

POPULARNONAUKOWE STRESZCZENIE PROJEKTU

Reaktywne formy tlenu (z angielskiego *reactive oxygen species*, ROS) to niezwykle ważne z punktu widzenia chemii katalitycznej, chemii środowiska a także biochemii ugrupowania zawierające atomy tlenu. Ugrupowania te mogą być rodnikami, czyli cząstkami zawierającymi niesparowane elektrony, anionami, ale także obojętnymi elektrycznie cząsteczkami zamkniętopowłokowymi. Przykładami reaktywnych form tlenu, badanymi w ramach tego projektu, są **rodniki hydroksylowe** ($\cdot\text{OH}$), **anionorodniki ponadtlenkowe** ($\text{O}_2^{\cdot-}$), rodniki wodoroponadtlenkowe (HO_2^{\cdot}), anionorodniki $\text{O}^{\cdot-}$, **rodniki siarczanowe** ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), **aniony peroksy** (O_2^{2-}) i **nadtlenek wodoru** (H_2O_2). W najbardziej typowych warunkach reaktywne formy tlenu tworzone są przy udziale odpowiednich katalizatorów na drodze **reakcji redoks**, ale także procesów radiolizy, fotolizy, czy homolizy wiązania O-O. Najsłynniejszym procesem redoks prowadzącym do powstawania ROS jest reakcja Fentona. Jednak ten projekt skupia się na badaniu nietypowych procesów i katalizatorów prowadzących do tworzenia reaktywnych form tlenu. Będą one generowane przy udziale amorficznych tlenków metali przejściowych, które nie wykazując w normalnych warunkach aktywności typu redoks, prowadzą jednak do powstania ROS. Niezbędne reakcje redoks zachodzą będą pomiędzy prekursorami reaktywnych form tlenu i produktami pośrednimi ich rozkładu, a nie pomiędzy prekursorami i powierzchnią katalizatora. Jest to nowy mechanizm tworzenia ROS, oparty na **reakcjach elektroprotycznych** (sprzężonego przeniesienia elektronu i protonu). Jako prekursorzy wybrane zostały nadtlenek wodoru (H_2O_2) oraz aniony peroksosiarczanowe (HSO_5^-) ze względu na swoją dostępność i znaczną reaktywność. Wybrane **amorficzne tlenki metali** grup III – V układu okresowego charakteryzują się silnymi właściwościami kwasowo-zasadowymi i dużymi powierzchniami właściwymi. W ramach badań wstępnych pokazano, że są one aktywne w reakcjach równoczesnego tworzenia rodników hydroksylowych i ponadtlenkowych w wyniku oddziaływania z roztworem H_2O_2 . Zaletą kwasowo-zasadowych układów amorficznych jest stabilna w czasie generacja rodników (w przeciwieństwie do gwałtownych procesów z układami typu Fentona), które mogą być wykorzystane w reakcjach utleniania wybranych substancji organicznych. Takie amorficzne tlenki w dalszej kolejności będą wykorzystane jako nośniki dla nanokrystalicznych tlenków o właściwościach redoksowych, tworząc krystaliczno-amorficzne kompozyty tlenkowe o zwiększonej wydajności w tworzeniu ROS. Układy kompozytowe będą badane w kierunku usuwania (mineralizacji) toksycznych zanieczyszczeń wody, takich jak herbicydy. Jednak amorficzny tlenek nie będzie pełnił w nich jedynie funkcji nośnikowej (osnowy) lecz będzie składnikiem aktywnym kompozytu. Osnowa będzie pełnić funkcję „**gąbki jonowej**” podczas gdy nanokryształy będą stanowiły centra aktywne redoksowo.

Zatem **głównym celem projektu** jest określenie czynników sterujących mechanizmami tworzenia ROS w wyniku oddziaływania prekursorów z powierzchnią katalitycznych materiałów tlenkowych. Dobór badanych układów pozwoli na wgląd w procesy analogiczne do mechanizmu Fentona, procesy przeniesienia elektronu, oraz procesy elektroprotyczne. Cel ten zostanie osiągnięty poprzez (1) spektroskopową identyfikację tworzonych ROS, (2) ustalenie wpływu rodzaju tlenku na tworzone produkty przejściowe, (3) ustalenie wpływu właściwości kwasowo-zasadowych i elektronowych wybranych tlenków na aktywację reagentów. Osiągnięcie założonego w projekcie celu pozwoli na kontrolę specjacji reaktywnych form tlenu i sterowanie aktywnością katalizatorów tlenkowych w kierunku zastosowania H_2O_2 i HSO_5^- jako **ekologicznych źródeł rodników** lub usuwania H_2O_2 (w procesach, w których jest on niepożądany) poprzez rozkład do wody i tlenu cząsteczkowego z pominięciem ROS. Te dwa typy aktywności są odpowiednikami aktywności enzymów **peroksydazy** i **katalazy**. Ich wykazanie dla badanych materiałów tlenkowych oraz ustalenie warunków ich efektywności pozwoli na sterowanie, a nawet przełączanie aktywności katalitycznej za pomocą parametrów takich jak pH, czy stężenie prekursorów ROS.