

# Barwniki inspirowane naturą jako sensybilizatory dla fotokatalizatora ditlenku tytanu

Natalia B. GUSIAK, Igor M. KOBASA – Wydział Chemii, Narodowy Uniwersytet Czerniowiecki im. Fedkowycza, Czerniowce, Ukraina; Stefan S. KUREK – Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2013, 67, 12, 1191–1198

## Wstęp

Energia słoneczna jest nie tylko czysta dla środowiska, ale daje się też najefektywniej wykorzystać w ramach ograniczeń narzuconych przez II zasadę termodynamiki. Światło może dawać energię swobodną do napędzania reakcji endergonicznych bezpośrednio lub pośrednio przez zamianę na energię elektryczną, jak w fotosystemach roślin zielonych lub bakteryjnych, lub w ogniwach słonecznych. Można je też użyć do pokonania barier energetycznych w reakcjach egzergonicznych, np. w fotokatalizie. Jednak nie ma idealnych substancji mogących pochłaniać i wykorzystywać całe widmo promieniowania słonecznego (350–700 nm, równoważne 3,5–1,8 eV lub lepiej do bliskiej podczerwieni, 1240 nm, co odpowiada 1 eV).

Fotosystemy roślinne i bakteryjne są oparte na chlorofilach, makrocycloch porfiryńowych, wykazujących niezwykle silne pochłanianie w zakresie widzialnym i UV. Energia słoneczna zbierana przez anteny jest przekazywana do pary specjalnej fotosystemu, gdzie napędza proces przeniesienia elektronu, tj. przekształca się w energię elektryczną. By rozszerzyć zakres widma, rośliny stosują nie tylko chlorofile, ale też barwniki polimetinowe, takie jak karotenoidy i ksantofile. *Halobacterie* (Archea, nie bakterie, jak ich nazwa mogłaby mylić) [1] i pewne rzeczywiste bakterie [2] wykorzystują światło, ale w inny sposób. Białko pochłaniające światło, bakteriorodopsyna, zawiera retinal, cząsteczkę odpowiedzialną za widzenie u prawie wszystkich zwierząt, także u ludzi. Retinal jest związkiem polimetinowym, o długości równej połowie karotenu (lub ksantofilu) i zakończonym grupą aldehydową, zwykle związaną w zasadzie Schiffa. Wszystkie wiązania podwójne w retinalu w stanie podstawowym są *trans*. W *Halobacteriach* retinal w stanie wzbudzonym ulega izomeryzacji *trans-cis*, w wyniku czego dosłownie mechanicznie wyrzuca proton na stronę pozakomórkową błony wytwarzając gradient stężenia protonów, a zatem siłę protomotoryczną, analogiczną do siły elektromotorycznej ogniw galwanicznych. Siła ta napędza różne procesy, przede wszystkim syntezę ATP. Pewne bakterie mają dodatkowo antenę zbierającą energię świetlną z cząsteczkami karotenoidów rozszerzającymi zakres widmowy [3].

Energia pochłanianych protonów może odpowiadać bezpośrednio wykorzystywanej energii lub entalpii swobodnej, pod warunkiem, że są one sobie równe i nie są potrzebne żadne mediatory. Jednak w układach rzeczywistych, w wyniku wzbudzenia światłem, elektron jest przenoszony pionowo na poziom oscylacyjny wyższy niż potrzeba lub, gdy są stosowane mediatory, to elektron musi zyskać dodatkową energię potrzebną do jego dalszego przenoszenia. Ta nadmiarowa energia ulega rozproszeniu. Pochłanianie szerszego zakresu widma w danym procesie oznacza, że tylko energia najmniejszego fotonu będzie mogła być wykorzystana. Ale ma to też i swoje zalety. Można wykorzystać energię większej ilości fotonów i chociaż część pochłanianej energii fotonów będzie stracona, to łatwiej kontrolować układy o niższej energii, by uniknąć rozkładu bardziej wrażliwych cząsteczek. Tak działają fotosystemy roślinne I i II. Entalpia swobodna wymagana do fotosyntezy jest rozdzielana na dwie części [4].

Oprócz zwiększenia energii swobodnej w wyniku pochłaniania fotonów, spełniony musi być jeszcze jeden warunek, aby zaszły reakcje redoksove, a mianowicie, donor elektronu musi mieć poten-

cjał niższy od akceptora. Należy to uwzględnić w projektowaniu ogniw słonecznych oraz układów fotokatalitycznych, szczególnie sensybilizowanych barwnikami [5]. Najpopularniejsze ogniwa słoneczne są oparte na ditlenku tytanu. Ten półprzewodnik wykazuje pasmo wzbronione o dużej szerokości 3,03 eV do 3,20 eV, zależnie od postaci krystalicznej, odpowiednio rutyłu lub anatazy [6 ÷ 8]. Zatem  $\text{TiO}_2$  wymaga promieniowania ultrafioletowego do przejścia elektronów do pasma przewodnictwa. Większość promieniowania słonecznego nie byłaby wtedy wykorzystana. Tak wysoka energia, ok. 300 kJ mol<sup>-1</sup> dla procesu jednoelektronowego, rzadko jest potrzebna. Nawet do elektrolizy wody (proces dwuelektronowy!) wystarczy połowa tej energii. Do takiego procesu mogą doprowadzić elektrony wywodzące się z innego źródła, ale posiadające wystarczającą energię do przejścia do pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$ . Elektrony te mogą pochodzić ze wzbudzonej światłem cząsteczki LUMO sensybilizatora, kontaktującej się z  $\text{TiO}_2$ , pod warunkiem, że ich energia jest wyższa od krawędzi pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$ , tj. ok. -3,8 eV (dla anatazy przy pH 7 [6, 9] lub w środowisku niewodnym [7]). Po przeniesieniu elektronu z cząsteczki barwnika na  $\text{TiO}_2$ , cząsteczka ta może odzyskać elektron z mediatora – elektrolitu (najczęściej anionu jodkowego [10]) posiadającego elektrony o potencjale niższym od potencjału HOMO barwnika. Utleniony mediator (anion trijodkowy) jest redukowany na przeciwelektrodzie i ten proces decyduje o potencjale tej elektrody. Przez to użyteczne napięcie ogniwa słonecznego będzie równe różnicy między potencjałem pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$  a potencjałem redukcyjnym mediatora ( $I^-/I_3^-$ ). Ogniwa słoneczne sensybilizowane barwnikami wykazują wyższe sprawności od fotosystemów roślinnych, chociaż istnieje dla niej teoretyczna granica, ok. 30% [11]. Najwyższą znaną sprawność, 15%, uzyskano w ogniwie słonecznym, w którym zastosowano organiczno-nieorganiczny hybrydowy perowskit,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3)$  jako barwnik sensybilizujący [12].

Barwniki cyjaninowe są najbardziej znanymi i badanymi sztucznymi barwnikami polimetinowymi [13]. Zawierają one łańcuch polimetinowy sprzężony z dwoma centrami azotowymi, z których jedno jest naładowane dodatnio, a zatem przyciąga elektrony, podczas gdy drugie je odpycha. Układy takie nazywa się alkenami *push-pull*. Zazwyczaj cały łańcuch w nich ma strukturę *trans*. W wyniku wzbudzenia, jak w opisanych barwnikach naturalnych, ulegają one izomeryzacji *trans-cis* [14] nadzwyczaj szybko, w ciągu pikosekund, ale też bardzo szybko, w ciągu milisekund, wracają do swojej struktury *trans* po zgaszeniu światła [15].

Właściwości tych barwników zależą od długości łańcucha polimetinowego i typu końcowej grupy azotowej. Zgodnie z ogólną regułą, im dłuższy łańcuch polimetinowy, tym mniejsza jest przerwa między HOMO a LUMO i mniejsza różnica między potencjałami pierwszej redukcji i utleniania. Wykazano, że pewne barwniki cyjaninowe z końcowymi grupami indolinowymi posiadają odpowiednie potencjały redukcji do zastosowania jako sensybilizatory w ogniwach słonecznych opartych na  $\text{TiO}_2$  [16]. Barwniki tego typu także przebadano jako sensybilizator dla  $\text{TiO}_2$  w fotokatalitycznym utlenianiu  $I^-$  [17]. Okazało się, że ich aktywność była związana z długością łańcucha polimetinowego, im dłuższy łańcuch, tym wyższa aktywność.

W niniejszej pracy wykazano, że barwniki polimetinowe z końcowymi grupami indolinowymi, zawierające dodatkowe podstawniki w środku łańcucha, stanowią efektywne sensybilizatory dla tlenu tytanu.

### Część doświadczalna

Próbki barwników zostały подарowane przez prof. A.A. Iszchenkę z Instytutu Chemii Organicznej Narodowej Akademii Nauk Ukrainy, Kijów. Ich synteza została opublikowana [18].

Badania elektrochemiczne wykonano na aparacie BAS 100B/W Electrochemical Workstation (Bioanalytical Systems) ze standardowym naczynkiem trójelektrodowym w roztworach 0,1M tetrafluoroboranu tetra-*n*-butyloamoniowego. Elektroda pracującą była elektroda dyskowa z węgla szklistego o średnicy 1,6 mm (Mineral), a drut Pt służył jako elektroda pomocnicza. Wszystkie potencjały mierzono i podano względem elektrody Ag/AgCl (3M NaCl). Badania wykonano w atmosferze suchego argonu. Voltamperogramy rejestrowano z szybkością przemiatań 100 mV s<sup>-1</sup>. Na końcu każdej serii pomiarów dodawano ferrocen jako wzorec wewnętrzny. W acetonitrylu E<sub>1/2</sub>(Fc<sup>+</sup>/Fc)=0,44 V wzgl. użytej elektrody odniesienia. Do obliczeń energetycznych przyjęto, że E<sup>0</sup>(Fc<sup>+</sup>/Fc)=0,40 V wzgl. SEW, i że absolutny potencjał SEW równa się +4,44 V [16, 19].

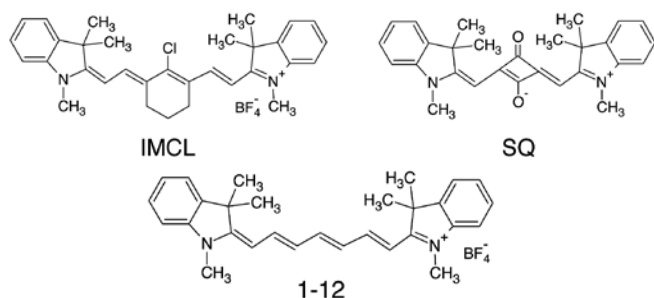
Widma wykonywano za pomocą spektrometru światłowodowego OceanOptics USB 2000-XR.

Do sporządzania fotokatalizatorów używano tlenku tytanu Degussa P-25. Jego właściwości zostały opisane [20]. Proszek tlenku tytanu nasączało roztworem barwnika w metanolu i rozpuszczalnik odparowywano. Następnie powierzchnię pokrywano warstwą poli(epoksypropylokarbazolu) (0,1 mg/g TiO<sub>2</sub>) w celu ochrony barwnika przed wypłukaniem w próbach fotokatalitycznych. Fotokatalizatory zawierały 2 μmole barwnika na g TiO<sub>2</sub>.

Testy fotokatalityczne przeprowadzono w otwartym do atmosfery termostatowanym (18°C) reaktorze szklanym w wodnym 0,1M roztworze KI, dodając 1 g katalizatora na litr roztworu i oświetlanym lampą o mocy 500 W, trzymaną w stałej odległości 170 mm od reaktora. Reaktor owinięto folią Al, pozostawiając tylko okienko zasłonięte filtrem odcinającym promieniowanie o λ < 480 nm. Postęp reakcji śledzono za pomocą spektroskopii UV-Vis.

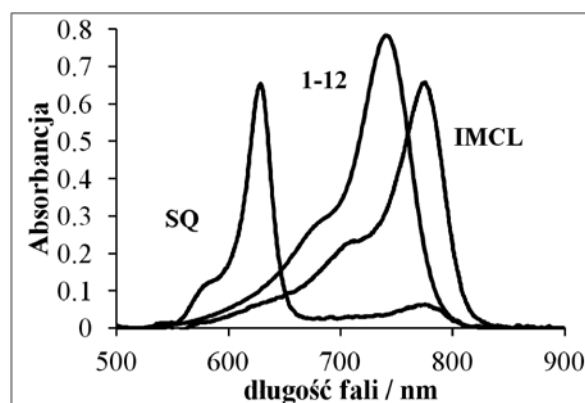
### Wyniki i ich dyskusja

Zastosowano trzy barwniki polimetinowe z różnymi grupami w środku łańcucha. Ich struktury i symbole podano poniżej.



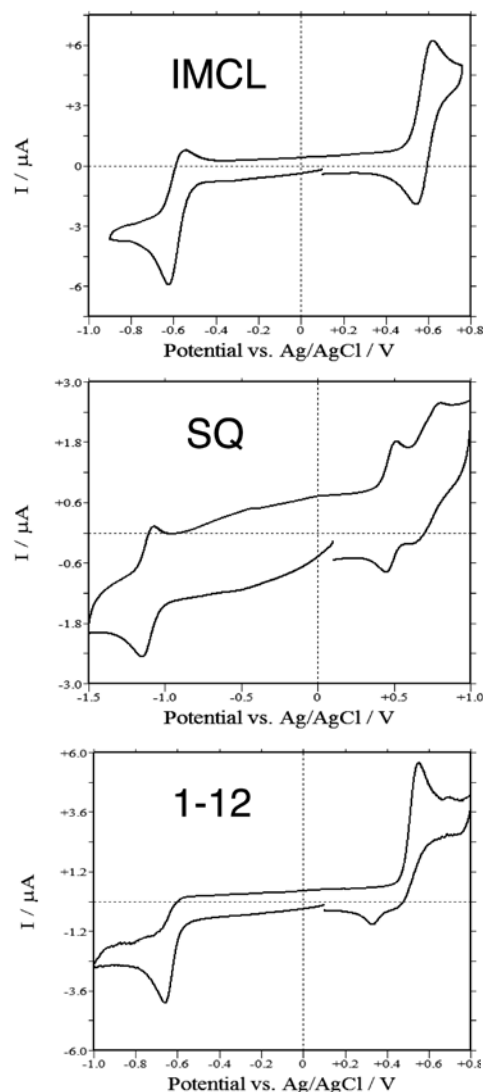
IMCL i 1-12 to barwniki kationowe z BF<sub>4</sub><sup>-</sup> jako jonem przeciwnym, SQ ma strukturę zwitterjonową. Ich widma (Rys. 1) wynikają z obecności łańcucha polimetinowego i wykazują przez to ten sam charakter. Położenie piku zależy od różnicy między energią HOMO a LUMO w barwniku; jak widać, obecność podstawników w środku łańcucha przesuwają pasmo absorpcji. Wprowadzenie atomu chloru zwiększa sprzężenie, przesuwając pasmo batochromowo z 741 nm w 1-12 do 775 nm dla IMCL. SQ jest barwnikiem typu skwarynowego z czteroczłonowym pierścieniem kwasu skwarynowego w środku, co mogłoby zwiększyć stopień sprzężenia, ale barwnik ten zawiera

mniej grup metinowych, co przeciwdziała temu efektowi. Jednak porównanie z barwnikiem analogicznym do 1-12, ale krótszym o jedną grupę etylenową [16] wykazuje, że nieoczekiwanie jego widmo jest przesunięte hipschromowo z 637 do 628 nm dla SQ.



Rys. 1. Widma UV-Vis użytych barwników w 25 μM roztworze w acetonitrylu

Badane barwniki polimetinowe wykazują dobrze zdefiniowane fale redukcji i utleniania w voltamperometrii cyklicznej (Rys. 2). Dla IMCL i SQ procesy pierwszej redukcji i utleniania są kwazi-odwracalne. Sprawdzone, że te procesy dla 1-12, mimo wyraźnej nieodwracalności z powodu braku fal dla procesu odwrotnego, są kontrolowane przez dyfuzję, a zatem mogą być używane do obliczeń poziomów energetycznych.



Rys. 2. Voltamperogramy cykliczne badanych barwników w acetonitrylu

Ten obraz dobrze zdefiniowanych fal dla pierwszego utleniania i redukcji jest charakterystyczny dla barwników polimetinowych. Można założyć, że elektron odchodzi z najwyższego zajętego orbitalu (HOMO) w wyniku utlenienia, a przechodzi na najniższy niezajęty orbital (LUMO) w wyniku redukcji. Potencjały tych procesów w skali absolutnej powinny być równe potencjałom elektronów na odpowiednich orbitalach. Po pomnożeniu przez ładunek elektronu otrzymuje się energię HOMO i LUMO. By uzyskać energie wyrażone w elektronowoltach, wystarczy pomnożyć potencjały przez  $-1$ . W Tabelcy 1 podsumowano wyniki voltamperometrii cyklicznej oraz energie HOMO i LUMO.

Różnice energii HOMO i LUMO można wyliczyć także z danych spektroskopowych. Jak widać (Tab. 2), tak uzyskane różnice energii są znacznie wyższe od wyliczonych z danych elektrochemicznych. Główną przyczyną jest różne otoczenie, obecność elektrolitu podstawowego stabilizującego naładowane cząstki oraz to, że w procesach elektrochemicznych zmienia się ładunek całej cząsteczki, co ogólnie przyczynia się do zmiany energii orbitali. Energię LUMO można także wyliczyć przez dodanie do energii HOMO różnicy HOMO-LUMO uzyskanej z danych spektralnych. W tym przypadku, wszystkie wartości będą wyższe od opartych tylko na danych elektrochemicznych. W sumie, we wszystkich barwnikach energie LUMO są wyższe od energii pasma przewodnictwa anatazy (oprócz IMCL wyliczonej z danych elektrochemicznych w acetonitrylu), co oznacza, że wszystkie spełniają warunki termodynamiczne dla sensybilizatorów dla  $\text{TiO}_2$ .

Tablica 1

Potencjały pierwszego utleniania i redukcji badanych barwników w dichlorometanie i acetonitrylu, energie HOMO i LUMO liczone z potencjałów utleniania i redukcji

Barwnik	Rozpuszczalnik	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ / V	$E_{1/2}^{\text{red}}$ / V	HOMO / eV	LUMO / eV
IMCL	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,59	-0,68	-5,03	-3,76
	$\text{CH}_3\text{CN}$	0,55	-0,62	-4,99	-3,82
SQ	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,53	-1,08	-4,97	-3,36
	$\text{CH}_3\text{CN}$	0,44	-1,15	-4,88	-3,29
I-12	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,52	-0,68	-4,96	-3,76
	$\text{CH}_3\text{CN}$	0,47	-0,68	-4,91	-3,76

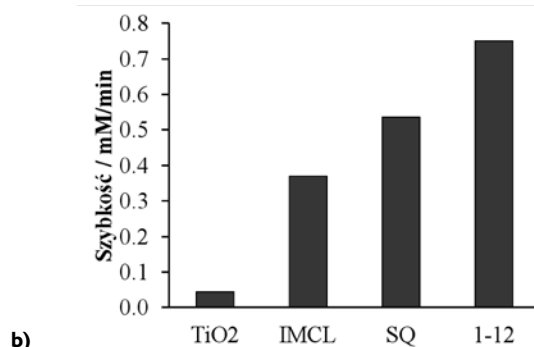
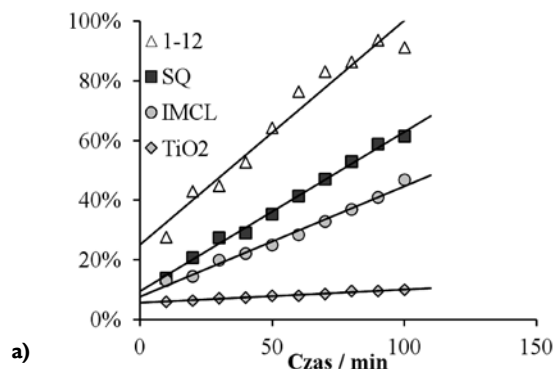
Tablica 2

Maksyma absorpcji i różnice LUMO-HOMO wyliczone z danych spektroskopowych i elektrochemicznych oraz różnice między wartościami LUMO-HOMO uzyskanymi z obydwu metod

Barwnik	Rozpuszczalnik	$\lambda_{\text{max}}$ / nm	$\Delta E_{(\text{LUMO-HOMO})} / \text{eV}$		Różnica między wyliczonymi $\Delta E_{(\text{LUMO-HOMO})} / \text{eV}$
			z $\lambda_{\text{max}}$	z $E_{1/2}$	
IMCL	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	785	1.58	1.27	0.31
	$\text{CH}_3\text{CN}$	775	1.60	1.17	0.43
SQ	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	632	1.96	1.61	0.35
	$\text{CH}_3\text{CN}$	628	1.97	1.59	0.38
I-12	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	756	1.64	1.20	0.44
	$\text{CH}_3\text{CN}$	741	1.67	1.15	0.52

Należy zauważyć, że w bardziej polarnym rozpuszczalniku, acetonitrylu, różnice energii LUMO-HOMO uzyskane z  $\lambda_{\text{max}}$  są wyższe dla wszystkich badanych barwników. Te same wartości oparte na danych elektrochemicznych wykazują odwrotny efekt.

Aktywność fotokatalityczną układów barwnik- $\text{TiO}_2$  testowano w utlenianiu jodków do trijodków, a wyniki badań przedstawiono na Rysunku 3.



Rys. 3. Utlenianie fotokatalityczne jodków do trijodków;  $\text{TiO}_2$  oznacza czysty tlenek tytanu; symbole barwników oznaczają układy  $\text{TiO}_2$ -barwnik; a) postępowanie reakcji jako procent przereagowania początkowej ilości jodku; b) porównanie szybkości w stanie stacjonarnym

Najbardziej aktywny okazał się  $\text{TiO}_2$  sensybilizowany przez barwnik I-12; najmniejszą aktywność wykazał układ z barwnikiem podstawionym chlorem, IMCL, jednak był on nadal prawie 8 razy bardziej aktywny niż niesensybilizowany  $\text{TiO}_2$ . Po szybkim starcie na początku reakcja przechodzi do stanu stacjonarnego, o stałej szybkości reakcji. Szybkości te porównano na Rysunku 3b. Wydaje się, że nie ma jasnej przyczyny najwyższej aktywności układu z I-12. Jego współczynnik absorpcji jest najwyższy spośród badanych barwników, ale niewystarczająco, by wytłumaczyć obserwowane różnice w aktywności. Jego energia LUMO liczona z danych spektralnych jest znacznie wyższa od tej dla IMCL, ale i tak SQ ma LUMO o najwyższej energii. Wydaje się, że o aktywności fotokatalitycznej decyduje wiele czynników.

## Wnioski

Barwniki polimetinowe z indolinowymi grupami końcowymi, z i bez podstawników w środku łańcucha, wykazują podobne właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne. W widmie widzialnym pojawia się jedno pasmo z pikiem bocznym przy krótszych długościach fali. W voltamperometrii cyklicznej widać dobrze zdefiniowane procesy utleniania i redukcji, kwazi-odwracalne dla barwników z podstawnikami w łańcuchu polimetinowym. Procesy pierwszego utleniania i redukcji są kontrolowane przez dyfuzję dla wszystkich barwników i dane elektrochemiczne mogą być użyte do wyliczenia energii swobodnych oraz do szacowania energii HOMO i LUMO, co wykonano dla wszystkich badanych barwników.

Wyliczone energie LUMO są wyższe od energii pasma przewodnictwa dla formy anatazy  $\text{TiO}_2$ , co świadczy o tym, że mogą one być stosowane jako sensybilizatory dla ditlenku tytanu. Testy aktywności fotokatalitycznej w reakcji utleniania jodku do trijodku wykazały, że najbardziej aktywnym sensybilizatorem jest barwnik bez podstawników w łańcuchu, a najmniej barwnik z Cl w środku łańcucha polimetinowego.

## Podziękowania

Natalia B. Gusiak dziękuje Prorektorowi do spraw kształcenia i współpracy z zagranicą oraz Dziekanowi Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej za przyznanie stypendium.

## Literatura

- Mukohata Y., Ihara K., Tamura T., Sugiyama Y.: *Halobacterial Rhodopsins*. J. Biochem. 1999, **125**, 649–657.
- Béja O., Aravind L., Koonin E.V., Suzuki M.T., Hadd A., Nguyen L.P., Jovanovich S.B., Gates C.M., Feldman R.A., Spudich J.L., Spudich E.N., DeLong E.F.: *Bacterial Rhodopsin: Evidence for a New Type of Phototrophy in the Sea*. Science 2000, **289**, 1902–1906.
- Balashov S.P., Imasheva E.S., Boichenko V.A., Antón J., Wang J.M., Lanyi J.K.: *Xanthorhodopsin: A Proton Pump with a Light-Harvesting Carotenoid Antenna*. Science 2005, **309**, 2061–2064.
- Krauß N.: *Mechanisms for photosystems I and II*. Curr. Op. Chem. Biol. 2003, **7**, 540–550.
- Labat F., Le Bahers T., Ciofini I., Adamo C.: *First-Principles Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells: Challenges and Perspectives*. Acc. Chem. Res. 2012, **45**, 1268–1277.
- Kavan L., Grätzel M., Gilbert S.E., Klemenz C., Scheel H.J.: *Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase*. J. Am. Chem. Soc. 1996, **118**, 6716–6723.
- Sakai N., Ebina Y., Takada K., Sasaki T.: *Electronic Band Structure of Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies*. J. Am. Chem. Soc. 2004, **126**, 5851–5858.
- Scanlon D. O., Dunnill C. W., Buckeridge J., Shevlin S. A., Logsdail A. J., Woodley S. M., Catlow C. R. A., Powell M. J., Palgrave R. G., Parkin I. P., Watson G. W., Keal T. W., Sherwood P., Walsh A., Sokol A. A.: *Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>*. Nature Mat. 2013, **12**, 798–801.
- Beranek R.: *(Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO<sub>2</sub>-Based Nanomaterials*. Adv. Phys. Chem. 2011, Article No. 786759.
- Boschloo G., Hagfeldt A.: *Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells*. Acc. Chem. Res. 2009, **42**, 1819–1826.
- Snaith H.J.: *Estimating the Maximum Attainable Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells*. Adv. Funct. Mater. 2010, **20**, 13–19.
- Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M.: *Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells*. Nature 2013, **499**, 316–319.
- Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.B.: *Cyanines during the 1990s: A Review*. Chem. Rev. 2000, **100**, 1973–2011.
- Dugave C., Demange L.: *Cis-Trans Isomerization of Organic Molecules and Biomolecules: Implications and Applications*. Chem. Rev. 2003, **103**, 2475–2532.
- Chibisov A.K., Zakharova G.V., Görner H., Sogulyaev Yu.A., Mushkalo I.L., Tolmachev A.I.: *Photorelaxation Processes in Covalently Linked Indocarbocyanine and Thiocarbocyanine Dyes*. J. Phys. Chem. 1995, **99**, 886–893.
- Gusiak N., Kobasa I., Kurek S.S.: *Organic Dye Sensitisers for Solar Cells and Semiconductor Photocatalysts – A Method for Suitability Evaluation Explained*. Czasop. Techn. Polit. Krak. Chemia 2011, **108/2-Ch**, 59–73.
- Gusiak N. B., Kobasa I. M., Kurek S. S.: *Вплив природи поліметинового барвника на фотокаталітичні властивості гетероструктур на основі діоксиду титану в реакції окиснення калій йодиду*. Naukovyy Visnyk Chernivetskoho Universitetu, Khimiya, 2013, (658), 52–58.
- Kulinich A.V., Derevyanko N., Ishchenko A.A.: *Synthesis and spectral properties of cyanine dyes—Derivatives of 10,10-dimethyl-7,8,9,10-tetrahydro-6H-pyrido[1,2-a] indolium*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2008, **198**, 119–125.
- Trasatti S.: *The Absolute Electrode Potential: An Explanatory Note*. Pure Appl. Chem. 1986, **58**, 955–966.
- Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M.: *Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases*. J. Catal. 2001, **203**, 82–86.

Prof. dr hab. Igor KOBASA – absolwent Wydziału Chemicznego Narodowego Uniwersytetu Czerniowieckiego (1979), uzyskał stopień doktora habilitowanego w Instytucie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej Narodowej Akademii Nauk Ukrainy w 2006. Obecnie pracuje w Narodowym Uniwersytecie Czerniowieckim jako Kierownik Katedry Chemii Analitycznej. Zainteresowania naukowe: procesy fotokatalizacji na półprzewodnikach tlenkowych. Jest autorem 10. podręczników, 150. artykułów w czasopismach naukowych i 100 komunikatów konferencyjnych.  
e-mail: imk-11@hotmail.com, tel. +380 66 4168700

Dr inż. Stefan S. KUREK – ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Krakowskiej, obecnie jest adiunktem w Katedrze Biotechnologii i Chemii Fizycznej Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Do głównych zainteresowań naukowych należą elektrochemia molekularna i elektrokataliza.  
e-mail: skurek@chemia.pk.edu.pl, tel. +48 12 6282770

Mgr Natalia GUSIAK - ukończyła Wydział Chemiczny Narodowego Uniwersytetu Czerniowieckiego (2009). Obecnie jest doktorantem w Katedrze Chemii Analitycznej Narodowego Uniwersytetu Czerniowieckiego, Ukraina. Zainteresowania naukowe: procesy fotokatalizacji na półprzewodnikach tlenkowych. Autor 6 artykułów w czasopismach naukowych i 7 komunikatów konferencyjnych.  
e-mail: natalia.osadca@gmail.com, tel.: +380 97 9684064

## Aktualności z firm

News from the Companies

### ZMIANY PERSONALNE

#### Zmiany w Zarządzie PGE Polska Grupa Energetyczna SA

Zarząd spółki PGE Polska Grupa Energetyczna SA informuje, że w dniu 18 listopada br. Pan Krzysztof Kilian, Prezes Zarządu Spółki, złożył rezygnację z pełnienia funkcji Prezesa Zarządu Spółki. Rada Nadzorcza Spółki powierzyła z dniem 18 listopada br. pełnienie obowiązków Prezesa Zarządu Panu Piotrowi Szymankowi, pełniącemu dotąd funkcję Wiceprezesa Zarządu ds. Korporacyjnych (od 21 lipca 2008 r.). Jednocześnie Rada Nadzorcza Spółki postanowiła ogłosić konkurs na stanowisko Prezesa i Wiceprezesów Zarządu Spółki. (kk)

(<http://www.gkpgpe.pl>, 18.11.2013)

#### Nowy prezes Basell Orlen Polyolefins

Dick Stolwijk został powołany na stanowisko prezesa zarządu i dyrektora generalnego Basell Orlen Polyolefins. Od marca 2008 r.,

Dick Stolwijk pełnił funkcję członka zarządu BOP, dyrektora marketingu, sprzedaży i łańcucha dostaw oraz prezesa zarządu Basell Orlen Polyolefins Sprzedaż.

Stolwijk zajął stanowisko wakuujące po śmierci w październiku br. dotychczasowego prezesa, Steva Dwyera.

Przez ostatnie pięć i pół roku Dick Stolwijk zainicjował i wdrożył wiele pozytywnych zmian w BOP i BOPS, chroniących tę spółkę przed kryzysem makroekonomicznym, dzięki czemu osiągały one coraz lepsze wyniki. Do zarządu spółki dołączyła także Helena Huovinen, która pełni funkcję dyrektora marketingu, sprzedaży i łańcucha dostaw; objęła też stanowisko prezesa zarządu BOPS. Pozostały skład Zarządu BOP stanowią: Jerzy Nowaliński – Dyrektor ds. Produkcji oraz Jacek Podgórski – Dyrektor Finansowy. (em)

(źródło: [http://chemia.wnp.pl/basell-ornen-polyolefins-ma-nowego-prezesa,212775\\_1\\_0\\_0.html](http://chemia.wnp.pl/basell-ornen-polyolefins-ma-nowego-prezesa,212775_1_0_0.html), 3 grudnia 2013 r.)

cd na stronie 1216