjawisko w jednym przypadku, z dużym prawdopodobieństwem sprawdzi się również w innych – bardziej skomplikowanych lecz podobnych pod względem warunków. Oprócz wyników liczbowych pomocna w analizie tworzonych rozwiązań jest wizualizacja działania badanego układu. Proponowane w artykule techniki przygotowania oraz weryfikacji i walidacji modelu numerycznego usprawniają proces prototypowania urządzeń i czynią go bardziej dokładnym. Jest to szczególnie istotne w opracowywaniu nowoczesnych środków transportu. Współczesne wymogi środowiskowe i rynkowe powodują ich optymalizację pod kątem zużycia energii czy parametrów ruchu [7, 8]. Obliczenia symulacyjne w oprogramowaniu CAE mogą ułatwić dobór i konfigurację napędów oraz przewidywanie ich działania, pomagając uniknąć niepożądanych sytuacji w rzeczywistości.

Literatura

1. Balci O.: Verification, validation, and certification of modeling and simulation applications, Proceedings of the 2003 Winter Simulation Conference, 150–158, (New Orleans, USA) 2003.
2. Karkula M.: Weryfikacja i walidacja dynamicznych modeli symulacyjnych procesów logistycznych, *Logistyka* 2, 717–726, 2012.
3. Sargent R.G.: Verification and validation of simulation models, Proceedings of the 2011 Winter Simulation Conference, 183–198, (Phoenix, USA) 2011.
4. Schlesinger S., Crosbie R.E., Gagné R.E., Innis G.S., Lalwani C.S., Loch J., Sylvester R. J., Wright R.D., Kheir N., Bartos D.: Terminology for model credibility, *Simulation* 3(32), 103–104, 1979.
5. Siemens Documentation: NX 12 Help, https://docs.plm.automation.siemens.com/tdoc/nx/12/nx_help, dostęp [2019/06/09].
6. Using RecurDyn, http://www2.me.rochester.edu/courses/ME204/nx_help/en_US/graphics/fileLibrary/nx/tdoc_motion/using_recurdyn.pdf, dostęp [2019/06/09].
7. Walker, P.D., Abdul Rahman, S., Zhu, B., Zhang, N.: Modelling, Simulations, and Optimisation of Electric Vehicles for Analysis of Transmission Ratio Selection, *Advances in Mechanical Engineering* 2015 (340435), 1–13, 2015.
8. Yifan D., Yugong L., Wenbo C., Keqiang L.: Optimum tyre force distribution for four-wheel-independent drive electric vehicle with active front steering, *Int. J. of Vehicle Design* 65(4), 336–359, 2014.

Komputerowo wspomagane modelowanie kontaktu kół pojazdu szynowego z podłożem

Słowa kluczowe: modelowanie, symulacja, napęd, pojazd, tarcie

Streszczenie: Napęd jest jednym z najistotniejszych elementów maszyn technologicznych, urządzeń transportowych i pojazdów. Proces jego doboru ma zapewnić odpowiednie parametry ruchu, dlatego mechaniczna analiza ma kluczowe znaczenie. Współczesne narzędzia wspomaganie prac inżynierskich (CAE – z j. ang. Computer Aided Engineering) ułatwiają i przyspieszają pracę konstruktorów, ale potrafią także wprowadzić w błąd przy nieodpowiedniej interpretacji otrzymywanych wyników. Sceptycyzm w odniesieniu do komputerowych symulacji jest konieczny, by pochopnie nie uznać czegoś za ostateczne rozwiązanie danego problemu. W oprogramowaniu bazującym na wizualizacji projektowanych układów użytkownik z reguły nie ma bezpośredniego wpływu na równania opisujące ruch i metodę ich rozwiązywania. Większość wyników da się jednak ocenić na podstawie opisu matematycznego rozważanych układów. Takiej procedury użyto do przeprowadzenia weryfikacji i walidacji modelu utworzonego za pomocą narzędzia CAE. W artykule opisano obiekt badań, proces jego przygotowania i analizy oraz wyniki, które ostatecznie określają przydatność wybranej techniki w modelowaniu mechaniki napędu pojazdu. Wskazano problemy związane z tworzeniem symulacji i zaproponowano ich rozwiązania. Przeprowadzone czynności dostarczają informacji pomocnych w prawidłowym używaniu narzędzi ułatwiających obliczenia, jak i w interpretacji rezultatów.

Computer aided modelling of wheel-ground contact in railway vehicle

Keywords: modelling, simulation, drive, vehicle, friction

Abstract: Drive is one of the most vital elements of technological machines, transport equipment and vehicles. Its selection process is to ensure appropriate motion parameters, that it why mechanical analysis is crucial. Modern Computer Aided Engineering (CAE) tools facilitate and accelerate designers' work, but they can also be misleading if obtained results are misinterpreted. Scepticism with regard to computer simulations is indispensable so as not to hastily recognise something as an ultimate solution to a given problem hastily. In the software based on the visualisations of designed systems, a user is usually not able to influence the motion-describing equations and the method of solving them directly. Most results can yet be evaluated on the basis of the mathematical descriptions of systems under consideration. This is the procedure which we used to conduct the verification and validation of a model created with the application of a CAE tool. In the article we described the object of the research, the process of its preparation and analysis as well as the results which eventually determine the usefulness of the selected technique in the modelling of vehicle drive mechanics. We named the problems related to the creating of simulations and we suggested solutions to them. The activities carried out provide information helpful in the correct use of the tools that facilitate calculations as well as in the interpretation of the results.

Sprawdzenie zakotwienia cięgien w strunobetonie według wybranych norm projektowych

1. Wstęp

Wymagania dotyczące długości transmisji, dyspersji i zakotwienia mają na celu zapewnić odpowiednią współpracę betonu i stali sprężającej w strunobetonie.

W niniejszym artykule przedstawiono przepisy AASHTO LRFD Bridge Design Specifications [1], ACI 318-19 [2], Korea Structural Concrete Design Code 2012 [3], PCI Design Handbook 7th ed. [4], BS 8110-1:1997 [5], PN-B-03264:2002 [6], PN-EN 1992-1-1:2008 [7], IRC : 112-2011 [8], *fib* Model Code for Concrete Structures 2010 [9] i CEB-FIP Model Code 1990 [10] dotyczące zakotwienia cięgien sprężających w elemencie strunobetonowym. Dodatkowo podano wymagania związane z uwzględnieniem poprzecznych naprężeń rozciągających w strefie podporowej z powodu sprężenia, gdyż naprężenia te mają bezpośredni wpływ na przyczepność oraz zakotwienie cięgien. Należy zauważyć, że nie wszystkie z rozpatrywanych norm zawierają informacje dotyczące przeciwdziałania tym naprężeniom. W niektórych normach konstrukcję strunobetonową zabezpiecza się przeciwko naprężeniom poprzecznym w strefie zakotwienia poprzez odpowiednią otulinę oraz odległość pomiędzy cięgnami. Niemniej, ze względu na ograniczoną objętość, niniejsza praca nie obejmuje zapisów norm związanych z minimalną otuliną i odstępem pomiędzy cięgnami.

Poniżej zacytowano zawarte w PN-EN 1992-1-1:2008 [7] definicje parametrów strefy zakotwienia, którym poświęcony jest ten artykuł:

- długość transmisji jest długością, na której siła sprężająca zostaje w pełni przekazana z cięgien na beton;
- długość zakotwienia jest długością umożliwiającą osiągnięcie całej siły zrywającej cięgno w stanie granicznym nośności;
- długość dyspersji jest długością, wzdłuż której naprężenia normalne w betonie stopniowo rozprzestrzeniają się na cały przekrój i osiągają rozkład liniowy w przekroju poprzecznym leżącym na końcu tej długości.

2. AASHTO LRFD Bridge Design Specifications

AASHTO LRFD Bridge Design Specifications [1] podaje informacje o wyznaczaniu parametrów strefy podporowej konstrukcji strunobetonowej w rozdziale 5.11.4. W normie wskazane jest, że w obliczeniach długości

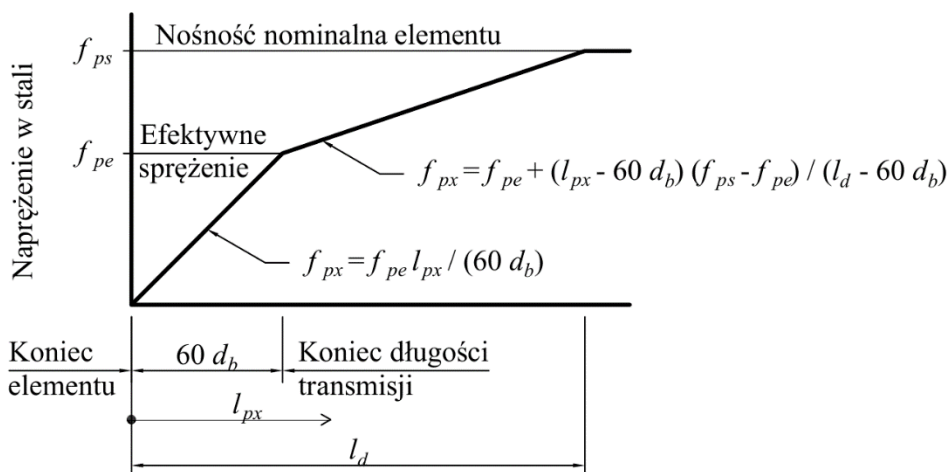
¹ Vadzim.Parkhats@polsl.pl, Katedra Inżynierii Budowlanej, Wydział Budownictwa, Politechnika Śląska, www.polsl.pl, opiekunowie naukowci: prof. dr hab. inż. Jan Kubica, dr inż. Rafał Krzywoń

transmisji i zakotwienia należy brać pod uwagę stopniowy wzrost siły w ciągnie. Naprężenie w stali sprężającej zmienia się liniowo od zera na końcu elementu do naprężenia efektywnego po stratach f_{pe} na końcu długości transmisji. Pomiedzy końcami długości transmisji i zakotwienia naprężenie w ciągnie zwiększa się liniowo osiągając naprężenie odpowiadające nośności nominalnej elementu f_{ps} . Zależność pomiędzy naprężeniem w ciągnie a odległością od końca elementu przedstawiono na rysunku 1. Symbole l_{px} i f_{px} oznaczają odpowiednio odległość od końca elementu i naprężenie w ciągnie w rozpatrywanym punkcie. Zakłada się, że długość transmisji wynosi 60 średnic splotu d_b , natomiast długość zakotwienia l_d wyznacza się ze wzoru:

$$l_d \geq \kappa(0,15f_{ps} - 0,097f_{pe})d_b \quad (1)$$

gdzie: $\kappa = 1,6$ – dla elementów strunobetonowych o przekrojach wyższych niż 600 mm, $\kappa = 1,0$ – dla pozostałych elementów strunobetonowych.

Długość transmisji równą $60d_b$ można spotkać również w normie KRTA Design code for highway bridges [11].



Rysunek 1. Idealizowana zależność pomiędzy naprężeniem w stali sprężającej i odległością od końca elementu [1]

Warto dodać, że w rozdziale 5.10.10.1 AASHTO LRFD Bridge Design Specifications [1] zawiera wzór (2) na określenie siły w zbrojeniu poprzecznym przeciwdziałającej poprzecznym siłom rozrywającym w strefie zakotwienia. Wynik ze wzoru musi być nie mniejszy niż 4% wartości początkowej siły sprężającej. Zaznaczono, że wymaganie to prawie pokrywa się z przepisem z rozdziału 9.22.1 AASHTO Standard Specifications for Highway Bridges [12] i zamieszczono w celu przeciwdziałania powstaniu zarysowań.

$$P_r = f_s A_s \quad (2)$$

gdzie: f_s – naprężenie w stali nie przekraczające 140 MPa; A_s – całkowite pole powierzchni zbrojenia poprzecznego znajdującego się na długości $h/4$ od końca belki; h – wysokość belki.

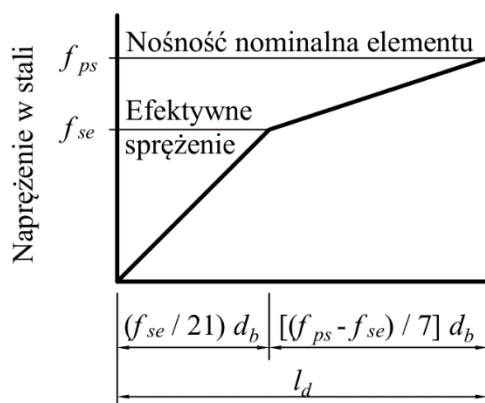
3. ACI 318-19, Korea Structural Concrete Design Code 2012, PCI Design Handbook 7th ed.

ACI 318-19 [2] zawiera wzór na wyznaczenie długości zakotwienia l_d (3) w rozdziale 25.4.8.1. W niniejszym artykule wzór przedstawiono zgodnie z załącznikiem C w jednostkach SI. Pierwsza część wzoru jest długością transmisji, na końcu której w cięgnię uzyskuje się naprężenie efektywne po wszystkich stratach f_{se} . Natomiast druga część wzoru jest dodatkową długością, niezbędną, aby stal sprężająca osiągnęła naprężenie odpowiadające nośności nominalnej elementu f_{ps} (rysunek 2).

$$l_d = (f_{se}/21)d_b + [(f_{ps} - f_{se})/7]d_b \quad (3)$$

gdzie: d_b – średnica nominalna cięgna.

Wzór z ACI 318-19 [2] został zamieszczony również w normie Korea Structural Concrete Design Code 2012 [3] (rozdział 8.4) oraz w PCI Design Handbook 7th ed. [4] (rozdział 5.2.3).



Rysunek 2. Idealizowana zależność pomiędzy naprężeniem w stali sprężającej i odległością od końca elementu [2]

PCI Design Handbook 7th ed. [4] zawiera również informacje dotyczące przeciwdziałania poprzecznym naprężeniom rozciągającym w strefie podporowej powodującym rysy na końcu elementu (rozdział 5.2.4). Podano wzór (4) na określenie pola powierzchni A_{vt} strzemion, które należy równomiernie zamieścić na długości $h/5$ od końca elementu. Warto zauważyć, że zależność (4) zaczerpnięto z pracy Marshall'a i Mattock'a [13]. Zaznaczono, że ponieważ naprężenia te są tymczasowe i działają w czasie przekazywania siły sprężającej

na beton, wyliczone według (4) zbrojenie poprzeczne może być uwzględnione w zbrojeniu przeciwko ścinaniu i skręcaniu.

$$A_{vt} = 0,021P_0h/(f_s l_t) \quad (4)$$

gdzie: P_0 – początkowa siła sprężająca; f_s – naprężenie w strzemionach, zwykle zakłada się 207 MPa (30 ksi); l_t – długość transmisji.

4. BS 8110-1:1997

Wymagania dotyczące długości transmisji podano w rozdziale 4.10 [5]. Jako czynniki, mające najbardziej istotny wpływ na długość transmisji, wskazano stopień zagęszczenia betonu i jego wytrzymałość oraz rodzaj, rozmiar i stan powierzchni cięgna. Zaznaczono, że wartość długości transmisji może znacząco się wahać i wynosić od 50 do 160 średnic cięgna. Z tego powodu zaleca się wyznaczenie długości transmisji na drodze badań eksperymentalnych. Zwrócono również uwagę na to, że długość transmisji cięgien znajdujących się w górnej części elementu strunobetonowego może być większa niż ułożonych niżej, ponieważ beton w górnej części elementu z mniejszym prawdopodobieństwem jest dobrze zagęszczony. Dodatkowo wspomniano, że nagłe zwalnianie naciągu cięgien prowadzi do znacznego wzrostu długości transmisji. Przy braku możliwości przeprowadzenia badań eksperymentalnych określenie długości transmisji l_t zaleca się za pomocą wzoru (5) pod warunkiem, że początkowe naprężenie sprężające wynosi mniej niż 75% charakterystycznej wytrzymałości cięgna, kiedy beton na końcach elementu jest w pełnej mierze zagęszczony.

$$l_t = K_t \varphi / \sqrt{f_{ci}} \quad (5)$$

gdzie: K_t – współczynnik uwzględniający rodzaj cięgna, φ – średnica nominalna cięgna, f_{ci} – wytrzymałość betonu na ściskanie w chwili sprężania.

W rozdziale 4.3.8.4 [5] dotyczącym wyznaczenia nośności na ścinanie belki sprężonej w obszarze niezarysowanym przez zginanie, jako długość zakotwienia w belce strunobetonowej należy przyjmować wartość uzyskaną ze wzoru (5) lub wysokość przekroju belki w zależności od tego, jaka z tych wartości jest większa.

5. PN-B-03264:2002

W wycofanej polskiej normie [6] długość transmisji l_{bp} określa się z zależności w rozdziale 7.1.7.4 (rysunek 3):

$$l_{bp} = \beta_p \phi \quad (6)$$

gdzie: ϕ – średnica cięgna, β_p – współczynnik, który uwzględnia rodzaj cięgna i zależy od wytrzymałości betonu w chwili przekazywania siły sprężającej na beton, h – wysokość przekroju, $\sigma_{0,max}$ – maksymalne naprężenie w cięgnach przy naciągu.

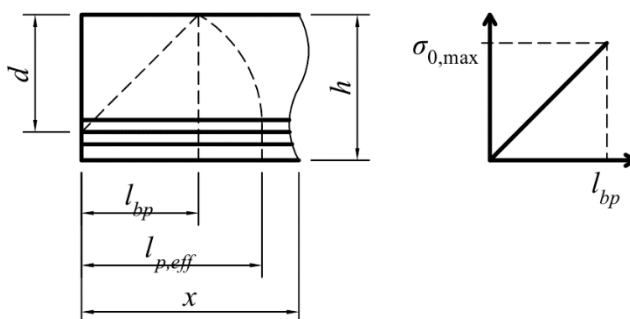
Obliczeniową długość transmisji l_{bpd} należy przyjmować jako mniej korzystną z:

$$l_{bpd} = 0,8l_{bp} \div 1,2l_{bp} \quad (7)$$

Długość dyspersji $l_{p,eff}$ wyznacza się ze wzoru:

$$l_{p,eff} = \sqrt{l_{bpd}^2 + d^2} \quad (8)$$

gdzie: d – wysokość użyteczna przekroju.

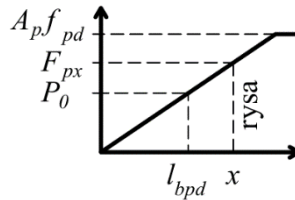


Rysunek 3. Przekazywanie sprężenia w strunobetonie [6]

Poza tym, w normie zaznaczono, że w strunobetonowych elementach zginanych należy sprawdzać zakotwienie cięgien biorąc pod uwagę możliwość zarysowania betonu w strefie zakotwienia. Jeżeli naprężenia rozciągające w betonie od zginania oraz naprężenia główne określone dla stanu granicznego nośności nie przekraczają wytrzymałości charakterystycznej betonu na rozciąganie f_{ctk} , to strefę zakotwienia można traktować jako niezarysowaną, a warunki zakotwienia cięgien spełnione bez potrzeby dodatkowych obliczeń. W przeciwnym przypadku należy wykazać, że podłużna siła rozciągająca F_{td} od obciążeń zewnętrznych nie przekracza nośności cięgien i zbrojenia zwykłego w rozpatrywanych przekrojach. Obliczeniowy rozkład siły sprężającej w strefie podporowej należy przyjmować według rysunku 4. Nośność cięgien w określonym przekroju strefy zakotwienia należy obliczać ze wzoru:

$$F_{px} = P_0x/l_{bpd} \leq A_p f_{pd} \quad (9)$$

gdzie: P_0 – początkowa wartość siły sprężającej (suma naciągu poszczególnych cięgien), A_p – pole przekroju zbrojenia sprężającego, f_{pd} – obliczeniowa granica plastyczności stali sprężającej.



Rysunek 4. Obliczeniowy rozkład siły sprężającej w strefie podporowej [6]

W normie [6] wspomniano również o uwzględnieniu poprzecznych naprężeń rozciągających poprzez zastosowanie odpowiedniego zbrojenia poprzecznego w strefie zakotwienia cięgien. Jeżeli nie przeprowadza się dokładniejszych obliczeń, to przekrój A_{sw} tego zbrojenia należy wyznaczać z warunku:

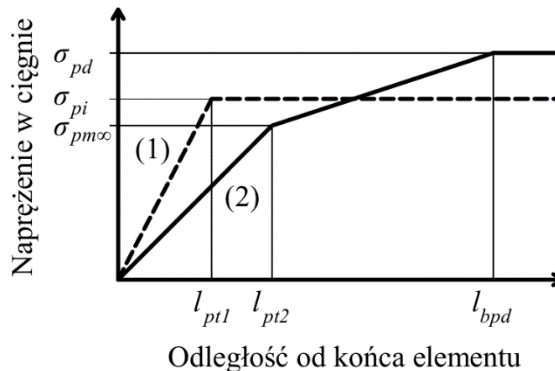
$$0,2P_d \leq A_{sw}f_{yd} \quad (10)$$

gdzie: f_{yd} – obliczeniowa granica plastyczności zbrojenia; P_d – obliczeniowa wartość siły sprężającej.

6. PN-EN 1992-1-1:2008

PN-EN 1992-1-1:2008 [7] jest tłumaczeniem na język polski angielskiej wersji normy EN 1992-1-1 [14] z uwzględnieniem poprawek.

W rozdziale 8.10.2 PN-EN 1992-1-1:2008 [7] podano definicje długości transmisji, dyspersji i zakotwienia oraz wzory na ich wyznaczanie. Zaprezentowano wykres naprężeń w cięgniach w strefie zakotwienia (rysunek 5) z uwagą, że dopuszcza się inną zasadę określającą narastanie siły sprężającej na długości cięgien, gdy będzie ona odpowiednio uzasadniona.



Rysunek 5. Naprężenia w strefie podporowej:

(1) po zwolnieniu naciągu cięgien, (2) w stanie granicznym nośności [7]

Długość dyspersji l_{disp} jest równa

$$l_{disp} = \sqrt{l_{pt}^2 + d^2} \quad (11)$$

gdzie: d – wysokość użyteczna przekroju.

Długość transmisji l_{pt} określa się z zależności:

$$l_{pt} = \alpha_1 \alpha_2 \phi \sigma_{pm0} / f_{bpt} \quad (12)$$

gdzie: α_1 – uwzględnia sposób zwalniania naciągu; α_2 – uwzględnia rodzaj stali sprężającej; ϕ – średnica cięgna; σ_{pm0} – naprężenie w cięgnie natychmiast po zwolnieniu naciągu.

Podobno jak w PN-B-03264:2002 [6] (7), obliczeniowa długość transmisji w zależności od sytuacji obliczeniowej powinna być o 20% większa lub mniejsza od wartości uzyskanej we wzorze (12). Zgodnie z uwagą w PN-EN 1992-1-1:2008 [7], zwykle do sprawdzenia naprężeń miejscowych przy zwalnianiu naciągu przyjmuje się wartość mniejszą, a do sprawdzania stanu granicznego nośności większą.

Do wyznaczenia długości transmisji l_{pt} używa się wytrzymałość przyczepności betonu po zwolnieniu cięgien f_{bpt} :

$$f_{bpt} = \eta_{p1} \eta_1 f_{ctd}(t) \quad (13)$$

gdzie: η_{p1} – zależy od rodzaju cięgna; η_1 – zależy od warunków przyczepności; $f_{ctd}(t)$ – wytrzymałość obliczeniowa na rozciąganie betonu w momencie zwolnienia naciągu.

Tak samo jak w PN-B-03264:2002 [6], zaznaczono, że gdy naprężenia rozciągające w betonie przekraczają charakterystyczną wytrzymałość betonu na rozciąganie $f_{ctk,0,05}$, należy sprawdzić zakotwienie cięgien. Jednak w PN-EN 1992-1-1:2008 [7] należy to zrobić nie przez bezpośrednie porównanie podłużnej siły rozciągającej od obciążeń zewnętrznych z nośnością cięgien i zbrojenia zwykłego, a przez obliczenie długości zakotwienia l_{bpd} . Wspomniano, że siły, które powstają w zbrojeniu zwykłym i sprężającym, można dodawać, biorąc pod uwagę ich stopniowe narastanie. Przy wyznaczeniu naprężenia w cięgnie wywołanego obciążeniem obliczeniowym σ_{pd} przekrój należy traktować jako zarysowany oraz uwzględnić wpływ siły poprzecznej.

Długość zakotwienia l_{bpd} wyznacza się ze wzoru:

$$l_{bpd} = l_{pt2} + \alpha_2 \phi (\sigma_{pd} - \sigma_{pm\infty}) / f_{bpd} \quad (14)$$

gdzie: l_{pt2} – górna obliczeniowa wartość długości transmisji; $\sigma_{pm\infty}$ – naprężenie od sprężenia po wszystkich stratach.

Do określenia długości zakotwienia l_{bpd} stosuje się wytrzymałość przyczepności betonu w stanie granicznym nośności f_{bpd} .

$$f_{bpd} = \eta_{p2} \eta_1 f_{ctd} \quad (15)$$

gdzie: η_{p2} – zależy od rodzaju cięgna; f_{ctd} – wytrzymałość obliczeniowa na rozciąganie betonu.

Wytrzymałość $f_{ctk,0,05}$ należy ograniczać do wartości odpowiadającej betonowi C60/75 z powodu zwiększania się kruchości betonu w miarę wzrostu wytrzymałości. Wyjątkiem jest sytuacja, kiedy średnia wytrzymałość przyczepności przekracza ten limit.

7. IRC : 112-2011

Indyjska norma IRC : 112-2011 [8] w rozdziale 15.3.2.2 kopiuje z EN 1992-1-1 [14] wszystkie wymagania i oznaczenia dotyczące długości transmisji, zakotwienia i dyspersji. Natomiast w rozdziale 13.5.3 [8] kopiuje przepis dotyczący określenia siły w zbrojeniu poprzecznym przeciwdziałającej poprzecznym siłom rozrywającym w strefie zakotwienia ze starych wydań normy AASHTO [1], według których zbrojenie poprzeczne należało zamieszczać na długości nie $h/4$, a $h/5$ od końca belki (patrz (2)).

8. *fib* Model Code for Concrete Structures 2010, CEB-FIP Model Code 1990

fib Model Code for Concrete Structures 2010 [9] opisuje wymagania dotyczące zakotwienia cięgien w strunobetonie oraz uwzględnienia naprężeń poprzecznych w strefie podporowej w rozdziałach 6.1.8 i 7.13.6.5. Natomiast CEB-FIP Model Code 1990 [10] zawiera te wymagania w rozdziałach 6.9.11 i 6.9.12. Przepisy tych norm są bardzo podobne, niemniej jednak są różnice. Niżej przedstawiono przepisy i wzory z *fib* Model Code for Concrete Structures 2010 [9], jako nowszej normy, ze zwróceniem uwagi na poszczególne niezgodności pomiędzy dwoma normami.

Podczas pisania tego rozdziału korzystano również z tłumaczeń *fib* Model Code for Concrete Structures 2010 [9] na język polski, wykonanych przez profesora A. Ajdukiewicza [15, 16].

8.1. Zakotwienie cięgien w strunobetonie

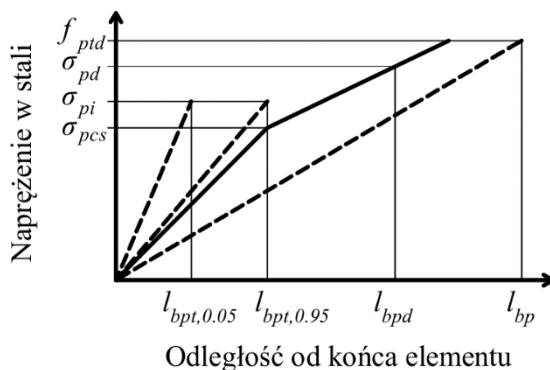
Zmienność naprężeń w stali sprężającej w strefie zakotwienia pokazano na rysunku 6.

Obliczeniowa wytrzymałość przyczepności betonu do cięgien f_{bpd} jest równa:

$$f_{bpd} = \eta_{p1} \eta_{p2} f_{ctd} \quad (16)$$

gdzie: η_{p1} – zależy od rodzaju cięgna; η_{p2} – zależy od położenia cięgna; f_{ctd} – minimalna obliczeniowa wytrzymałość betonu na rozciąganie: przy wyznaczeniu długości transmisji przyjmuje się wytrzymałość w czasie zwalniania naciągu

ciągien, natomiast przy określeniu długości zakotwienia używa się wytrzymałość 28-dniową.



Rysunek 6. Zmienność naprężeń w stali sprężającej w strefie zakotwienia [9]

Podstawowa długość zakotwienia pojedynczego cięgna l_{bp} jest długością potrzebną do przeniesienia całej nośności nienaciągniętego cięgna i równa się:

$$l_{bp} = (A_{sp}/\phi\pi)(f_{ptd}/f_{bpd}) \quad (17)$$

gdzie: A_{sp} – pole przekroju cięgna o nominalnej średnicy ϕ ; f_{ptd} – obliczeniowa wytrzymałość stali sprężającej na rozciąganie.

Podstawowa długość zakotwienia odpowiada wyciąganiu, podczas którego naprężenia w stali sprężającej zwiększają się z powodu obciążenia. Natomiast długość transmisji odpowiada wciskaniu powiązanemu ze zwiększeniem średnicy cięgien w czasie zwalniania naciągu.

Długość transmisji l_{bpt} wynosi:

$$l_{bpt} = \alpha_{p1}\alpha_{p2}\alpha_{p3}l_{bp}\sigma_{pi}/f_{ptd} \quad (18)$$

gdzie: α_{p3} – uwzględnia rodzaj cięgna; σ_{pi} – naprężenie w stali tuż po zwolnieniu.

Współczynnik α_{p1} przyjmuje się równy 1 dla stopniowego zwalniania naciągu i 1,25 dla nagłego zwalniania. Zwalnianie naciągu za pomocą przecinania betonu i stali piłą należy traktować jako stopniowe zwalnianie.

Współczynnik $\alpha_{p2} = 1$ odpowiada górnej wartości długości transmisji $l_{bpt,0.95}$ i używa się go do określenia długości zakotwienia z uwzględnieniem nośności na moment i siłę poprzeczną, natomiast $\alpha_{p2} = 0,5$ odpowiada dolnej wartości długości transmisji $l_{bpt,0.05}$ i przyjmuje się go przy sprawdzeniu naprężeń poprzecznych w strefie zakotwienia według rozdziału 7.13.6.5 [9].

Długość transmisji można oszacować z wartości wsłizgu cięgien δ_e na czole elementu zgodnie ze wzorem (19), który zakłada liniową zmianę naprężeń w stali sprężającej wzdłuż długości transmisji. Niemniej wsłizgu nie można poprawnie

oszacować w przypadku, jeśli element jest wydzielany za pomocą przecinania z dłuższej jednostki produkcyjnej.

$$\delta_e < 0,5l_{bpt,0.95}\sigma_{pi}/E_p \quad (19)$$

gdzie: E_p – moduł sprężystości stali sprężającej.

Użycie gęsto rozstawionych strzemion lub spiral wokół cięgien oraz sprężenie poprzeczne mogą skrócić długość transmisji. Niemniej nie bierze się tego pod uwagę we wzorach ze względu na to, że nie przeprowadzono wystarczającej ilości odpowiednich badań, które mogłyby potwierdzić to założenie.

Obliczeniową długość zakotwienia l_{bpd} określa wzór:

$$l_{bpd} = l_{bpt} + l_{bp}(\sigma_{pd} - \sigma_{pcs})/f_{ptd} \quad (20)$$

gdzie: σ_{pcs} – naprężenie od sprężenia po wszystkich stratach; σ_{pd} – naprężenie w cięgnię wywołane obciążeniem obliczeniowym ($\sigma_{pd} \leq f_{ptd}$).

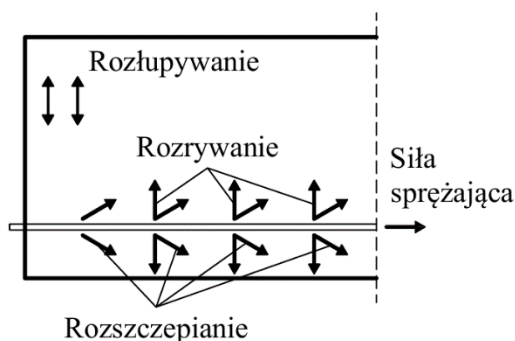
Zaznaczono, że niezbędna nośność zakotwienia może być osiągnięta za pomocą dodatkowych zakotwień końcowych lub zbrojenia niesprężonego.

Dla przekrojów prostokątnych i prostych cięgien znajdujących się około dolnej krawędzi elementu długość dyspersji l_p wyznacza się ze wzoru (21). Natomiast dla przekrojów nieprostokątnych obliczenie długości dyspersji zaleca się w taki sam sposób jak dla elementów kablobetonowych (CEB-FIP Model Code 1990 [10] odsyła do rozdziału 9.1.6.1 opisującego rozprzestrzenianie się siły sprężającej w elemencie, jednak w *fib* Model Code for Concrete Structures 2010 [9] odniesienie to zostało usunięte).

$$l_p = \sqrt{h^2 + (0,6l_{bpt})^2} > l_{bpt} \quad (21)$$

gdzie: h – wysokość elementu.

8.2. Poprzeczne naprężenia rozciągające w strefie podporowej

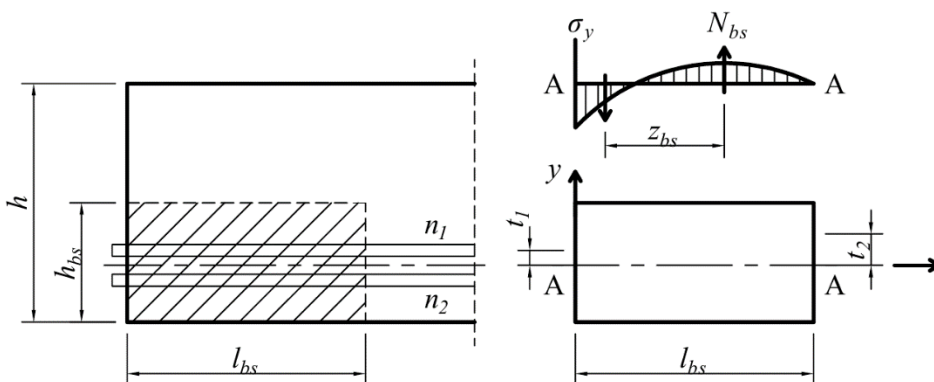


Rysunek 7. Siły rozrywające, rozłupujące oraz rozszczepiające w strefie podporowej [9]

W normach [9,10] poprzeczne naprężenia rozciągające w strefie podporowej, które mogą powodować zarysowania, podzielono na trzy typy (rysunek 7):

- naprężenia rozrywające (*bursting stresses*);
- naprężenia rozłupujące (*spalling stresses*);
- naprężenia rozszczepiające (*splitting stresses*).

8.2.1. Naprężenia rozrywające



Rysunek 8. Określenie siły rozrywającej [9]

Obliczenie siły rozrywającej można wykonać na podstawie wirtualnego prostopadłościanu (rysunek 8). Długość prostopadłościanu l_{bs} równa się:

$$l_{bs} = \sqrt{h_{bs}^2 + (0,6l_{bpt,0.05})^2} < l_{bpt,0.05} \quad (22)$$

gdzie: h_{bs} – wysokość prostopadłościanu. Warto zwrócić uwagę, że w CEB-FIP Model Code 1990 [10] nie sprecyzowano, że należy przyjąć dolną wartość długości transmisji $l_{bpt,0.05}$, podając ogólnie tylko l_{bpt} .

Siłę rozrywającą N_{bs} określa się z równowagi momentów wzdłuż przekroju A-A:

$$N_{bs} = \gamma_1 F_{sd} [0,5(n_1 + n_2)t_2 - n_1 t_1] / z_{bs} \quad (23)$$

gdzie: t_1 – odległość pomiędzy środkiem ciężkości cięgien wyżej przekroju A-A i środkiem ciężkości prostopadłościanu; t_2 – odległość pomiędzy środkiem ciężkości bryły naprężeń w betonie wyżej przekroju A-A i środkiem ciężkości prostopadłościanu; n_1 i n_2 – liczba cięgien wyżej i niżej przekroju A-A odpowiednio; F_{sd} – obliczeniowa siła sprężająca w jednym cięgnię; $z_{bs} = 0,5l_{bs}$ – ramię wewnętrzne dla siły rozrywającej N_{bs} ; $\gamma_1 = 1,1$ – dodatkowy współczynnik zabezpieczający od przeciążenia przy sprężeniu.

Maksymalne naprężenie rozrywające σ_{bs} wyznacza się ze wzoru (24). Zbrojenie przeciwdziałające naprężeniu rozrywającemu nie jest potrzebne, gdy $\sigma_{bs} < f_{ctd}$.

$$\sigma_{bs} = N_{bs} / (b_{bs} l_{bs}) \quad (24)$$

gdzie: b_{bs} – szerokość prostopadłościanu.

Warto zauważyć, że według wzoru na określenie σ_{bs} z CEB-FIP Model Code 1990 [10] maksymalne naprężenie rozrywające jest o dwa razy większe:

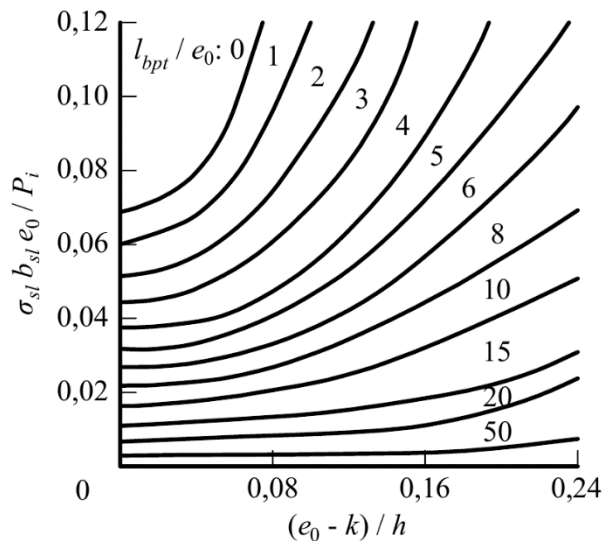
$$\sigma_{bs} = 2N_{bs} / (b_{bs} l_{bs}) \quad (25)$$

W CEB-FIP Model Code 1990 [10] dodatkowo zwrócono uwagę, że naprężenia rozrywające i rozszczepiające działają w tym samym obszarze, dlatego muszą się nakładać. Zaznaczono, że model do obliczenia siły rozrywającej opracowano dla betonu niezarysowanego, może on być zastosowany również dla betonu zarysowanego ze zbrojeniem przeciwdziałającym siłom rozciągającym. Gdy $\sigma_{bs} > f_{ctd}$, należy zastosować zbrojenie krępujące równomiernie rozłożone na długości od $l_{bs}/3$ do l_{bs} od końca elementu z polem powierzchni A_{sbs} :

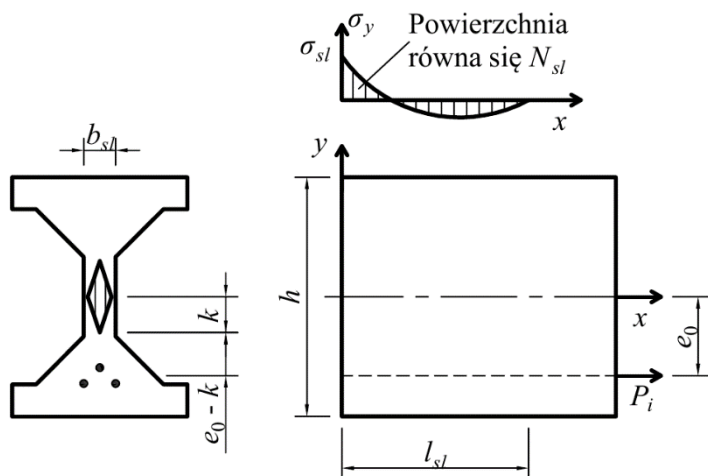
$$A_{sbs} = N_{bs} / f_{sy} \quad (26)$$

gdzie: f_{sy} – maksymalne naprężenie w stali zbrojeniowej.

8.2.2. Naprężenia rozłupujące



Rysunek 9. Określenie maksymalnego naprężenia rozłupującego σ_{sl} dla elementów wysokością $h < 400$ mm [9, 10]

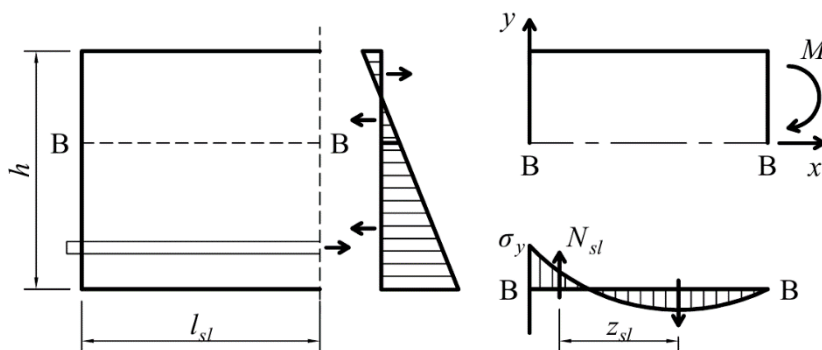


Rysunek 10. Rysunek pomocniczy do wyznaczenia σ_{sl} na rysunku 9 [9, 10]

Zgodnie z *fib Model Code for Concrete Structures 2010* [9], naprężenia rozłupujące σ_{sl} można odczytać z rysunku 9, bazującego na analizie sprężystej. Gdy $\sigma_{sl} < f_{ctd}$, nie ma potrzeby dodatkowego zbrojenia.

Oznaczenia z rysunku 9 wy tłumaczono na rysunku 10, gdzie: N_{sl} – siła rozłupująca; k – promień rdzenia; P_i – całkowita siła sprężająca tuż po zwolnieniu naciągu cięgien; e_0 – mimośród.

Należy zwrócić uwagę, że rysunek 9 stosuje się tylko dla elementów wysokością $h < 400$ mm. W *CEB-FIP Model Code 1990* [10] dodatkowo do rysunków 9 i 10 podano procedurę obliczenia naprężeń rozłupujących σ_{sl} dla elementów z dowolną wysokością, jednak z zaznaczeniem, że końcowy wynik obliczeń będzie przeszacowany. Procedura ta jest podobna do opisanej poprzednio dla naprężeń rozrywających σ_{bs} i przedstawiona poniżej.



Rysunek 11. Określenie siły rozłupującej [10]

Długość prostopadłościanu l_{sl} (rysunek 11) wynosi:

$$l_{sl} = \sqrt{h^2 + (0,6l_{bpt})^2} < l_{bpt} \quad (27)$$

Siłę rozłupującą N_{sl} wyznacza się z równowagi momentów wzdłuż przekroju B-B:

$$N_{sl} = M/z_{sl} \quad (28)$$

gdzie: M – moment wynikający z naprężeń w betonie wyżej przekroju B-B; $z_{sl} = 0,5l_{sl}$ – ramię wewnętrzne dla siły N_{sl} .

Maksymalne naprężenie rozłupujące σ_{sl} jest równe:

$$\sigma_{sl} = 8N_{sl}/(b_{sl}l_{sl}) \quad (29)$$

gdzie: b_{sl} – szerokość elementu w miejscu przekroju B-B.

Gdy $\sigma_{sl} \geq f_{ct,fl}/\gamma_c$, pole powierzchni $A_{s,sl}$ zbrojenia przeciw rozłupywaniu oblicza się z zależności

$$A_{s,sl} = N_{sl}/f_{sy} \quad (30)$$

gdzie: $f_{ct,fl}$ – wytrzymałość betonu na rozciąganie przy zginaniu (przy $T = 20$ °C); $\gamma_c = 1,5$ – częściowy współczynnik bezpieczeństwa dla właściwości materiałowych betonu.

Zaznaczono, że zbrojenie to musi być umieszczone blisko czoła elementu oraz równoległe do niego.

8.2.3. Naprężenia rozszczepiające

W obydwóch normach [9, 10] jest napisane, że nie ma potrzeby w zbrojeniu przeciw naprężeniu rozszczepiającemu, gdy otulina oraz odległość pomiędzy cięgnami spełniają warunki przedstawione w tabeli (patrz tabelę 1 w przypadku CEB-FIP Model Code 1990 [10] i tabelę 2 w przypadku *fib* Model Code for Concrete Structures 2010 [9]). Jednak w CEB-FIP Model Code 1990 [10] dodatkowo jest zapis, że w razie, gdy zbrojenie poprzeczne wymagane przeciwko rozłupywaniu i rozrywaniu krępuje cięgna, dodatkowe zbrojenie przeciwdziałające rozszczepianiu nie jest potrzebne (więc wymagania podane w tabeli 1 można pominąć).

Tabela 1. Wartości odstępu cięgien w świetle i otuliny, przy których zbrojenie poprzeczne przeciwdziałające rozszczepianiu nie jest potrzebne

Odstęp w świetle	Otulina
$\geq 3\phi$	$\geq 3\phi$
$< 3\phi$	$\geq 4\phi$

Źródło: [10]

Tabela 2. Wartości odstępu cięgien w świetle i otuliny, przy których zbrojenie poprzeczne przeciwdziałające rozszczepianiu nie jest potrzebne

Klasa betonu	Odstęp w świetle*	Otulina
C20/25 ÷ C50/60	$\geq 3\phi$ $= 2,5\phi$	$\geq 3\phi$ $\geq 4\phi$
$\geq C55/67$	$\geq 2,5\phi$ $= 2\phi$	$\geq 2,5\phi$ $\geq 3\phi$

*możliwa jest interpolacja pomiędzy wartościami odstępu w świetle ($2,5\phi \div 3\phi$, $2\phi \div 2,5\phi$), aby obliczyć minimalną otulinę

Źródło: [9]

9. Podsumowanie

W artykule zaprezentowano wymagania AASHTO LRFD Bridge Design Specifications [1], ACI 318-19 [2], Korea Structural Concrete Design Code 2012 [3], PCI Design Handbook 7th ed. [4], BS 8110-1:1997 [5], PN-B-03264:2002 [6], PN-EN 1992-1-1:2008 [7], IRC : 112-2011 [8], *fib* Model Code for Concrete Structures 2010 [9] i CEB-FIP Model Code 1990 [10] związane z zapewnieniem zakotwienia cięgien w strunobetonie oraz przeciwdziałaniem poprzecznym naprężeniom rozciągającym na końcu elementu powodującym zarysowania w strefie podporowej. Wprawdzie niektóre z tych norm projektowych już wycofano, jednak ich wymagania zamieszczono w artykule w celu bardziej obszernego opisu rozpatrywanego zagadnienia.

Z przeglądu widać, że część norm ma jednakowe zapisy. Na przykład, Korea Structural Concrete Design Code 2012 [3] kopiuje wzór na długość zakotwienia z normy ACI [2], a IRC : 112-2011 [8] kopiuje przepisy z EN 1992-1-1 [14] i AASHTO LRFD Bridge Design Specifications [1].

Analizując wzory podane w różnych normach, można wywnioskować, że największy wpływ na długości transmisji, zakotwienia i dyspersji mają średnica i rodzaj cięgna, naprężenie w cięgnię, wytrzymałość stali sprężającej i betonu oraz wysokość elementu strunobetonowego. PN-EN 1992-1-1:2008 [7] dodatkowo uwzględnia wpływ sposobu zwalniania naciągu i warunków przyczepności. *fib* Model Code for Concrete Structures 2010 [9] i CEB-FIP Model Code 1990 [10] biorą pod uwagę wszystkie wymienione wyżej czynniki oraz położenie cięgna i poprzeczne naprężenia rozciągające w strefie podporowej elementu.

Część norm uwzględnia poprzeczne naprężenia rozciągające w strefie podporowej poprzez zapewnienie odpowiedniej otuliny oraz odstępu pomiędzy cięgnami w elemencie. W niektórych normach podano wzory na obliczenie strzemion przeciwdziałających tym naprężeniom. Często zwraca się uwagę na to, na jakiej długości od końca belki należy rozmieścić zbrojenie poprzeczne: według AASHTO LRFD Bridge Design Specifications [1] – na długości $h/4$, według PCI Design Handbook 7th ed. [4] – na długości $h/5$. Należy zauważyć, że rozstaw na długości $h/4$ od czoła został skrytykowany w badaniach Tuan'a i in. [17] oraz Arab'a i in. [18], w których zalecono ułożenie połowy strzemion na długości $h/8$

od czoła elementu i drugiej połowy na odległości pomiędzy $h/8$ i $h/2$ od czoła. Najbardziej szczegółowo problem naprężeń poprzecznych w strefie podporowej opisano w *fib Model Code for Concrete Structures 2010* [9] oraz *CEB-FIP Model Code 1990* [10] (choć w nowszej normie [9] pominięto wzory na obliczenie pola strzemion i informacje, na jakim odcinku należy je ułożyć): wyróżniono trzy typy tych naprężeń (rozrywające, rozłupujące i rozszczepiające) oraz wskazano, jak zabezpieczyć konstrukcję przed nimi.

Literatura

1. AASHTO LRFD Bridge Design Specifications (4th ed.), AASHTO, Washington, D.C., 2007.
2. Building Code Requirements for Structural Concrete (ACI 318-19) and Commentary (ACI 318R-19), ACI, Farmington Hills, 2019.
3. Korea Structural Concrete Design Code 2012, KCI, Seoul, 2012.
4. PCI Design Handbook, Precast and Prestressed Concrete (7th ed.), PCI, Chicago, 2010.
5. BS 8110-1:1997, Structural use of concrete – Part 1: Code of practice for design and construction, BSI, London, 1999.
6. PN-B-03264:2002, Konstrukcje betonowe, żelbetowe i sprężone – Obliczenia statyczne i projektowanie, PKN, Warszawa, 2002.
7. PN-EN 1992-1-1:2008, Eurokod 2: Projektowanie konstrukcji z betonu – Część 1-1: Reguły ogólne i reguły dla budynków, PKN, Warszawa, 2008.
8. IRC : 112-2011, Code of practice for concrete road bridges, IRC, New Delhi, 2011.
9. *fib Model Code for Concrete Structures 2010*, Ernst & Sohn, Berlin, 2013.
10. *CEB-FIP Model Code 1990*, CEB, Thomas Telford, London, 1993.
11. KRTA Design code for highway bridges, KRTA, Seoul, 2015.
12. AASHTO Standard Specifications for Highway Bridges, 16th Edition, AASHTO, Washington, D.C., 1996.
13. Marshall W.T., Mattock A.H.: Control of Horizontal Cracking in the Ends of Pretensioned Prestressed Concrete Girders, *PCI J*, Vol. 7, 1962, pp. 56-75.
14. EN 1992-1-1:2004 (E), Eurocode 2: Design of concrete structures – Part 1-1: General rules and rules for buildings, CEN, Brussels, 2004.
15. Pre-norma Konstrukcji Betonowych, *fib Model Code 2010*, Tom 1, Polska Grupa Narodowa *fib*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, 2014.
16. Pre-norma Konstrukcji Betonowych, *fib Model Code 2010*, Tom 2, Polska Grupa Narodowa *fib*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, 2014.
17. Tuan C.Y., Yehia S.A., Jongpitaksseel N., Tadros M.K.: End Zone Reinforcement for Pretensioned Concrete Girders, *PCI J*, Vol. 49, 2004, pp. 68-82.
18. Arab A., Badie S.S., Manzari M.T., Khalegi B., Seguirant S.J., Chapman D.: Analytical Investigation and Monitoring of End-Zone Reinforcement of the Alaskan Way Viaduct Super Girders, *PCI J*, Vol. 59, No. 2, 2014, pp. 109-128.

Sprawdzenie zakotwienia cięgien w strunobetonie według wybranych norm projektowych

Słowa kluczowe: beton sprężony, przekazywanie sprężenia, strefa podporowa, strunobeton, zakotwienie cięgien

Streszczenie: Na podstawie przeglądu przepisów wybranych norm projektowych omówiono problem zapewnienia zakotwienia cięgien sprężających w strefie podporowej elementów strunobetonowych. Zaprezentowano zależności do określenia długości transmisji, dyspersji i zakotwienia oraz wymagania związane z przeciwdziałaniem poprzecznym naprężeniom rozciągającym powodującym rysy na końcu konstrukcji sprężonych.

Verification of the anchorage of prestressing tendons in pretensioned concrete according to selected design standards

Keywords: prestressed concrete, prestress transfer, end zone, pretensioned concrete, anchorage of tendons

Abstract: On the basis of the review of selected design standard provisions, the issue of the anchorage of prestressing tendons in the end zone of pretensioned concrete members is discussed. The equations to find transmission, dispersion, and anchorage lengths as well as the requirements to resist transverse tensile stresses that lead to end region cracking of prestressed concrete structures are presented.

A selection of methods to check the combined porosity control

1. Introduction

Copper has an atomic number of 29 and its atomic mass is 63.5463. Copper is a reddish material with a density of 8.96 g/cm³ and a melting point of 1083 °C. It can be wrought cold and hot. In the case of cold processing, the metal is hardened (as a result of crushing), which is removed by recrystallization annealing (at 400-600 °C). Hot plastic working is carried out at a temperature of 650-800 °C [1].

During the sintering of multi-component materials, in the initial period, as in the case of single-component systems, there are processes of oxide reduction as well as evaporation and condensation, leading to an increase in the surface of intermolecular contacts. Initial porosity also plays a very important role. The reduction in initial porosity is accompanied by a greater increase in sample sizes during sintering. No swelling is observed with porosities greater than 25-30%.

In the initial stages of sintering, slight grain growth is observed, which is caused by the inhibitory effect of a large number of pore boundaries. As sintering progresses, the number of pores decreases, and their average size increases, therefore the inhibitory effect of the pores on grain growth will have a decreasing tendency. When the porosity drops below a certain value, the rapid growth of grains can occur, resulting in a coarse grained structure with pores inside the grains. The phenomenon is very unfavorable due to the slow disappearance of pores. During sintering components showing limited mutual solubility in the solid state, intermetallic phases may be formed, contributing to the swelling of the material. The sintering course and sinter properties depend on the basic component of the powder mixture. The relationship between shrinkage and concentration is determined by the properties of the sintering phases according to the phase equilibrium diagram. The liquid phase generally has a positive effect on the kinetics and sintering process, enabling more efficient mass transfer, resulting in an increase in sinter density.

The parameter determining the quality of the sintering atmosphere is the so-called dew point, which is a measure of the water vapor content of the atmosphere. Adequately low dew point and sufficiently high sintering temperature allow proper protection of the product against oxidation [2].

¹ Agnieszka.Stanula@polsl.pl, Department of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology, <http://www.polsl.pl/>

² Wirginia.Polarczyk@polsl.pl, Department of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology, <http://www.polsl.pl/>

The density of the powder compact. The greater the density of a powder compact, the larger is the total contact area between powder particle and the more efficient are bonding and alloying processes during sintering. Furthermore, these processes are enhanced by the disturbances in the particles crystal lattice caused by plastic deformation during compaction [3].

The goal it was the interconnected porosity check interconnected porosity, n- a network of pores in an extending to the surface of a sintered compact. Usually applied to powder metallurgy materials in which the interconnected porosity is determined by impregnating the specimens with oil [4].

2. Materials and experiments

For analysis of an effect of the test temperature on the structure, multi-components FC-0208 and FC-0205 were researched with the chemical composition with copper content. During the experiment, the furnace and analytical balance: maximum capacity 220g was used. The test specimen was heated to a temperature of 600 °C, in a protective atmosphere kept in it for 900, 2700, 3600, 5400 seconds. And then the second batch of samples was immersed in a suitable solvent such as petroleum ether and then were heated to a temperature of 120 °C, kept in it for 1800, 3600 seconds. The samples had the shape of a cylinder with the following dimensions: height $h=20$ mm, diameter $d=40$ mm. The interconnected porosity obtained during calculations from the following formula:

$$P = \left(\frac{B-A}{(B-(C-E))\rho_o} \times 100 \right) \rho_w \quad (1)$$

where: P – surface connected porosity by volume, %, ρ_o – density of the as received oil, g/cm^3 ρ_w – density of water at the immersion temperatures, g/cm^3 , A – mass of the oil free specimen in air, g, B – mass of fully oil impregnated specimen in air, g, C – mass of fully oil impregnated specimen and test specimen support immersed in water, g, E – mass of the specimen support in water, g [4]

3. Results

As a result of the interconnected check of the obtained data of the powder metallurgy test bars made of FC-0205 and FC-0208 materials. Table 1 shows the mass of the beginning and the ending of baking at temperature 600 °C the samples, without solvent (gasoline ether), and baked at 600 °C. Table 2 shows the average mass of the samples, without solvent (gasoline ether), and baked at 600 °C.

Tab 1. The mass of the samples (not immersed within gasoline ether) after 600 °C

sample	time [s]	mass before heating [g]	mass after heating [g]
1	900	160.197	160.359
2	2700	160.019	160.271
3	3600	160.518	160.518
4	5400	159.428	159.428
5	900	159.972	159.972
6	2700	160.619	160.619
7	3600	160.655	160.655
8	5400	160.252	160.252

Tab 2. The average mass of the samples, without solvent (gasoline ether) and baked at 600 °C

sample	time [s]	average mass[g]	average mass [%]
1	900	0.1618	0.101
2	2700	0.252	0.158
3	3600	0.499	0.311
4	5400	0.349	0.219
5	900	0.168	0.105
6	2700	0.242	0.151
7	3600	0.302	0.188
8	5400	0.289	0.181

Table 3 shows the mass of the beginning and the ending of baking at temperature 120 °C. The samples, with solvent (gasoline ether). Table 4 shows the average mass of the samples, with solvent (gasoline ether) and baked at 120 °C.

Tab 3. The mass of the beginning and the ending of baking at temperature 120 °C. the samples, with solvent (gasoline ether)

sample	time [s]	mass before heating [g]	mass after heating [g]
9	1800	158.680	158.679
10	3600	159.861	159.859
11	1800	159.589	159.589
12	3600	159.479	159.478

Tab 4. The average mass of the samples, with solvent (gasoline ether) and baked at 120 °C

sample	time [s]	average mass[g]	average mass [%]
9	1800	0.001	0
10	3600	0.001	0
11	1800	0.000	0
12	3600	0.001	0

The interconnected porosity obtained during MPIF standard 54 is shown in Table 5.

Tab 5. The results of MPIF standard

sample	time [s]	temperature [°C]	interconnected porosity [%]
1	900	600	0.40
2	2700	600	0.21
3	3600	600	-0.32
4	5400	600	0.18
5	900	600	1.16
6	2700	600	0.27
7	3600	600	0.32
8	5400	600	0.16
9	1800	120	3.04
10	3600	120	3.03
11	1800	120	3.37
12	3600	120	3.11

In both cases, after baking at 120 °C and 600 °C, there was measured interconnected porosity. The obtained results indicate that at 600 °C, the mass increase occurred for both materials with copper content. Performing test analysis allowed us to identify the higher interconnected porosity, for higher porosity, and lower mass of tested bar.

4. Conclusions

For components with copper, there is recommended to use the interconnected porosity check method at temperature 120 °C. It was found out that at a temperature 600 °C degree the mass increase. The reason for the mass increase was the phenomenon of recrystallization. During the heating, the sample at 600 °C some of the particles from material come back to their form, in addition after previously doing sintering stage at 600 °C as well. And this is probably when we reheated the samples again. it is one of the reasons why the samples after the interconnected porosity test shall not be used for further application usage.

If the powder mixture contains a component that forms a liquid phase a sintering temperature (example copper in iron powder mixes), bonding between particles as well as alloying processes is accelerated.

Literature

1. <https://copperalliance.pl/o-miedzi/miedz-stopy-miedzi/>
2. <http://www.kmimp.agh.edu.pl/pliki/cz4.pdf>
3. Production of Sintered Components, Hoganas Handbook for Sintered Components, December 2013
4. Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products, 2016 edition

Słowa kluczowe: metalurgia proszków, system wzajemnie połączonych porów, FC-0208, FC-0205

Streszczenie: W artykule zbadano wzrost masy próbki testowej podczas testów laboratoryjnych sprawdzających porowatość. Celem pracy było potwierdzenie, czy temperatura wpływa na zmiany mikrostruktury. Określono wpływ dodatkowego nagrzewania na porowatość materiału spiekanego z dodatkiem miedzi. Badaną wypraskę wygrzano w piecu, zanurzono w oleju redukując ciśnienie do 7kPa oraz wykonano pomiar masy. Do uzyskania tych danych zastosowano sprzęt laboratoryjny: piec BMT Ecocell, system impregnacji próżniowej oraz wagę analityczną. Na podstawie tego badania stwierdzono, że wzrost masy był spowodowany procesem rekrytalizacji.

A selection of methods to check the combined porosity control

Keywords: powder materials, interconnected porosity, FC-0208, FC-0205

Abstract: The issue of this article is the test sample mass increase during the interconnected porosity check laboratory tests. The main aim of this paper is to know if the temperature was evidence and what has happened within the microstructure. There have been analyzed the effect of additional heating on the porosity of sintered material with the copper content. The tested compact was annealed in an oven, immersed in oil reducing pressure to 7kPa, and then the mass measurement performed. The furnace BMT Ecocell, vacuum impregnation system, and analytical balance were applied for this experiment. Based on this investigation there was found out that the mass increase was caused by the recrystallization process.

Przemysłowe zastosowanie enzymów

1. Enzymy w roli biokatalizatorów

Enzymy są makrocząsteczkowymi katalizatorami reakcji biochemicznych zachodzących w organizmach żywych. Zdecydowana większość enzymów to białka o sekwencji od około kilkudziesięciu aminokwasów w łańcuchu do ponad dwóch i pół tysiąca, należy jednak pamiętać, że centrum aktywne tworzy jedynie kilka z nich. [1] W odróżnieniu od konwencjonalnych katalizatorów, enzymy wykazują specyficzną substratową, a więc z kilku możliwych ścieżek syntezy katalizują tylko jedną z nich, dla konkretnego, ściśle określonego związku lub grupy związków. [2] Działanie enzymów polega na obniżeniu energii aktywacji reakcji, umożliwiając jej przebieg z większą szybkością niż w przypadku procesu prowadzonego bez obecności katalizatora. Enzymy cechują się ponadto bardzo wysoką aktywnością, umożliwiając przebieg pożądanej reakcji chemicznej aż do miliona razy szybciej. Z drugiej jednak strony zastosowanie enzymów w procesach chemicznych limituje szereg wad, takich jak podatność na zatrucie, ryzyko denaturacji w środowisku organicznym, uszkodzenia struktury, wysoka wrażliwość na zmiany środowiska, temperatury czy też uszkodzenia mechaniczne. W ostatnich latach prowadzone są intensywne prace nad zwiększaniem stabilności enzymów w środowisku organicznym w celu poprawy ich właściwości, takich jak wydłużenia czasu życia, zwiększenia odporności na zmiany pH, temperatury czy uszkodzenia mechaniczne lub zwiększenia możliwości wykorzystania w kolejnych cyklach reakcyjnych lub w przepływowych procesach ciągłych, co jest pożądane z ekonomicznego punktu widzenia. [3] Niemniej jednak, enzymy znalazły zastosowanie w rozmaitych gałęziach przemysłu chemicznego, co przedstawiono na Rysunku 1. [1-5]



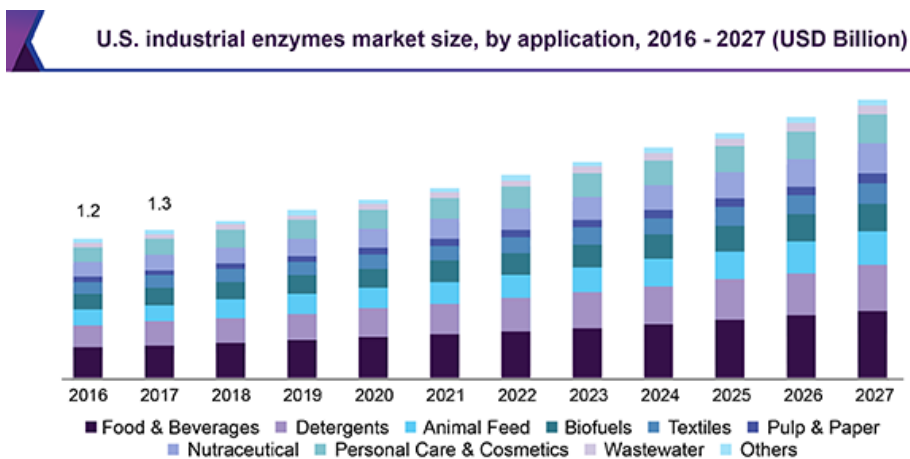
Rysunek 1. Przemysłowe zastosowanie enzymów [opracowanie własne].

¹anna.szelwicka@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://www.chrobokgroup.com>

2. Globalny rynek enzymów

Biokataliza jest jedną z najbardziej dynamicznie rozwijanych dziedzin chemii, mających na celu umożliwienie prowadzenia zrównoważonych procesów w sposób bardziej bezpieczny, ekologiczny oraz spełniający zasady *zielonej chemii*. W przeciwieństwie do konwencjonalnych katalizatorów, wykorzystanie enzymów umożliwia prowadzenie procesów w łagodnych warunkach (temperatura zbliżona do pokojowej, ciśnienie atmosferyczne), z wysoką chemo-, regio- oraz enancjoselektywnością, ze znacznym ograniczeniem ilości generowanych w procesie odpadów. Biokatalizatory umożliwiają ponadto wyeliminowanie problemu zanieczyszczenia substratu szkodliwymi lub toksycznymi związkami, co może mieć miejsce w przypadku zastosowania konwencjonalnych kwasowych lub metalicznych katalizatorów. Z drugiej strony koszt pozyskania czy zakupu enzymu jest często czynnikiem limitującym ich zastosowanie, w związku z czym bardzo istotnym aspektem jest wykorzystanie odpowiedniej metody stabilizacji (w celu zwiększenia stabilności i aktywności enzymów), spośród których największe znaczenie przemysłowe ma immobilizacja enzymu na stałym nośniku. [6-8]

Na podstawie danych z roku 2019 szacowano, że rynek enzymów w 2020 r. osiągnie wartość 10,6 bln USD z prognozowanym rocznym przyrostem na poziomie 7,1 %, aż do osiągnięcia wartości około 14,9 bln USD w roku 2027. Zjawisko to jest bezpośrednio związane ze wzrostem znaczenia enzymów w przemyśle spożywczym, biopaliw, rolniczym, detergentów, tekstylnym czy kosmetycznym. Największy udział w rynku enzymów należy do przemysłu spożywczego, w którym bioorganizmy znajdują zastosowanie przy wyrobie dodatków do żywności i suplementów diety, w przemyśle napojów, przetwórstwie warzyw, owoców, sera, białek, ziaren, olejów, tłuszczu, przetworów mlecznych, a także w browarnictwie, piekarnictwie czy rolnictwie (Rysunek 2). [9]



Rysunek 2. Udział poszczególnych gałęzi przemysłu w całkowitym rynku enzymów na przestrzeni lat na przykładzie Stanów Zjednoczonych [9].

Prognozuje się także w najbliższym czasie znaczny wzrost znaczenia inżynierii genetycznej w produkcji enzymów dedykowanych dla przemysłu. Jest to bowiem nowoczesne narzędzie umożliwiające projektowanie innowacyjnych typów enzymów, które mogłyby specyficznie katalizować reakcje, które naturalnie w organizmach żywych nie występują. Aktualne trendy badawcze obejmują produkcję enzymów do zastosowań w przemyśle spożywczym, do produkcji preparatów przeciwwymiotnych dla niemowląt, w browarnictwie, przy oczyszczaniu soków, w przetwórstwie serów, w przemyśle mięsnym czy w przetwórstwie biomasy. [9]

Wzrost wartości rynku enzymów utrzymuje się w krajach rozwiniętych na stałym poziomie, natomiast przyrost związany jest z przyrostem udziału bioorganizmów w rynkach krajów rozwijających się. Większość największych producentów enzymów zlokalizowanych jest w Europie, Stanach Zjednoczonych i Azji, a zaliczyć do nich należy m. in. firmy takie jak: Novozymes, Danisco, Koninklijke DSM, BASF, Advanced Enzyme Technologies Ltd., AB Enzymes GmbH, Codexis, Amano Enzyme, F. Hoffmann-La Roche, DowDuPont lub Thermo Fisher Scientific. [10]

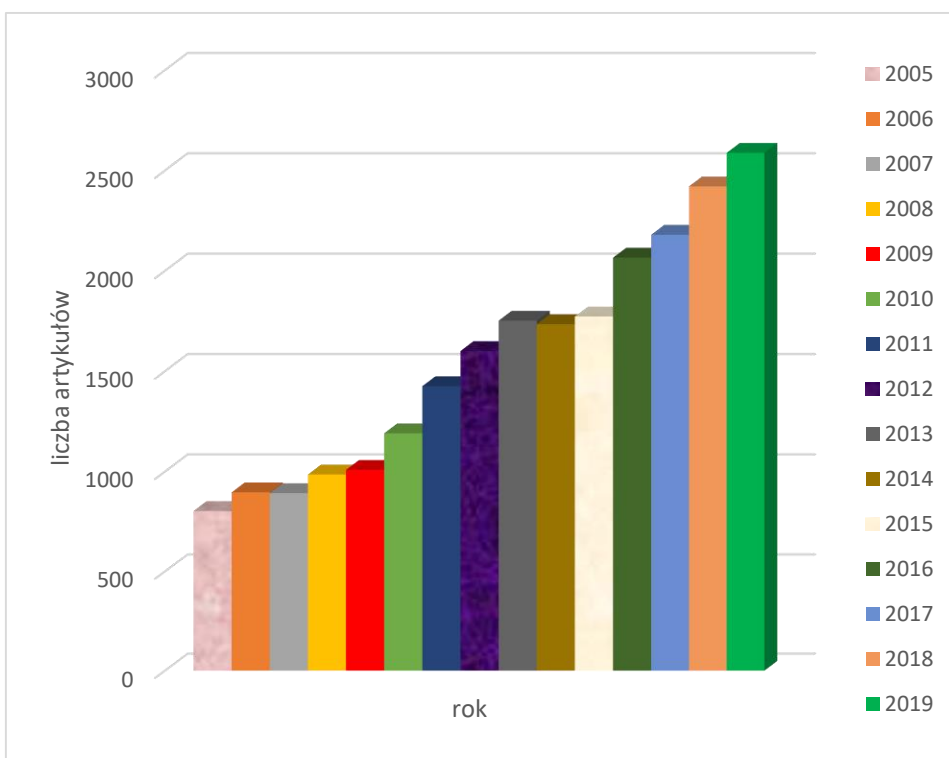
2.1. Klasy enzymów stosowanych w przemyśle

Znaczenie przemysłowe posiadają już niemal wszystkie klasy enzymów, takie jak:

- EC 1 – oksydoreduktazy, a więc enzymy umożliwiające przeprowadzenie reakcji utleniania lub redukcji, polegających na transferze elektronu z jednej cząsteczki do drugiej. Reakcje tego typu najczęściej wiążą się z eliminacją lub addycją atomu wodoru. Enzymami tej klasy, wykorzystywanymi przemysłowo są m. in. reduktazy, oksydazy, katalazy glukozy. [10]
- EC 2 – transferazy, czyli enzymy odpowiadające za transfer konkretnych grup funkcyjnych z jednej cząsteczki do drugiej. Do tej klasy enzymów zaliczyć można m. in. transferazy glukozy czy też transferazy fruktozy. [10]
- EC 3 – hydrolazy, które są enzymami odpowiadającymi za hydrolizę konkretnych substratów w środowisku wodnym. Do tej klasy zaliczyć można między innymi lipazy, esterazy, amylazy, cellulazy, mannanazy, pektynazy, proteazy, fitazy, pullulanazy czy ksylanazy. [10]
- EC 4 – liazy, będące enzymami odpowiedzialnymi za reakcje addycji grup atomów do wiązania podwójnego lub eliminacji grup atomów z powstaniem wiązania podwójnego. Do tej klasy enzymów zaliczyć można m. in. liazy pektynowe lub dekarboksylazy α -acetylmleczanowe. [10]
- EC 5 – izomerazy, czyli enzymy odpowiadające za reakcje izomeryzacji, a więc migracji konkretnych grup atomów lub jednego atomu z jednej pozycji do drugiej w obrębie tej samej cząsteczki. Przykładami enzymów należących do tej klasy o zastosowaniu przemysłowym są np. izomerazy glukozy. [10]

- EC 6 – ligazy, a więc enzymy odpowiadające za szeroko pojęte reakcje sprzęgania z wytworzeniem wiązania kowalencyjnego. Aplikacja tej klasy enzymów w przemysłowych procesach chemicznych jest od niedawna rozwijanym działem badań nad reakcjami enzymatycznymi, a zastosowanie przemysłowe dotychczas odnalazły np. ligazy czy syntetazy. [10]

Zgodnie z bazą Scopus, pierwsze doniesienia literaturowe łączące ze sobą frazę ‘enzymes in industry’ pochodzi z roku 1912. Od tego czasu opublikowano ponad 31 250 dokumentów dotyczących poruszanej tematyki. Na zdjęciu 3 przedstawiono zmianę w liczbie artykułów naukowych dotyczących przemysłowego wykorzystania enzymów na przestrzeni ostatnich 15 lat, nie biorąc pod uwagę roku 2020.



Rysunek 3. Zmiana liczby artykułów dotyczących przemysłowego zastosowania enzymów na przestrzeni ostatnich piętnastu lat [opracowanie własne na podstawie bazy danych Scopus]

Z przedstawionych danych wynika, że ilość publikowanych rocznie artykułów naukowych w tematyce zastosowań przemysłowych enzymów nieustannie rośnie, co świadczy o coraz większym znaczeniu prowadzonych badań. W tabeli 1 przedstawiono konkretne przykłady zastosowań poszczególnych enzymów w przemyśle z wyszczególnieniem celu zastosowania danego bioorganizmu lub typu wykorzystanej w danej dziedzinie reakcji, która jest katalizowana przez odpowiedni enzym. [11]

Tabela 1. Przykłady zastosowania enzymów w przemyśle chemicznym.

Enzym	Zastosowanie	Lit.
α -amylaza	upłynnianie skrobi, piekarnictwo, browarnictwo	12
	poprawa jakości chleba (piekarnictwo)	13
	wypieki ryżowe (piekarnictwo)	14
	klarowanie soków owocowych	15
glukoamylaza	browarnictwo	16
	syropy o wysokiej zawartości glukozy i fruktozy	17
	poprawa jakości chleba (piekarnictwo)	
proteaza	browarnictwo	18
	obróbka mięsa	
	przemysł mleczarski	
	poprawa jakości chleba (piekarnictwo)	
laktaza	zmniejszanie nietolerancji laktozy (medycyna)	11
	synteza probiotyków (przemysł farmaceutyczny)	
lipaza	poprawa smaku serów	11
	produkcja sera Cheddar	
	synteza plastyfikatorów	2
	synteza biodegradowalnych tworzyw sztucznych	19
	synteza leków (przemysł farmaceutyczny)	11
	synteza biopaliw	20
fosfolipaza	przemysł mleczarski	21
	poprawa smaku serów	
esteraza	poprawa smaku i zapachu soków	11
	produkcja estrów smakowych	
	hydroliza błonnika	
celulaza	wyrób karmy dla zwierząt	11
	klarowanie soków owocowych	
ksylanaza	poprawa jakości piwa (browarnictwo)	22
	klarowanie soków owocowych	23
pektynaza	poprawa jakości soków owocowych	11
oksydaza glukozy	poprawa smaku potraw	24
	poprawa trwałości żywności	25

lakaza	produkcja win	11
	piekarnictwo	
katalaza	usuwanie nadtlenu wodoru i ugrupowań nadtlenuowych	11
	produkcja konserwantów	
peroksydaza	poprawa jakości żywności	26
dehydrogenaza	browarnictwo	26
asparaginaza	piekarnictwo	26
acylaza	przemysł farmaceutyczny	26
hydrataza	rozpuszczalne w wodzie polimery	26

Źródło: [Opracowanie własne]

2.2. Biokatalityczne instalacje przemysłowe oraz pilotowe

Ze względu na coraz większe zainteresowanie ze strony przemysłu, procesy enzymatyczne są intensywnie rozwijane zarówno na etapie badań podstawowych, jak i zwiększania skali, budowy instalacji pilotowych czy nawet instalacji przemysłowych. Zgodnie z bazą espacenet.com, liczba przyznanych na świecie patentów dotyczących zastosowania enzymów przekroczyła 10 000, co świadczy niewątpliwie o potencjale tego kierunku rozwoju wdrażanych do praktyki przemysłowej technologii. W podrozdziale przedstawione zostaną aktualne kierunki rozwoju pracujących na świecie instalacji pilotowych, wykorzystujących we wdrażanej technologii biokatalizatory.

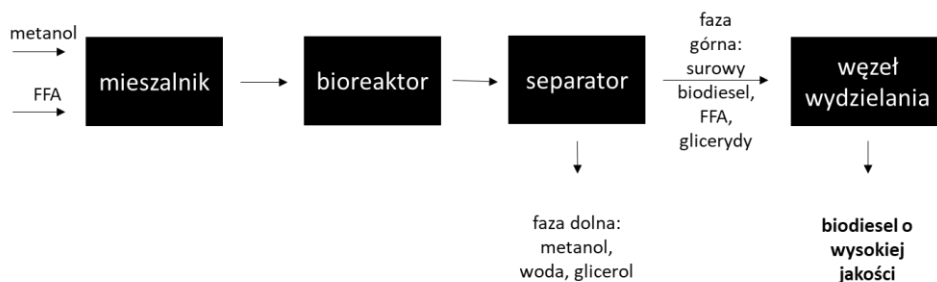
Największym światowym producentem enzymów jest firma Novozymes, której główna siedziba zlokalizowana jest w Danii. Posiada ona wiele sukcesów w zakresie opracowania samych metod stabilizacji enzymów jak i wdrażanych do praktyki przemysłowej procesów. Firma zajmuje się także globalną dystrybucją enzymów do zastosowań przemysłowych. Pierwsza instalacja pilotowa wykorzystująca enzymatyczną technologię powstała już w 1960 r. wykorzystując technologię Novo Enzym w przemyśle detergentów. [27]

W 2016 r. ogłoszono, że firma ta będzie dostawcą enzymów dla Dong Energy's Renaissance plant - pierwszej wielkotonażowej instalacji konwersji odpadów komunalnych do biogazu, wykorzystującej procesy biokatalityczne, zlokalizowanej na terytorium Wielkiej Brytanii. Instalacja ta rozpoczęła pracę w roku 2017 i deklaruje się, że jest w stanie przetworzyć 120 000 t odpadów rocznie. [28]

Dwa lata wcześniej – w roku 2014 r. Novozymes wprowadziło z kolei na rynek technologię Eversa, polegającą na konwersji wolnych kwasów tłuszczowych i metanolu do biodiesla z wykorzystaniem biokatalizatorów. Zgodnie z deklaracją, w procesie przerabiania można surowiec pochodzący z olejów roślinnych, olejów do gotowania czy też innych olejów niskiej jakości, co nie wpłynie na jakość otrzymanego produktu, która jest porównywalna lub lepsza od jakości produktów

pochodzących z konwencjonalnych procesów. Dodatkowo możliwe jest prowadzenie procesu w łagodnych warunkach (temperatura zbliżona do pokojowej, ciśnienie atmosferyczne), eliminując generowanie toksycznych odpadów. [27]

Instalacja pilotowa firmy TransBioDiesel bazująca na technologii EnzymoCore, w której wolne kwasy tłuszczowe (FFA) są przekształcane w biodiesel na drodze reakcji enzymatycznej estryfikacji z metanolem, testowana jest aktualnie w Izraelu. Zgodnie z danymi, otrzymywany biodiesel charakteryzuje się wysoką jakością, a proces ciągły prowadzony jest bezrozpuszczalnikowo. Nie ma wymagań dotyczących czystości surowca, a zawartość FFA może mieścić się w przedziale $0 < 100\%$. Wykorzystywane w roli biokatalizatorów enzymy są kowalencyjnie immobilizowane na stałej matrycy, który ponadto cechuje bardzo wysoka stabilność i możliwość katalizowania estryfikacji i transestryfikacji jednocześnie. Schemat ideowy tego rozwiązania przedstawiono na rysunku 4. [29]



Rysunek 4. Schemat ideowy procesu TransBioDiesel [opracowanie własne na podstawie [29]]

Firma Clariant z kolei otworzyła w Monachium w 2009 r. pierwszą instalację otrzymywania etanolu z celulozy w obecności biokatalizatora o zdolności produkcyjnej 2 t etanolu rocznie. Technologia ta okazała się skuteczną i w 2012 r. powstała kolejna instalacja w Straubing o zdolności produkcyjnej 1000 m³ pochodzącego z celulozy etanolu rocznie. W związku z sukcesami, od 2018 firma pracuje nad uruchomieniem w Rumunii instalacji przemysłowej na bazie testowanej technologii. [30]

W 2014 r. Mühlenchemie GmbH & Co. KG zaprezentowała z kolei instalację pilotową symulującą przemysłową produkcję makaronów, na której można badać wpływ rodzaju, ilości i formy enzymów oraz innych parametrów na proces przez rozpoczęciem wielkotonażowej produkcji oraz jakość uzyskiwanego w poszczególnych warunkach produktu. Instalacja znajduje się w laboratorium makaronów w Ahrensburgu. [31]

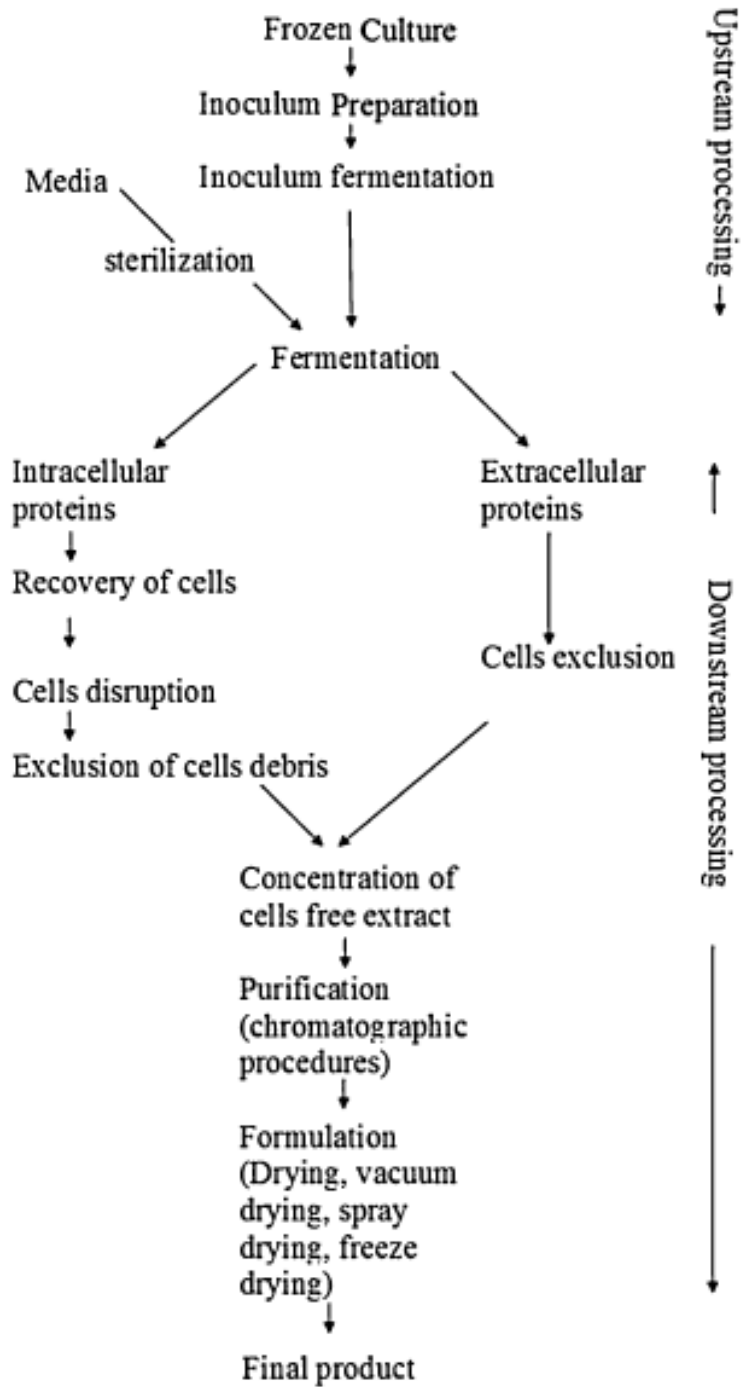
Przedstawione przykłady są jedynie wybranymi w celu przedstawienia ukierunkowania rozwoju technologii enzymatycznych, dodatkowo w biorafineriach pracuje się nad enzymatyczną konwersją biomasy do produktów

użytkowych. W najbliższych latach ilość wdrażanych do praktyki przemysłowej procesów enzymatycznych będzie niewątpliwie wzrastać.

3. Przemysłowa produkcja enzymów

Większość enzymów produkowana jest w procesie tlenowej fermentacji z różnych mikroorganizmów, takich jak gram-dodatnie i gram-ujemne bakterie, drożdże czy też grzyby. Wśród licznych mikroorganizmów stosowane są m.in. gatunki takie jak: *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Bacillus coagulans*, *Pseudomonas fluorescens*, *Rhizopus oligosporus*, *Penicillium chrysosporium*, *Trichoderma reesi*, *Aspergillus terreus*, *Candida albicans*, *Saccharomyces Kluyveromyces*, *Klebsiella* czy też *Streptomyces*. [10]

W roli surowców stosować można surowce odnawialne takie jak trzcina cukrowa, soja czy skrobia kukurydziana. Schemat przemysłowej produkcji enzymów przedstawia rysunek 5. W pierwszym etapie izolacji enzymów zachodzi usunięcie nierozpuszczalnych składników, czyli komórek mikroorganizmów poprzez wirowanie, ultradźwięki lub filtrację. Wspomnieć należy, że większość enzymów jest zewnątrzkomórkowa, a więc wydzielana przez komórki na zewnątrz, w związku z czym pozostają w brzęczce. W następnym kroku enzymy są zatężane (poprzez odparowanie), a następnie filtrowane przez membrany lub oczyszczane za pomocą chromatografii jonowymiennej. Na rynek trafiają one następnie jako enzymy krystalizowane (granulat) lub w formie roztworów w zależności od potrzeb konsumentów. [32]



Rysunek 5. Przemysłowa produkcja enzymów [32]

4. Bioreaktory

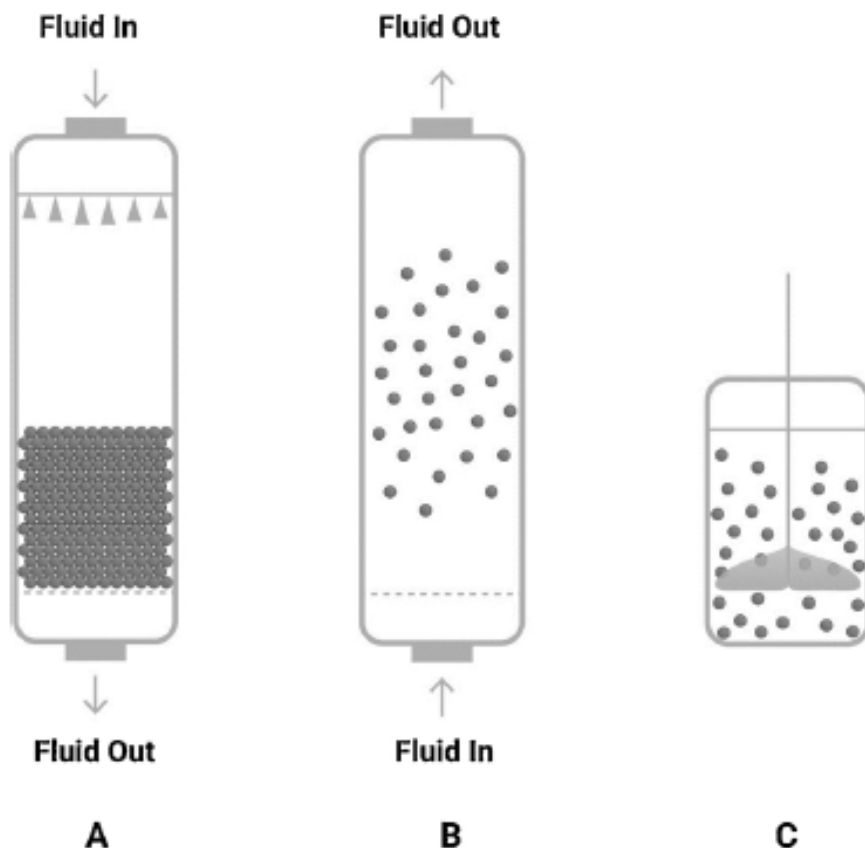
Ze względu na niską stabilność w środowisku organicznym oraz problemy z zawrotem czy też zastosowaniem w procesie ciągłym biokatalizatorów w formie natywnej, zastosowanie przemysłowe znajdują najczęściej enzymy w formie immobilizowanej na stałym nośniku. Opracowano rozwiązania, które umożliwiają zachowanie aktywności konkretnego enzymu nawet do 1 roku w procesie ciągłym. [2-5, 32-33] Do zalet zastosowania immobilizowanych enzymów zalicza się:

- łatwą separację biokatalizatora
- redukcję kosztów operacyjnych
- możliwość wielokrotnego zawrotu biokatalizatora
- wysoką stabilność termiczną oraz mechaniczną
- brak konieczności membranowej separacji enzymu z mieszaniny poreakcyjnej po procesie
- możliwe projektowanie kaskad enzymatycznych (kilka różnych enzymów na jednym nośniku) [33]

Immobilizacja może przebiegać na drodze oddziaływań fizycznych lub wiązań kowalencyjnych. Wiąże się z tym również możliwość wystąpienia następujących wad:

- wymywanie enzymu z nośnika w przypadku immobilizacji fizycznej
- obniżenie aktywności enzymu w porównaniu do formy natywnej
- dodatkowe koszty związane z zakupem nośnika czy przeprowadzenia etapu immobilizacji
- możliwość zanieczyszczenia produktu bioorganizmami
- utylizacja odpadowego biokatalizatora (możliwość regeneracji matrycy) [33]

Pomimo wad, immobilizacja jest zdecydowanie najbardziej opłacalną techniką, umożliwiającą prowadzenie procesów w układzie okresowym jak i ciągłym. Na rysunku 6 przedstawiono najczęściej stosowane rozwiązania aparaturowe. [33]



Rysunek 6. Reaktory stosowane w procesach z wykorzystaniem immobilizowanych enzymów: A – reaktor ze złożem stałym; B – reaktor ze złożem fluidalnym; C – reaktor okresowy z mieszaniem za pomocą mieszadła mechanicznego łopatkowego [33].

5. Podsumowanie

W pracy przedstawiono najnowsze trendy prowadzenia zrównoważonych procesów chemicznych z wykorzystaniem biokatalizy. Tekst poświęcono aktualnym trendom badawczym, omówieniu globalnego rynku enzymów, przemysłowych instalacji biokatalitycznych, przemysłowej produkcji enzymów jak również stosowanym w biokatalitycznych procesach reaktorom. Przykłady zawarte w pracy jednoznacznie wskazują na rosnące zainteresowanie enzymami, na co wpływ ma także doskonalenie narzędzi umożliwiających zwiększanie stabilności enzymów w środowisku organicznym. Niewątpliwie rozwojowym kierunkiem badań jest wprowadzanie do procesów kaskad enzymatycznych, a więc umożliwienie prowadzenia kilkietapowej syntezy w jednym reaktorze. Uzyskać to można na drodze immobilizacji enzymów należących do różnych klas na jednej matrycy. [34] Inną z rozwojowych ścieżek jest inżynieria genetyczna, dająca narzędzia do projektowania sztucznych enzymów, katalizujących specyficznie procesy, które nie zachodzą naturalnie w organizmach żywych. W

ostatnich latach rozwijanym zagadnieniem jest także synteza związków chemicznych i materiałów symulujących zachowanie centrum aktywnego enzymu, dzięki czemu można zwiększyć udział masowy centrum aktywnego w przeliczeniu na masę całego katalizatora.

Literatura

1. Robinson, P. K.: Enzymes: principles and biotechnological applications, Essays in Biochemistry, 2015, 59, 1-41.
2. Szelwicka, A., Boncel, S., Jurczyk, S., Chrobok, A.: Exceptionally active and reusable nanobiocatalyst comprising lipase noncovalently immobilized on multi-wall carbon nanotubes for the synthesis of diester plasticizers, Applied Catalysis A: General, 2019, 574, 41-47.
3. Szelwicka, A., Kolanowska, A., Latos, P., Jurczyk, S., Boncel, S., Chrobok, A.: Carbon nanotube/PTFE as a hybrid platform for lipase B from *Candida antarctica* in transformation of α -angelica lactone into alkyl levulinates, Catalysis Science and Technology, 2020, 10 (10), 3255-3264.
4. Ortiz, C., Ferreira M. L., Barbosa, O., Dos Santos, J. C. S., Rodrigues R. C., Berenguer-Murcia A., Briand L. E., Fernandez-Lafuente, R.: Novozym 435: the "perfect" lipase immobilized biocatalyst?, Catalysis Science and Technology, 2019, 9, 2380-2420.
5. Anderson, E. M., Larsson, K. M., Kirk, O.: One Biocatalyst—Many Applications: The Use of *Candida Antarctica* B-Lipase in Organic Synthesis, Biocatalysis and Biotransformation, 1998, 16, 181-204.
6. Szelwicka, A., Chrobok, A.: Methods for increasing activity and stability of enzymes
7. in processes carried out in presence of ionic liquids, Przemysł Chemiczny, 2018, 1 (87) 89-94.
8. Stepankova, V., Bidmanova, S., Koudelakova, T., Prokop, Z., Chaloupkova, R., Damborsky, J.: Strategies for Stabilization of Enzymes in Organic Solvents, ACS Catalysis, 2013, 3 (12), 2823–2836.
9. Wu, Z., Liu, C., Zhang, Z., Zheng, R., Zheng, Y.: Amidase as a versatile tool in amide-bond cleavage: From molecular features to biotechnological applications, Biotechnology Advances, 2020, 1 (43).
10. Srivastava, A., Srivastava, M.: Enzymes Market Type (Protease, Carbohydrase, Lipase, Polymerase and Nuclease, and Other Types), Source (Microorganisms, Plants, and Animals), Reaction Type (Hydrolase, Oxidoreductase, Transferase, Lyase, and Other Reaction Types), and Application (Food and Beverages, Household Care, Bioenergy, Pharmaceutical and Biotechnology, Feed, and Other Applications) - Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2017-2024, LS : Diagnostics and Biotech, 2018.
11. Singhanian, R. R., Patel, A. K., Thomas, L., Goswami, M., Giri, B. A., Pandey, A.: Chapter 13: Industrial Enzymes, Industrial Biorefineries and White Biotechnology, Elsevier, 2015.
12. Raveendran, S., Parameswaran, P., Beevi, S., Abraham, A., Mathew A. K., Madhavan, A., Rebello, S., Pandey, A.: Applications of Microbial Enzymes in Food Industry, Food technology and biotechnology, 2018, 56 (1), 16-30.
13. Rodríguez Couto, S., Ángeles Sanromán. M.: Application of solid-state fermentation to food industry - A review., Journal of Food Engineering, 2006, 76 (3), 291-302.

14. Van der Maarel, M.J.E.C., van der Veen, B., Uitdehaag, J.C.M., Leemhuis, H., Dijkhuizen, L.: Properties and applications of starch-converting enzymes of the α -amylase family, *Journal of Biotechnology*, 2002, 94, 137-155.
15. Aiyer, P.V.: Amylases and their applications, *African Journal of Biotechnology*, 2005, 4 (13), 1525-1529.
16. Kumar, S.: Role of enzymes in fruit juice processing and its quality enhancement, *Advances in Applied Science Research*, 2015, 6, 114–124.
17. Blanco, C.A., Caballero, I., Barrios, R., Rojas, A.: Innovations in the brewing industry: Light beer, *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 2014, 6, 655-60.
18. James, J., Simpson, B.K., Marshall, M.R.: Application of enzymes in food processing, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1996, 36, 437-463.
19. Aruna, K., Shah, J., Birmole, R.: Production and partial characterization of alkaline protease from *Bacillus tequilensis* strains CSGAB 0139 isolated from spoilt cottage cheese, *International journal of applied biology and pharmaceutical technology*, 2014, 5, 201-221.
20. Markiton, M., Boncel, S., Janas, D., Chrobok, A.: Highly Active Nanobiocatalyst from Lipase Noncovalently Immobilized on Multiwalled Carbon Nanotubes for Baeyer–Villiger Synthesis of Lactones, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017, 5, 1685–1691.
21. Ribeiro, B. D., Production and Use of Lipases in Bioenergy: A Review from the Feedstocks to Biodiesel Production, *Enzyme Research*, 2011.
22. Law, B. A.: Enzymes in dairy product manufacture, *Enzymes in food technology*, Wiley-Blackwell, 2009 (Oxford, UK), 88-102.
23. Camacho, N.A., Aguilar, O.G.: Production, purification and characterization of a low-molecular-mass xylanase from *Aspergillus* sp. and its application in baking, *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 2003, 104 (3), 159–172.
24. Dervilly, G., Leclercq, C., Zimmerman, D., Roue, C., Thibault, J.F., Sauliner, L., Isolation and characterization of high molar mass water-soluble arabinoxylans from barley and barley malt, *Carbohydrate Polymers*, 2002, 47 (2), 143–149.
25. Zhu, Z., Momeu, C., Zakhartsev, M., Schwaneberg, U.: Making glucose oxidase fit for biofuel cell applications by directed protein evolution. *Biosensors and bioelectronics*, 2006, 21, 2046–2051.
26. Hanft, F., Koehler, P.: Studies on the effect of glucose oxidase in bread making, *Journal of The Science of Food and Agriculture*, 86, 1699–1704.
27. novozymes.com, Enzymes at work, broszura internetowa, dostęp 31.07.2020
28. novozymes.com, historia firmy, dostęp 31.07.2020
29. biomassmagazine.com, Novozymes to deliver enzymes for DONG Energy’s REnescience plant, 2016, dostęp 31.07.2020
30. enzymocore.com, pilot-plants, dostęp 31.07.2020
31. clariant.com, Cellulosic ethanol from agricultural residues - think ahead, think sunliquid, dostęp 31.07.2020
32. muelhencemie.com, dostęp 31.07.2020
33. Singh, R., Kumar, M., Mittal, A., Mehta, P.: Microbial enzymes: industrial progress in the 21st century, *Biotechnology*, 2016, 6, 174-190.
34. Basso, A., Serban, S., Industrial application of immobilized enzymes – a review, *Molecular catalysis*, 2019, 479, 110607.
35. Tripathi, P., Sinha, S.: Industrial biocatalysis: an insight into trends and future directions, *Current Sustainable/Renewable Energy Reports*, 2020, Springe

Przemysłowe zastosowanie enzymów

Słowa kluczowe: enzymy, biokataliza, bioreaktory

Streszczenie: W związku z trendem badawczym związanym z wdrażaniem do praktyki przemysłowej zasad zielonej chemii, obecnie dąży się do projektowania zrównoważonych procesów, które będą mniej energochłonne i mniej obciążające dla środowiska od dotychczas stosowanych rozwiązań. Jednym z rozwiązań umożliwiających osiągnięcie tych celów jest zastąpienie konwencjonalnych katalizatorów biokatalizatorami. Wprowadzenie enzymów do praktyki przemysłowej umożliwia wyeliminowanie szkodliwych lub toksycznych związków z procesu, umożliwiając dodatkowo zastosowanie łagodnych warunków (temperatura zbliżona do pokojowej, ciśnienie atmosferyczne), z osiągnięciem dużej szybkości reakcji oraz zbliżonej do 100% selektywności. Wpływa to także na obniżenie energochłonności procesu oraz ograniczenie ilości generowanych odpadów. W pracy przedstawiono przemysłowe zastosowanie enzymów w przemyśle chemicznym, z uwzględnieniem aktualnych trendów obserwowanych na rynku enzymów, przykładami przemysłowych zastosowań, badaniami prowadzonymi aktualnie na świecie nad wdrażaniem konkretnych rozwiązań do praktyki przemysłowej, w tym z powstałymi instalacjami pilotowymi, przemysłową produkcją enzymów oraz konstrukcją bioreaktorów. Zaprezentowano także kierunki rozwoju biokatalizy w przyszłości.

Industrial application of enzymes

Keywords: enzymes, biocatalysis, bioreactors

Abstract: Due to the huge emphasis on the implementation of *green chemistry* principles to the industrial application, sustainable, less energy-demanding and less-waste generating processes are currently developed. In order to obtain this goal, biocatalysts are implied in the place of conventional catalysts as one of the possible successful solutions. This approach allows to eliminate harmful and/or toxic compounds from the process in mild reaction conditions (temperature close to ambient and pressure around atmospheric). Moreover, enzymatic processes exhibit high reaction rates and extremely high selectivity (up to 100%). These advantages influence on decreasing of costs of energy and an amount of generated waste as well. In this study, an industrial application of enzymes has been presented. Latest research trends and investigations toward implementation of enzymatic technologies as well as changes on the global enzymes' market have been displayed. In addition, current pilot plants, methods of industrial production of enzymes and a direction of development of bioreactors have been described as well. Moreover, the future outlook for issues related to the biocatalysis has been mentioned.

Polimerowe środki kontrastowe w ¹⁹F MRI

1. Wstęp

Badanie rezonansem magnetycznym (MRI) jest powszechnie stosowaną metodą diagnostyki obrazowej. Dzięki zastosowaniu nieinwazyjnego promieniowania magnetycznego sukcesywnie zastępuje się (tam, gdzie jest to możliwe) inne techniki obrazowania, które mogą negatywnie wpływać na organizm, tak jak tomografia komputerowa wykorzystująca promieniowanie rentgenowskie.

Powszechnie stosowane w medycynie ¹H MRI pozwala na wykonanie obrazu dowolnego przekroju lub całego organizmu. Możliwe jest to dzięki wykorzystaniu odpowiednich technik rekonstrukcji obrazu. Rozróżnienie szczegółów anatomicznych opiera się na różnicach w stężeniu atomów wodoru w poszczególnych tkankach oraz na różnicach właściwości fizykochemicznych. Wpływają one wyraźnie na zjawisko relaksacji protonów, co przekłada się na wielkość sygnału jaki jest możliwy do zarejestrowania w jednostce czasu. Z tego względu inną intensywnością będą cechowały się sygnały pochodzące od protonów znajdujących się w mózgu (istota szara będzie różniła się od istoty białej), wątrobie, płucach, czy w pobliżu komórek nowotworowych [1]. Dzięki temu można odróżnić od siebie poszczególne części ciała, a także zdiagnozować możliwe zmiany w obrębie danego narządu.

Częstym problemem jest jednak bardzo mała różnica w intensywności sygnału pomiędzy zdrową tkanką, a nowotworem, który znajduje się w tym samym narządzie. W takim przypadku możliwość potwierdzenia zmiany nowotworowej następuje zazwyczaj w późnym stadium rozwoju zmiany nowotworowej, co powoduje drastyczne zmniejszenie szans na całkowite wyleczenie pacjenta [2].

Ze względu na powyższe trudności poszukuje się alternatywnych metod obrazowania lub też modyfikacji już istniejących, tak aby możliwe było zwiększenie kontrastu pomiędzy tkankami. Jedną z rozpatrywanych możliwości modyfikacji metody MRI jest zastosowanie związków fluoru, które wykazują podobne właściwości do jąder wodoru lub stosowanie substancji o właściwościach magnetycznych jako środków kontrastowych.

2. Obrazowanie magnetycznym rezonansem jądrowym

Zjawisko wzbudzenia jąder wodoru pod wpływem impulsów o częstotliwości radiowej zostało odkryte w latach 70 XX w. Dzięki zastosowaniu zewnętrznego pola magnetycznego udało się wymusić na nich uporządkowanie oraz precesję,

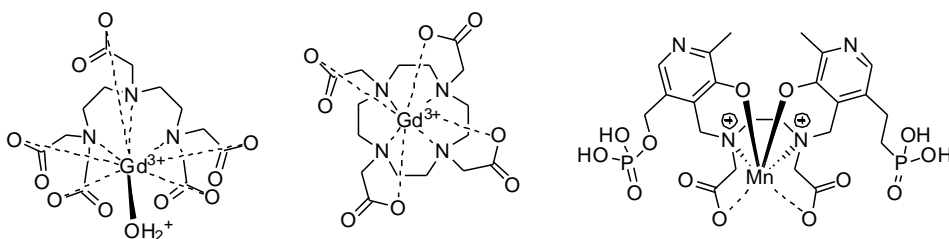
¹Mariusz.Zalewski@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://polsl.pl/>

poprzez zniekształcenie ich stanu magnetycznego, a co za tym idzie umożliwiło to również obserwację czasu powrotu do stanu niewzbudzonego - relaksacji [3]. Podczas obserwacji protonów wyróżnia się 2 możliwości zajścia zjawiska relaksacji: spin-sieć (inaczej podłużna, T1-zależna) oraz spin-spin (inaczej poprzeczna, T2-zależna). W pierwszym przypadku uzyskuje się obraz, na którym sygnały pochodzące od protonów wykazujących krótsze czasy relaksacji T1 będą jaśniejsze od jąder pochodzących z miejsc o dłuższym czasie relaksacji T1. Odwrotna sytuacja ma miejsce w momencie badania czasów T2-zależnych. W takim przypadku sygnały od protonów o krótszym czasie relaksacji T2 będą ciemniejsze niż te o dłuższych czasach relaksacji. To właśnie różnica w szybkości w jakiej proton powraca do stanu podstawowego, w zależności od tkanki, w której się znajduje, jest rejestrowana przez detektor, a następnie przetwarzana na obraz. W momencie zaobserwowania różnicy w czasach relaksacji protonów znajdujących się w poszczególnych tkankach miękkich organizmu możliwe stało się zastosowanie tej metody do badania i wykrywania zmian patologicznych w organizmie [4].

Powszechnie, podczas wykonania obrazowania danej tkanki bazuje się na właściwościach magnetycznych zawartych tam jąder wodoru (^1H MRI). Diagnoza w takim przypadku opiera się na obserwacji różnicy między relaksacją różnych protonów zawartych w jednym narządzie, np. wątrobie. Jeśli taka jest zaobserwowana, można założyć, że w danym miejscu występuje zmiana nowotworowa.

2.1. Środki kontrastowe w obrazowaniu MRI

Największym problemem z jakim borykają się obecnie lekarze jest stosunkowo niska rozdzielczość otrzymywanych obrazów MR. Dzieje się tak ze względu na niewielkie różnice między czasem relaksacji protonów w komórkach zdrowych i nowotworowych, a nawet w sygnałach z protonów znajdujących się w różnych, sąsiadujących ze sobą narządach. Z tego względu koniecznością okazało się zastosowanie środków kontrastujących. Substancje te mają za zadanie zmianę czasów relaksacji protonów, które znajdują się w ich najbliższym otoczeniu [5]. Powszechnie stosowane środki kontrastowe oparte są o kompleksy jonów paramagnetycznych zawierających w swojej strukturze ligandy, ułatwiające rozpuszczanie oraz wydalanie danego kontrastu (rysunek 1).



Rysunek 12 Przykłady komercyjnych środków kontrastowych: od lewej – Magnewist®, Gadovist® i Teslascan® [opracowanie własne na podstawie danych producenta (BAYER AG)]

W większości przypadków używa się jedynie trzech grup związków opartych na różnych paramagnetykach: gadolinie, manganie oraz żelazie, z czego ten ostatni w formie tlenków. Dzięki zastosowaniu substancji na bazie paramagnetyków możliwe jest wykorzystywanie indukowanego przez nie efektu PRE, czyli paramagnetycznego wzmocnienia relaksacji. Zjawisko to powoduje wzmocnienie relaksacji protonów znajdujących się w pobliżu paramagnetyków. Dzięki ich zastosowaniu uzyskiwane obrazy są czytelniejsze i na ich podstawie można w łatwiejszy sposób odróżnić zmiany patologiczne od tkanki zdrowej. Dodatkowym atutem jest szybsze uzyskanie obrazu poprzez krótszy czas pomiaru. Przy użyciu kontrastów hiperintensywnych (inaczej dodatnich) otrzymuje się znaczne skrócenie czasu relaksacji T_1 , a co za tym idzie obszary te są o wiele jaśniejsze niż otaczające je tło [6]. W celu uzyskania ciemniejszych punktów stosuje się kontrasty na bazie nanocząstek żelaza, które powodują skrócenie czasu relaksacji T_2 (kontrast ujemny lub inaczej hipointensywny) [7].

Zastosowanie powyższych kontrastów pozwoliło na znaczne udoskonalenie metody obrazowania MRI dzięki znacznej poprawie czytelności uzyskanych obrazów. Jednakże nadal, metoda ta, nie jest pozbawiona wad. Znaczne skrócenie wykonania obrazu z pomocą kontrastów nie wpłynęło na skrócenie czasu wykonania całego badania. Środek kontrastowy nie jest również selektywny – skróceniu ulegają czasy relaksacji wszystkich protonów znajdujących się w pobliżu, co może powodować zmniejszenie czytelności obrazu. Ponadto zastosowanie środka kontrastowego nie eliminuje całkowicie problemu sygnałów pochodzących od skrzepów krwi znajdujących się w pobliżu innych tkanek [8].

Jednym z największych problemów, jakie doświadczają się podczas podjęcia próby badania z użyciem jonów gadolinu jest jego negatywny wpływ na organizm. Ze względu na to, że jony paramagnetyczne są w większości metalami ciężkimi, toksycznymi dla organizmu, problemem może okazać się akumulacja środka kontrastowego w komórkach ciała. Przez to niemożliwe jest przeprowadzenie badania u osób, które cierpią na niewydolność nerek. Narząd ten bowiem jest głównie odpowiedzialny za wydalanie kontrastu. Nieusunięte jony gadolinu powodować mogą nefrogenne zwłóknienie układowe [9].

2.2. Alternatywne środki kontrastowe w obrazowaniu MRI

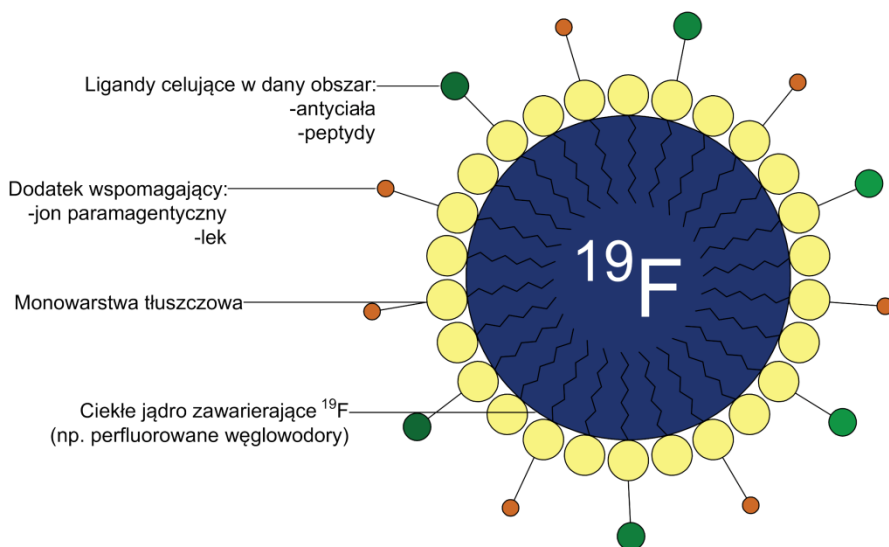
Ze względu na to, że wiele jader może być obserwowanych technika MRI możliwe jest uzupełnienie tradycyjnej metody ^1H MRI. Spośród nich największe możliwości zastosowania w badaniu MRI oczekuje się od jader ^{19}F . W przeciwieństwie do pierwiastków takich jak fosfor czy lit, fluor praktycznie nie występuje w tkankach miękkich. Jedynym miejscem występowania w większym stężeniu są kości, jednakże bardzo krótki czas relaksacji uniemożliwia jego rejestrację. Dodatkowo, fluor występuje w przyrodzie jako izotop ^{19}F i ma

właściwości magnetyczne zbliżone do jader ^1H . Pozwala to na uzyskanie 83% czułości obserwowanej dla jader ^1H . Z tego powodu wykonanie obrazowania jest łatwe, ale wymaga wprowadzania do organizmu odpowiedniej ilości substancji zawierającej atomy fluoru, tak aby możliwe było otrzymanie obrazu o jakości umożliwiającej diagnozę.

2.3. Rozwój fluorowych środków kontrastowych dla ^{19}F MRI

Pierwsze kontrasty fluoroorganiczne użyto już pod koniec lat 80 XX w. Były nimi perfluorowane węglowodory (PFC), które mogą posłużyć w połączeniu z obrazowaniem ^{19}F MRI, do zebrania informacji na temat ciśnienia parcjalnego tlenu, pH czy też temperatury w poszczególnych tkankach [10, 11]. Zaproponowano wówczas użycie emulsji złożonych z substancji, takich jak Oxypherol (perfluorotributyloamina) oraz Fluosol-DA (mieszanka perfluorodekalinu oraz perfluorotripropyloaminy) [12]. Istotną wadą tych substancji była duża ilość sygnałów pochodzących od nierównocennych atomów fluoru. Spowodowało to zmniejszenie intensywności sygnałów i pogorszenie stosunku intensywności sygnałów kontrastu do sygnałów tła [13]. Z tego względu konieczne było zastosowanie większej ilości środka kontrastującego, co mogłoby mieć negatywny wpływ na organizm. Wadę tę wyeliminowano przez zastosowanie eterów koronowych zawierających tylko równocenne atomy fluoru [14].

Drugim poważnym problemem jest zazwyczaj niska rozpuszczalność związków fluoroorganicznych w wodzie. Wprowadzając substancje kontrastujące do organizmu należy przewidzieć w jaki sposób będą one z niego usunięte po zakończeniu badania. Najważniejszym jest wydalenie tych substancji z moczem. Możliwym rozwiązaniem jest stosowanie nanoemulsji olej/woda. Dzięki konstrukcji opartej na pojedynczej warstwie lipidowej, zapobiegającej łączeniu powstających miceli w większe agregaty, możliwe było zmodyfikowanie tej warstwy poprzez wprowadzenie linkerów mogących łączyć cząsteczkę miceli z substancjami zwiększającymi potencjał środka kontrastowego. Pozwoliło to również na wprowadzenie jonów paramagnetycznych, takich jak gadolin czy żelazo. Schemat przedstawiono na rysunku 2. Dzięki tej modyfikacji uzyskano kontrolę nad czasem relaksacji jader fluoru zawartych w środku kontrastowym [6].



Rysunek 13 Schemat emulsyjnego środka kontrastowego (micela w emulsji) – centrum zbudowane z perfluorowanego węglowodoru otoczonego zmodyfikowaną warstwą lipidową. [Opracowanie własne na podstawie[6]]

3. Fluorowane polimery jako środki kontrastowe ^{19}F MRI

Bardzo częstym rozwiązaniem problemu niskiej intensywności sygnału i rozpuszczalności związków fluoroorganicznych jest zastosowanie fluorowanych polimerów. Najprostszym potencjalnie sposobem uzyskania silnego, pojedynczego sygnału MRI jest zastosowanie perforowanego polieteru (PFPE) lub innych prostych, perfluorowanych polimerów. PFPE charakteryzuje się tym, że każdy z atomów wodoru został zastąpiony atomem fluoru. Wszystkie perfluorowane polimery charakteryzują się podobnymi właściwościami - wysoką temperaturą wrzenia, wysokimi masami molowymi (>1500 Da), niskim napięciem powierzchniowym, jak również wysoką hydrofobowością i średnią lipofobowością. Ze względu na swoją budowę, uzyskuje się wyraźny pik pochodzący od grup $-\text{CF}_2\text{O}$ oraz mniejsze piki pochodzące z końcowych grup łańcucha polimeru [14]. Niska rozpuszczalność takich polimerów zasadniczo uniemożliwia ich bezpośrednie zastosowanie w diagnostyce. Możliwe jest natomiast stosowanie nanoemulsji z udziałem odpowiednich środków powierzchniowo czynnych [15].

Polimery stwarzają duże możliwości projektowania ich właściwości. Jednym z pierwszych przykładów tego typu działań, było otrzymanie modyfikowanego dekstranu (poliaminodekstran oraz polialdehydodekstran) o różnej długości łańcucha od 10 do 90 kDa [16]. Dzięki zastosowaniu takiego łańcucha polimeru otrzymano jeden, wysoki i ostry sygnał na widmie NMR, przez co uzyskano wysoką intensywność już przy małej ilości środka kontrastowego. Otrzymany polimer o nazwie TFAG poddano badaniom czasów relaksacji zawartych w nim jąder fluoru. Wykazano, że relaksacja T1 wyniosła około 1 s, natomiast T2 około

600 ms, przy badaniu w polu magnetycznym o natężeniu 4,7 T. Dodatkowo sprawdzono, które z narządów można odróżnić przy pomocy metody ^{19}F w porównaniu do ^1H . Badania przeprowadzono na myszach. Czas w jakim środek kontrastowy dotarł do badanych narządów wewnętrznych wyniósł 12 minut. Okazało się, że duża ilość kontrastu zidentyfikowana została w pobliżu nerek oraz pęcherza, natomiast nie zauważono w tym przypadku sygnałów pochodzących z okolic kręgosłupa. Zanik sygnału ze środka kontrastowego, a co za tym idzie jego wydalenie zaobserwowano po około 3 godzinach od podania. Badania te wykazały duży potencjał w przeprowadzaniu obrazowania przy pomocy jąder fluoru wprowadzanych do organizmu.

W 2002 roku zaproponowano wykorzystanie w badaniach ^{19}F MRI, polimerowych nanosfer zawierających w swoim wnętrzu zamknięte atomy fluoru [18]. Nanosfery wytworzono z użyciem dwóch polimerów o skrajnych właściwościach – polimetakrylanu metylu oraz polistyrenu. W łańcuchy tych polimerów wprowadzono dodatkowe substancje, najczęściej zawierające grupy hydrofilowe, pomagające w zachowaniu odpowiedniego kształtu i polarności. Wykazano, że możliwe jest zamknięcie nawet 200 tysięcy atomów fluoru w postaci związków nieorganicznych, np. z lantanowcami w jednej nanosferze. Co więcej, wytworzone w ten sposób środki kontrastowe są bardzo stabilne, w momencie kiedy przechowuje się je w środowisku bezwodnym. Dodatkowo możliwa jest modyfikacja powierzchni takich nanosfer w celu przystosowania do określonych warunków użytkowania. Niestety metoda posiada także wady. Jedną z głównych jest możliwa, duża toksyczność, ze względu na dyfundujące atomy fluoru na zewnątrz nanosfery. Duża ich zawartość może negatywnie wpłynąć na organizm, Jednak możliwe jest wprowadzenie fluoru w formie związanej, jako część otoczki polistyrenowej poprzez zastosowanie dodatku monomeru, jakim jest 4-pentafluoroetylostyren.

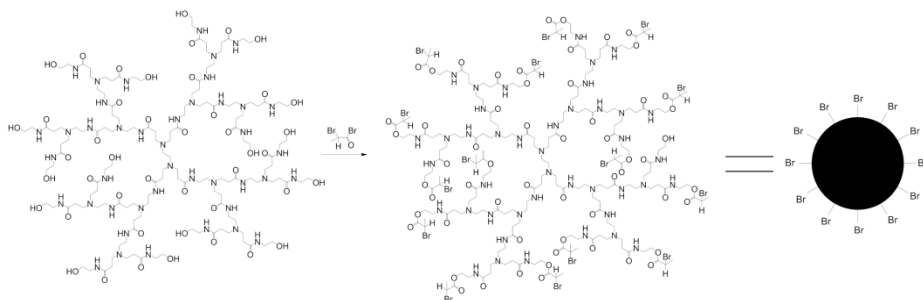
W głównej mierze, w latach 2002-2008 interesowano się perfluorowanymi polimerami, które wprowadzano w szczególności w formie nanoemulsji, między innymi do określania ciśnienia parcjalnego tlenu w organizmie. Dopiero w roku 2008 podjęto próby wytworzenia niskocząsteczkowego kopolimeru zawierającego grupy funkcyjne, potrzebne do uzyskania odpowiedniej hydrofilowości, oraz zawartości jąder fluoru. Udało się to dzięki opracowaniu metody polimeryzacji ATRP, czyli kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu, która pozwalała na znaczne zwolnienie przebiegu reakcji, a dzięki temu na łatwiejszą kontrolę masy cząsteczkowej polimeru. Ma to ogromne znaczenie, ze względu na konieczność opracowania polimerowych środków kontrastowych o masie nie przekraczającej 30 kDa. Polimery o wyższej masie cząsteczkowej sprawiają duże trudności w usunięciu z organizmu przez nerki [19].

W związku z wprowadzeniem polimeryzacji ATRP przy projektowaniu polimerowych środków kontrastowych powstała nowa grupa, najnowocześniejszych środków kontrastowych ^{19}F , będących kopolimerami o odpowiednio dobieranych właściwościach. W przypadku pierwszych

rozgałęzionych polimerów, w głównej mierze wytwarzano szkielet oparty o pochodne styrenu oraz akrylanów (4-chlorometylostyren oraz akrylan laurylu) polimeryzowanych w obecności wbudowującego się w łańcuch, rozbudowanego inicjatora polimeryzacji TBBPE (1,1,1-tris(4'-(2''-bromoizobutyryloksy)fenyl)etan). Dzięki takiemu zabiegowi otrzymuje się mocno rozgałęziony szkielet zawierający w swojej budowie atomy chloru oraz bromu, pomocne przy przeprowadzeniu ponownej polimeryzacji. W drugim etapie użyto monomerów zawierających jądra fluoru (metakrylan 2,2,2-trifluoroetylu) oraz akrylan tert-butyłu. Widma takich polimerów mają jeden ostry pik pochodzący od grup $-CF_3$, jednak ze względu na krótki czas przebywania w organizmie nie nadają się jako kontrasty, ponieważ są wydalane szybciej niż wynosi potrzebny czas obrazowania [20].

W 2010 roku pierwsze publikacje na temat polimerowych środków kontrastowych upowszechniła grupa profesora Whittakera. Jest on australijskim profesorem, który obecnie należy do grona autorytetów w dziedzinie projektowania i badania polimerowych środków kontrastowych. Jego grupa badawcza opracowała szereg nowych kopolimerów składających się z jednostek DMAEA (akrylan dimetyloaminoetylu), tFEA (akrylan trifluoroetylu) i EGDMA (dimetakrylan glikolu etylenowego), które wykazywały szczególne właściwości. Możliwe było łatwe modyfikowanie utworzonych kopolimerów poprzez dodanie środków zwiększających rozpuszczalność w wodzie, takich jak łańcuchy monosacharydów (mannoza) i PEGMA (metakrylan eteru monometylowego glikolu polietylenowego). Otrzymano środek kontrastowy rozpuszczalny w wodzie, którego właściwości potwierdzają potencjał w badaniach MRI. Uzyskano względnie krótkie czasy T1 (480 ms) i T2 (71 ms), których dotychczas nie zaobserwowano w polimerowych środkach kontrastowych [21].

Dwa lata później japoński zespół opublikował badania, w których wytworzony został polimer na bazie szkieletu opartego o dendrymer poliamidoaminowy z 16 terminalnymi grupami hydroksylowymi, które zestryfikowano przy pomocy bromku 2-bromopropiononylowego (rysunek 3) – popularnego inicjatora polimeryzacji ATRP [22].



Rysunek 14 Schemat estryfikacji dendrymeru poliamidoaminowego [Opracowanie własne na podstawie[22]]

Dzięki takiemu zabiegowi powstała nanosfera, która do zewnętrznej strony skierowane miała przyłączone grupy bromkowe, umożliwiające łatwą modyfikację powierzchni. Przyłączenie inicjatora pozwoliło na przeprowadzenie kopolimeryzacji z użyciem monomerów zawierających między innymi jądra fluoru. Niestety ze względu na zastosowanie monomeru zawierającego nierównocenne atomy fluoru nie udało się uzyskać jednego sygnału na widmie, lecz dwa, o różnej intensywności. Co ciekawe, wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej danego polimeru, stosunek sygnału do tła malał. Powodowało to zmniejszenie intensywności sygnału – mniejsza masa polimeru gwarantowała ostrzejszy pik na widmie.

Najnowszym trendem w pozyskiwaniu nowych kontrastów jest synteza polimerowych środków kontrastowych, które mogą przejawiać właściwości inteligentnych sond molekularnych. Wrażliwość substancji na czynniki zewnętrzne, takie jak zmiana temperatury, pH czy ilości reaktywnych form tlenu w ich pobliżu, pozwala na opracowanie środków kontrastowych wprowadzanych do organizmu w formie wyłączonej (OFF). Taka forma nie pozwala na uzyskanie obrazu ze względu na zbyt krótkie czasy relaksacji jąder fluoru, niemożliwe do zmierzenia przez detektor. Atutem jest tutaj fakt, że dopiero przy wystąpieniu danego czynnika, który będzie aktywował dany środek kontrastowy prowadząc do formy ON, zaobserwowany zostanie sygnał pochodzący od jąder fluoru.

Prace nad takimi środkami kontrastowymi czułymi na zmianę pH rozpoczęły się w 2013 roku równocześnie w USA [23] i Australii [24].

Grupa z USA wytworzyła polimer, który pod wpływem pH wyższego niż 7 dokonuje samo uporządkowania, w wyniku czego atomy fluoru znajdujące się w środku kontrastowym znajdują się blisko i wpływając na siebie skracają czas relaksacji. Otrzymany w ten sposób polimer, wprowadzony do organizmu którego naturalne pH określa się na poziomie 7,4 pozostaje w formie OFF, aż do momentu napotkania miejsca, gdzie występuje zmiana nowotworowa. W pobliżu zmiany patologicznej pH może spadać nawet do poziomu 6,5. Powoduje to zmianę ułożenia łańcuchów polimerowych do formy nieuporządkowanej, co skutkuje znacznym zwiększeniem czasów relaksacji jąder fluoru i „włączeniem” środka kontrastowego. Zmiana pH potrzebna do aktywacji cząsteczki wprowadzonego polimeru wynosi jedynie 0,25.

Drugi pomysł zakładał wytworzenie polimeru w kształcie gwiazdy, gdzie centrum stanowiły jednostki silnie hydrofobowe, natomiast otoczenie grupy silnie hydrofilowe, tworząc małe skupiska cząsteczek przypominających micelle. Tutaj podobnie jak we wcześniej opisanym przypadku zachodziło zjawisko przybliżania i oddalania się od siebie atomów fluoru, powodując zmiany w czasach relaksacji. Zaobserwowano silny wzrost intensywności sygnału w przypadku zmiany pH z zasadowego na kwaśny (poniżej 6,5). Jednakże przy pH zasadowym nie zaobserwowano całkowitego wygaszenia sygnału, co powoduje konieczność dalszego udoskonalania wytworzonych środków kontrastowych.

4. Podsumowanie

Zmiany nowotworowe, które wykształcają się w organizmie są niezwykle niebezpieczne. Z tego względu techniki obrazowania medycznego pełnią ważną rolę we wczesnej ich identyfikacji. Dzięki rozwojowi takich metod możliwe jest szybkie zapoznanie się ze stanem zdrowia pacjenta bez konieczności ingerencji w tkankę łączną. Dzięki zastosowaniu rezonansu magnetycznego, udało się w nieinwazyjny sposób dotrzeć do wnętrza ludzkiego organizmu, a co za tym idzie sprawdzić obecność zmian patologicznych. Mimo szerokiej możliwości w detekcji zmian, trudności w prawidłowej identyfikacji zmian i odróżnieniu ich od tkanki zdrowej, wynikające z niewielkich różnic w czasach relaksacji protonów pochodzących z różnych tkanek, konieczne jest stosowanie związków kontrastujących opartych o jony paramagnetyczne, takie jak gadolin, mangan czy żelazo.

Klasyczne środki kontrastowe, pomimo dużego poprawienia detekcji nie pozwalają na wyłączenie przeszkadzających sygnałów pochodzących z tła. Dodatkowo kontrasty te mogą wpływać na relaksację protonów poza miejscem, w którym należy przeprowadzić obrazowanie. Z tego względu poszukuje się nowych metod obrazowania, które będą zarówno bezpieczne dla każdego diagnozowanego pacjenta, jak i pozwolą na unikanie niepotrzebnych sygnałów zakłócających badanie.

Jedną z rozwijanych obecnie możliwości jest zastosowanie jąder ^{19}F , które nie występują w ludzkim organizmie. Zastosowanie fluoru pozwala na eliminację sygnału tła, dzięki czemu substancji wprowadzanej do organizmu może być mniej niż w przypadku komercyjnych środków kontrastowych. Badania nad zastosowaniem perfluorowanych węglowodorów oraz polimerów wykazały duży potencjał takich metod. Znaczna zawartość atomów fluoru przypadająca na daną cząsteczkę pozwala na uzyskanie dużego stosunku sygnał/tło, dzięki czemu możliwa jest bardziej precyzyjna diagnoza.

Inteligentne środki kontrastowe powstałe na bazie otrzymanych polimerów stanowią obiecującą możliwość aktywacji kontrastu dopiero w miejscu, obrazowania. Dzięki zastosowaniu polimerów wrażliwych na pH możliwe jest sterowanie intensywnością sygnału generowanego przez jądro ^{19}F .

Dalszy rozwój inteligentnych środków kontrastowych pozwoli na wyeliminowanie niepewności w diagnozie medycznej. Celowane środki kontrastowe, które będą dedykowane konkretnym organom pozwolą na szybszą diagnozę w momencie, gdy możliwym będzie całkowite wyeliminowanie zagrożenia jakim jest nowotwór kryjący się w ciele pomiędzy zdrowymi tkankami.

Literatura

1. Cameron IL, Ord VA, Fullerton GD (1984) Characterization of proton NMR relaxation times in normal and pathological tissues by correlation with other tissue parameters. *Magn Reson Imaging* 2:97–106. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0730-725X\(84\)90063-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0730-725X(84)90063-8)
2. Meder J (2014) Rak głównym zabójcą ludzi w XXI wieku. Narodowy program zwalczania chorób nowotworowych.

-
3. Lauterbur, P.C. (1973) Image formation by induced local interactions: examples employing nuclear magnetic resonance. *Nature* 242:190–191
 4. Smith GA, Kirschenlohr HL, Metcalfe JC, Clarke SD (2004) A new ¹⁹F NMR indicator for intracellular sodium. *J Chem Soc Perkin Trans 2* 1205. <https://doi.org/10.1039/p29930001205>
 5. Kim J, Piao Y, Hyeon T (2009) Multifunctional nanostructured materials for multimodal imaging, and simultaneous imaging and therapy. *Chem Soc Rev* 38:372–390. <https://doi.org/10.1039/b709883a>
 6. Pan D, Lanza GM, Wickline SA, Caruthers SD (2009) Nanomedicine: Perspective and promises with ligand-directed molecular imaging. *Eur J Radiol* 70:274–285. <https://doi.org/10.1016/j.ejrad.2009.01.042>
 7. Atanasijevic T, Shusteff M, Fam P, Jasanoff A (2006) Calcium-sensitive MRI contrast agents based on superparamagnetic iron oxide nanoparticles and calmodulin. *Proc Natl Acad Sci*. <https://doi.org/10.1073/pnas.0606749103>
 8. Mason RP, Rodbumrung W, Antich PP (1996) Hexafluorobenzene: A sensitive ¹⁹F NMR indicator of tumor oxygenation. *NMR Biomed* 9:125–134. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1492\(199605\)9:3<125::AID-NBM405>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1492(199605)9:3<125::AID-NBM405>3.0.CO;2-F)
 9. Jaroszyńska A, Głowniak A, Wysokiński A, et al (2012) Nerkopochodne włóknienie układowe NSF. *Forum Med Rodz* 6:244–248
 10. Clark LC, Ackerman JL, Thomas SR, et al (1984) Perfluorinated Organic Liquids and Emulsions as Biocompatible NMR Imaging Agents for ¹⁹F and Dissolved Oxygen BT - Oxygen Transport to Tissue—VI. In: Bruley D, Bicher HI, Reneau D (eds). Springer US, Boston, MA, pp 835–845
 11. Thomas SR, Clark LC, Ackerman JL, et al (1986) MR Imaging of the Lung Using Liquid Perfluorocarbons. *J Comput Assist Tomogr* 10:1–9. <https://doi.org/10.1097/00004728-198601000-00001>
 12. Mason RP, Antich PP, Babcock EE, et al (1989) Perfluorocarbon imaging in vivo: A ¹⁹F MRI study in tumor-bearing mice. *Magn Reson Imaging* 7:475–485. [https://doi.org/10.1016/0730-725X\(89\)90402-5](https://doi.org/10.1016/0730-725X(89)90402-5)
 13. Schwarz R, Schuurmans M, Seelig J, K◆nnecke B (1999) ¹⁹F-MRI of perfluorononane as a novel contrast modality for gastrointestinal imaging. *Magn Reson Med* 41:80–86. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1522-2594\(199901\)41:1<80::AID-MRM12>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-2594(199901)41:1<80::AID-MRM12>3.0.CO;2-6)
 14. Ahrens ET, Flores R, Xu H, Morel PA (2005) In vivo imaging platform for tracking immunotherapeutic cells. *Nat Biotechnol* 23:983–987. <https://doi.org/10.1038/nbt1121>
 15. Gerhardt GE, Lagow RJ (1978) Synthesis of the perfluoropoly(ethylene glycol) ethers by direct fluorination. *J Org Chem* 43:4505–4509. <https://doi.org/10.1021/jo00417a026>
 16. Srinivas M, Turner MS, Janjic JM, et al (2009) In vivo cytometry of antigen-specific T cells using ¹⁹F MRI. *Magn Reson Med* 62:747–753. <https://doi.org/10.1002/mrm.22063>
 17. Mehta VD, Kulkarni PV, Mason RP, et al (1992) Novel molecular probes for ¹⁹F magnetic resonance imaging: synthesis & characterization of fluorinated polymers. *Bioorg Med Chem Lett* 2:527–532. [https://doi.org/10.1016/S0960-894X\(01\)81191-4](https://doi.org/10.1016/S0960-894X(01)81191-4)

18. Thomas RN, Guo C (2002) Surface-functionalized, probe-containing, polymeric nanospheres for biomedical imaging. *Spectroscopy* 16:387–398. <https://doi.org/10.1155/2002/818323>
19. Fox ME, Szoka FC, Fréchet JMJ (2009) Soluble Polymer Carriers for the Treatment of Cancer: The Importance of Molecular Architecture. *Acc Chem Res* 42:1141–1151. <https://doi.org/10.1021/ar900035f>
20. Du W, Nyström AM, Zhang L, et al (2008) Amphiphilic Hyperbranched Fluoropolymers as Nanoscopic ^{19}F Magnetic Resonance Imaging Agent Assemblies. *Biomacromolecules* 9:2826–2833. <https://doi.org/10.1021/bm800595b>
21. Thurecht KJ, Blakey I, Peng H, et al (2010) Functional Hyperbranched Polymers: Toward Targeted *in Vivo* ^{19}F Magnetic Resonance Imaging Using Designed Macromolecules. *J Am Chem Soc* 132:5336–5337. <https://doi.org/10.1021/ja100252y>
22. Ogawa M, Kataoka H, Nitahara S, et al (2012) Water-Soluble Fluorinated Polymer Nanoparticle as ^{19}F MRI Contrast Agent Prepared by Living Random Copolymerization from Dendrimer Initiator. *Bull Chem Soc Jpn* 85:79–86. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20110048>
23. Huang X, Huang G, Zhang S, et al (2013) Multi-Chromatic pH-Activatable ^{19}F -MRI Nanoprobes with Binary ON/OFF pH Transitions and Chemical-Shift Barcodes. *Angew Chemie Int Ed* 52:8074–8078. <https://doi.org/10.1002/anie.201301135>
24. Wang K, Peng H, Thurecht KJ, et al (2013) pH-responsive star polymer nanoparticles: potential ^{19}F MRI contrast agents for tumour-selective imaging. *Polym Chem* 4:4480. <https://doi.org/10.1039/c3py00654a>

Polimerowe środki kontrastowe w ^{19}F MRI

Słowa kluczowe: ^1H MRI, ^{19}F MRI, polimery, środki kontrastowe.

Streszczenie: Praca obejmuje przegląd polimerowych środków kontrastowych służących do przeprowadzania obrazowania przy pomocy metody ^{19}F MRI. Zaprojektowanie nowych, bezpiecznych środków kontrastowych, które pozwolą na szybsze oraz dokładniejsze diagnozy jest obecnie jednym z poważniejszych problemów z jakimi zmagają się naukowcy. Przez niedokładność obecnych metod obrazowania wydłuża się znacząco czas dzielący początek choroby, a jej diagnozę, co skutkuje mniejszymi szansami na całkowite wyleczenie pacjenta. Środki kontrastowe oparte o jądra fluoru są potencjalną alternatywą dla komercyjnych kontrastów. Dzięki niewystępowaniu fluoru w organizmie możliwe jest całkowite wyeliminowanie szumów pochodzących z tła, które przeszkadzają w skutecznym odczytaniu wykonanego obrazu oraz diagnozie. Począwszy od pierwszych prób z użyciem perfluorowanych węglowodorów napotkano m. in. problem rozpuszczalności w wodzie oraz mnogość sygnałów pochodzących od nierównocennych atomów fluoru. Zmianą i jednocześnie ulepszeniem koncepcji okazało się wykorzystanie polimerów zawierających grupy fluoroorganiczne. Dzięki ciągłemu rozwojowi polimerowych środków kontrastowych wytworzono pierwsze inteligentne środki kontrastowe, wprowadzane do organizmu w formie wyłączonej, a następnie aktywowane przez środowisko, w którym się znajdują. Możliwość wytworzenia środka kontrastowego specyficznego dla danej tkanki pozwoli w przyszłości na skuteczniejszą diagnozę i poprawę wykrywalności nowotworów.

Polymeric contrast agents in ^{19}F MRI

Keywords: ^1H MRI, ^{19}F MRI, polymers, contrast agents.

Abstract: The work includes a review of polymer contrast agents used to carry out the ^{19}F MRI. Designing new, safe contrast agents that will allow for faster and more accurate diagnoses is currently one of the challenges in the field. Due to the inaccuracy of current imaging methods, the time between the onset of disease and its diagnosis increases significantly, which results in less chance of a complete recovery of the patients. Fluorine based contrast media are a potential alternative to commercial contrasts. Due to the absence of fluorine in the body, it is possible to completely eliminate background noise that interferes with effective reading of the taken image and diagnosis. Starting from the first tests using perfluorinated hydrocarbons, a water solubility problem and a multitude of signals from magnetically non-equivalent fluorine atoms has been noticed. The change and improvement of the concept turned out to be the use of polymers containing fluoroorganic groups. Thanks to the continuous development of polymeric contrast agents, the first intelligent contrast agents were created. They were introduced into the body in an "off" form, and then activated by the environment. The possibility of producing a tissue-specific contrast agent will allow for more effective diagnosis and improvement in cancer detection in the future.