
Politechnika Łódzka



Lodz University
of Technology

Instytut Chemii Ogólnej
i Ekologicznej



Institute of General and
Ecological Chemistry



dr Ewa Chrześcijańska
Wydział Chemiczny Politechnika Łódzka

AUTOREFERAT

Opis dorobku i osiągnięć naukowych

**Właściwości elektrochemiczne naturalnych i syntetycznych związków organicznych –
kinetyka i mechanizmy procesów elektrodowych**

Chrześcijańska Ewa

ŁÓDŹ 2018

Spis Treści

- **Wykaz skrótów**
- **Informacje o ukończonych studiach, pracy zawodowej**
- **Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy**
- **Wprowadzenie**
- **Omówienie głównych tez osiągnięcia naukowego**
- **Podsumowanie najważniejszych osiągnięć badawczych**
- **Literatura**
- **Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych**

Wykaz skrótów

CV – woltamperometria cykliczna

DPV – woltamperometria pulsowa różnicowa

E_{pa} – potencjał piku anodowego

E_{pa/2} – potencjał półpiku anodowego

E_{1/2a} – potencjał półfali utleniania

i_{pa} – prąd piku anodowego

E_{pk} – potencjał piku katodowego

E_{pk/2} – potencjał półpiku katodowego

E_{1/2k} – potencjał półfali redukcji

i_{pk} – prąd piku katodowego

D_{ox}, *D_{red}* – współczynniki dyfuzji

β_{nβ} – anodowy współczynnik przejścia

α_{nα} – katodowy współczynnik przejścia

v – szybkość polaryzacji

k_{bh} – heterogenna stała szybkości

E_{HOMO} – energia orbitalu HOMO

SA – kwas salicylowy

ASA – kwas acetylosalicylowy

PAR – *N*-acetylo-*p*-benzochinonoimina

AC – aktywność przeciwutleniająca

1. *Imię i nazwisko* **Ewa Chreścijańska**

2. *Posiadane dyplomy, stopnie naukowe*

1985 – magister chemii, Uniwersytet Łódzki, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii; praca magisterska „Elektrochemiczne właściwości oksa(3)ferrocenu” wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Henryka Scholla,

2003 – stopień doktora nauk chemicznych, Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej; praca doktorska „Elektrochemiczne utlenianie disulfonowych pochodnych naftalenu z aminowymi i hydroksylowymi podstawnikami” promotor prof. dr hab. Tadeusz Paryjczak.

3. *Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych*

11.03.1985 – 30.09.1998 – pracownik naukowo-techniczny, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechniki Łódzkiej

01.10.1998 – 31.01.2004 – asystent, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechniki Łódzkiej

01.02.2004 – do chwili obecnej adiunkt w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

**Właściwości elektrochemiczne naturalnych i syntetycznych
związków organicznych - kinetyka i mechanizmy procesów elektrodowych**

b) Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego stanowiące podstawę wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego:

[H1] A. Masek, M. Zaborski, E. Chrzescijanska (2011) Electrooxidation of flavonoids at platinum electrode studied by cyclic voltammetry, *Food Chemistry* 127/2, 699 – 704. IF₂₀₁₁ = 3,655, MNiSW=40 pkt, cytowane 52 razy wg Web of Science (52 razy wg Scopus, 38 razy z wyłączeniem autocytowań).

Mój wkład w powstaniu tej publikacji polegał na sformułowaniu problem naukowego i koordynacji badań elektrochemicznych, zebraniu literatury dotyczącej właściwości flawonoidów, opracowaniu koncepcji wykonania badań, wykonaniu badań dotyczących elektrochemicznego utleniania flawonoidów z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej (CV) i pulsowej różnicowej (DPV), zinterpretowaniu wyników i przygotowaniu publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

[H2] A. Masek, E. Chrzescijanska (2015) Effect of UV-A irradiation and temperature on the antioxidant activity of quercetin studied using ABTS, DPPH and electrochemistry methods, *International Journal of Electrochemical Science* 10, 5276 – 5290. IF₂₀₁₅ = 1,692, MNiSW=20 pkt, cytowane 4 razy wg Web of Science (5 razy wg Scopus, 4 razy z wyłączeniem autocytowań).

Mój wkład w powstaniu tej pracy polegał na zebraniu literatury dotyczący kwercetyny, wykonaniu badań elektrochemicznego utleniania kwercetyny, opracowaniu i interpretacji wyników badań i napisaniu części publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 65%.

[H3] A. Masek, E. Chrzescijanska, M. Zaborski (2014) Voltammetric and FTIR Spectroscopic Studies of the Oxidation of Retinyl Propionate at Pt Electrode in Non-

Aqueous Media, International Journal of Electrochemical Science 9, 6809 – 6820. IF₂₀₁₄ = 1,50, MNiSW=20 pkt, cytowane 9 razy wg Web of Science (10 razy wg Scopus, 6 razy z wyłączeniem autocytowań).

Mój wkład w powstaniu tej publikacji polegał na zaproponowaniu tematyki badań oraz planu badań, zebraniu literatury dotyczącej witaminy A, wykonaniu badań elektrochemiczne utleniania witaminy A, opracowaniu wyników badań i napisaniu części publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 65%.

[H4] A. Masek, **E. Chrzescijanska**, M. Zaborski, M. Maciejewska (2012) Characterisation of the antioxidant activity of riboflavin in an elastomeric composite, *Comptes Rendus Chimie* 15, 524 – 529. IF₂₀₁₂ = 1,92, MNiSW=25 pkt, cytowane 12 razy wg Web of Science (12 razy wg Scopus, 5 razy z wyłączeniem autocytowań).

Mój wkład w powstaniu tej pracy polegał na wykonaniu badań elektrochemicznych utleniania i redukcji ryboflawiny, zinterpretowaniu i opracowaniu wyników, udział w pisaniu publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 60%.

[H5] A. Masek, **E. Chrzescijanska**, M. Zaborski (2014) Estimation of the Antioxidative Properties of Amino Acids – an Electrochemical Approach, *International Journal of Electrochemical Science* 9, 7904 – 7915. IF₂₀₁₄ = 1,50, MNiSW=20 pkt, cytowane 13 razy wg Web of Science (14 razy wg Scopus, 7 razy z wyłączeniem autocytowań).

Mój wkład w powstaniu tej publikacji polegał na wykonaniu badań elektrochemicznego utleniania aminokwasów na elektrodzie platynowej w aprotonowym środowisku, opracowaniu wyników badań, przygotowaniu i napisaniu publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

[H6] E. Wudarska, **E. Chrzescijanska**, E. Kusmierk, J. Rynkowski (2013) Voltammetric studies of acetylsalicylic acid electrooxidation at platinum electrode, *Electrochimica Acta* 93, 189 – 194. IF₂₀₁₃ = 4,086, MNiSW=40 pkt, cytowane 27 razy wg Web of Science (27 razy wg Scopus, 17 razy z wyłączeniem autocytowań).

Mój wkład w powstaniu tej publikacji polegał na sformułowaniu problem naukowego i koordynacji badań elektrochemicznych, opracowaniu koncepcji badań dotyczący elektrootleniania kwasu acetylosalicylowego na elektrodzie platynowej, zbadaniu wpływu stężenia substratu, szybkości polaryzacji elektrody wskaźnikowej pH środowiska reakcji na zachodzące reakcje elektrodowe, zinterpretowaniu i opracowaniu wyników badań, napisaniu publikacji. Ponadto byłam odpowiedzialna za planowanie eksperymentów, opracowywanie i

interpretowanie wyników. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Mój udział procentowy szacuję na 50%.

[H7] **E. Chrzescijanska**, E. Wudarska, E. Kusmierek, J. Rynkowski (2014) Study of acetylsalicylic acid electroreduction behavior at platinum electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 713, 17 – 21. IF₂₀₁₄ = 2,729, MNiSW=35 pkt, cytowane 26 razy wg Web of Science (26 razy wg Scopus, 15 razy z wyłączeniem autocytowań).

Indywidualny wkład mojej pracy polegał na zaproponowaniu tematyki oraz planu badań. Ponadto byłam odpowiedzialna za zaplanowanie części eksperymentalnej, opracowanie i interpretację wyników, przeprowadzenie wstępnych testów. Napisałam i zredagowałam manuskrypt. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Mój wkład w powyższą publikację oceniam na 60%.

[H8] E. Wudarska, **E. Chrzescijanska**, E. Kusmierek, J. Rynkowski (2015) Voltammetric study of the behaviour of N-acetyl-p-aminophenol in aqueous solutions at a platinum electrode, *Comptes Rendus Chimie* 18, 993 – 1000. IF₂₀₁₅ =1.79, MNiSW=25 pkt, cytowane 2 raz wg Web of Science (1 raz wg Scopus, 1 raz z wyłączeniem autocytowań).

Mój wkład w powstaniu tej publikacji polegał na zaproponowaniu tematyki oraz planu badań. Ponadto byłam odpowiedzialna za zaplanowanie części eksperymentalnej, opracowanie i interpretację wyników, przeprowadzenie wstępnych badań dla paracetamolu. Napisałam i zredagowałam manuskrypt. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Mój wkład w powyższą publikację oceniam na 50%.

[H9] A. Socha, **E. Chrzescijanska**, E. Kusmierek (2006) Photoelectrochemical treatment of 1-amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid at electrode covered with TiO₂/RuO₂, *Dyes and Pigments* 71, 10 – 18. IF₂₀₀₆ = 1,78, MNiSW=40 pkt, cytowane 16 razy wg Web of Science (18 razy wg Scopus, 14 razy z wyłączeniem autocytowań)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na sformułowaniu problem naukowego i koordynacji badań, zebraniu literatury, wykonaniu badań elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych utleniania kwasu H, zinterpretowaniu wyników oraz przygotowaniu i napisaniu publikacji. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

[H10] **E. Chrzescijanska**, E. Kusmierek (2013) Application of TiO₂-RuO₂/Ti electrodes modified with transition metal oxides in photoelectrochemical degradation of H acid –

synergetic effect, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 257, 5 – 10.
IF₂₀₁₃ = 2,29, MNiSW=25 pkt, cytowane 5 razy wg Web of Science (5 razy wg Scopus, 2 razy z wyłączeniem autocytowań).

Mój wkład w powstaniu tej publikacji polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu badań właściwości elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych elektrod TiO₂-RuO₂/Ti modyfikowanych tlenkami metali przejściowych w reakcji degradacji kwasu H, zinterpretowaniu i opracowaniu wyników badań, przygotowaniu i napisaniu publikacji. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Mój udział procentowy szacuję na 85%.

[H11] E. Chrześcińska, E. Kuśmierek (2012) Fotodegradacja kwasu H na elektrodach Ti/TiO₂-RuO₂ modyfikowanych Nb₂O₅. Efekt synergiczny, *Przemysł Chemiczny* 91/6, 1219 – 1223. IF₂₀₁₂ = 0,344, MNiSW=15 pkt, cytowane 0 razy wg Web of Science(1 razy wg Scopus).

Mój wkład w powstaniu tej publikacji polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu części doświadczalnej dotyczącej fotodegradacji kwasu H na elektrodach Ti/TiO₂-RuO₂ modyfikowanych Nb₂O₅, zinterpretowaniu i opracowaniu wyników, przygotowaniu i napisaniu publikacji. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Mój udział procentowy szacuję na 90%.

Summary IF publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania IF – 23.286

Średni IF przypadający na jedną pracę stanowiących osiągnięcie naukowe – 2,117

Łączna liczba punktów za publikacje wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej zgodnie z kryteriami MNiSW – 305

Cytowania wg Web of Science 429 (z wyłączeniem autocytowań 292), cytowania wg Scopus 456 (z wyłączeniem autocytowań 307)

Indeks Hirscha wynosi 11 (z wyłączeniem autocytowań wynosi 10).

Łączna liczba punktów za wszystkie publikacje zgodnie z kryteriami MNiSW – 1095

Oświadczenia współautorów dotyczących ich wkładu w powstanie wspólnych prac zostały zamieszczone w załączniku numer 5.

c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wprowadzenie

Cieczowe granice faz roztworów elektrolitów, które odgrywają ważną rolę w wielu naturalnych i technologicznych procesach fizykochemicznych, w przyrodzie występują w różnych formach. Wynikający stąd elektrodowy charakter takich układów umożliwił zastosowanie do ich badania prawie wszystkich klasycznych metod elektrochemicznych. Elektrochemia cieczowych granic fazowych jest nową dziedziną nauki o dużym znaczeniu poznawczym i praktycznym, wiąże ona elektrochemię z chemią koloidów, chemią analityczną, fizykochemią membran, fizykochemią różnych procesów rozdzielania, **fotokimią i farmakologią** oraz ich **zastosowaniami przemysłowymi**. Pod pojęciem procesu elektrochemicznego rozumiemy zespół zjawisk związany z procesem wymiany ładunku na granicy faz pomiędzy elektrodą, gdzie nośnikiem ładunku są elektrony i elektrolitem, w którym nośnikami ładunku są jony. W elektrochemii można wyróżnić dwa główne działy: **termodynamikę procesu elektrochemicznego**, w którym heterogeniczny układ elektroda-elektrolit znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej i **kinetykę elektrochemiczną**, zajmującą się opisem praw rządzących zmianami procesu elektrochemicznego w czasie. Pomiarów elektrochemicznych są stosowane między innymi do badania związków organicznych w odniesieniu do termodynamicznej oceny ich trwałości oraz przebiegu reakcji związanych z wymianą ładunku na granicy faz elektroda-elektrolit. Wiąże się to z badaniem **właściwości elektrochemicznych** związków, w tym ich **właściwości przeciwutleniających**.

Określenie właściwości przeciwutleniających związków organicznych zarówno pochodzenia naturalnego, jak i otrzymanych syntetycznie, jest ważnym zagadnieniem ze względu na zdrowie ludzi i ochronę środowiska naturalnego we współczesnym świecie. Wyzwaniem dla naukowców jest badanie właściwości tych związków z możliwością ich zastosowania w różnych gałęziach przemysłu. Tlen jest pierwiastkiem niezbędnym do życia człowieka. W organizmie ulega wieloetapowej redukcji z wytworzeniem cząsteczki H_2O . Produktami ubocznymi tych przemian są reaktywne formy tlenu (RFT) czyli formy rodnikowe takie jak: anionorodnik ponadtlenkowy ($O_2^{\cdot-}$), rodnik hydroksylowy ($HO^{\cdot}$), rodnik wodoronadtlenkowy ($HO_2^{\cdot}$) oraz formy nierodnikowe, do których należą m.in.: nadutlenek wodoru (H_2O_2), ozon (O_3) czy tlen singletowy (1O_2) oraz reaktywne formy azotu (RFA), do

których należą: tlenek azotu ($\text{NO}^{\bullet}$), ditlenek azotu ($\text{NO}_2^{\bullet}$) i nadtlenoazotyn ($\text{ONOO}^{\bullet}$). Wolne rodniki, mimo iż mogą pełnić pozytywną rolę, na przykład w przekazywaniu sygnałów w komórkach czy też uczestniczeniu w podstawowych procesach biochemicznych, poprzez swoją dużą reaktywność mogą powodować uszkodzenia struktur komórkowych. Często prowadzi to do poważnych chorób, takich jak cukrzyca czy nowotwory [1,2,3]. W komórkach funkcjonuje szereg endogennych antyoksydantów, lecz w warunkach wzmożonego stresu oksydacyjnego ich aktywność wydaje się niewystarczająca [4]. Dlatego ważne jest poszukiwanie nowych związków chemicznych o właściwościach przeciwutleniających, czyli antyoksydantów egzogennych pochodzenia zarówno naturalnego jak i syntetycznego. Badając właściwości antyoksydantów, należy zwrócić uwagę na ich niską toksyczność oraz wysoką aktywność przeciwutleniającą. Najliczniejszą grupę związków naturalnych stanowią flawonoidy, które są pochodnymi 2-fenylbenzo- γ -pironu. W ich strukturze chemicznej wyróżniamy wspólną część, którą jest szkielet węglowy oparty na układzie flawonu, utworzony z dwóch pierścieni benzenowych połączonych heterocyklicznym pierścieniem piranu lub pironu. Większość flawonoidów ma dołączone do pierścieni aromatycznych liczne grupy wodorotlenowe i metoksyłowe, które nadają im aktywność przeciwutleniającą [5-7]. **Badane przeze mnie związki pochodzenia naturalnego: flawonoidy, aminokwasy, witaminy i inne polifenole, charakteryzują się wysoką aktywnością przeciwutleniającą.** Związki te należą do rodzaju związków fitochemicznych, naturalnie syntezowanych przez rośliny. Oprócz związków naturalnych na uwagę zasługują związki otrzymane syntetycznie takie jak: kwas salicylowy (SA), kwas acetylosalicylowy (ASA), N-acetylo-p-aminofenol (PAR), kwas 2-(p-izobutylofenyl)propionowy (IB), które są substancjami czynnymi w niesteroidowych lekach przeciwzapalnych (aspiryna, paracetamol, ibuprofen). Substancje te mają właściwości przeciwzapalne, przeciwgorączkowe, przeciwutleniające i przeciwbólowe [8,9] oraz odgrywają pomocną rolę w leczeniu wielu chorób, takich jak Alzheimera [10], chorobach układu krążenia [11,12] oraz raka [13]. Tego typu leki zużywane są w dużej ilości, a ich działanie terapeutyczne i wynikające skutki toksyczne sprawiają, że są poddane ciągłym badaniom.

Na wydajność przeciwutleniającą związków organicznych ma wpływ wiele ich właściwości, między innymi udział w reakcjach redoks, podatność na utlenianie czy redukcję, szybkość zachodzących reakcji. Metody elektrochemiczne stosowane w elektroanalizie związków organicznych zyskały w ostatnich latach znaczne zainteresowanie naukowców [14-16]. Zaletą tych metod jest to, że umożliwiają oznaczenia szybkie, proste i tanie; w niektórych przypadkach pozwalają na pomiary w obecności kolorowych lub innych związków

maskujących, które mogą zakłócać pomiary w innych stosowanych metodach, np. spektrofotometrycznych. Inną zaletą metod elektrochemicznych jest to, że można wyznaczyć parametry eksperymentalne takie jak: potencjał pikowy (E_{pa}) czy prąd pikowy (i_{pa}), pomocne w określeniu właściwości przeciwutleniających badanych związków. Woltamperometria cykliczna (CV) jest najczęściej stosowaną techniką badania właściwości zachodzących procesów elektrodowych, dostarcza informacji, dotyczących termodynamiki reakcji elektrodowych i kinetyki przenoszenia elektronów, jak również sprzężonych reakcji chemicznych czy procesów adsorpcyjnych. Inną metodą elektrochemiczną stosowaną w oznaczaniu właściwości przeciwutleniających badanych związków jest woltamperometria pulsowa różnicowa (DPV), która charakteryzuje się dobrą granicą wykrywalności i wysoką rozdzielczością. W metodzie DPV możliwe jest wyeliminowanie związków adsorbujących się na elektrodzie, ponieważ w technice tej takie substancje nie są elektroaktywne, co skutkuje brakiem pików na woltamperogramie [17 – 19].

Spośród wielu dostępnych materiałów elektrodowych, takich jak: węgiel, rtęć, złoto, platyna, tytan czy diament, platyna należy do najbardziej przydatnych elektrod, ze względu na aktywność katalityczną i elektrochemiczną. Jest nietoksyczna, można więc ją wykorzystać jako sensor wprowadzany do ciała żywych organizmów. Łatwo można wykonać z tego materiału elektrody o różnych kształtach i wielkości - zwykle w postaci płaskich blaszek lub cylindrycznych drucików. Platyna jest jednym z najczęściej stosowanych katalizatorów w elektroanalizie, zarówno w anodowych jak i katodowych układach elektrodowych oraz w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych.

Innym aspektem, związanym ze zdrowiem ludzkim jest problem zagrożenia środowiska naturalnego, wynikający z rozwoju m.in. przemysłu chemicznego, barwiarskiego, włókienniczego i farmaceutycznego; uzasadnia on podjęcie poszukiwania innowacyjnych i ekologicznych metod unieszkodliwiania zanieczyszczeń emitowanych do środowiska [20-23]. Rozwój różnych gałęzi przemysłu związany jest ze wzrostem ilości ścieków przemysłowych, stanowiących poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Z powodu obecności układów aromatycznych w cząsteczkach związków, stanowiących zanieczyszczenie oraz ich stabilności, unieszkodliwianie tego typu ścieków powszechnie stosowanymi metodami biologicznymi i fizyko-chemicznymi nie jest wystarczające [24-26]. W przypadku zastosowania metody elektrochemicznej, ścieki te wymagają tzw. „głębokiego” unieszkodliwiania, związanego ze znacznym zużyciem energii elektrycznej i wysokimi kosztami procesu [27]. Obniżenie kosztów procesu byłoby możliwe m.in. poprzez wykorzystanie w procesie fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania ścieków, energii

promieniowania słonecznego, ogólnie dostępnej i praktycznie niewyczerpalnej [28]. Obecnie rozwija się fotoelektrochemia półprzewodników, obejmująca wzajemną przemianę energii świetlnej i elektrycznej w układach elektrochemicznych. Wydajność konwersji energii zależy od właściwości i sposobu przygotowania materiału półprzewodnikowego. Modyfikacja elektrod powinna spowodować zmniejszenie przerwy energetycznej w warstwie półprzewodnikowej i umożliwić fotoaktywację elektrody promieniowaniem z zakresu VIS (również światłem słonecznym). Bardzo ważne są badania półprzewodników absorbujących fotony o jak najmniejszej energii. Elektrody $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ modyfikowane półprzewodnikami takimi jak: Nb_2O_5 , ZrO_2 , Y_2O_3 mogą być stosowane jako anody w procesie fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania ścieków [29-33]. Efektem modyfikacji elektrod powinna być większa efektywność procesów fotoelektrochemicznej degradacji związków organicznych oraz możliwość wykorzystania promieniowania VIS (również światła słonecznego), zamiast szkodliwego promieniowania UV.

Cel i zakres badań

Opisana krótka charakterystyka właściwości przeciwutleniających związków naturalnych i syntetycznych oraz ich wpływu na zdrowie człowieka, a także zagrożenia, płynące z zanieczyszczonego środowiska naturalnego, głównie rozwijającego się przemysłu, stanowią ciągle aktualny, ważny i interesujący temat badawczy. Ważny jest wybór i zastosowanie metodyki do badań właściwości związków, z uwzględnieniem aspektów zielonej chemii. W szczególności, w ostatnich latach bardzo rozwinęło się zastosowanie metod elektrochemicznych do badania i syntezy różnych związków naturalnych i syntetycznych np. związków farmaceutycznych. Dlatego moje zainteresowania naukowe dotyczą głównie badań właściwości elektrochemicznych i przeciwutleniających związków naturalnych (wybrane flawonoidy, witaminy i aminokwasy) oraz syntetycznych (substancje czynne w niesteroidowych lekach przeciwzapalnych - NLZ), metodami elektroanalitycznymi CV i DPV. Badania wykonywałam środowisku niewodnym (dla naturalnych związków) i w środowisku wodnym (NLZ). Drugi kierunek badań, związany z ochroną środowiska, dotyczy unieszkodliwiania zanieczyszczeń (ścieków) powstałych w różnych gałęziach przemysłu, między innymi włókienniczym i barwiarskim, z zastosowaniem metod elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych oraz wykorzystaniem elektrod $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$, modyfikowanych Nb_2O_5 , ZrO_2 i Y_2O_3 . Zgodnie z moją wiedzą, elektrody $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ modyfikowane Nb_2O_5 , ZrO_2 i Y_2O_3 , są opisane w artykułach naukowych w niewielkim stopniu i ich wykorzystanie w

procesach fotoelektrochemicznych wzbudzanych promieniowaniem VIS stanowi o innowacyjności badań.

Przedstawiona rozprawa habilitacyjna obejmuje 11 publikacji, prezentujących badania:

- I. właściwości elektrochemicznych związków pochodzenia naturalnego takich jak: wybrane flawonoidy (flawonon, hydroksymoryna, 5,7-dihydroksyflawonon, hesperydyna, ksanton, hydroksyrutyna, trihydroksyflawon, kwercetyna) oraz ryboflawina, aminokwasy i propionianu retinyłu,
- II. właściwości elektrochemicznych związków syntetycznych takich jak: kwas salicylowy (SA), kwas acetylosalicylowy (ASA) i *N*-(4-hydroksyfenylo)acetamid (PAR), będącymi substancjami czynnymi w lekach,
- III. wpływu modyfikacji elektrod $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ tlenkami metali przejściowych na zachodzące reakcje elektrodowe i wydajność fotoelektrochemicznego procesu degradacji związków trudno biodegradowalnych.

Omówienie głównych tez osiągnięcia naukowego

Badania dotyczące właściwości elektrochemicznych związków pochodzenia naturalnego

Flawonoidy stanowią grupę związków charakteryzujących się aktywnością przeciwutleniającą (AC). Aktywność ta wynika z pierścieniowej budowy cząsteczki, mającej sprzężone wiązania podwójne oraz obecności grup funkcyjnych w tych pierścieniach, głównie grup $-\text{OH}$ w pierścieniu B (Rys.1). Należy podkreślić, że mimo coraz większej liczby prac na temat właściwości flawonoidów, niewiele jest badań, dotyczących właściwości elektrochemicznych tych związków oraz mechanizmów ich utleniania i redukcji. Metody elektroanalityczne takie jak CV i DPV mogą być z powodzeniem stosowane do określenia całkowitej AC przeciwutleniaczy i badania ich właściwości elektrochemicznych [34]. W publikacji [H1] przedstawiłam wyniki badań, dotyczące właściwości przeciwutleniających flawonoidów, różniących się budową strukturalną: flawononu, hydroksymoryny, 5,7-dihydroksyflawononu, hesperydyny, ksantonu, hydroksyrutyny, trihydroksyflawonu, kwercetyny, wykonane metodą CV i DPV. Z zarejestrowanych woltamperogramów dla badanych związków wyznaczyłam potencjał piku (E_{pa}), potencjał półpiku ($E_{pa/2}$), potencjał półfali ($E_{1/2a}$). Ponadto, dla warunków dyfuzji liniowej, obliczyłam anodowy współczynnik przejścia (βn_β) i heterogenną stałą szybkości (k_{bh}) reakcji elektrodowej dla potencjału półfali oraz dla potencjału 0,95 V (Tabela 1). Potencjał półfali ($E_{1/2a}$) jest przydatnym parametrem,

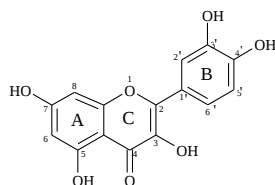
dostarczającym informacji o aktywności przeciwutleniającej badanego związku. Flawonoidy, dla których wartości $E_{1/2a}$ są mniejsze, są lepszymi zmiataczami rodników [35, 36]. Obliczyłam także energię najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego (E_{HOMO}) badanych flawonoidów, określającą łatwość oddawania elektronów, czyli ich właściwości donorowe (potencjał jonizacji) (Tabela 12).

Tabela 1. Potencjał pikowy (E_{pa}), potencjał półpiku ($E_{pa/2}$), potencjał półfali ($E_{1/2a}$), anodowy współczynnik przejścia (βn_β), heterogenna stała szybkości (k_{bh}) dla $E_{1/2}$ i dla $E = 0,95$ V oraz E_{HOMO} wg [H1].

Nazwa związku	E_{pa} (V)	$E_{pa/2}$ (V)	$E_{1/2a}$ (V)	βn_β	k_{bh} (cm/s)	k_{bh} $E=0,95$ V cm/s	E_{HOMO} (eV)
Ksanton	0,38	0,34	0,36	1,20	$7,08 \times 10^{-4}$	$5,42 \times 10^8$	-9,19
Flawon	0,40	0,34	0,38	0,79	$6,46 \times 10^{-4}$	$2,78 \times 10^4$	-9,36
Hydroksymoryna	0,69	0,63	0,64	0,63	$3,59 \times 10^{-4}$	$7,44 \times 10^{-1}$	-9,02
Hydroksyrutyna	0,71	0,64	0,66	0,60	$4,42 \times 10^{-4}$	$3,92 \times 10^{-1}$	-7,26
Dihydroksyflawon	0,72	0,64	0,67	0,62	$4,54 \times 10^{-4}$	$4,12 \times 10^{-1}$	-9,28
Trihydroksyflawon	0,79	0,71	0,74	0,67	$4,19 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-1}$	-9,20
Hesperydyna	0,93	0,84	0,89	0,53	$4,50 \times 10^{-4}$	$1,99 \times 10^{-4}$	-9,08
Kwercetyna	0,99	0,89	0,93	0,48	$4,63 \times 10^{-4}$	$6,78 \times 10^{-4}$	-9,15

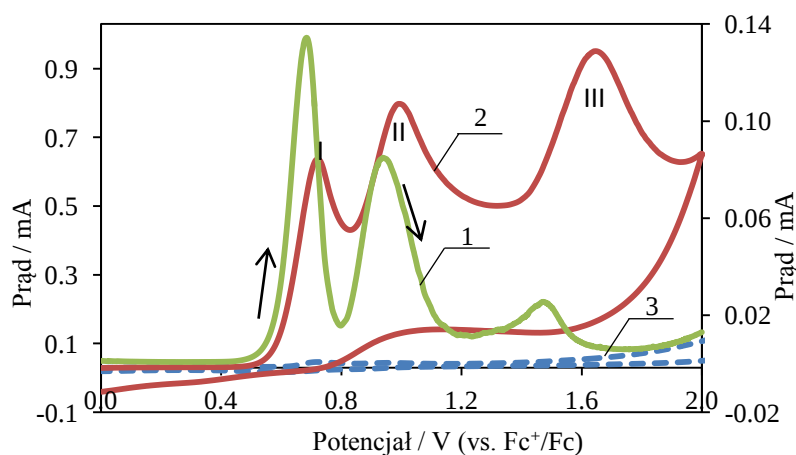
Na podstawie wykonanych badań i wyznaczonych oraz obliczonych parametrów kinetycznych (Tabela1) takich jak $E_{1/2a}$, k_{bh} , a także obliczeń kwantowo-chemicznych stwierdziłam, że na elektrootlenianie flawonoidów, a tym samym na ich właściwości przeciwutleniające, znaczący wpływ ma obecność grup hydroksylowych i ich położenie w strukturze związku. Potencjał półfali ($E_{1/2a}$) koreluje liniowo z energią orbitalu HOMO (E_{HOMO}) w przypadku flawonoidów o podobnej budowie strukturalnej cząsteczki. Dotyczy to hydroksymoryny, dihydroksyflawonu, tridihydroksyflawonu, hesperydyny, kwercetyny. Niewielkie odstępstwa dla tych związków wynikają z położenia grup hydroksylowych w cząsteczce, co związane jest z przesunięciem chemicznym. W przypadku utleniania hydroksymoryny, rutyny, dihydroksyflawonu, trihydroksyflawonu, hesperydyny i kwercetyny, w pierwszym etapie elektrodowym wymieniane są dwa elektrony, utlenianiu ulegają grupy hydroksylowe pierścienia B. Następne etapy reakcji elektrodowych dotyczą utleniania grup wodorotlenowych pierścienia A i C badanych flavonoidów, w których są wymieniane kolejne elektrony.

W ramach badań przedstawionych w publikacji [H2], przeprowadziłam elektroanalizę kwercetyny, bardzo ważnego flawonoidu pochodzenia roślinnego. Ze względu na właściwości lecznicze, przeciwutleniające, przeciwalergiczne i barwiące, kwercetyna znalazła zastosowanie w medycynie oraz analizie chemicznej.



Rys. 1. Budowa cząsteczki kwercetyny. Symbole A i B oznaczają pierścienie benzeny, natomiast C oznacza pierścień pironu.

Podstawowy szkielet strukturalny kwercetyny składa się z 15 atomów węgla, tworzących układ dwóch pierścieni benzeny C₆ (A i B), połączonych heterocyklicznym pierścieniem pironu (Rys. 1). Atomy węgla mogą być dodatkowo połączone z grupami metylowymi, hydroksylowymi lub cukrowymi, co wpływa na ogromną różnorodność strukturalną kwercetyny, decydującą o charakterze i aktywności tego związku [37, 38].



Rys. 2. CV i DPV elektrootleniania kwercetyny o stężeniu $2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ w $0,1 \text{ mol/dm}^3$ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ w acetonitrylu, $v = 0,1 \text{ V/s}$, elektroda Pt; krzywe 1 - DPV, 2 - CV, 3 - CV zarejestrowany w elektrolicie podstawowym wg [H2].

CV i DPV przedstawione na Rys. 2 pokazują, że kwercetyna utlenia się w co najmniej trzech etapach elektrodowych. Wartość E_{pa} wyznaczona z DPV odpowiada $E_{1/2a}$ z CV. Trzy piki widoczne na DPV wskazują na dyfuzyjny charakter elektrootleniania i brak adsorpcji. Na podstawie analizy CV i wyznaczenia zależności prądu piku (i_p) od szybkości polaryzacji ($v^{1/2}$)

oraz $\ln i_p$ od $\ln v$ dla I i II etapu elektrootleniania kwercetyny, udowodniłam dyfuzyjny charakter zachodzących reakcji elektrodowych.

Zbadałam także zależność E_{pa} od v w celu określenia odwracalności zachodzącej reakcji elektrodowej (Rys.3). E_{pa} wraz ze wzrostem szybkości polaryzacji zmienia się, co wskazuje że badane reakcje elektrodowe są nieodwracalne. W związku z tym obliczyłam anodowy współczynnik przejścia (βn_β) korzystając z równania 1 [39-41]:

$$E_{pa} = \left(\frac{R \times T}{2 \times \beta n_\beta \times F} \right) \times \ln v + const \quad (1)$$

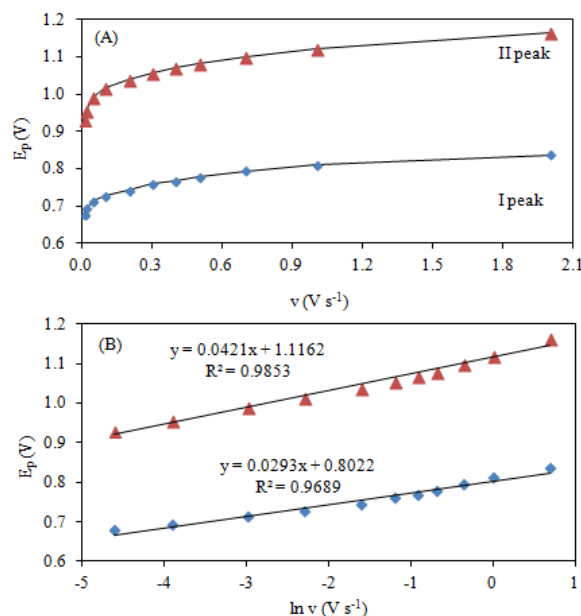
gdzie: R – stała gazowa (8,314 J/mol K), F – stała Faraday (96478 C/mol), T – temperatura (298 K), v – szybkość polaryzacji (V/s).

W tym celu, wyznaczyłam zależności $E_{pa} = f(\ln v)$ dla I i II etapu elektrootleniania kwercetyny, przedstawione na Rys. 3B. Na podstawie zależności, opisanych równaniami 2 i 3, obliczyłam βn_β :

$$E_{pa} = \{0,029 [\ln v(\text{V s}^{-1})]\} \text{ V} + 0,802 (\text{V}), \quad R^2 = 0,969 \quad \text{I etap} \quad (2)$$

$$E_{pa} = \{0,042 [\ln v(\text{V s}^{-1})]\} \text{ V} + 1,116 (\text{V}), \quad R^2 = 0,985 \quad \text{II etap} \quad (3)$$

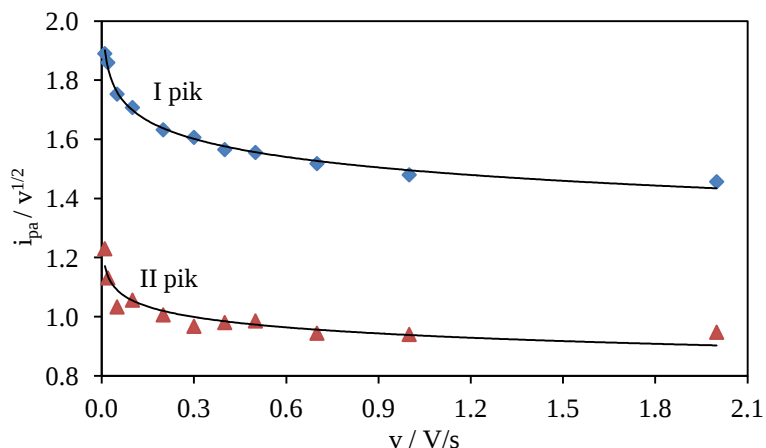
Wartość βn_β wynosi 0,44 dla I etapu i 0,31 dla II etapu elektrootleniania kwercetyny.



Rys. 3. Zależność E_{pa} od v (A) i E_{pa} od $\ln v$ (B) dla I i II etapu elektrootleniania kwercetyny wg [H2].

Ważnym kryterium, określającym czy nieodwracalność reakcji elektrodowej jest spowodowana słabym heterogenicznym przeniesieniem elektronów czy homogeniczną,

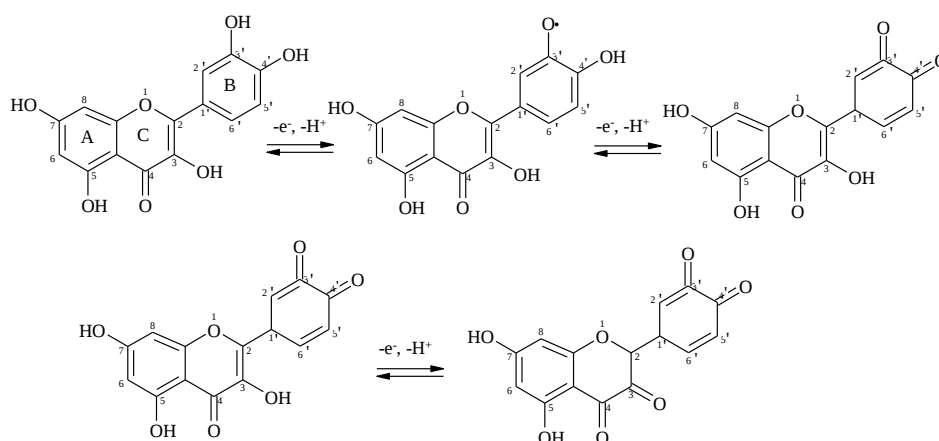
sprzężoną reakcją chemiczną, jest analiza zależności funkcji $i_{pa}/v^{1/2}$ od szybkości polaryzacji (v). $i_{pa}/v^{1/2}$ dla reakcji elektrodowych zachodzących odwracalnie lub nieodwracalnie nie zależy od szybkości polaryzacji. Jeżeli reakcja elektrodowa jest sprzężona z reakcją chemiczną, to $i_{pa}/v^{1/2}$ zależy od v [42, 43].



Rys.4. Zależność $i_{pa}/v^{1/2}$ od v dla elektROUTLENIA KwerCetyny wg [H2].

Na podstawie zależności przedstawiony na Rys. 4 stwierdziłam, że elektROUTLENIE KwerCetyny zachodzi według mechanizmu EC (najpierw zachodzi reakcja przeniesienia elektronu, a następnie reakcja chemiczna). Obliczona k_{bh} wymiany elektronu dla I etapu badanej reakcji wynosi $(4,5 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ cm/s.

Na podstawie wykonanych badań elektroanalitycznych, obliczeń kwantowo-chemicznych zaproponowałam mechanizm elektROUTLENIA KwerCetyny przedstawiony na schemacie 1.

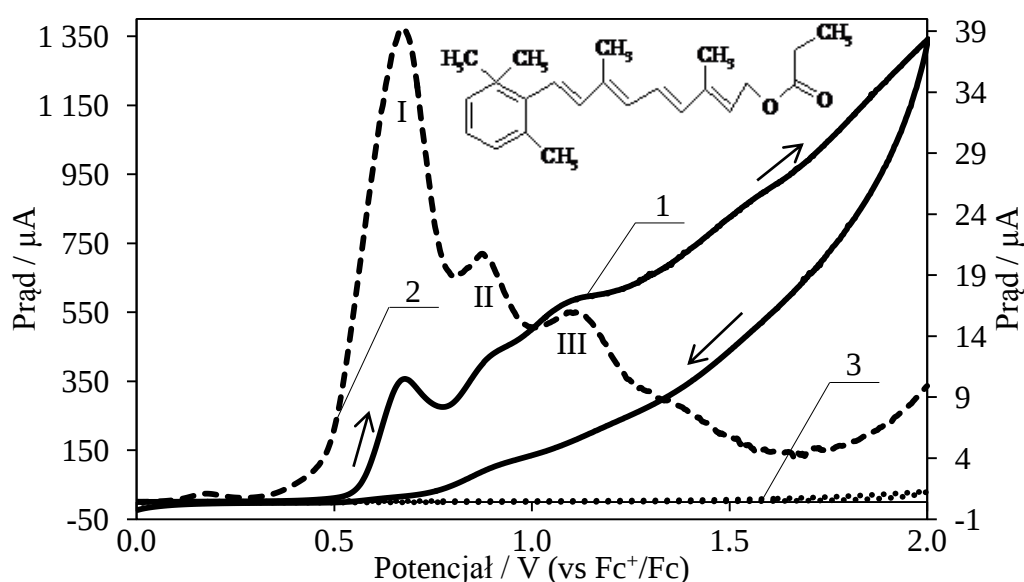


Schemat 1. Mechanizm elektROUTLENIA KwerCetyny wg [H2].

Mechanizm elektROUTLENIA KwerCetyny oraz jej aktywność przeciwutleniająca zależy od liczby i położenia grup hydroksylowych w cząsteczce. KwerCetyna posiada po dwie grupy

hydroksylowe w pierścieniu A i B oraz jedną grupę hydroksylową w pierścieniu C. Jak już wcześniej stwierdziłam, elektROUTLENIANIE badanego związku zachodzi w co najmniej trzech etapach elektrodowych. Najpierw utleniają się grupy hydroksylowe w pierścieniu B, co odpowiada pikom I i II na CV, następnie utleniana jest grupa hydroksylowa w pierścieniu C (III pik). Natomiast utlenianie grup hydroksylowych w pierścieniu A zachodzi najtrudniej. Właściwości przeciwutleniające kwercetyny zostały potwierdzone metodami testu ABTS i DPPH.

Tematyka kolejnej pracy [H3] dotyczy właściwości elektrochemicznych propionianu retynyłu, związku należącego do grupy retinoidów (witamina A). Ze względu na swoje cenne właściwości terapeutyczne, retinoidy są szeroko stosowane w medycynie i w kosmetologii, dlatego poznanie właściwości elektrochemicznych tego typu związku jest istotne. CV i DPV dla tego związku przedstawione na Rys.5 pokazują, że propionian retynyłu utlenia się w co najmniej trzech etapach przed potencjałem rozkładu elektrolitu.



Rys.5. Woltamperogramy elektROUTLENIANIA propionianu retynyłu na elektrodzie Pt; krzywa 1 – CV, krzywa 2 – DPV, krzywa 3 – CV dla elektrolitu podstawowego; $c = 0,55 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ w $0,1 \text{ mol/dm}^3 (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ w acetonitrylu, $v = 0,05 \text{ V/s}$ wg [H3].

Potencjał półfali ($E_{1/2a}$) I etapu elektROUTLENIANIA propionianu retynyłu wynosi $0,63 \text{ V}$, który odpowiada potencjałowi pików z DPV, natomiast $E_{1/2a}$ II etapu – $0,86 \text{ V}$, III etapu – $1,09 \text{ V}$. Nachylenie zależności $\ln i = f(\ln v)$ dla I etapu elektROUTLENIANIA propionianu retynyłu wynosi $0,854 \pm 0,05$, co wskazuje na charakter adsorpcyjno-dyfuzyjny badanej reakcji. Na podstawie zależności $E_{pa} = f(v)$ i $E_{pa} = f(\ln v)$ udowodniłam, że badany proces jest reakcją

nieodwracalną. Dla reakcji elektrodowej nieodwracalnej o charakterze adsorpcyjno-dyfuzyjnym, potencjał piku jest opisany przez równanie Lavirona (równanie 4) [39]:

$$E_p = E^o + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{RTk^o}{\alpha nF} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln v \quad (4)$$

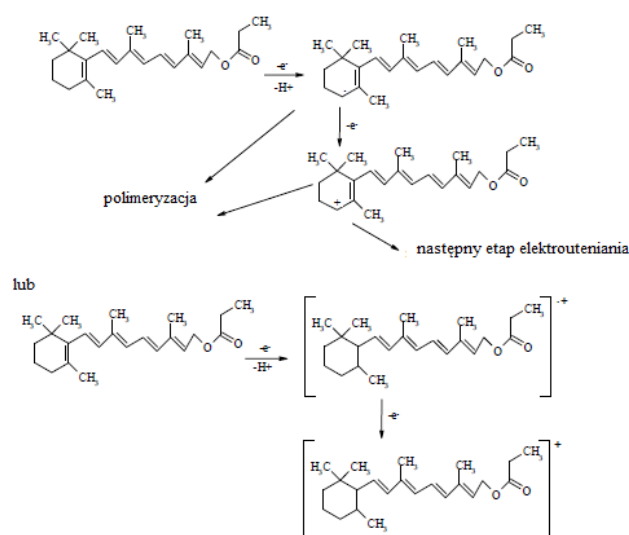
gdzie α jest współczynnikiem przeniesienia, k^o jest standardową heterogenną stałą szybkości reakcji, n jest liczbą elektronów przeniesionych podczas utleniania, v jest szybkością polaryzacji, a E^o jest formalnym potencjałem redoks. Z zależności $E_{pa} = f(\ln v)$ odliczyłam αn , które wynosi $0,49 \pm 0,2$. Według Barda i Faulkner [39], α można obliczyć z następującego równania 5:

$$\alpha = \frac{47.7}{E_p - E_{p/2}} mV \quad (5)$$

Obliczona wartość α wynosi $0,52 \pm 0,2$, dlatego w I etapie elektROUTLENIANIA propionianu retinyłu wymieniany jest 1 elektron. Stałą szybkości (k_f) elektROUTLENIANIA badanego związku dla reakcji nieodwracalnej o charakterze adsorpcyjnym obliczyłam na podstawie równania 6 [39, 44]:

$$E_p = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \left[0.78 - \ln\left(\frac{k_f}{\alpha}\right)^{1/2}\right] \quad (6)$$

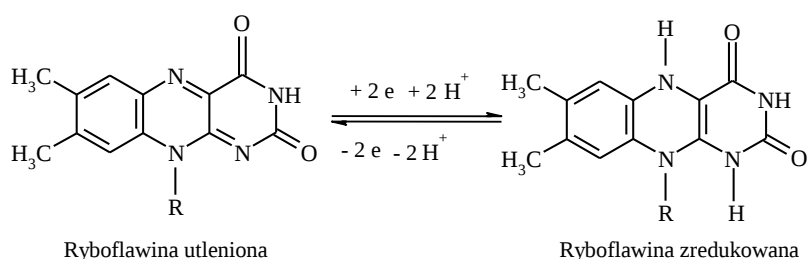
która wynosi $52,58 \pm 0,5 \text{ s}^{-1}$. Na podstawie wykonanych badań elektrochemicznych zaproponowałam mechanizm elektROUTLENIANIA propionianu retinyłu, przedstawiony na schemacie 2.



Schemat 2. Proponowany mechanizm elektROUTLENIANIA propionianu retinyłu wg [H3].

W pierwszym etapie elektROUTLENIANIA propionianu retinyłu wymieniany jest jeden elektron. Otrzymany produkt pośredni może ulegać dalszemu elektROUTLENIANIU i/lub polimeryzacji.

Inną ważną witaminą przez mnie zbadaną i opisaną w [H4] jest ryboflawina (witamina B2). Jest ona związkiem organicznym, należącym do grupy flawin, pełniącym bardzo ważną rolę w wielu procesach życiowych ze względu na swoje właściwości utleniająco-redukcyjne; jest także zaangażowana w procesy biologiczne, takie jak: fotosynteza czy fototropizm. Właściwości przeciwutleniające ryboflawiny badałam w różnych rozpuszczalnikach. Na podstawie wykonanych badań elektroanalitycznych stwierdziłam, że ryboflawina najłatwiej redukuje się i utlenia odwracalnie w metanolu i środowisku wodnym, natomiast w środowisku niewodnym (aprotonowym) redukuje się trudniej i praktycznie nieodwracalnie. Na podstawie wykonanych badań i danych literaturowych zaproponowałam prawdopodobny schemat redukcji i utleniania ryboflawiny.



Schemat 3. Schemat redukcji ryboflawiny wg [H4].

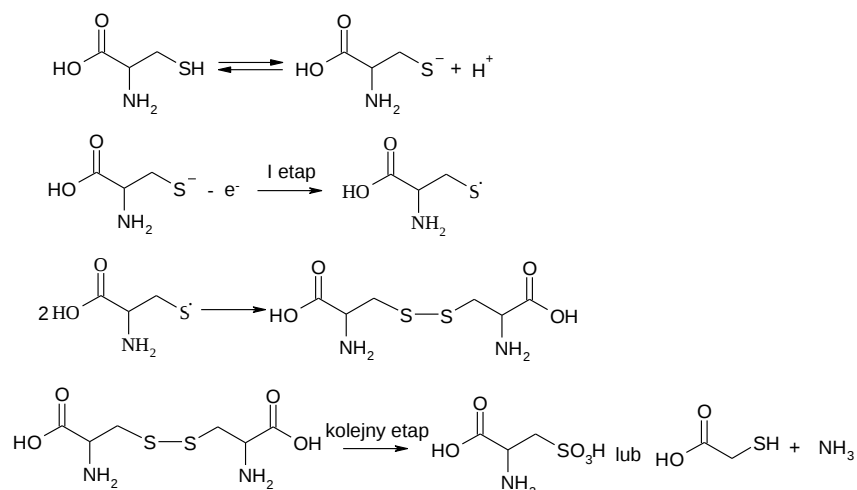
Ryboflawina wykazuje właściwości antyutleniające także w obcości promieniowania, zatem doskonale chroni materiał wystawiony na działanie promieni słonecznych, w tym UV.

Tematyka badań opisanych w **H5** koncentruje się głównie na właściwościach elektrochemicznych i przeciwutleniających aminokwasów. Badania elektrochemiczne wykonałam dla następujących aminokwasów: cysteiny ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ - kwas (2*R*)-2-amino-3-sulfanylopropanowy), cystyny ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ - kwas (2*R*)-2-amino-3-[[(2*R*)-2-amino-2-karboksyetylo]disulfanylo]propionowy), fenyloalaniny ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ - kwas 2-amino-3-fenylopropanowy) oraz alaniny ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ - kwas 3-aminopropanowy). Wykazałam, że badane aminokwasy utleniają się na Pt w co najmniej dwóch etapach elektrodowych. W powrotnym cyklu polaryzacji powstają niewielkie piki redukcji produktów utleniania. Z zarejestrowanych CV i DPV wyznaczyłam i obliczyłam parametry kinetyczne, które przedstawiłam w Tabeli 2.

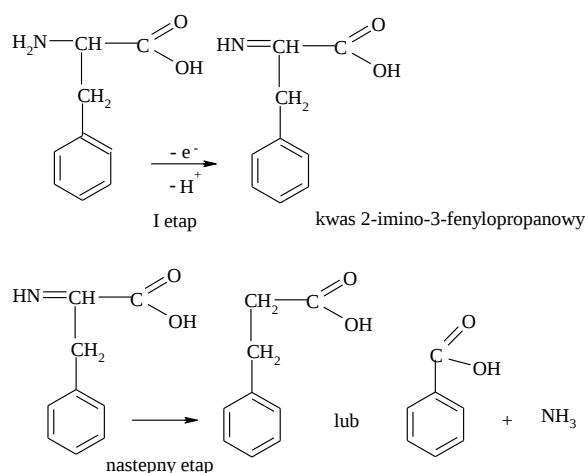
Tabela 2. Potencjał półfali ($E_{1/2a}$) wyznaczony z CV, potencjał pikowy (E_{pa}) wyznaczony z DPV, anodowy współczynnik przejścia (β_{np}), współczynnik dyfuzji (D) i heterogenna stała szybkości (k_{bh}) elektrotleniania aminokwasów; elektroda Pt, $c = 5,0 \text{ mmol/dm}^3$ w $0,1 \text{ mol/dm}^3$ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ w acetonitrylu wg [H5].

Aminokwasy	$E_{1/2a}$ (V) I etap	E_{pa} (V) I etap	$E_{1/2a}$ (V) II etap	E_{pa} (V) II etap	β_{np}	$D \times 10^6$ (cm^2/s)	$k_{bh \text{ E1/2}}$ (cm/s)	E_{HOMO} (eV)
cysteina	0,38	0,38	0,57	0,58	0,82	8,998	$3,83 \times 10^{-4}$	-9,411
cystyna	0,58	0,57	0,83	0,83	0,63	6,088	$3,04 \times 10^{-4}$	-9,497
fenyloalanina	0,60	0,61	0,84	0,84	0,64	6,926	$3,24 \times 10^{-4}$	-9,602
alanina	0,62	0,63	0,86	0,86	0,81	11,304	$4,27 \times 10^{-4}$	-9,879

Stwierdziłam, że z badanych aminokwasów, cysteina utlenia się najłatwiej, najtrudniej natomiast alanina. Potwierdzeniem wyznaczonych potencjałów utleniania aminokwasów są obliczenia kwantowo-chemiczne. Obliczyłam energię najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego (E_{HOMO}), określającą łatwość oddawania elektronów (potencjał jonizacji) (Tabela 2), która jest najniższa dla alaniny, a najwyższa dla cysteiny. Na podstawie wykonanych badań stwierdziłam, że badane aminokwasy charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami przeciwutleniającymi pod względem termodynamicznym, natomiast szybkości ich utleniania jest mała. Na podstawie wykonanych badań elektroanalitycznych i danych literaturowych zaproponowałam mechanizm elektrotleniania cysteiny i fenyloalaniny, przedstawione na schemacie 4 i 5.



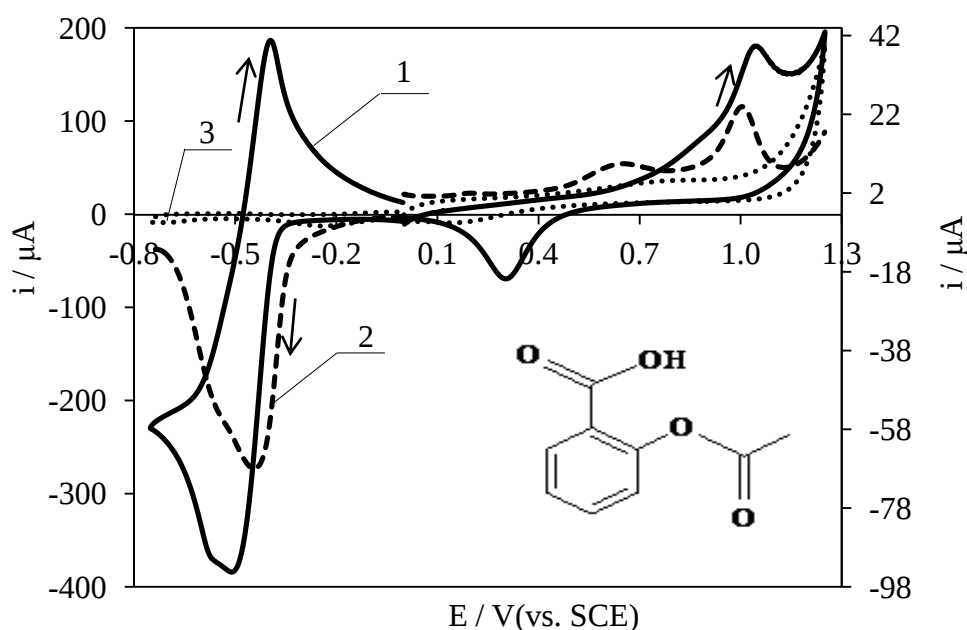
Schemat 4. Mechanizm elektrotleniania cysteiny wg [H5]



Schemat 5. Mechanizm elektrootleniania fenyloalaniny wg [H5].

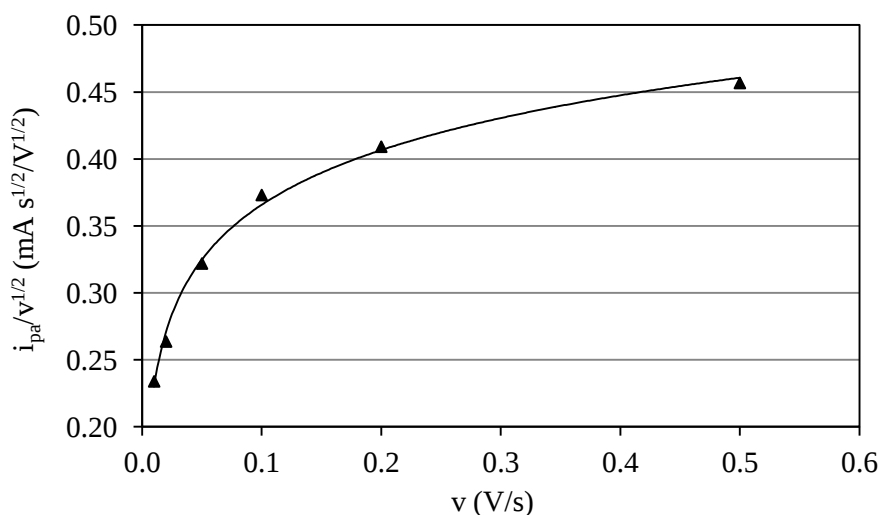
Badania właściwości elektrochemicznych wybranych związków syntetycznych

Drugą badaną przez mnie grupą związków były otrzymywane syntetycznie substancje czynne niesteroidowych leków przeciwzapalnych. Elektrootlenianie, a zwłaszcza elektrootlenianie substancji czynnych na elektrodzie Pt jest słabo opisane w literaturze. Brak jest publikacji dotyczących mechanizmu elektrootleniania ASA. Badania elektroanalityczne prowadziłam w środowisku wodnym, przy zróżnicowanym pH, aby odzwierciedlić zachowanie w organizmie człowieka. Pierwszą substancją, dla której wykonałam badania elektroanalitycznego utleniania i redukcji był kwas acetylosalicylowy (ASA), będący składnikiem aspiryny. Badania dla tego związku opisałam w [H6] i [H7].



Rys. 6. CV (krzywa 1) i DPV (krzywa 2) elektrootleniania i elektrootleniania ASA na elektrodzie Pt; $v=0,01$ V/s, $c = 5,0$ mmol/dm³ w 0,1 mol/dm³ NaClO₄ wg [H6].

Z zależności przedstawionej na Rys. 6 wynika, że ASA utlenia się nieodwracalnie w co najmniej dwóch etapach elektrodowych w zakresie potencjałów niższych niż potencjał wydzielania tlenu [H6]. Woltamperogram CV elektROUTLENIANIA ASA przedstawia jeden pik przy potencjale $E_{pa} = 1,07$ V, poprzedzony przedfalą przy potencjale 0,69 V. Przedfala ta ma charakter adsorpcyjny, charakteryzuje elektROUTLENIANIE zaadsorbowanej formy ASA i odpowiada pierwszemu słabo wykształconemu pikowi zarejestrowanemu na DPV. W powrotnym cyklu polaryzacji anodowej pojawia się pik katodowy. Świadczy on o redukcji produktów powstałych w wyniku utleniania ASA. Wykonane badania zależności i_{pa} od $v^{1/2}$ elektROUTLENIANIA ASA oraz $\ln i_{pa}$ od $\ln v$ potwierdziły dyfuzyjną kontrolę procesu elektrodowego, natomiast z zależności E_{pa} od v wynika, że badany proces jest reakcją nieodwracalną. W związku z tym na podstawie wyznaczonych parametrów fizykochemicznych takich jak: potencjał pikowy (E_{pa}), półpiku ($E_{pa/2}$) i półfali ($E_{1/2a}$) obliczyłam dla tej reakcji parametry kinetyczne: anodowy współczynnik przejścia (βn_{β}), współczynnik dyfuzji (D), stałą szybkości (k_{bh}). Obliczony D ($7,10 \times 10^{-6}$ cm²/s) na podstawie równania Hayduka i Laudiego [45] niewiele różni się od wartości D obliczonego na podstawie równania Randlesa-Sevcika [39] ($7,84 \pm 0,05 \times 10^{-6}$ cm²/s), βn_{β} wynosi $0,43 \pm 0,05$ zaś k_{bh} dla I etapu elektROUTLENIANIA ASA przy $E_{1/2}$ wynosi $(2,24 \pm 0,05) \times 10^{-4}$ cm/s. Ważnym kryterium, określającym czy reakcja elektrodowa jest poprzedzona reakcją chemiczną (mechanizm CE), czy reakcja chemiczna zachodzi po wymianie elektronów (mechanizm EC) jest zależność $i_{pa}/v^{1/2}$ od v (Rys. 7).



Rys. 7. Zależność $i_{pa}/v^{1/2}$ od szybkości polaryzacji (v) dla elektROUTLENIANIA ASA; $c = 5,0$ mmol/dm³ w 0,1 mol/dm³ NaClO₄, elektroda Pt.

Jeżeli zależność ta jest rosnąca mówimy o mechanizmie CE, natomiast jeżeli malejąca, o mechanizmie EC [39,46,47]. Z zależności przedstawionej na Rys.7 wynika, że elektrootlenianie ASA zachodzi według mechanizmu CE, czyli reakcja elektrodowa jest poprzedzona reakcją chemiczną.

Ponadto stwierdziłam, że stężenie i pH środowiska reakcji mają wpływ na elektrootlenianie ASA. Prąd pikowy (i_{pa}) zmienia się liniowo ze zmianą stężenia substratu i charakteryzuje się dwoma różnymi nachyleniami prostej opisanymi równaniami 7 i 8:

dla stężenia od $0,2 \times 10^{-3}$ mol/dm³ do $1,0 \times 10^{-3}$ mol/dm³

$$i_{pa} = \{28,179 [c(\text{mmol/L})] \} \mu\text{A} - 4,438 \mu\text{A} \quad R^2 = 0,989 \quad (7)$$

dla stężenia powyżej $1,0 \times 10^{-3}$ mol/dm³

$$i_{pa} = \{0,788 [c(\text{mmol/L}^1)] \} \mu\text{A} + 23,768 \mu\text{A} \quad R^2 = 0,974 \quad (8)$$

Taka zmiana nachylenia $i_{pa} = f(c)$ może być spowodowana zmianą mechanizmu elektrootleniania ASA na Pt powyżej stężenia $1,0 \times 10^{-3}$ mol/dm³ i/lub absorpcją substratu lub produktu pośredniego na powierzchni elektrody [48].

Zależności E_{pa} i $E_{1/2}$ od pH są liniowe o dwóch różnych nachyleniach. W zakresie pH od 2 do 8 zależności te są opisane równaniami 9 i 10:

$$E_{pa} (\text{V}) = 1,483 - 0,098 \text{ pH} \quad R^2 = 0,991 \quad (9)$$

$$E_{1/2a} (\text{V}) = 1,394 - 0,107 \text{ pH} \quad R^2 = 0,992 \quad (10)$$

Jeżeli pH jest powyżej 8, zależności E_{pa} i $E_{1/2}$ opisane są równaniami 11 i 12:

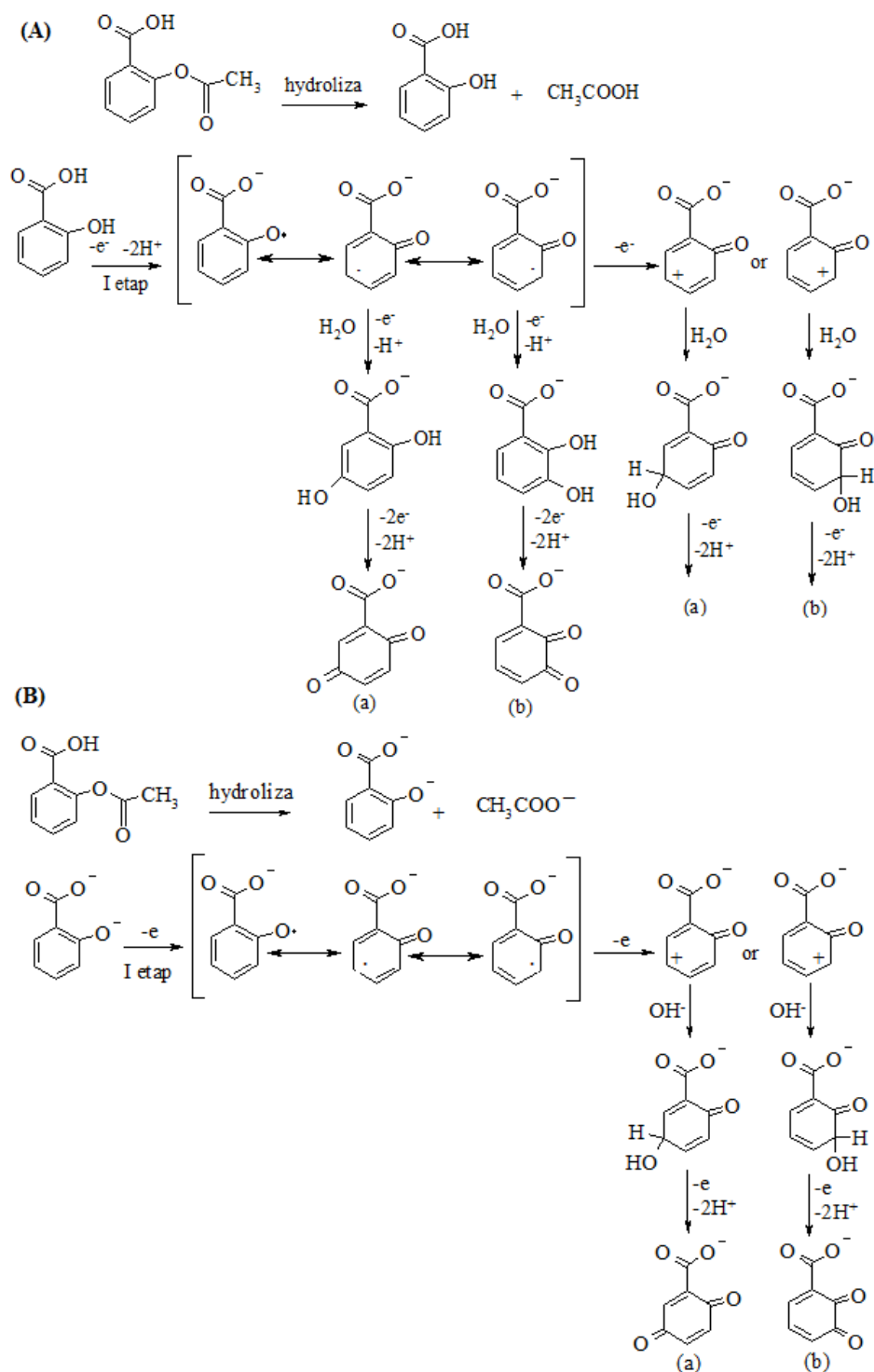
$$E_{pa} (\text{V}) = 0,763 - 0,013 \text{ pH} \quad (R^2 = 0,898) \quad (11)$$

$$E_{1/2a} (\text{V}) = 0,592 - 0,013 \text{ pH} \quad (R^2 = 0,899) \quad (12)$$

Zgodnie z równaniem 13 [49,50]:

$$\frac{dE_p}{dpH} = \frac{2,303mRT}{nF} \quad (13)$$

obliczyłam stosunek liczby protonów do liczby elektronów (m/n) dla elektrootleniania ASA, który w zakresie pH od 2,0 do 8,5 dla E_{pa} i $E_{1/2a}$ wynosi odpowiednio 1,66 i 1,81, natomiast w zakresie pH od 8,5 do 12,5, dla tych potencjałów E_{pa} i $E_{1/2a}$, wynosi 0,22. Na podstawie wykonanych badań elektrochemicznych i obliczeń zaproponowałam mechanizm elektrootleniania ASA (Schemat 6).

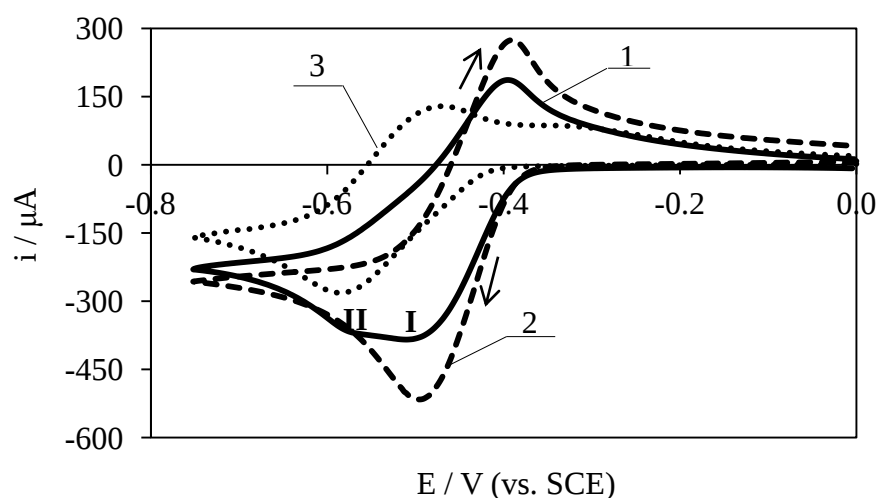


Schemat 6. Mechanizm elektroutleniania ASA: (A) – pH do 8,5, (B) – pH powyżej 8,5 wg [H6].

Procesem poprzedzającym reakcje elektrodowe jest hydroliza ASA. W zależności od pH środowiska, w wyniku hydrolizy ASA powstają formy protonowane i deprotonowane kwasu salicylowego (SA) i kwasu octowego (AA) (Schemat 6). ASA w środowisku do pH 8,5 ulega hydrolizie do kwasu salicylowego (SA) i octowego (AA). Następnie SA ulega reakcji

elektrotroutleniania. W wyniku tej reakcji wymieniany zostaje jeden elektron i dwa protony, w wyniku czego powstaje rodnik fenoksykarboksylowy. Otrzymany rodnik ulega tautomeryzacji, następnie w reakcji elektrotroutleniania wymieniany jest jeden elektron i powstaje 4-oksocykloheksa-2,5-dien-1-ylum i/lub karboksylan 2-oksocykloheksa-3,5-dien-1-ylum. W wyniku ataku nukleofilowego cząsteczki H_2O na powstałe karbokationy otrzymuje się karboksylan 3-hydroksy-6-oksocykloheksa-1,4-dienu i/lub karboksylan 5-hydroksy-6-oksocykloheksa-1,3-dienu. Następnie w wyniku dalszej reakcji elektrotroutleniania, w której wymieniany jest jeden elektron i dwa protony powstaje karboksylan 3,6-dioksocykloheksa-1,4-dienu (a) lub karboksylan 5,6-dioksocykloheksa-1,3-dienu (b). W pH powyżej 8,5, ASA ulega hydrolizie do anionu kwasu salicylowego (SA) i anionu kwasu octowego (AA). Anion SA w I etapie utlenienia się, następuje wymiana jednego elektronu i powstaje rodnik fenoksykarboksylowy. W wyniku kolejnych etapów elektrotroutleniania ASA i ataku nukleofilowego OH^- na produkty pośrednie, powstają te same produkty, co w zakresie pH od 2,0 do 8,5 [H6].

Wykonałam także badania dotyczące elektroredukcji ASA, które opisałam w [H7]. Z zależności przedstawionej na Rys. 8 wynika, że ASA redukuje się quasi-dwzraccalnie, w co najmniej dwóch etapach elektrodowych w zakresie potencjałów wyższych od potencjału wydzielania wodoru. Kwas acetylosalicylowy w pierwszym etapie ulega hydrolizie, w wyniku czego powstaje kwas salicylowy (SA) i kwas octowy. Z tego względu wykonałam badania elektroredukcji nie tylko kwasu acetylosalicylowego (ASA), ale także kwasu salicylowego (SA) i kwasu octowego (AA) (Rys. 8) w celu porównania ich podatności na badany proces.



Rys. 8. CV elektroredukcji: krzywa 1 – ASA, 2 – SA, 3 – AA; $c = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ w $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaClO}_4$, $v = 0,01 \text{ V/s}$ wg [H7].

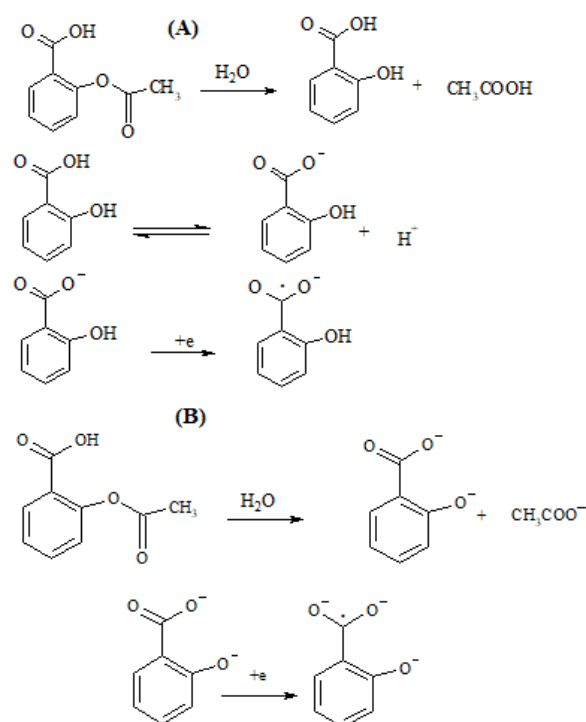
Potencjał pierwszego etapu elektoredukcji ASA (Rys. 8, krzywa 1) odpowiada potencjałowi pików redukcji SA (Rys. 8, 2, krzywa 2), natomiast potencjał drugiego etapu elektoredukcji ASA (Rys. 8, krzywa 1) odpowiada potencjałowi redukcji AA (Rys. 8, krzywa 3). Stwierdziłam, że w pierwszym etapie redukuje się kwas salicylowy, natomiast w drugim kwas octowy. Badane reakcje elektoredukcji ASA, SA i AA zachodzą quasi-odwracalnie. Zależność $\ln i_p$ od $\ln v$ wskazuje na dyfuzyjną kontrolę procesu elektrodowego redukcji ASA. Zbadałam także wpływ szybkość polaryzacji na E_{pk} redukcji ASA i na E_{pa} utleniania produktów, powstałych w wyniku elektoredukcji ASA. Zależność E_p od $\ln v$ jest liniowa o dwóch różnych nachyleniach opisanych przez równania: $-RT/anF$ i $RT/(1-\alpha)nF$ dla pików redukcji i utleniania. Dlatego katodowy współczynnik przejścia (α) mogłam obliczyć z równania 14 [50]:

$$\ln \frac{k_a}{k_k} = \ln \frac{-\alpha}{1-\alpha} \quad \text{lub} \quad \frac{k_a}{k_k} = \frac{\alpha}{\alpha-1} \quad (14)$$

gdzie k_k i k_a są to współczynniki nachylenia prostych dla E_{pk} i E_{pa} od $\ln v$.

Obliczony w ten sposób α dla elektoredukcji ASA wynosi 0,32, natomiast obliczony katodowy współczynnik przejścia (αn_α) dla badanych stężeń substratu był taki sam i wynosił 0,38±0,05. Na podstawie obliczonego α i αn_α stwierdziłam, że w reakcji elektoredukcji ASA w I etapie wymieniany jest jeden elektron. Obliczona heterogenna stała szybkości (k_{bh}) pierwszego etapu elektoredukcji ASA przy $E_{1/2}$ wynosi $(7,54 \pm 0,05) \times 10^{-4}$ cm/s.

Zbadałam także wpływ stężenia ASA i pH środowiska reakcji na elektoredukcję badanego substratu. Zależność i_p od stężenia jest liniowa w całym zakresie badanego stężenia. Zależność E_{pk} i $E_{1/2}$ od pH jest liniowa, o dwóch różnych nachyleniach w zakresie pH 4-8,5 oraz 8,5 – 12,5 [H7]. Na podstawie wzoru 13 obliczyłam stosunek liczby protonów do liczby elektronów m/n dla potencjału pików katodowego E_{pk} i potencjału półfali $E_{1/2}$. W zakresie pH 4 - 8,5 stosunek ten wynosi dla E_{pk} i $E_{1/2}$ odpowiednio 0,93 i 0,94. Oznacza to, że liczba protonów i elektronów biorących udział w elektrochemicznej redukcji ASA jest taka sama. W zakresie pH 8,5 -12,5 stosunek liczby protonów do liczby elektronów m/n dla E_{pk} i $E_{1/2}$ wynosi odpowiednio 0,18. E_{pk} w tym zakresie praktycznie się nie zmienia, co świadczy o braku wymiany protonów w procesie redukcji ASA. Na podstawie wykonanych badań elektrochemicznych zaproponowałam mechanizm elektoredukcji kwasu acetylosalicylowego (schemat 7).

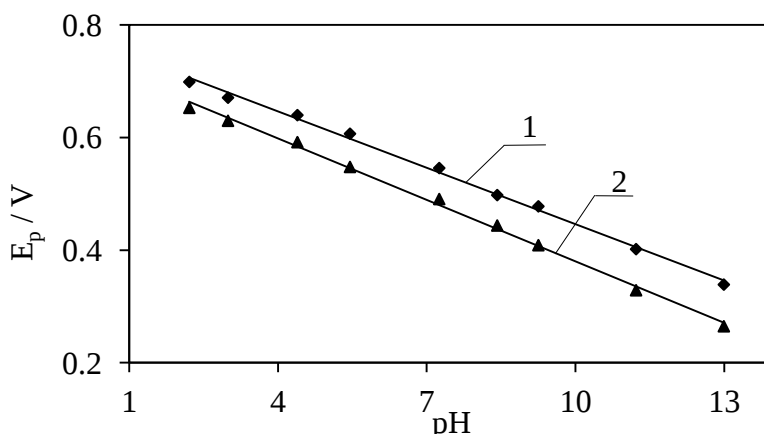


Schemat 7. Mechanizm elektroredukcji ASA: (A) – w pH do 8,5, (B) – w pH powyżej 8,5 wg [H7].

Redukcja ASA zachodzi według mechanizmu CE [H7]. Reakcję elektrodową, w której jest wymieniany 1 elektron, poprzedza chemiczna dysocjacja. Przy pH do 8, w pierwszym etapie elektrodowym jest wymieniany jeden proton i 1 elektron [Schemat 7A], w pH powyżej 8, wymieniany jest tylko 1 elektron [Schemat 7B].

Innym ważnym związkiem, dla którego wykonałam badania elektrochemiczne i zaproponowałam mechanizm elektROUTLENIA, był *N*-(4-hydroksyfenylo)acetamid (PAR), będący substancją czynną paracetamolu. Wyniki badań dla tego związku są opublikowane w [H8]. Na podstawie zarejestrowanych CV i DPV elektROUTLENIA PAR stwierdziłam, że PAR utlenia się nieodwracalnie w co najmniej jednym etapie elektrodowym w zakresie potencjałów niższych od potencjału wydzielania tlenu. ElektROUTLENIE PAR zachodzi w wyniku dyfuzji substratu do powierzchni elektrody [39, 51]. Zależność potencjału pikowego (E_p) od logarytmu z szybkości polaryzacji ($\ln v$) pozwoliła mi na obliczenie wartości anodowego współczynnika przejścia (βn_β), z równania (1); wynosi on $0,31 \pm 0,05$. Obliczyłam także heterogenną stałą szybkości (k_{bh}) [39] reakcji elektROUTLENIA PAR przy potencjale półfali, która wynosi $(2,01 \pm 0,05) \times 10^{-4}$ cm/s. Natomiast katodowy współczynnik przejścia (αn_α) elektroredukcji produktów powstałych w wyniku utleniania PAR wynosi $0,75 \pm 0,05$, a

heterogenna stała szybkości (k_{ph}) tej reakcji przy $E_{1/2}$ $(1,51 \pm 0,05) \times 10^{-4}$ cm/s. Zbadałam także wpływ pH środowiska reakcji na elektrootlenianie PAR.



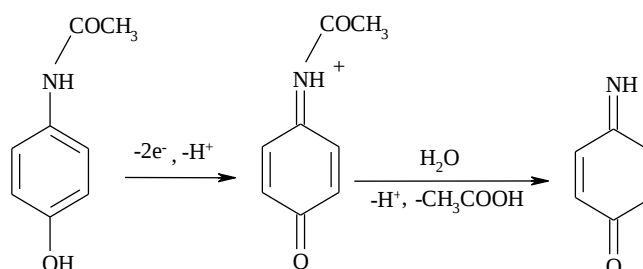
Rys. 9. Zależność E_p (krzywa 1) i $E_{1/2}$ (krzywa 2) od pH dla elektrootleniania PAR wg [H8].

Zależności E_p i $E_{1/2}$ od pH są liniowe (Rys. 9) i opisane równaniami 15 i 16:

$$E_{pa} \text{ (V)} = 0,780 - 0,033 \text{ pH} \quad (R^2 = 0,996) \quad (15)$$

$$E_{1/2} \text{ (V)} = 0,744 - 0,036 \text{ pH} \quad (R^2 = 0,998) \quad (16)$$

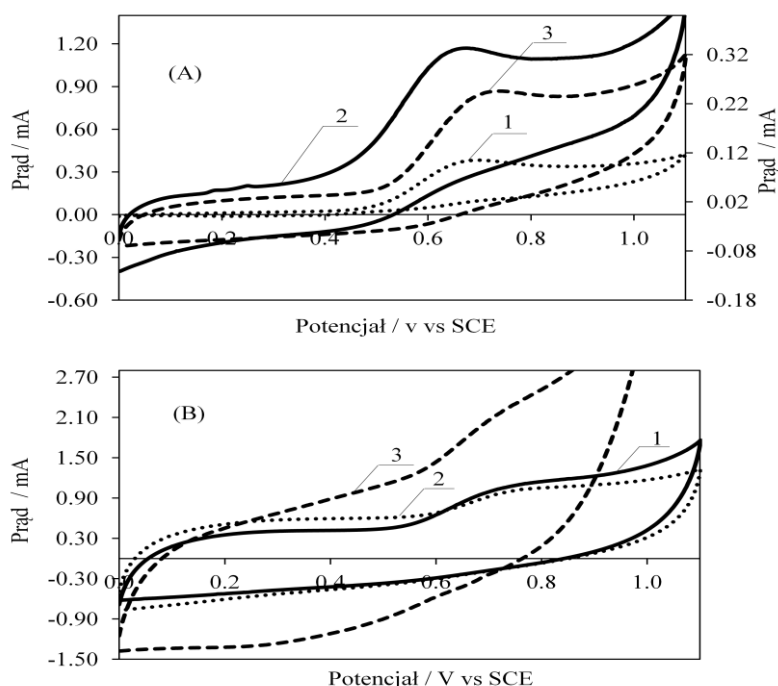
Na podstawie równania (13) obliczyłam stosunek liczby protonów do liczby elektronów (m/n) dla potencjału pikowego (E_{pa}) i potencjału półfali ($E_{1/2}$) który wynosi odpowiednio 0,56 i 0,61. Stwierdziłam, że podczas wymiany 2 elektronów jest wymieniany 1 proton. Na podstawie wykonanych badań i obliczeń mogłam stwierdzić, że w pierwszym etapie elektrodowym elektrootleniania PAR (*N*-acetylo-*p*-aminofenolu) są wymieniane 2 elektrony i jeden proton, w wyniku czego powstaje kation *N*-acetylo-*p*-benzochinonoiminy, który ulega hydrolizie i powstaje *p*-benzochinonoimina. Zaproponowałam mechanizm elektrootleniania PAR, który jest przedstawiony na schemacie 8 [52,53].



Schemat 8. Mechanizm elektrootleniania PAR wg [H8].

Wpływ modyfikacji elektrod $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ tlenkami metali przejściowych na elektROUTLENIANIE związków organicznych i ich degradację w procesie fotoelektrochemicznym

Inną grupą związków, dla których wykonałam badania elektroanalityczne, były półprodukty do syntezy barwników i wybrane barwniki, które są często składnikiem ścieków, będących zagrożeniem dla środowiska naturalnego i organizmów żywych ze względu na właściwości toksyczne i rakotwórcze. Nie ma wielu informacji, dotyczących mechanizmu reakcji, wg którego zachodzi elektrochemiczna degradacja barwników. Ponadto ważnym aspektem jest dobór odpowiedniej elektrody jako anody, biorąc pod uwagę wydajność degradacji związków organicznych. Do tego typu tworzyw należą aktywowane elektrody tytanowe, zaliczające się do elektrod typu DSA (*dimensionally stable anodes*). W swoich badaniach testowałam elektrody $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ modyfikowane Nb_2O_5 , ZrO_2 i Y_2O_3 w elektrochemicznym utlenianiu kwasu H - półproduktu stosowanego w syntezie wielu barwników. Wyniki badań są opisane w [H9, H10, H11]. W [H9] opisałam badania dotyczące elektROUTLENIANIA kwasu H na elektrodach Pt i $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$. Kwas H na elektrodzie $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ utlenia się łatwiej i z większą szybkością niż na Pt. W związku z tym wykonałam badania elektROUTLENIANIA kwasu H z zastosowaniem elektrod, które w swojej powłoce tlenkowej oprócz TiO_2 (właściwości fotokatalityczne) i RuO_2 (właściwości elektrokatalityczne) zawierają inne tlenki takie jak: Nb_2O_5 , ZrO_2 , Y_2O_3 . W pracy [H10] opisałam wyniki badań dotyczące elektroanalizy kwasu H z zastosowaniem metody CV i DPV (Rys. 10) oraz degradacji tego kwasu w procesie fotoelektrochemicznym z zastosowaniem elektrod $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2$ modyfikowanych tlenkami metali przejściowych takimi jak: Nb_2O_5 , ZrO_2 , Y_2O_3 . Zbadałam wpływ materiału elektrodowego jako anody na elektROUTLENIANIE kwasu H.



Rys. 10. Woltamperogramy elektROUTLENIANIA kwasu H na różnych materiałach elektrodowych; A: krzywa 1 – Pt, 2 – TiO₂-RuO₂/Ti, 3 – TiO₂-RuO₂-ZrO₂/Ti, B: krzywa 1 – TiO₂-RuO₂-Nb₂O₅/Ti, 2 – TiO₂-RuO₂-Nb₂O₅(N)/Ti, 3 – TiO₂-RuO₂-Y₂O₃/Ti; c = 5,0 mmol/dm³ w 0,1 mol/dm³ NaClO₄, v = 0,01 V/s wg [H10].

Na podstawie zarejestrowanych CV (Rys.10) stwierdziłam, że gęstość prądu elektROUTLENIANIA kwasu H na badanych elektrodach jest różna. Na elektrodzie Pt jest najmniejsza, natomiast na elektrodzie TiO₂-RuO₂-Y₂O₃/Ti największa. Potencjał utleniania kwasu H oraz wydzielania tlenu jest najbardziej dodatni na Pt, natomiast zastosowanie elektrody TiO₂-RuO₂/Ti powoduje ułatwienie procesu utleniania i obniżenie potencjału wydzielania tlenu. Domieszkowanie elektrod tytanowych tlenkiem Y₂O₃ powoduje dalsze ułatwienie, pod względem termodynamicznym, wydzielania tlenu. Jednak modyfikacja elektrody TiO₂-RuO₂/Ti tlenkami Nb₂O₅, ZrO₂ nie powoduje ułatwienia zachodzącej reakcji elektROUTLENIANIA kwasu H. Najniższy potencjał wydzielania tlenu jest na elektrodzie TiO₂-RuO₂-Y₂O₃/Ti, natomiast elektROUTLENIANIE kwasu H zachodzi najłatwiej na elektrodzie TiO₂-RuO₂/Ti i TiO₂-RuO₂-Y₂O₃/Ti, odpowiednio przy potencjałach półfali 0,58 V i 0,62 V. Wyznaczony E_{1/2} z CV i obliczony anodowy współczynnik przejścia (βn_{β}) oraz heterogenna stała szybkości (k_{bh}) dla różnych elektrod jest przedstawiona w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości potencjału półfali ($E_{1/2}$), anodowego współczynnika przejścia (βn_β), heterogennej stałej szybkości (k_{bh}) pierwszego etapu elektROUTLENIANIA kwasu H; $c = 1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ w $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaClO}_4$ wg [H10].

Elektrody	$E_{1/2}$ (V)	βn_β	k_{bh} (cm/s)
Pt	0,64	0,46	$5,2 \times 10^{-4}$
TiO ₂ -RuO ₂ /Ti	0,58	0,42	$5,6 \times 10^{-4}$
TiO ₂ -RuO ₂ -Nb ₂ O ₅ /Ti	0,71	0,45	$5,8 \times 10^{-4}$
TiO ₂ -RuO ₂ -Nb ₂ O ₅ (N)/Ti	0,67	0,38	$5,8 \times 10^{-4}$
TiO ₂ -RuO ₂ -ZrO ₂ /Ti	0,65	0,40	$6,2 \times 10^{-4}$
TiO ₂ -RuO ₂ -Y ₂ O ₃ /Ti	0,62	0,65	$8,5 \times 10^{-4}$

Anodowy współczynnik przejścia (βn_β) wynosi od 0,42 na elektrodzie TiO₂-RuO₂/Ti do 0,65 na elektrodzie TiO₂-RuO₂-Y₂O₃/Ti. Obliczona heterogenna stała szybkości badanej reakcji elektrodowej jest najmniejsza na Pt i wynosi $5,2 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$, natomiast największa na TiO₂-RuO₂-Y₂O₃/Ti i wynosi odpowiednio $8,5 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$.

Stwierdziłam, że stałowymiarowe elektrody jako anody charakteryzują się bardzo dobrą aktywnością fotokatalityczną w unieszkodliwianiu związków organicznych w procesach fotoelektrochemicznych. Stosowanie elektrod TiO₂-RuO₂/Ti modyfikowane tlenkami metali przejściowych daje dobre efekty degradacji kwasu H w procesie fotoelektrochemicznym. Najlepsze efekty destrukcji kwasu H w procesie elektrochemicznym otrzymano z zastosowaniem elektrody TiO₂-RuO₂/Ti, natomiast najslabsze z zastosowaniem elektrody TiO₂-RuO₂-Nb₂O₅/Ti i TiO₂-RuO₂-ZrO₂/Ti. W procesie fotoelektrochemicznego utleniania najlepsze efekty unieszkodliwiania badanego związku otrzymano z zastosowaniem elektrod TiO₂-RuO₂-Nb₂O₅(N)/Ti i TiO₂-RuO₂-Y₂O₃/Ti.

Metoda fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania różnych związków wydaje się być alternatywą stosowanych metod ze względu na wysoką wydajność procesu związaną z efektem synergicznym procesu fotoelektrochemicznego. Stosowanie zewnętrznego pola elektrycznego i odpowiedniego napięcia powoduje uporządkowany ruch fotogenerowanych elektronów i dziur do elektrod. Tak więc zewnętrzne pole elektryczne minimalizuje rekombinacje par dziura-elektron, co jest powodem większej efektywności zachodzących procesów. Efekt synergiczny wynika z interakcji między procesem fotokatalitycznym i elektrochemicznym, który dla stosowanych elektrod i dla różnego prądu procesu oceniałam jako współczynnik synergiczny (SF). Wyniki przedstawiłam w tabeli 4.

Tabela 4. Efekt synergiczny (SF) procesu fotoelektrochemicznego destrukcji kwasu H z zastosowaniem różnych materiałów elektrodowych i dla różnego natężenia prądu.

Rodzaj elektrody	SF obliczony na podstawie zmiany					
	SF _{ChZT} (%)			SF _{Owo} (%)		
	0,1A	0,2A	0,3A	0,1A	0,2A	0,3A
TiO ₂ -RuO ₂ /Ti	-7,64	3,38	3,38	-4,24	8,97	10,23
TiO ₂ -RuO ₂ -Nb ₂ O ₅ /Ti	2,22	13,59	13,59	5,45	12,95	16,86
TiO ₂ -RuO ₂ -Nb ₂ O ₅ (N)/Ti	4,29	18,48	18,48	8,24	16,78	23,55
TiO ₂ -RuO ₂ -ZrO ₂ /Ti	-1,97	15,13	15,13	0,98	10,54	13,34
TiO ₂ -RuO ₂ -Y ₂ O ₃ /Ti	2,76	13,07	13,07	7,67	15,57	21,69

Efekt synergiczny procesu fotoelektrochemicznego zależał od składu tlenkowej powierzchni stosowanych elektrod, a także od natężenia prądu i długości fali promieniowania [H11]. SF wzrastał ze wzrostem natężenia prądu stosowanego w procesie, ponieważ większa była możliwość przechwytywania przez pole elektryczne generowanych promieniowaniem dziur i elektronów (zmniejszenie rekombinacji par dziura-elektron), a także zachodziła bezpośrednia lub/i pośrednia elektrochemiczna degradacja kwasu H. Najlepszy SF otrzymano w przypadku zastosowania elektrod TiO₂-RuO₂-Nb₂O₅(N)/Ti i TiO₂-RuO₂-Y₂O₃/Ti, a także TiO₂-RuO₂-Nb₂O₅/Ti dla $i = 0,3 \text{ A}$ [H10, H11]. Wykonane badania wydają się istotne i mogą być pomocne w opracowaniu metody fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania ścieków z produkcji barwników z zastosowaniem elektrod TiO₂-RuO₂/Ti modyfikowanych tlenkami metali przejściowych z możliwością wykorzystania promieniowania o jak najmniejszej energii, w tym promieniowania słonecznego.

Podsumowanie najważniejszych osiągnięć badawczych zawartych w cyklu publikacji (H1-H11) przedłożonej rozprawy habilitacyjnej

Do najistotniejszych osiągnięć, wynikających z przeprowadzonych badań zaliczam:

1. Określenie właściwości elektrochemicznych i przeciwutleniających wybranych związków pochodzenia naturalnego (flawonoidy, aminokwasy, witaminy) oraz syntetycznego (ASA, SA, PAR) w środowisku aprotonowym i protonowym,

2. Określenie charakteru reakcji elektrodowych utleniania flawonoidów, propianianu retinyli, kwercetyny, aminokwasów, ASA, SA i PAR oraz redukcji ryboflawiny i ASA, w zależności od ich struktury, natury oraz środowiska reakcji,
3. Wyjaśnienie wpływu stężenia substratu i pH środowiska na elektROUTLENIANIE i elektROREDUKCJĘ badanych związków oraz mechanizmu zachodzących reakcji elektrodowych,
4. Zaproponowanie mechanizmów elektROUTLENIANIA i elektROREDUKCJI badanych związków pochodzenia naturalnego i syntetycznych w oparciu o wyznaczone i obliczone parametry kinetyczne oraz obliczenia kwantowo-chemiczne. Mechanizm elektROREDUKCJI ASA został zaproponowany przez mnie po raz pierwszy,
5. Ocena wpływu modyfikacji elektrody $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ tlenkami metali przejściowych takimi jak: Nb_2O_5 , ZrO_2 , Y_2O_3 na jej aktywność fotokatalityczną w procesie fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania związków organicznych,
6. Udowodnienie, że efekt synergiczny w procesie fotoelektrochemicznym degradacji związków organicznych zależy od składu powierzchni tlenkowej elektrody $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$, stosowanego natężenia prądu w procesie i długości fali promieniowania,
7. Stwierdzenie, że korzystne jest stosowanie elektrod $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ modyfikowanych tlenkami metali przejściowych w procesie fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania ścieków trudno biodegradowalnych ze względu na efekt synergiczny procesu, niski koszt otrzymywanych elektrod, ich dostępność na rynku oraz wykorzystanie w procesie promieniowania z zakresu VIS lub promieniowania słonecznego.

Literatura

- [1] J.L. Rains, S.K. Jain (2011) Oxidative stress, insulin signalling, and diabetes. *Free Radical Biology and Medicine* 50, 567–575.
- [2] R.C. Stanton (2011) Oxidative stress and diabetic kidney disease. *Current Diabetes Reports* 11, 330–336.
- [3] S. Singh, A.K. Gupta (2011) Nitric oxide: role in tumour biology and iNOS/NO-based anticancer therapies. *Cancer Chemotherapy and Pharmacology* 67, 1211–1224.
- [4] B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge (2007) Free radicals in biology and medicine. 4th Edition, Oxford University Press, Oxford, 230–240.

- [5] P. Janeiro, A.M. Oliveira Brett (2005) Solid State Electrochemical Oxidation Mechanisms of Morin in Aqueous Media. *Electroanalysis* 17, 733–738.
- [6] A.F. Naeimi, M. Alizadeh (2017) Antioxidant properties of the flavonoid fisetin: An updated review of *in vivo* and *in vitro* studies. *Trends in Food Science and Technology* 70, 34–44.
- [7] D. Raffa, B. Maggio, M.V. Raimondi, F. Plescia, G. Daidone (2017) Recent discoveries of anticancer flavonoids. *European Journal of Medicinal Chemistry* 142, 213–228.
- [8] E.R. Sartori, R.A. Medeiros, R.C. Rocha-Filho, O. Fatibello-Filho (2009) Square-Wave Voltammetric Determination of Acetylsalicylic Acid in Pharmaceutical Formulations using a Boron-Doped Diamond Electrode without the Need of Previous Alkaline Hydrolysis Step. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 20, 360–366.
- [9] S. Weggen, M. Rogers, J. Eriksen, NSAIDs: small molecules for prevention of Alzheimer's disease or precursors for future drug development? *Trends in Pharmacological Sciences* 28 (2007) 536–543.
- [10] D. Lawrence (2002) Retrospective data strengthen Alzheimer's link with aspirin and NSAIDs. *The Lancet* 360, 1003.
- [11] A.O. Maree, R.J. Curtin, M. Dooley, R.M. Conroy, P. Crean, D. Cox, D.J. Fitzgerald (2005) Platelet response to low-dose enteric-coated aspirin in patients with stable cardiovascular disease. *Journal of the American College of Cardiology* 47, 1258–1263.
- [12] T.S. Poulsen, S.R. Kristensen, L. Korsholm, T. Haghfelt, B. Jørgensen, P.B. Licht, H. Mickley (2007) Variation and importance of aspirin resistance in patients with known cardiovascular disease. *Thrombosis Research* 120, 477–484.
- [13] J. Cuzick, F. Otto, J.A. Baron, P.H. Brown, J. Burn, P. Greenwald, J. Jankowski, C.L. Vecchia, F. Meyskens, H.J. Senn, M. Thun (2009) Aspirin and non-steroidal anti-inflammatory drugs for cancer prevention: an international consensus statement. *The Lancet Oncology* 10, 501–507.
- [14] F.M.A. Lino, L.Z. de Sá, I.M.S. Torres, M.L. Rocha, T.C.P. Dinis, P.C. Ghedini, V.S. Somerset, E.S. Gil (2014) Voltammetric and spectrometric determination of antioxidant capacity of selected wines. *Electrochimica Acta* 128, 25–31.
- [15] M.J. Jara-Palacios, M.L. Escudero-Gilete, J.M. Hernández-Hierroa, F.J. Herediaa, D. Hernanz (2017) Cyclic voltammetry to evaluate the antioxidant potential in winemaking byproducts. *Talanta* 165, 211–215.
- [16] A. Masek, E. Chrzęścijańska, M. Latos, M. Zaborski (2017) Influence of hydroxyl substitution on flavanone antioxidants properties. *Food Chemistry* 215, 501–507.

- [17] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett (1993) *Electrochemistry – Principles, methods and applications*. Oxford University Press.
- [18] J. Magnuszewska, T. Krogulec (2013) Application of hot platinum microelectrodes for determination of flavonoids in flow injection analysis and capillary electrophoresis. *Analytica Chimica Acta* 786, 39–46.
- [19] E.S. Gil, R.O. Couto (2013) Flavonoid electrochemistry: a review on the electroanalytical applications. *Brazilian Journal of Pharmacognosy* 23, 542–558.
- [20] S.J. Li, L. Zhang, H.L. Chen, H. Chai, C.J. Gao (2007) Complex extraction and stripping of H acid wastewater. *Desalination* 206, 92–99.
- [21] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis (2004) TiO₂-assisted photocatalytic degradation of Azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review. *Applied Catalysis, B: Environmental* 49, 1–14.
- [22] C.L. Hsueh, Y. H. Huang, C.C. Wang, C.Y. Chen (2005) Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere* 58, 1409–1414.
- [23] G. Zhang, F. Yang, L. Liu (2009) Comparative study of Fe²⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂ electro-oxidation systems in the degradation of amaranth using anthraquinone/polypyrrole composite film modified graphite cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 632, 154–161.
- [24] H. Liu, Q. Chen, Y. Yu, Z. Liu, G. Xue (2013) Influence of Fenton's reagent doses on the degradation and mineralization of H-acid. *Journal of Hazardous Materials* 263, 593–599.
- [25] M. A. Quiroz, J.L. Sánchez-Salas, S. Reyn, E.R. Bandala, J. M. Peralta-Hernández, C. A. Martínez-Huitle (2014) Degradation of 1-hydroxy-2,4-dinitrobenzene from aqueous solutions by electrochemical oxidation: Role of anodic material. *Journal of Hazardous Materials* 268, 6–13.
- [26] M.J.M de Vidales, M. Millán, C. Sáez, P. Cañizares, M.A. Rodrigo (2017) Irradiated-assisted electrochemical processes for the removal of persistent pollutants from real wastewater. *Separation and Purification Technology* 175, 428–434.
- [27] A. Kapalka, G. Fóti, Ch. Comninellis (2008) Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry* 38, 7–16.
- [28] P. Peralta-Zamora (2010) Photoelectrochemical or Electrophotochemical Processes? *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21, 1621–1625.
- [29] M. Gryzel (2001) Photoelectrochemical cells. *Nature* 414, 338–344.

- [30] C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, P. Anilkumar (2009) Photodegradation of phenol on Y_2O_3 surface: Synergism by semiconductors. *Journal of Hazardous Materials* 167, 664–668.
- [31] A. Kitiyanan, S. Ngamsinlapasathian, S. Pavasupree, S. Yoshikawa (2005) The preparation and characterization of nanostructured $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxide electrode for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Solid State Chemistry* 78, 1044–1048).
- [32] J.C. Forti, J. Ribeiro, M.R. V. Lanya, A.R. de Andrade, R. Bertaolizzoli (2011) Electrochemical Characterization of DSA® Type Electrodes Using Niobum Substrate. *Electrocatalysis* 1, 129–138.
- [33] A. Eftekhari (2017) From pseudocapacitive redox to intermediary adsorption in oxygen evolution reaction. *Materials Today Chemistry* 4, 117–132.
- [34] J. Hoyos-Arbeláez, M. Vázquez, J. Contreras-Calderón (2017) Electrochemical methods as a tool for determining the antioxidant capacity of food and beverages: A review. *Food Chemistry* 221, 1371–1381.
- [35] B.K. Głód, I. Kiersztyn, P. Piszcz (2014) Total antioxidant potential assay with cyclic voltammetry and/or differential pulse voltammetry measurements. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 719, 24–29.
- [36] A.H. Hegde, S.N. Prashanth, J. Seethara (2012) Interaction of antioxidant flavonoids with calf thymus DNA analyzed by spectroscopic and electrochemical methods. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 63, 40–46.
- [37] M. Lesjak, I. Beara, N. Simin, D. Pintać, T. Majkić, K. Bekvalac, D. Orčić, N. Mimica-Dukić (2018) Antioxidant and anti-inflammatory activities of quercetin and its derivatives. *Journal of Functional Foods* 40, 68–75.
- [38] M. Poóra, G. Boda, S. Kunsági-Máté, P.W. Needs, P.A. Kroon, B. Lemli (2018) Fluorescence spectroscopic evaluation of the interactions of quercetin, isorhamnetin, and quercetin-3'-sulfate with different albumins. *Journal of Luminescence* 194, 156–163.
- [39] A.J. Bard, L. R. Faulkner (2001) *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York.
- [40] J.A. Harrison, Z.A. Khan (1970) The oxidation of hydrazine on platinum in acid solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 28, 131–138.
- [41] R.S. Nicholson, I. Shain (1964) Theory of stationary electrode polarography, single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems, *Analytical Chemistry* 36, 706–723.
- [42] P.T. Sanecki, P.M. Skitał (2007) The electroreduction of alkyl iodides and polyiodides

- The kinetic model of EC(C)E and ECE-EC(C)E mechanisms with included transfer coefficient variability. *Electrochimica Acta* 52, 4675–4684.
- [43] M. Mazloun-Ardakani, Z. Taleat, H. Beitollahia H. Naeimi (2010) Selective Determination of Cysteine in the Presence of Tryptophan by Carbon Paste Electrode Modified with Quinizarine. *Journal of the Iranian Chemical Society* 7, 251-259.
- [44] V.D. Vaze, A.K. Srivastava (2007) Electrochemical behavior of folic acid at calixarene based chemically modified electrodes and its determination by adsorptive stripping voltammetry. *Electrochimica. Acta* 53, 1713–1721.
- [45] J.A. Schranke, S.F. Murphy, W.J. Doucette, W.D. Hintze (1999) Prediction of aqueous diffusion coefficients for organic compounds at 25 °C. *Chemosphere* 38, 2381–2406.
- [46] A.K. Timbola, C.D. Souza, C. Soldi, M.G. Pizzolatti, A. Spinelli (2007) Electrooxidation of rutin in the presence of *p*-toluenesulfinic Acid. *Journal of Applied Electrochemistry* 37, 617–624.
- [47] M. Mazloun-Ardakani, Z. Taleat (2009) Investigation of Electrochemistry Behavior of Hydroxylamine at Glassy Carbon Electrode by Indigocarmine. *International Journal of Electrochemical Science* 4, 694–706.
- [48] S. Majdi, A. Jabbari, H. Heli (2007) A study of the electrocatalytic oxidation of aspirin on a nickel hydroxide-modified nickel electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry* 11, 601–607.
- [49] E. Laviron (1974) Adsorption autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 52, 355–393.
- [50] H. Yin, Q. Ma, Y. Zhou, S. Ai, L. Zhu (2010) Electrochemical behavior and voltammetric determination of 4-aminophenol based on graphene–chitosan composite film modified glassy carbon electrode, *Electrochimica Acta* 55, 7102–7108.
- [51] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett (1993) *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, New York.
- [52] Y. Li, S.M. Chen (2012) The Electrochemical Properties of Acetaminophen on Bare Glassy Carbon Electrode. *International Journal of Electrochemistry Science* 7, 2175-2187.
- [53] A. Özcan, Y. Şahin (2011) A novel approach for the determination of paracetamol based on the reduction of N-acetyl-*p*-benzoquinoneimine formed on the electrochemically treated pencil graphite electrode. *Analytica Chimica Acta* 685, 9–14.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych.

Za moje najważniejsze osiągnięcia **naukowo-badawcze** (niewchodzące w skład osiągnięcia wymienionego w punkcie 4) zaliczam:

1. badanie zjawisk korozyjnych metali i stopów oraz ich ochrona przed korozją,
2. badanie procesów korozyjnych materiałów elektrodowych w środowisku niewodnym i wodnym, w szerokim zakresie temperatur. Badania te są niezbędne do opracowania komercyjnych ogniw paliwowych o wieloletnim czasie eksploatacji. Korozja tych materiałów jest kluczowym problemem hamującym zastosowanie MCFC do praktycznego wytwarzania elektryczności i ciepła ze stosunkowo dużą wydajnością i niewielkim wpływem na środowisko,
3. Badania procesów elektroutleniania i elektroredukcji związków organicznych na różnych materiałach elektrodowych, wyznaczanie i obliczanie parametrów kinetycznych w celu ustalenia mechanizmów zachodzących reakcji.

Osiągnięcia dydaktyczne i organizacyjne w zakresie popularyzacji nauki i sztuki

Podczas mojej pracy na stanowisku asystenta, a później adiunkta (naukowo-dydaktycznego) w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Wydziału Chemicznego PŁ prowadziłam/prowadzę zajęcia (średnio 250 godzin rocznie) (wykłady, projekty, laboratoria, seminaria) na kierunkach: Technologia Chemiczna, Nanotechnologia, Ochrona Środowiska, Chemia, Chemia Budowlana, Inżynieria materiałowa.

1. Wykład (15 godzin) i laboratorium (15 godzin) z przedmiotu „**Korozja materiałów budowlanych**” na kierunku Chemia Budowlana Wydziału Chemicznego PŁ, studia II stopnia (stacjonarne), **kierownik przedmiotu**.
2. Wykład (15 godzin) i laboratorium (15 godzin) z przedmiotu „**Chemia**” na kierunku Inżynieria Kosmiczna wydziału Mechanicznego PŁ, studia I stopnia (stacjonarne).
3. Wykład (8 godzin) z przedmiotu „**Ochrona środowiska i zrównoważony rozwój**” na kierunku Inżynieria Materiałowa Wydziału Chemicznego PŁ, studia I stopnia (stacjonarne).
4. Zajęcia projektowe (45 godzin) z przedmiotu „**Projekt technologiczny**” na kierunku Technologia Chemiczna Wydziału Chemicznego PŁ, studia I stopnia (stacjonarne).

5. Zajęcia projektowe (40 godzin) z przedmiotu „**Inżynieria reaktorów chemicznych**” na kierunku Technologia Chemiczna Wydziału Chemicznego PŁ, studia II stopnia (stacjonarne).
6. Zajęcia laboratoryjne (58 godzin) z przedmiotu „**Gospodarka odpadami**” na kierunku Zarządzanie i Inżynieria Produkcji Wydziału Zarządzania i Inżynierii Produkcji PŁ, studia II stopnia (stacjonarne i niestacjonarne).
7. Zajęcia laboratoryjne (45 godzin) z przedmiotu „**Chemia**” na kierunku Papiernictwo i Poligrafia Wydziału Zarządzania i Inżynierii Produkcji PŁ, studia I stopnia (stacjonarne).
8. Zajęcia laboratoryjne (średnio 60 godzin) z przedmiotu „**Analiza Instrumentalna**” na kierunkach Technologia Chemiczna, Nanotechnologia, Inżynieria Materiałowa, Chemia, Ochrona Środowiska Wydziału Chemicznego PŁ, studia I stopnia stacjonarne.
9. Zajęcia laboratoryjne (75 godzin) z przedmiotu „**Chemia analityczna**” na kierunku Technologia Chemiczna Wydziału Chemicznego PŁ, studia I stopnia stacjonarne.
10. Zajęcia projektowe (45 godzin) z przedmiotu „**Modelowanie i projektowanie procesów technologicznych**” na kierunku Chemia Wydziału Chemicznego PŁ, studia I stopnia stacjonarne.

Opieka nad studentami i lekarzami w toku specjalizacji

Od 2004 roku byłam opiekunem/promotorem 7 prac magisterskich i 3 prac inżynierskich na kierunkach: Technologia Chemiczna, Chemia, Ochrona Środowiska, Chemia Budowlana.

Byłam także recenzentem 10 prac inżynierskich (Chemia, Technologia Chemiczna, Ochrona Środowiska).

Opieka naukowa nad doktorantami w charakterze opiekuna naukowego lub promotora pomocniczego

Opieka naukowa nad doktorantką Edytą Goclik (ur. Wudarska) w **charakterze promotora pomocniczego** na Wydziale Chemicznym PŁ - doktorantka obroniła się 19.06.2018 r.

Recenzowanie publikacji w czasopismach międzynarodowych i krajowych:

Zrecenzowałam 45 manuskryptów w czasopismach z listy filadelfijskiej:

Electrochimica Acta (16 recenzji, 2014-2017), Catalysis Today (1 recenzja, 2014), Food Chemistry (7 recenzji, 2015-2017), Journal of Applied Electrochemistry (1 recenzja, 2014), Journal of Electroanalytical Chemistry (3 recenzje, 2013-2017), Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry (5 recenzji, 2013-2017), Journal of Solid State Electrochemistry (2 recenzje, 2013-2015), Electroanalysis (2 recenzje, 2016-2017), Bioelectrochemistry (2 recenzje, 2017-2018), Arabian Journal of Chemistry (1 recenzja, 2016), Central European Journal of Chemistry (1 recenzja, 2013), Open Chemistry (2 recenzje, 2017), Journal of Food Packing and Shelf Life (1 recenzja, 2017), Journal of Applied Electrochemistry (1 recenzja, 2014).

Otrzymałam 12 certyfikatów za wykonanie recenzji dla czasopism (kopie certyfikatów załączyłam w załączniku 7):

Electrochimica Acta (2 certyfikaty w 2016 r.), Catalysis Today (1 certyfikat w 2014 r.), Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry (2 certyfikaty w 2016 r.), Journal of Electroanalytical Chemistry (2 certyfikaty w 2015 r. i w 2018 r.), Food Chemistry (2 certyfikaty w 2015 r. i w 2017 r.), Arabian Journal of Chemistry (1 certyfikat w 2016 r.), Bioelectrochemistry (2 certyfikaty w 2017 r. i w 2018 r.).

Inne osiągnięcia

1. Opiekun studentów kierunku Technologia Chemiczna Politechniki Łódzkiej od 2012r,
2. Członek Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej,
3. Organizator wycieczek dla studentów do:
 - zakładów przemysłowych, m.in. PKN ORLEN w Płocku (2013r.),
 - Zakładu Farmaceutycznego Polpharma SA w Starogardzie Gdańskim (2014r.).
4. Funkcja z-cy Pełnomocnika Rektora ds.. Rekrutacji 2007/2008, 2008/2009, 2009/2010,
5. Funkcja Sekretarza Uczelnianej Komisji Rekrutacyjnej dla doboru kandydatów na studia w Politechnice Łódzkiej 2010/2011, 2011/2012, 2012/2013,
6. Funkcja Członka Uczelnianej Komisji Rekrutacyjnej dla doboru kandydatów na studia w Politechnice Łódzkiej 2011/2012, 2012/2013, 2013/2014, 2014/2015, 2015/2016,

2016/2017, 2017/2018, 2018/2019, 2019/2020, oraz w semestrze zimowym 2020/2021.

Podsumowanie dorobku naukowo-dydaktycznego

Liczba wszystkich publikacji – **58** (po doktoracie **41**)

Liczba publikacji posiadających IF – **47**

Liczba publikacji wchodzących w skład habilitacji – **11**

Artykuły konferencyjne pełnotekstowe – **4**

Udział w konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym – **58**

Sumaryczny impact factor cyklu prac stanowiących osiągnięcie naukowe według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania – **23,286**

Średni IF przypadający na jedną pracę stanowiących osiągnięcie naukowe – **2,117**

Łączna liczba punktów za publikacje wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej zgodnie z kryteriami MNiSW – **305**

Sumaryczny **impact factor** według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania – **84,377**

Średni IF przypadający na jedną pracę opublikowaną w czasopiśmie z listy filadelfijskiej uwzględniający wszystkie prace IF – **1,894**

Łączna liczba punktów za wszystkie publikacje zgodnie z kryteriami MNiSW – **1095**

Cytowania wg Web of Science 429 (z wyłączeniem autocytowań 292), cytowania wg Scopus 456 (z wyłączeniem autocytowań 307)

Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS) – **11**, według bazy Scopus – **11** (indeks Hirsza z wyłączeniem autocytowań – **10**).

Wykaz moich innych (nie wchodzących w skład osiągnięcia naukowego) opublikowanych prac naukowych, patentów, udział w grantach, udział w konferencjach, nagrody, nagrody i odznaczenia, znajduje się w **załączniku numer 4 (w wykazie publikowanych prac naukowych oraz informacjach o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki).**

Chreścijańska Ewa

Łódź dn. 18.07.2018

podpis Wnioskodawcy