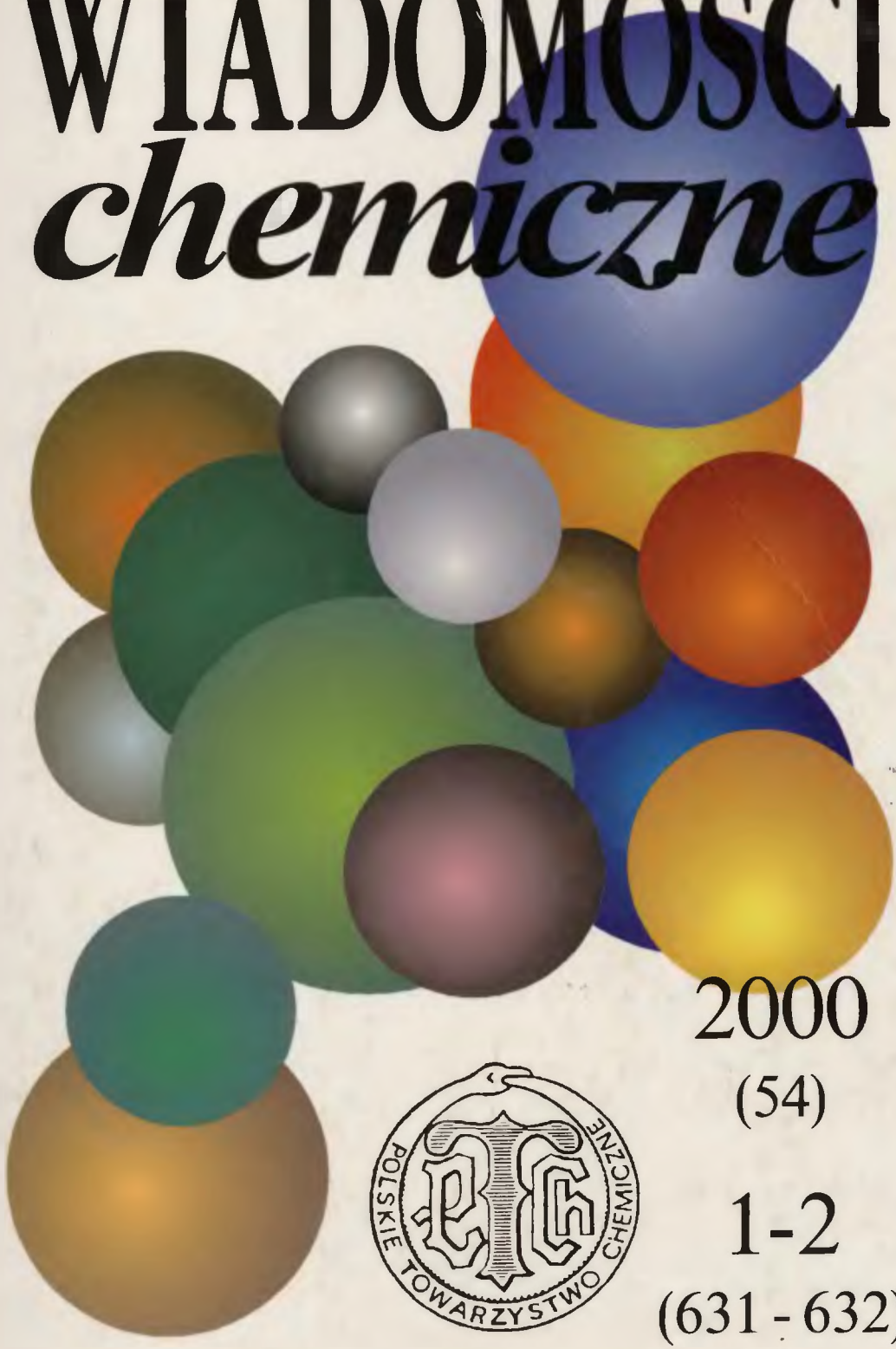
A 1263 II
DZ. 3

WIADOMOŚCI chemiczne



2000
(54)
1-2
(631 - 632)

POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE

CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez KBN

RADA REDAKCYJNA

JERZY BŁAŻEJOWSKI, RYSZARD BODALSKI, HENRYK BUCHOWSKI, HENRYK GÓRECKI, ZDZISŁAW HIPPE, ZBIGNIEW HUBICKI, JERZY KONARSKI, JANUSZ LIPKOWSKI, MARIA NOWAKOWSKA, STANISŁAW PENCZEK, ZOFIA STASICKA, MIROSŁAW SZAFRAN

Z REDAKCJĄ STALE WSPÓŁPRACUJĄ

HENRYK GALINA (Rzeszów), MAREK K. KALINOWSKI (Warszawa), BENIAMIN LENAKCIK (Bydgoszcz), ZOFIA LIBUŚ (Gdańsk), JAN MAŁYSZKO (Kielce), BOGDAN MARCINIEC (Poznań), ZOFIA MICHALSKA (Łódź), ROMAN MIERZECKI (Warszawa), WŁADYSŁAW RUDZIŃSKI (Lublin), ZOFIA STASICKA (Kraków), JAN SZYMANOWSKI (Poznań), JÓZEF ŚLIWIOK (Katowice)

KOMITET REDAKCYJNY

BOGDAN BURCZYK, JERZY P. HAWRANEK, ADAM JEZIERSKI, ADOLF KISZA, LUDWIK KOMOROWSKI, ZDZISŁAW LATAJKA, PRZEMYSŁAW MASTALERZ, IGNACY Z. SIEMION, MIROSŁAW SOROKA, MARIA SUSZYŃSKA

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓŁKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:
Redakcja „Wiadomości Chemicznych"
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel. 320 43 89, tel./fax 322 14 06

INTERNET (English abstracts) http://www.chem.uni.wroc.pl/wiadchem.htm

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych", Wrocław 2000

REDAKTOR WYDAWNICTWA AGNIESZKA FLASIŃSKA

REDAKTOR TECHNICZNY BOŻENA SOBOTA

ISSN 0043-5104 ISBN 83-229-1984-0

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w grudniu 1999

Opracowanie edytorskie i typograficzne: Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego Sp. z o.o.

Skład, druk i oprawa: Wrocławska Drukarnia Naukowa PAN im. S. Kulczyńskiego Sp. z o.o.

WIADOMOŚCI 2000, 54, 1-2
chemiczne PL ISSN 0043-5104

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
Biblioteka Główna

TEORIA FUNKCJONAŁÓW GĘSTOŚCI: PODSTAWY, REALIZACJA KOHNA–SHAMA I POJĘCIA DLA CHEMII

DENSITY FUNCTIONAL THEORY: FOUNDATIONS, KOHN–SHAM REALIZATION, AND CONCEPTS FOR CHEMISTRY

Roman F. Nalewajski

Zakład Chemii Teoretycznej im. K. Gumińskiego, Uniwersytet Jagielloński
ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Abstract
1. Wstęp
2. Twierdzenia Hohenberga–Kohna i ich implikacje
   2.1 Wprowadzenie; 2.2. Twierdzenia Hohenberga–Kohna
3. Teoria Hohenberga–Kohna–Mermina
   3.1. Wielkości średnie w otwartych układach molekularnych; 3.2. Potencjały termodynamiczne jako funkcjonały gęstości; 3.3. Zasada wariacyjna dla stanów podstawowych otwartych układów molekularnych; 3.4 Zasada równoważenia lokalnego potencjału chemicznego (lokalnej elektroujemności); 3.5 Twardość chemiczna
4. Nieciągłość potencjału chemicznego
   4.1 Potencjał chemiczny w granicy $T \to 0$; 4.2. Nieciągłość potencjału chemicznego dla całkowitych wartości N; 4.3. Energia w układzie donorowo-akceptorowym
5. Metoda Kohna–Shama
   5.1 Przybliżenie orbitalne; 5.2. Funkcjonał gęstości dla energii; 5.3. Równania Kohna–Shama; 5.4. Całkowita energia elektronowa
6. Fizyczna interpretacja orbitali Kohna–Shama
   6.1. Twierdzenie Janaka; 6.2. Potencjał chemiczny elektronów w przybliżeniu KS; 6.3. Interpretacja orbitalna potencjału chemicznego i jego pochodnych
7. Teoria Kohna–Shama–Mermina
8. Funkcjonał energii korelacyjno-wymiennej
   8.1 Własności funkcjonałów względem jednorodnego skalowania gęstości; 8.2. Energia korelacyjno-wymienna w przybliżeniu LDA/LSDA; 8.3. $K_{xc}[\varrho]$ jako funkcjonał dziury korelacyjno-wymiennej; 8.4. Przykłady funkcjonałów nielokalnych
9. Zakończenie
Piśmiennictwo cytowane

Prof. zw. dr hab. Roman F. Nalewajski urodził się w Gdyni 12.09.1947 r. Ukończył z wyróżnieniem studia chemiczne na Politechnice Gdańskiej, pod opieką prof. W. Libusia. Pracę doktorską z zakresu chemii teoretycznej, wykonaną w zespole prof. A. Gołębiewskiego, obronił w 1974 r. na Uniwersytecie Jagiellońskim, gdzie się habilitował w 1979 r.

Jest współautorem ponad 110 prac naukowych z zakresu chemii kwantowej oraz monografii *Charge Sensitivity Approach to Electronic Structure and Chemical Reactivity* (World Scientific, Singapore, 1997). Był redaktorem czterech tomów *Topics in Current Chemistry: Density Functional Theory I–IV* (Vols. 180–183) (Springer-Verlag, Heidelberg, 1996). Prof. Nalewajski jest autorem podręcznika *Wykłady z podstaw i metod chemii kwantowej* (PWN, Warszawa, w druku) oraz skryptu *Podstawy i metody chemii kwantowej* (Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 1998).

Obecnie jego głównym celem badań są prace podstawowe w dziedzinie teorii funkcjonałów gęstości oraz fizycznych modeli reaktywności chemicznej, np. analizy podatnościowej układów molekularnych, której jest twórcą, oraz zastosowania teorii do wyjaśnienia molekularnych mechanizmów reakcji, głównie katalitycznych. Jego prace naukowe obejmują ponadto zagadnienia z zakresu półempirycznych metod SCF MO dla związków kompleksowych metali przejściowych, teoretycznej analizy konformacyjnej, teorii molekularnych powierzchni energii potencjalnej, dynamiki reaktywnych zderzeń elementarnych oraz zastosowań teorii informacji do analizy atomów w cząsteczce.

ABSTRACT

Thirty five years after Hohenberg and Kohn discovered in 1964 that the electronic density $\varrho(r)$ can be used as the basic quantity in the rigorous formulation of the theory of electronic structure of matter, the modern *density functional theory* (DFT) has developed into an already mature discipline which offers both attractive computational tools for applications in physics, chemistry and molecular biology, and a new conceptual framework for predicting and rationalizing preferences in chemical processes. Computational advances, originating from the other, almost as old historical development by Kohn and Sham (KS) in 1965, have demonstrated that the accuracy of the modern DFT software in the mostly ground-state applications has reached the level of the *chemical accuracy*, comparable to that offered by the sophisticated and prohibitively expensive traditional quantum chemistry methods which explicitly determine the correlated N-electron wavefunction of a molecular system. The importance of these two branches of computational quantum chemical methods in modern chemistry has been recognized by the 1998 Nobel Prize for Chemistry (W. Kohn – density theory, and J. A. Pople – wavefunction theory).

The Hohenberg–Kohn/Kohn–Sham theories have been generalized to thermal ensembles, multicomponent systems, spin and orbital paramagnetism, and superconductivity. The recent developments also cover the relativistic and excited-states theories, time dependent systems and the DFT for subsystems, the latter being of paramount importance for the theory of chemical reactivity. The applications of DFT range from the ground-state properties of solids, through calculations on molecular systems of chemical/biological importance to high temperature plasmas. A combination of DFT with molecular dynamics has prompted a spectacular progress in calculations on the ion dynamics in solids and the equilibrium structures of large molecular clusters with up to $\sim 10^2$ atoms. Very recently, progress has also been made in developing approaches behaving linearly with the number of electrons, which show promise of handling truly large systems consisting of $\sim 10^3$ atoms.

This spectacular success of the *computational* DFT is matched by its *conceptual* significance in chemistry. DFT gave a new impetus for developing novel, more reliable reactivity criteria and offered a new thermodynamical outlook on elementary chemical processes. It has soon been discovered that DFT provides the rigorous basis for defining many classical chemical concepts which had originally been introduced on intuitive/phenomenological grounds, e.g., the electronegativity and hardness/softness characteristics of the electronic distribution in molecules. It resulted in more rigorous theoretical justifications of important rules of chemistry, soon to be followed by general variational principles for chemistry, which both elegantly united many facets of the electronic structure/chemical reactivity facts, and allowed for more accurate predictions of behaviour of chemical species.

Despite this success of DFT, the knowledge of its basic theorems and generalizations is not widespread among chemists. Even in the university quantum chemistry course this subject is rarely mentioned, with the methodological core usually covering exclusively the traditional Hartree–Fock (HF) molecular orbital theory and its configuration interaction (CI) extensions. Little is known, for example, about the conceptual advantages of the Kohn–Sham orbitals over their HF counterparts, and the physical interpretation of the former. This review article, written in response to a kind invitation of this Journal Editor, attempts to fill this gap. This monographical survey covers the Hohenberg–Kohn theorems and their ensemble extensions due to Mermin, elements of the Kohn–Sham and Kohn–Sham–Mermin theories, and rudiments on the crucial density functional for the exchange-correlation energy.

The discussion of the KS approach includes the KS equations for the optimum canonical orbitals and an analysis of the physical significance of the KS molecular orbitals, corresponding to a fictitious system of non-interacting electrons. The general form of the crucial functional for the exchange-correlation energy $E_{xc}[\varrho]$ is summarized and the density scaling argument for its Local Density Approximation and the first non-local (density gradient) correction is presented. A general form of $E_{xc}[\varrho]$ in terms of the exchange-correlation hole is introduced and specific examples of the non-local exchange and correlation functionals are given. Finally, some advantages of the related orbital dependent functionals $E_{xc}[\{\phi_i[\varrho]\}]$ used in the Optimized Effective Potential method are briefly mentioned.

An emphasis is also placed upon selected concepts for chemistry. In particular, characteristics of the electronic "gas" in open molecular systems, covering the chemical potential (negative electronegativity), Fukui function, and the absolute measures of the chemical hardness (softness), are discussed in more detail, including their behaviour in the zero temperature limit. It is argued that DFT facilitates a thermodynamical-like description of the polarization and charge-transfer phenomena in molecular systems, e.g., those accompanying interaction between reactants, adsorbate and substrate in heterogeneous catalysis, etc.

1. WSTĘP

W latach sześćdziesiątych Kohn, Hohenberg, Sham i Mermin [1–3] stworzyli podstawy nowej metody wyznaczania struktury elektronowej w podstawowym stanie elektronowym układów molekularnych i ciała stałego, w ramach tzw. *teorii funkcjonałów gęstości*, określanej skrótem DFT (od nazwy angielskiej: *Density Functional Theory*) [4–10].

W tej teorii *gęstość elektronowa*, $\varrho(\boldsymbol{r})$, zdefiniowana w 3-wymiarowej przestrzeni fizycznej i dostępna z eksperymentów dyfrakcyjnych, zastępuje abstrakcyjną funkcję falową układu N-elektronowego mechaniki kwantowej Schrödingera (zdefiniowaną w $4N$-wymiarowej przestrzeni zmiennych położenia i spinów elektronów), jako podstawowa funkcja definiująca jednoznacznie stan kwantowomechaniczny układu N elektronów. Ta zasadnicza zmiana w teorii struktury elektronowej ma poważne zalety interpretacyjne i pozwala stosować do opisu niejednorodnego gazu elektronowego w układach molekularnych podejście zbliżone do termodynamicznego: elektrony w cząsteczce można traktować jako „gaz", którego stan jest w pełni określony przez jego gęstość $\varrho(\boldsymbol{r})$! W tej nowej teorii, opartej na gęstości elektronowej, można m.in. dokładnie zdefiniować *potencjał chemiczny gazu elektronowego* [7, 11], który jest zarazem jego ujemną *elektroujemnością*, wcześniej intuicyjnie wprowadzoną do chemii przez Mullikena [12], Paulinga [13], Sandersona [14] i innych [15]. Jest to podstawowa wielkość charakteryzująca *otwarty układ molekularny*, w kontakcie z rezerwuarem elektronów, układ wykazujący niezerowe fluktuacje w średniej liczbie elektronów na skutek wymiany cząstek z rezerwuarem.

Teoria funkcjonałów gęstości stanowi formalne uściślenie zaproponowanego w latach trzydziestych, wkrótce po powstaniu mechaniki kwantowej, *statystycznego modelu gazu elektronowego* Thomasa–Fermiego–Diraca [16–19] i jego licznych późniejszych modyfikacji, np. *modelu Weizsäckera* [20] i *metody Hartree–Focka–Slatera* (HFS), oznaczaną także skrótem X_α [21]. Historyczna praca Hohenberga i Kohna [1] pokazała jednak, że te wcześniejsze modele są przybliżeniami teorii dokładnej. Rok później Kohn i Sham [2] zaproponowali praktyczną realizację obliczeń typu DFT, określaną od ich nazwisk skrótem KS, znaną także pod nazwą *przybliżenia lokalnej gęstości* (LDA, od nazwy angielskiej *Local Density Approximation*) [22] lub *przybliżenia lokalnych gęstości spinowych* (LSDA, od nazwy angielskiej *Local Spin Density Approximation*) [23]. Od tego czasu powstały także liczne nielokalne uogólnienia tej metody [6, 10], w których gęstość funkcjonału energii zależy nie tylko od lokalnej wartości gęstości elektronowej, ale także od jej gradientu, a niekiedy również laplasjanu. Obecnie metoda KS zaczyna dominować teoretyczne obliczenia dla stanu podstawowego [24, 25], szczególnie układów d-elektronowych [25, 26], ze względu na jej prostotę i przybliżone uwzględnienie zarówno efektów wymiennych, jak i kulombowskiej korelacji elektronów. Obliczenia typu LDA można już obecnie przeprowadzać dla bardzo wielkich układów molekular-

nych, nawet do tysiąca atomów [27–29], co stwarza możliwość jej zastosowań także w modelowaniu prostych układów biologicznych i katalitycznych. Na podkreślenie zasługują również interpretacyjne zalety orbitali Kohna–Shama, definiujących wyznacznik Slatera, który stanowi dokładną funkcję falową hipotetycznego układu nieoddziałujących elektronów (z zerowym ładunkiem elektrycznym), o tej samej gęstości elektronowej co rzeczywisty układ naładowanych elektronów, w zadanym potencjale zewnętrznym od nieruchomych jąder (przybliżenie Borna–Oppenheimera). Powinny one w niedalekiej przyszłości zastąpić kanoniczne orbitale metody *Hartree–Focka* (HF) znanej także pod nazwą metody *pola samouzgodnionego* (SCF), w bardziej konsekwentnej interpretacji orbitalnej wielu procesów chemicznych i fizycznych.

Znaczenie metod chemii kwantowej we współczesnej chemii potwierdziła Nagroda Nobla w tej dziedzinie nauki przyznana w roku ubiegłym. W osobach laureatów, W. Kohna i J. A. Pople'a, uhonorowała ona dwa główne nurty obliczeniowej chemii kwantowej: metody typu DFT (W. Kohn) oraz tradycyjny nurt SCF CI (J. A. Pople), wywodzący się z jednowyznacznikowego przybliżenia Hartree–Focka i wprowadzający korektę na kulombowską korelację elektronową przez uwzględnienie w wariacyjnej funkcji falowej także orbitalnych konfiguracji wzbudzonych.

Temu sukcesowi obliczeniowego nurtu DFT towarzyszy także dynamiczny postęp w jej nurcie pojęciowym [6, 11, 15, 30–50]. Potencjał DFT w kwantyfikacji i fizycznym uzasadnianiu głównych klasycznych wielkości i reguł chemii manifestuje np. dokładne sformułowanie „zasady równoważenia elektroujemności" [11] (postulat Sandersona [14]) i fizyczna interpretacja [6, 31, 44, 45] zasady „twardych (miękkich) kwasów i zasad" Pearsona [51], oznaczanej skrótem HSAB (od nazwy angielskiej: *Hard (Soft) Acids and Bases*). Klasyczne pojęcia chemii, jak np. charakterystyki elektroujemności (lub potencjału chemicznego) oraz twardości (lub miękkości) równowagowego rozkładu „gazu" elektronowego, pojawiają się w DFT w sposób naturalny jako pochodne energii układu względem średniej liczby elektronów w otwartym układzie molekularnym [6, 11, 31].

W ramach wywodzącego się z DFT fizycznego modelu zwanego *podatnościową analizą rozkładu ładunku* [45–47], oznaczanego skrótem CSA (od nazwy angielskiej: *Charge Sensitivity Analysis*), zasada równoważenia elektroujemności i parametry twardości (miękkości) podukładów w ogólnym układzie reakcyjnym są podstawą do formułowania nowych kryteriów reaktywności [38, 41–50] i „termodynamicznego" opisu reorganizacji rozkładu elektronów w substratach, spowodowanej obecnością drugiego reagenta, na zadanym pośrednim lub końcowym etapie reakcji chemicznej [41–43, 45–47]. Można więc bezpośrednio ocenić względną rolę efektów wewnętrznej polaryzacji reagentów i przepływu ładunku między nimi, np. zmian w strukturze elektronowej na etapie adsorpcji fizycznej i chemisorpcji na powierzchni katalizatora [41, 42], oraz formułować ogólne zasady dopasowania lokalnych parametrów mięk-

kości silnie (chemicznie) oddziałujących reagentów w układzie reakcyjnym [43].

To nowe spojrzenie na procesy chemiczne, z jednej strony oparte na solidnych podstawach współczesnej DFT, a z drugiej — nawiązujące do klasycznych fenomenologicznych rozważań w chemii, doprowadziło do głębszego zrozumienia natury wiązania chemicznego i obserwowanych preferencji w reakcjach chemicznych. Otworzyło ono nowe perspektywy w teorii reaktywności chemicznej i katalizy, pozwalające na konstrukcję coraz bardziej niezawodnych indeksów reaktywności, potrzebnych do szybkiej diagnozy głównych kanałów reakcji chemicznej na podstawie znanych właściwości fizycznych substratów i prostych charakterystyk ich oddziaływań w układzie reakcyjnym.

Elementy metod typu HF i SCF CI są na ogół dobrze znane wśród chemików stosujących metody chemii kwantowej w badaniach naukowych; znajomość podstaw DFT jest jednak z reguły znacznie mniej powszechna, chociaż obszar jej zastosowań do zagadnień chemii eksperymentalnej szybko się zwiększa. Głównym celem tego artykułu monograficznego jest wypełnienie tej luki w polskojęzycznych publikacjach naukowych z zakresu chemii. Celem tego przeglądu jest przybliżenie czytelnikowi podstaw DFT, w tym jej głównych twierdzeń i uogólnienia Mermina teorii Hohenberga–Kohna na stany równowagowe w wielkim zespole kanonicznym. Omówimy specyfikę orbitalnej realizacji Kohna–Shama oraz fizyczną interpretację granicznych orbitali KS wynikającą z twierdzenia Janaka. Podamy także ogólną charakterystykę i przykłady przybliżonych funkcjonałów energii korelacyjno-wymiennej. Wprowadzone będą również takie podstawowe pojęcia, jak elektroujemność (potencjał chemiczny) i chemiczna twardość (miękkość) gazu elektronowego w otwartych układach molekularnych. Bardziej szczegółowo przedyskutujemy zagadnienie nieciągłości potencjału chemicznego elektronów w temperaturze zera bezwzględnego i podsumujemy jego konsekwencje dla układów donorowo-akceptorowych.

W niniejszym opracowaniu założono znajomość podstaw termodynamiki oraz mechaniki i chemii kwantowej na poziomie wykładu uniwersyteckiego [52]. W celu maksymalnego uproszczenia równań stosowany jest układ jednostek atomowych.

2. TWIERDZENIA HOHENBERGA–KOHNA I ICH IMPLIKACJE

2.1. WPROWADZENIE

Jak już wspomnieliśmy, DFT zakłada standardowe przybliżenie „zamrożonych" pozycji jąder na etapie rozwiązywania elektronowego równania Schrödingera, jak większość innych metod wyznaczania struktury elektronowej układów molekularnych opartych na funkcji falowej. Przypomnijmy, że w tym

przybliżeniu Borna–Oppenheimera tzw. hamiltonian elektronowy zamkniętego układu molekularnego M zawierającego N elektronów, jest jednoznacznie wyznaczony przez potencjał zewnętrzny $v(\mathbf{r})$ (dla próbnego ładunku elektronu w punkcie $\mathbf{r}$) od m nieruchomych jąder w pozycjach $\{\mathbf{R}_\alpha\}$,

$$v(\mathbf{r}) = -\sum_{\alpha=1}^{m} Z_\alpha/|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|, \tag{1}$$

$$\hat{H}_e[N, v] = \sum_{i=1}^{N} v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{N} (-\tfrac{1}{2}\Delta_i) + \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1}$$
$$\equiv \hat{V}_{ne}(N, v) + \{\hat{T}_e(N) + \hat{V}_{ee}(N)\} \equiv \hat{V}_{ne}(N, v) + \hat{F}(N), \tag{2}$$

gdzie $\Delta_i = \nabla_i^2$ oznacza skalarny operator zwany *laplasjanem* (kwadrat wektorowego operatora *gradientu*) działający na współrzędne i-tego elektronu, $\hat{V}_{ne}$, $\hat{T}_e$ oraz $\hat{V}_{ee}$ reprezentują odpowiednio kwantowomechaniczne operatory energii przyciągania elektronów i jąder, energii kinetycznej elektronów oraz energii odpychania elektronów, a $\hat{F}(N)$ oznacza *uniwersalną* część hamiltonianu elektronowego, niezależną od potencjału zewnętrznego.

Zgodnie z postulatami mechaniki kwantowej *zagadnienie własne* tego operatora, czyli elektronowe *równanie Schrödingera* nie zawierające czasu,

$$\hat{H}_e[N, v]\,\Psi_n[N, v] = E_n[N, v]\,\Psi_n[N, v], \tag{3}$$

wyznacza dopuszczalne stacjonarne stany kwantowomechaniczne układu molekularnego, określone przez *unormowane* N-elektronowe funkcje falowe

$$\{\Psi_n[N, v] = \Psi_n(1, 2, \ldots, N) \equiv \Psi_n(\mathbf{x}^N)\},$$
$$\int \Psi_n^*(\mathbf{x}^N)\,\Psi_n(\mathbf{x}^N)\,d\mathbf{x}^N \equiv \langle \Psi_n[N, v] \,|\, \Psi_n[N, v]\rangle = 1 \tag{4}$$

oraz odpowiadające im poziomy energii, $\{E_n[N, v]\}$; te ostatnie są także wyznaczone przez funkcjonał wartości średniej energii elektronowej:

$$E_v[\Psi_n[N, v]] \equiv \langle \Psi_n[N, v] \,|\, \hat{H}_e[N, v] \,|\, \Psi_n[N, v]\rangle = E_n[N, v]. \tag{5}$$

Powyżej symbol $\langle\,\rangle$ oznacza całkowanie po współrzędnych położenia wszystkich elektronów $\mathbf{r}^N \equiv \{\mathbf{r}_i\}$ oraz sumowanie po ich zmiennych spinowych $\sigma^N \equiv \{\sigma_i\}$: $\sum_{\sigma_1} \ldots \sum_{\sigma_N} \int \ldots \int d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N \equiv \sum_{\sigma^N} \int d\mathbf{r}^N \equiv \int d\mathbf{x}^N$. W symbolu N-elektronowej funkcji falowej $\Psi_n(1, 2, \ldots, N) \equiv \Psi_n(\{i \equiv (\mathbf{r}_i, \sigma_i) \equiv \mathbf{x}_i\}) \equiv \Psi_n(N)$. Stan podstawowy $\Psi_0[N, v] \equiv \Psi_0$ odpowiada najniższej energii $E_0[N, v] \equiv E_0$.

Przypomnijmy, że równanie Schrödingera dla Ψ_0 wynika z następującej *zasady wariacyjnej* dla próbnych funkcji N-elektronowych $\Psi(N)$:

$$\min_{\Psi(N)} \{E_v[\Psi(N)] - E_0[\langle \Psi(N) \,|\, \Psi(N)\rangle - 1]\} = E_v[\Psi_0] \equiv E_0, \tag{6}$$

w której minimalizujemy funkcjonał energii układu uzupełniony o człon dodatkowy w postaci warunku unormowania funkcji falowej pomnożonego przez

czynnik Lagrange'a określony przez dokładną energię elektronową stanu podstawowego. Jest to przykład procedury optymalizacji funkcji, której swoboda wariacyjna jest ograniczona warunkami pobocznymi (czyli tzw. równaniami „więzów").

Gęstość elektronowa jest prostym funkcjonałem wieloelektronowej funkcji falowej $\Psi(1, 2, \ldots, N)$:

$$\varrho(\boldsymbol{r}) = N \sum_{\sigma_1} \ldots \sum_{\sigma_N} \int \ldots \int |\Psi(\boldsymbol{r}_1 = \boldsymbol{r}, \sigma_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_N)|^2 \, d\boldsymbol{r}_2 \ldots d\boldsymbol{r}_N \equiv \varrho[\Psi(N); \boldsymbol{r}]; \quad (7)$$

równoważnie jest określona przez wartość średnią operatora gęstości w punkcie $\boldsymbol{r}$,

$$\hat{\varrho}(N; \boldsymbol{r}) \equiv \sum_{i=1}^{N} \delta(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}'), \quad (8)$$

$$\varrho(\boldsymbol{r}) = \langle \Psi(N) | \hat{\varrho}(N; \boldsymbol{r}) | \Psi(N) \rangle, \quad (9)$$

gdzie $\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')$ oznacza *deltę Diraca*. Np. dokładna funkcja falowa stanu podstawowego wyznacza gęstość elektronową tego stanu:

$$\varrho_0(\boldsymbol{r}) = \varrho[\Psi_0[N, v]; \boldsymbol{r}] \equiv \varrho_0[N, v; \boldsymbol{r}]. \quad (10)$$

Wartość średnią energii elektronowej w stanie Ψ można także łatwo wyrazić jako następujący mieszany funkcjonał gęstości i funkcji falowej:

$$E_v[\Psi] = \int v(\boldsymbol{r}) \varrho[\Psi; \boldsymbol{r}] \, d\boldsymbol{r} + \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle \equiv V_{\mathrm{ne}}[\varrho] + F[\Psi], \quad (11)$$

gdzie $V_{\mathrm{ne}}[\varrho]$ jest funkcjonałem energii oddziaływania elektronów z potencjałem zewnętrznym jąder atomowych, a $F[\Psi]$ oznacza sumę średniej energii kinetycznej i energii kulombowskiego odpychania elektronów, czyli wartość średnią w stanie Ψ uniwersalnej części hamiltonianu elektronowego.

2.2. TWIERDZENIA HOHENBERGA–KOHNA

Z zasady wariacyjnej mechaniki kwantowej wynikają dwa podstawowe twierdzenia DFT, znane pod nazwą *twierdzeń Hohenberga–Kohna* (HK) [1]. Pierwsze z nich stwierdza:

TWIERDZENIE I. *Potencjał zewnętrzny* $v(\boldsymbol{r})$ *jest z dokładnością do stałej jednoznacznym funkcjonałem gęstości elektronowej stanu podstawowego,* $v = v[\varrho_0]$.

Kształt potencjału zewnętrznego koresponduje więc jednoznacznie z gęstością ϱ_0. Z zasady wariacyjnej (6) i równania Schrödingera (3) wynika ponadto, że dla zadanej liczby elektronów gęstość elektronowa niezdegenerowanego stanu podstawowego jest jednoznacznie zadana przez potencjał zewnętrzny. Tym samym mapa między v a ϱ_0 jest odwracalna:

$$v \Leftrightarrow \varrho_0. \quad (12)$$

Ponieważ hamiltonian elektronowy jest jednoznacznie zadany przez odpowiadający tej gęstości potencjał zewnętrzny od jąder układu, $v[\varrho_0]$, i łączną liczbę elektronów $N[\varrho_0] = \int \varrho_0(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r}$,

$$\hat{H}_e[v[\varrho_0], N[\varrho_0]] = \hat{H}_e[\varrho_0], \tag{13}$$

funkcja falowa i energia stanu podstawowego muszą być także funkcjonałami gęstości ϱ_0:

$$\Psi_0[v[\varrho_0], N[\varrho_0]] = \Psi_0[\varrho_0], \tag{14}$$

$$\begin{aligned} E_v^{HK}[\Psi_0[\varrho_0]] &= \int v(\boldsymbol{r})\varrho_0(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} + \langle \Psi_0[\varrho_0] | \hat{F}(N[\varrho_0]) | \Psi_0[\varrho_0] \rangle \\ &\equiv V_{ne}[\varrho_0] + F_{HK}[\varrho_0] \equiv E_v^{HK}[\varrho_0]. \end{aligned} \tag{15}$$

Powyżej $F_{HK}[\varrho_0]$ jest tzw. uniwersalną (niezależną od v) częścią funkcjonału gęstości dla energii, generującą sumę energii kinetycznej elektronów i ich energię kulombowskiego odpychania, zdefiniowaną przez Hohenberga i Kohna wyłącznie dla tzw. *v-* i *N-reprezentowalnych* gęstości elektronowych $\{\varrho_{0,k} = \varrho_0[N, v_k]\}$, tzn. dla gęstości wynikających z wycałkowania funkcji falowej stanu podstawowego układu N elektronów dla hipotetycznego, *rzeczywiście istniejącego* potencjału zewnętrznego v_k. Jak wykazał Gilbert [53], dla każdej gęstości elektronowej (unormowanej do N-elektronów) można utworzyć odpowiadającą jej funkcję falową układu N fermionów, spełniającą zasadę Pauliego antysymetryczności względem wymiany współrzędnych x_i oraz x_j dla dowolnej pary elektronów (i, j). Ta konstrukcja pokazała więc, że każda próbna gęstość elektronowa jest N-reprezentowalna, chociaż nie musi być ona v-reprezentowalna.

Problem v-reprezentowalności rozwiązał Levy [54], zastępując funkcjonał $F_{HK}[\varrho_0]$ jego uogólnieniem, wariacyjnie poprawnym także dla dowolnej, próbnej gęstości $\varrho(\boldsymbol{r})$ N elektronów. Funkcjonał Levy'ego jest zdefiniowany przez minimum (min) lub ogólnej infimum (inf) funkcjonału $\langle \Psi(N) | \hat{F}(N) | \Psi(N) \rangle$ względem wszystkich (unormowanych) funkcji falowych N elektronów dających po wycałkowaniu zadaną gęstość ϱ, co symbolicznie oznaczamy jako $\Psi(N) \to \varrho$:

$$F[\varrho] = \inf_{\Psi(N)\to\varrho} \langle \Psi(N) | \hat{T}_e(N) + \hat{V}_{ee}(N) | \Psi(N) \rangle \equiv \langle \Psi[\varrho] | \hat{F}(N) | \Psi[\varrho] \rangle. \tag{16}$$

W tej konstrukcji przeszukujemy wszystkie funkcje ze zbioru $\{\Psi(N) \to \varrho\}$ i wybieramy funkcję $\Psi[\varrho]$ dającą najniższą wartość średnią operatora $\hat{F}(N)$, która wyznacza wartość funkcjonału dla zadanej gęstości. Konstrukcje funkcji falowych opisujących N fermionów, które całkują się do określonej gęstości elektronowej ϱ, opracowali Gilbert [53], Harriman [55], March [56] oraz Zumbach i Maschke [57].

Drugie twierdzenie HK formułuje zasadę wariacyjną DFT:

TWIERDZENIE II. *Dla zadanej liczby elektronów N w zamkniętym układzie molekularnym spełniona jest następująca zasada wariacyjna dla gęstości: dla dowolnej v-reprezentowalnej gęstości próbnej $\varrho(N)$ spełniona jest nierówność:*

$$E_v^{\mathrm{HK}}[\varrho(N)] \geqslant E_v^{\mathrm{HK}}[\varrho_0[N, v]] = E_0[N, v]. \tag{17}$$

Innymi słowy, energia stanu podstawowego $E_0 = E_v^{\mathrm{HK}}[\varrho_0[N, v]]$ jest granicą dolną energii $E_v^{\mathrm{HK}}[\varrho_{0,k}(N)]$ otrzymanych dla próbnych gęstości elektronowych $\varrho = \varrho_{0,k}$, opisujących tę samą liczbę elektronów: $\int \varrho_{0,k}(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} = \int \varrho_0(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} = N$.

Z *zasady wariacyjnej* mechaniki kwantowej dla funkcji falowej, zinterpretowanej jako konstrukcja typu Levy'ego, otrzymamy uogólnienie zasady wariacyjnej HK na dowolne gęstości próbne układu N elektronów:

$$\begin{aligned}
E_0[N, v] &= E_v[\varrho_0[N, v]] = E_v^{\mathrm{HK}}[\varrho_0[N, v]] \\
&= V_{\mathrm{ne}}[\varrho_0[N, v]] + \langle \Psi[\varrho_0[N, v]] | \hat{F}(N) | \Psi[\varrho_0[N, v]] \rangle \\
&= \min_{\Psi(N)} \langle \Psi(N) | \hat{H}_e[N, v] | \Psi(N) \rangle \\
&= \min_{\varrho(N)} \Big\{ \int \varrho(\boldsymbol{r}) v(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} + \inf_{\Psi(N)\to\varrho(N)} \langle \Psi(N) | \hat{F}(N) | \Psi(N) \rangle \Big\} \\
&= \min_{\varrho(N)} \{ V_{\mathrm{ne}}[\varrho(N)] + F[\varrho(N)] \} \equiv \min_{\varrho(N)} E_v[\varrho(N)].
\end{aligned} \tag{18}$$

Twierdzenia HK mówią o istnieniu określonych związków funkcjonalnych, czyli map (w sensie matematycznym) między gęstością elektronową a innymi właściwościami molekularnymi, ale wcale nie dają pewności, że związki te mają zwartą postać analityczną, nawet w przybliżeniu. Taka forma dokładnego funkcjonału gęstości dla energii, jeśli w ogóle istnieje, zapewne nigdy nie zostanie odkryta! Mimo to w wypadku tego właśnie funkcjonału dostępne są jego zadziwiająco dokładne przybliżenia, które w najbardziej zaawansowanej formie już obecnie dają przewidywania różnic energii w stanie podstawowym z dokładnością wymaganą w typowych zagadnieniach chemicznych, rzędu kilku kcal/mol. Warto podkreślić, że ten poziom realizacji obliczeń numerycznych w DFT został osiągnięty przy radykalnie obniżonym czasie obliczeń i mocno zredukowanych wymaganiach stawianych niezbędnemu sprzętowi komputerowemu.

Zauważmy, że pierwsze twierdzenie HK wskazuje, iż mapa pomiędzy gęstością i funkcją falową niezdegenerowanego stanu podstawowego jest odwracalna,

$$\Psi_0 \Leftrightarrow \varrho_0, \tag{19}$$

ponieważ $\varrho_0(\boldsymbol{r})$ wynika z funkcji falowej przez wycałkowanie (równ. (7)). Inaczej mówiąc, określenie gęstości elektronowej stanu podstawowego jednoznacznie identyfikuje stan kwantowomechaniczny, czyli funkcję falową układu: Ψ_0 i ϱ_0 są więc równoważnymi, dokładnymi specyfikacjami stanu podstawowego układu N elektronów.

Ponieważ funkcja falowa wyznacza także wartości średnie wszystkich wielkości fizycznych, np. wartość średnią wielkości fizycznej A, której odpowiada kwantowomechaniczny operator $\hat{A}$,

$$A_0 = \langle \Psi_0 | \hat{A} | \Psi_0 \rangle, \tag{20}$$

wszystkie własności molekularne w stanie podstawowym muszą być także jednoznacznymi funkcjonałami gęstości elektronowej:

$$A_0 = A_0[\Psi_0[\varrho_0]] \equiv A_0[\varrho_0]. \tag{21}$$

Bardzo często jako uzasadnienie tych z pozoru zaskakujących wniosków podaje się następującą ich ilustrację dla układów molekularnych. Załóżmy, że znamy dokładną gęstość ϱ_0. Łączną liczbę elektronów w układzie otrzymamy przez jej wycałkowanie po całej przestrzeni, a położenia wierzchołków gęstości jednoznacznie wyznaczą położenia jąder. Ponadto z nachylenia wierzchołka gęstości w pozycji jądra można wyznaczyć ładunek tego ostatniego. Tak uzyskane parametry są wystarczające do jednoznacznej specyfikacji hamiltonianu elektronowego (2), którego zagadnienie własne wyznaczy poziomy energetyczne i funkcje falowe, także stanów wzbudzonych, a więc wartości średnie wszystkich wielkości fizycznych układu molekularnego!

3. TEORIA HOHENBERGA–KOHNA–MERMINA

3.1. WIELKOŚCI ŚREDNIE W OTWARTYCH UKŁADACH MOLEKULARNYCH

Twierdzenia Hohenberga–Kohna zostały uogólnione przez Mermina [3] na *układy otwarte* w skończonej temperaturze T, w których średnia liczba elektronów wykazuje fluktuacje. Ten w pełni termodynamiczny opis stanów równowagowych (kwantowomechanicznych *stanów zmieszanych*) gazu elektronowego w układach molekularnych dotyczy statystycznego zespołu układów $\{M[N_i, v] \equiv M_i\}$, dla różnych (całkowitych) liczb elektronów $\{N_i\}$ i stałego potencjału zewnętrznego $v(\mathbf{r})$. Układy zespołu są identyfikowane przez operatory energii $\{\hat{H}[N_i, v] \equiv \hat{H}_i\}$, których zagadnienia własne (równania Schrödingera)

$$\hat{H}[N_i, v]\,\Psi_j[N_i, v]\} = E_j[N_i, v]\}\,\Psi_j[N_i, v] \quad \text{albo} \quad \hat{H}_i\,\Psi_i^j = E_i^j\,\Psi_i^j, \tag{22}$$

wyznaczają stany stacjonarne $\{\Psi_j[N_i, v] \equiv \Psi_i^j\}$, czyli kwantowomechaniczne *stany czyste* [*podstawowe* ($j = 0$) i *wzbudzone* ($j > 0$)] oraz odpowiadające im poziomy energii $\{E_j[N_i, v] \equiv E_i^j\}$.

Z termodynamiki wiadomo, że układ otwarty $\mathscr{M}[\mu, T; v]$ o zadanej temperaturze T, narzuconej przez zewnętrzną „kąpiel cieplną", zawierający elektrony z potencjałem chemicznym μ, równym potencjałowi chemicznemu zewnętrznego *rezerwuaru elektronów* $\mathscr{R}$, opisuje tzw. *wielki zespół kanoniczny* termo-

dynamiki statystycznej. Jego stan równowagowy jest mieszaniną stanów czystych $\{\Psi_i^j\}$,

$$\Psi_{\text{ens}}[\mu, T; v] = \sum_i \sum_{j=0}^{\infty} p_i^j[\mu, T; v]\, \Psi_i^j, \tag{23}$$

określoną przez równowagowe prawdopodobieństwa $\{p_i^j[\mu, T; v] \equiv p_i^j \geqslant 0\}$

$$\{p_i^j[\mu, T; v] = \exp[-\beta(E_i^j - \mu N_i)]/\Xi[\mu, T; v]\}, \tag{24}$$

gdzie $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B jest stałą Boltzmanna, a funkcja rozdziału wielkiego zespołu kanonicznego, $\Xi[\mu, T; v]$ jest zdefiniowana przez następującą sumę po stacjonarnych stanach układów wielkiego zespołu kanonicznego:

$$\Xi[\mu, T; v] = \sum_i \sum_{j=0}^{\infty} \exp[-\beta(E_i^j - \mu N_i)]. \tag{25}$$

Energia średnia w stanie zmieszanym (23) jest średnią „ważoną" energii stanów czystych:

$$E_{\text{ens}}[\mu, T; v] = \sum_i \sum_{j=0}^{\infty} p_i^j[\mu, T; v]\, E_i^j. \tag{26}$$

Podobnie *średnia liczba elektronów* dana jest wyrażeniem

$$N_{\text{ens}}[\mu, T; v] = \sum_i \{\sum_{j=0}^{\infty} p_i^j[\mu, T; v]\} N_i \equiv \sum_i P_i[\mu, T; v]\, N_i. \tag{27}$$

Równowagowy stan podstawowy zespołu wyznacza granica zerowej temperatury bezwzględnej,

$$\Psi_{\text{eq}}[\mu; v] = \Psi_{\text{ens}}[\mu, T = 0; v], \tag{28}$$

z energią średnią $\bar{E}[\mu, v] \equiv E_{\text{ens}}[\mu, T = 0; v]$. Gdy poziom potencjału chemicznego jest kontrolowany warunkiem uzyskania w równowadze zadanej średniej liczby elektronów, $N_{\text{ens}} = N$, charakteryzującej statystyczny układ zespołu $\mathcal{M}$ w połączonym układzie zamkniętym $M = (\mathcal{M} \mid \mathcal{R})$, gdzie przerywana linia pionowa symbolizuje swobodę przepływu elektronów między otwartym układem molekularnym $\mathcal{M}$ a rezerwuarem $\mathcal{R}$, μ jest funkcją N oraz funkcjonałem v:

$$\mu = \mu[N, v]. \tag{29}$$

Wtedy energia średnia podstawowego stanu równowagowego $\mathcal{M}$ w wielkim zespole kanonicznym jest także funkcją średniej liczby elektronów i funkcjonałem potencjału zewnętrznego:

$$\bar{E}[\mu[N, v]; v] \equiv E[N, v]. \tag{30}$$

3.2. POTENCJAŁY TERMODYNAMICZNE JAKO FUNKCJONAŁY GĘSTOŚCI

Wprowadźmy średnią gęstość elektronową w wielkim zespole kanonicznym, odpowiadającą stanowi zmieszanemu $\Psi_{\text{ens}} = \sum_i \sum_{j=0}^{\infty} p_i^j \Psi_i^j$,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_{j=0}^{\infty} p_i^j \varrho_i^j(\mathbf{r}) = n[p; \mathbf{r}], \qquad N_{\text{ens}}[n] = \int n(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}, \tag{31}$$

gdzie wektor $\boldsymbol{p}$ gromadzi prawdopodobieństwa stanów czystych, $\boldsymbol{p} \equiv \{p_i^j\}$, a ϱ_i^j oznacza gęstość elektronową j-tego stanu własnego hamiltonianu $\hat{H}_i$:

$$\varrho_i^j(\boldsymbol{r}) = \varrho_i^j[\Psi_i^j; \boldsymbol{r}] \equiv \langle \Psi_i^j(N_i) | \hat{\varrho}(N_i; \boldsymbol{r}) | \Psi_i^j(N_i) \rangle. \tag{32}$$

Gęstość stanu równowagowego $\Psi_{\text{ens}}[\mu, T; v]$ zespołu statystycznego, $n_{\text{eq}}(\boldsymbol{r}) \equiv n[\boldsymbol{p}_{\text{eq}}; \boldsymbol{r}]$, wyznaczają równowagowe prawdopodobieństwa stanów czystych $\boldsymbol{p}_{\text{eq}} = \{p_i^j[\mu, T; v]\}$,

$$n_{\text{eq}}(\boldsymbol{r}) = \sum_i \sum_{j=0}^{\infty} p_i^j[\mu, T; v] \varrho_i^j(\boldsymbol{r}) = n[\boldsymbol{p}_{\text{eq}}; \boldsymbol{r}]. \tag{33}$$

Z termodynamiki wiadomo, że równowagowe prawdopodobieństwa stanów czystych w wielkim zespole kanonicznym otrzymamy, poszukując minimum potencjału termodynamicznego

$$\Omega(\boldsymbol{p}) = E_{\text{ens}}(\boldsymbol{p}) - \mu N_{\text{ens}}(\boldsymbol{p}) - TS_{\text{ens}}(\boldsymbol{p}), \tag{34}$$

gdzie $S_{\text{ens}}(\boldsymbol{p})$ jest entropią zespołu statystycznego, określoną przez następującą funkcję prawdopodobieństw stanów czystych:

$$S_{\text{ens}}(\boldsymbol{p}) = -k_{\text{B}} \sum_i \sum_{j=0}^{\infty} p_i^j \ln p_i^j. \tag{35}$$

Potencjał $\Omega(\boldsymbol{p})$ jest transformatą Legendre'a energii średniej, odpowiadającą zadanym parametrom stanu wielkiego zespołu kanonicznego: potencjału chemicznego rezerwuaru, $\mu = \partial E_{\text{ens}}[N, S; v]/\partial N$, oraz temperatury kąpieli cieplnej, $T = \partial E_{\text{ens}}[N, S; v]/\partial S$, które pełnią funkcję czynników Langrange'a przy odpowiednich równaniach więzów: $N_{\text{ens}}(\boldsymbol{p}) = N$ oraz $S_{\text{ens}}(\boldsymbol{p}) = S$.

Potencjał $\Omega(\boldsymbol{p})$ możemy interpretować jako funkcjonał średniej gęstości elektronowej $n(\boldsymbol{r})$, $\Omega_v[n]$, poprzez następującą konstrukcję Levy'ego dla zespołu statystycznego:

$$\Omega_v[n] = \min_{\boldsymbol{p} \to n} \Omega(\boldsymbol{p}) = \Omega(\boldsymbol{p}[n]). \tag{36}$$

Optymalne prawdopodobieństwa stanów czystych dla zadanej gęstości elektronowej zespołu wyznaczamy w niej, przeszukując wszystkie prawdopodobieństwa stanów dające zadaną średnią gęstość zespołu statystycznego, $\boldsymbol{p} \to n(\boldsymbol{r})$, i wybierając wektor $\boldsymbol{p}[n]$ dający najniższą wartość potencjału $\Omega(\boldsymbol{p})$.

Mermin [3] wykazał, że równowagową gęstość elektronową wielkiego zespołu kanonicznego, $n[\boldsymbol{p}_{\text{eq}}; \boldsymbol{r}] = n_{\text{eq}}(\boldsymbol{r})$, wyznacza minimum funkcjonału $\Omega_v[n]$ względem dowolnych próbnych gęstości $n(\boldsymbol{r})$,

$$\Omega[\mu, T; v] = \Omega_v[n_{\text{eq}}] = \min_n \Omega_v[n], \quad \text{czyli} \quad \delta\Omega_v[n] = 0, \tag{37}$$

albo równoważnie przez równanie Eulera wynikające z przyrównania do zera pochodnej funkcjonalnej potencjału $\Omega_v[n]$:

$$\delta\Omega_v[n]/\delta n(\boldsymbol{r})|_{n_{\text{eq}}} = 0, \tag{38}$$

Funkcjonował $\Omega_v[n]$ można zapisać w postaci analogicznej do funkcjonału Hohenberga–Kohna (15) dla energii układu zamkniętego:

$$\Omega_v[n] = \int [v(\boldsymbol{r}) - \mu]\, n(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} + G[n] \equiv \bar{\Omega}[u, n], \tag{39}$$

gdzie względny potencjał zewnętrzny $u(\boldsymbol{r}) \equiv v(\boldsymbol{r}) - \mu$, a zależny od temperatury, uniwersalny (niezależny jawnie od potencjału zewnętrznego) funkcjonał $G[n]$ wyznacza wspomniana wcześniej konstrukcja Levy'ego:

$$\begin{aligned} G[n] &= \min_{\boldsymbol{p} \to n} [T^{\mathrm{e}}_{\mathrm{ens}}(\boldsymbol{p}) + V^{\mathrm{ee}}_{\mathrm{ens}}(\boldsymbol{p}) - T\mathcal{S}_{\mathrm{ens}}(\boldsymbol{p})] \\ &\equiv T^{\mathrm{e}}_{\mathrm{ens}}[n] + V^{\mathrm{ee}}_{\mathrm{ens}}[n] - T\mathcal{S}_{\mathrm{ens}}[n]. \end{aligned} \tag{40}$$

Powyżej średnie przyczynki do energii układów zespołu statystycznego, kinetyczny, $T^{\mathrm{e}}_{\mathrm{ens}}(\boldsymbol{p})$, i odpychania elektronów, $V^{\mathrm{ee}}_{\mathrm{ens}}(\boldsymbol{p})$, dane są przez odpowiednie „średnie po zespole" kwantowomechanicznych wartości średnich w stanach czystych:

$$T^{\mathrm{e}}_{\mathrm{ens}}(\boldsymbol{p}) = \sum_i \sum_{j=0}^{\infty} p_i^j \langle \Psi_i^j | \hat{T}_{\mathrm{e}}(N_i) | \Psi_i^j \rangle, \tag{41}$$

$$V^{\mathrm{ee}}_{\mathrm{ens}}(\boldsymbol{p}) = \sum_i \sum_{j=0}^{\infty} p_i^j \langle \Psi_i^j | \hat{V}_{\mathrm{ee}}(N_i) | \Psi_i^j \rangle. \tag{42}$$

Suma tych dwóch przyczynków do energii średniej,

$$F_{\mathrm{ens}}[n] = T^{\mathrm{e}}_{\mathrm{ens}}[n] + V^{\mathrm{ee}}_{\mathrm{ens}}[n], \tag{43}$$

jest więc odpowiednikiem uniwersalnego funkcjonału $F[\varrho]$ dla przypadku próbnych gęstości n wywodzących się z mieszaniny stanów czystych.

Z równań (38) i (39) wynika następujące równanie Eulera na równowagową gęstość w wielkim zespole kanonicznym:

$$u(\boldsymbol{r}) + \delta G[n]/\delta n(\boldsymbol{r})|_{n_{\mathrm{eq}}} = 0 \quad \text{albo} \quad v(\boldsymbol{r}) + \delta G[n]/\delta n(\boldsymbol{r})|_{n_{\mathrm{eq}}} = \mu. \tag{44}$$

Funkcjonał gęstości dla potencjału termodynamicznego wielkiego zespołu kanonicznego daje natychmiast odpowiedni funkcjonał gęstości dla energii swobodnej:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_v[n] &= \Omega_v[n] + \mu N_{\mathrm{ens}}[n] = \int v(\boldsymbol{r})\, n(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} + G[n] \\ &= \int v(\boldsymbol{r})\, n(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} + F_{\mathrm{ens}}[n] - TS_{\mathrm{ens}}[n]. \end{aligned} \tag{45}$$

Zauważmy, że z zasady wariacyjnej (38) dla optymalnej gęstości elektronowej w wielkim zespole kanonicznym wynika także, iż

$$\delta \mathcal{F}_v[n]/\delta n(\boldsymbol{r})|_{n_{\mathrm{eq}}} = \mu \tag{46}$$

Dla $T = 0$ energia swobodna zespołu $\mathcal{F}_v(\boldsymbol{p}) = E_{\mathrm{ens}}(\boldsymbol{p}) - TS_{\mathrm{ens}}(\boldsymbol{p})$ jest identyczna z energią średnią $E_{\mathrm{ens}}(\boldsymbol{p}_0)$, dla równowagowych prawdopodobieństw

$p_0 \equiv p_{eq}[\mu, T=0; v]$:

$$E_{ens}(p_0) = \bar{E}[\mu, v] = E_{ens}(p_0[N, v]) = E[N, v], \tag{47}$$

daną przez następujący funkcjonał średniej gęstości elektronowej $n_0 \equiv n_{eq}[N, T=0; v]$:

$$E[N, v] = E_v[n_0] = \int v(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + F_{ens}[n_0]. \tag{48}$$

3.3. ZASADA WARIACYJNA DLA STANÓW PODSTAWOWYCH OTWARTYCH UKŁADÓW MOLEKULARNYCH

Możemy włączyć warunek zadanej (*średniej*) liczby elektronów w $T=0$, $N_{ens}[n]-N=0$, gdzie N jest zmienną ciągłą przyjmującą wartości ułamkowe, do zasady wariacyjnej dla energii poprzez uwzględnienie tego równania „więzów" w odpowiednim funkcjonale pomocniczym. W równowadze między M i rezerwuarem elektronów $\mathscr{R}$ w połączonym układzie zamkniętym $M = (\mathscr{R} \dagger \mathrm{M})$,

$$\mu = \mu[N, v] = \mu_{\mathscr{R}}, \tag{49}$$

bo wymaga tego warunek stacjonarności energii M względem hipotetycznych przepływów ΔN elektronów między M a $\mathscr{R}$, powiedzmy od układu molekularnego do rezerwuaru:

$$\begin{aligned} dE(\mathrm{M} \dagger \mathscr{R}) &= (\partial E_{\mathscr{R}}/\partial N_{\mathscr{R}})\, dN_{\mathscr{R}} + (\partial E[N, v]/\partial N)\, dN \\ &= (\mu_{\mathscr{R}} - \mu[N, v])\, \Delta N = 0. \end{aligned} \tag{50}$$

Tworząc funkcjonał pomocniczy (potencjał termodynamiczny), którego minimum wyznaczy podstawowy stan równowagowy w zespole statystycznym, mnożymy warunek zadanej średniej liczby elektronów w M przez nieoznaczony czynnik Lagrange'a μ (potencjał chemiczny) i odejmujemy tak uzyskane równanie od funkcjonału energii średniej w zespole.

Ogólna zasada wariacyjna DFT na znalezienie optymalnej gęstości równowagowego stanu podstawowego n_0 dla *otwartego* układu molekularnego M wymaga więc stacjonarności *potencjału pomocniczego*

$$\Omega_v[\mu, n] \equiv E_v[n] - \mu N[n] \equiv \Omega_v[n, T=0], \tag{51}$$

$$\delta(E_v[n] - \mu N[n])|_{n_0} = 0, \tag{52}$$

skąd wynika równanie Eulera dla n_0:

$$\delta\Omega_v[\mu, n]/\delta n|_{n_0} = \delta E_v[n]/\delta_n(\mathbf{r})|_{n_0} - \mu = u(\mathbf{r}) + \delta F_{ens}[n]/\delta n(\mathbf{r})|_{n_0} = 0. \tag{53}$$

Ten ogólny warunek równowagi stanu podstawowego w DFT zastępuje podaną wcześniej *zasadę wariacyjną Schrödingera* mechaniki falowej dla funkcji falowej stanów czystych (6), w której energia stanu podstawowego E_0 jest czynnikiem Lagrange'a związanym z warunkiem unormowania funkcji falowej.

Zauważmy, że z równoważnego zapisu zasady wariacyjnej (52),

$$\delta E_v[n]|_{n_0} = \mu \delta N[n]|_{n_0}, \tag{54}$$

wynika interpretacja fizyczna czynnika μ jako potencjału chemicznego (zob. rys. 1), czyli ujemnej elektroujemności χ otwartego układu molekularnego M:

$$\mu = \delta E_v[n_0[N, v]]/\delta N = \partial E[N, v]/\partial N \equiv \mu[N, v] = -\partial E[Q, v]/\partial Q \equiv -\chi[N, v], \tag{55}$$

gdzie Q oznacza globalny ładunek elektryczny układu molekularnego: $Q = -N + \sum_{\alpha=1}^{m} Z_\alpha$. Identyfikacja $\mu[N, v] = -\chi[N,v]$ jest zgodna z wcześniejszymi, intuicyjnymi propozycjami Mullikena [12], Paulinga [13], Sandersona [14], Iczkowskiego i Margrave'a [58] oraz innych [15].

3.4. ZASADA RÓWNOWAŻENIA LOKALNEGO POTENCJAŁU CHEMICZNEGO (LOKALNEJ ELEKTROUJEMNOŚCI)

Z równania Eulera (53) wynika, że lokalna wartość pochodnej funkcjonalnej $\delta E_v[n]/\delta n(\boldsymbol{r})$, zdefiniowanej przez granicę ilorazu różnicowego,

$$\lim_{\Delta \to 0} \left(E_v[n + \delta n(\Delta)] - E_v[n]\right)/\Delta, \tag{56}$$

dla zlokalizowanej zmiany gęstości elektronowej w punkcie $\boldsymbol{r}$, $\delta n(\Delta) = \Delta\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')$, jest dla $n = n_0$ zrównana w całej przestrzeni na poziomie potencjału chemicznego $\mu = \partial E[N, v]/\partial N$ układu M jako całości:

$$\mu(\boldsymbol{r}) \equiv -\chi(\boldsymbol{r}) = \delta E_v[n]/\delta n(\boldsymbol{r})|_{n_0} = \mu[N, v] = \mu[n_0] \equiv -\chi[n_0] = -\chi[N, v]. \tag{57}$$

Z tej równości wynika więc, że lokalna (zależna od położenia $\boldsymbol{r}$) wielkość $\mu(\boldsymbol{r})$, która wyznacza *lokalny potencjał chemiczny*, równy ujemnej *lokalnej elektroujemności* $\chi(\boldsymbol{r})$, jest w całej przestrzeni taka sama dla równowagowej gęstości n_0 podstawowego stanu układu. Innymi słowy, *lokalne potencjały chemiczne są zrównane na poziomie globalnego potencjału chemicznego*. Jest to formalny dowód intuicyjnej *zasady Sandersona* [14], która postulowała takie właśnie zrównanie lokalnych elektroujemności dla stanu podstawowego gazu elektronowego w cząsteczce.

3.5. TWARDOŚĆ CHEMICZNA

Druga pochodna energii $E[N, v]$ stanu podstawowego otwartego układu molekularnego M względem jego średniej liczby elektronów $N = N_{ens}$,

$$\eta[N, v] = \partial^2 E[N, v]/\partial N^2 = \partial \mu[N, v]/\partial N, \tag{58}$$

wyznacza *chemiczną twardość* gazu elektronowego, wprowadzoną przez Parra i Pearsona [31]. Może być ona podstawą teoretycznego uzasadnienia [6, 31] sformułowanej przez Pearsona [51] reguły HSAB, która głosi, że kwasy (zasady) preferują partnerów zasadowych (kwasowych) o zbliżonym stopniu twardości chemicznej: twarde kwasy tworzą trwałe połączenia z twardymi zasadami, a miękkie kwasy tworzą trwałe związki reagując z miękkimi zasadami. Podobne jakościowe uzasadnienie jest także możliwe [59] dla zbliżonej do HSAB reguły symbiozy Jørgensena [51], która stwierdza, że twarde (miękkie) ligandy w sferze koordynacyjnej jonu metalu przejściowego wzmacniają jego tendencję do dalszego koordynowania twardych (miękkich) ligandów.

Różnice w potencjałach chemicznych dwóch układów molekularnych określają kierunek przepływu elektronów w układach kwasowo-zasadowych: od donora (zasady Lewisa), czyli układu o wyższym potencjale chemicznym (niższej elektroujemności), do akceptora (kwasu Lewisa), czyli układu, w którym elektrony wykazują niższy potencjał chemiczny (wyższą elektroujemność). Aby określić rozmiar takiego przepływu ładunku (CT, od angielskiej nazwy *Charge Transfer*) pomiędzy dwoma układami molekularnymi A i B, podukładami zamkniętego układu $M = (A|B)$, potrzebne są drugie pochodne energii względem liczb elektronów podukładów A i B, czyli parametry twardości chemicznej tych komplementarnych fragmentów M.

Zmiana liczby elektronów w jednym podukładzie, np. w zewnętrznie otwartym A, dla stałej liczby elektronów fragmentu B w połączonym układzie zamkniętym $M_A = (\mathscr{R}_A|A\,|\,B) \equiv (\mathscr{R}_A|M_A)$, wywiera wpływ na poziom potencjałów chemicznych obu podukładów:

$$\mu_X[N_A, N_B, v] = \partial E[N_A, N_B, v]/\partial N_X \equiv \mu_X(M) \qquad X = A, B. \tag{59}$$

Podobny efekt ma wymiana dN_B elektronów między B a jego rezerwuarem w $M_B = (A\,|\,B|\mathscr{R}_B) \equiv (M_B|\mathscr{R}_B)$. Oznacza to konieczność uwzględnienia oprócz *diagonalnych twardości fragmentów*, $\eta_{X,X}(M) = \partial\mu_X[N_A, N_B, v]/\partial N_X$, $X = A, B$, także ich nieznikających *twardości pozadiagonalnych*, $\eta_{X,Y}(M) = \partial\mu_Y[N_A, N_B, v]/\partial N_X$, $X \neq Y$, sprzęgających takie komplementarne podukłady w $M = (A\,|\,B)$.

Rozpatrzmy w tym celu warunek równowagi w przybliżeniu kwadratowego rozwinięcia Taylora energii $E[N_A, N_B, v]$ w szereg potęg wielkości przepływu $N_{CT} = \Delta N_A = -\Delta N_B$ elektronów z B (*zasada*, wyższy potencjał chemiczny) do A (*kwas*, niższy potencjał chemiczny), $B \xrightarrow{N_{CT}} A$,

$$\mu_A(N_{CT} = 0) = \mu_A(M) < \mu_B(N_{CT} = 0) = \mu_B(M). \tag{60}$$

Wymaga on zrównania potencjałów chemicznych obu podukładów po przepływie ładunku,

$$\mu_A(N_{CT}) = \mu_A(M) + [\eta_{A,A}(M) - \eta_{B,A}(M)]\,N_{CT} \equiv \mu_A(M) + \eta_A(M)\,N_{CT}$$
$$= \mu_B(N_{CT}) = \mu_B(M) - [\eta_{B,B}(M) - \eta_{A,B}(M)]\,N_{CT} \equiv \mu_B(M) - \eta_B(M)\,N_{CT}, \tag{61}$$

skąd dostaniemy następujące wyrażenie na optymalną wielkość przepływu:

$$N_{CT} = [\mu_B(M) - \mu_A(M)]/[\eta_A(M) + \eta_B(M)]$$
$$\equiv -\mu_{CT}(M)/\eta_{CT}(M) \equiv \chi_{CT}(M)/\eta_{CT}(M). \tag{62}$$

Taki skoordynowany przepływ między podukładami a ich rezerwuarami, $\Delta N_A = -\Delta N_B = N_{CT} > 0$, jest równoważny przepływowi $B \xrightarrow{N_{CT}} A$ w układzie zamkniętym wzajemnie otwartych reagentów, $M = (A|B)$ albo w równoważnym układzie otwartych $\mathscr{M} = (\mathscr{R}|M) = (\mathscr{R}|A|B)$. Odpowiadająca mu różnica potencjałów chemicznych (dla $N_{CT} = 0$), czyli tzw. potencjał chemiczny *in situ* [38, 39, 45, 47],

$$\mu_{CT}(M) = \partial E[N_A, N_B, v]/\partial N_A|_{N_{CT}=0} - \partial E[N_A, N_B, v]/\partial N_B|_{N_{CT}=0}$$
$$= \mu_A(M) - \mu_B(M) = -\chi_{CT}(M) < 0, \tag{63}$$

równy ujemnej wartości elektroujemności *in situ*, $\chi_{CT}(M) = \chi_A(M) - \chi_B(M) > 0$, określa siłę napędową dla przepływu ładunku w M. Podobnie $\eta_{CT}(M)$ oznacza efektywną twardość *in situ* dla przepływu ładunku między A a B w M, określoną przez sumę efektywnych twardości $\{\eta_X(M)\}$ uwzględniających zarówno diagonalne, jak i pozadiagonalne twardości podukładów.

4. NIECIĄGŁOŚĆ POTENCJAŁU CHEMICZNEGO

4.1. POTENCJAŁ CHEMICZNY W GRANICY $T \to 0$

Wyrażenie na odwrotność równowagowego prawdopodobieństwa stanów czystych w wielkim zespole kanonicznym przyjmuje następującą postać:

$$p_i^j[\mu, T; v]^{-1} = \sum_k \sum_{m=0}^{\infty} \exp[-\beta(E_k^m - \mu N_k)]/\exp[-\beta(E_i^j - \mu N_i)]$$
$$= \sum_k \sum_{m=0}^{\infty} \exp(\beta[\mu(N_k - N_i) - (E_k^m - E_i^j)]). \tag{64}$$

W granicy $T \to 0$ (czyli $\beta \to \infty$) mogą się mieszać tylko stany podstawowe $\{\Psi_i^0\}$ hamiltonianów $\{\hat{H}_i\}$, o energiach $\{E_i^0\}$. Dla uproszczenia notacji odtąd będziemy więc pomijać wyższy wskaźnik w oznaczeniach podstawowych stanów czystych, ich energii i prawdopodobieństw: $\Psi_i^0 = \Psi_i$, $E_i^0 = E_i$, $p_i^0 = p_i$:

$$p_i[\mu, T = 0, v]^{-1} = \sum_j \exp[-\beta(E_j - \mu N_j)]/\exp[-\beta(E_i - \mu N_i)]$$
$$= \sum_j \exp(\beta[\mu(N_j - N_i) - (E_j - E_i)]) \equiv \sum_j \exp(\beta e_{i,j}). \tag{65}$$

Zbadajmy, kiedy stany czyste mogą uczestniczyć w stanach zmieszanych w granicy $T \to 0$: $0 < p_i < 1$; wykluczyliśmy wartość $p_i = 1$, bo oznacza ona

czysty stan Ψ_i. Załóżmy, że badamy małe wychylenia w liczbie elektronów układu elektrycznie obojętnego M^0 ($Q = 0$), dla którego wyjściowo mieliśmy dokładnie $N = N_i \equiv i$ elektronów; stąd $N = N_i - 1 \equiv i - 1$ odpowiada kationowi M^{+1}, a $N_i + 1 \equiv i + 1$ reprezentuje anion M^{-1}. Zauważmy, że warunek skończonej wartości prawdopodobieństwa i-tego stanu podstawowego (dla N_i elektronów poruszających się w potencjale zewnętrznym v), $0 < p_i[\mu, T; v] < 1$, w równowagowym stanie wielkiego zespołu kanonicznego w granicy $T = 0$ oznacza: $1 < p_i^{-1}[\mu, T; v] < \infty$.

Dla $i = j$ mamy $e_{i,i} = 0$, niezależnie od wartości μ; daje to przyczynek $\exp(0) = 1$ do $p_i^{-1}[\mu, T = 0; v]$. Aby opisać średni stan układów zespołu z ułamkowym ładunkiem dodatnim, musimy zmieszać stan układu obojętnego, Ψ_i, przynajmniej z jednym stanem czystym reprezentującym całkowity ładunek dodatni. Ze względów energetycznych najbardziej dostępnym stanem tego typu jest stan podstawowy kationu M^{+1}, Ψ_{i-1}. Dla uzyskania jego udziału w stanie zmieszanym musimy uzyskać skończony przyczynek do $p_i^{-1}[\mu, T = 0; v]$ od $j = i - 1$. Jest to możliwe tylko wtedy, gdy

$$e_{i,i-1} = \mu[(i-1) - i] - (E_{i-1} - E_i) = -\mu - I_i = 0, \tag{66}$$

gdzie $I_i \equiv I_M$ oznacza *potencjał jonizacyjny* układu zawierającego N_i elektronów (M^0). Ostatnie równanie daje więc lewostronną wartość potencjału chemicznego układu M^0, gdy wykazuje on ułamkowy ładunek dodatni w warunkach zerowej temperatury bezwzględnej (rys. 1) [60–62].

Jest to lewostronna pochodna średniej energii zespołu statystycznego, $E_v(N) \equiv E_{ens}[\mu(N), T = 0; v] \equiv \bar{E}_v(Q)$, funkcji średniej liczby elektronów $N = N_{ens}[\mu, T = 0; v]$ (zob. rys. 1),

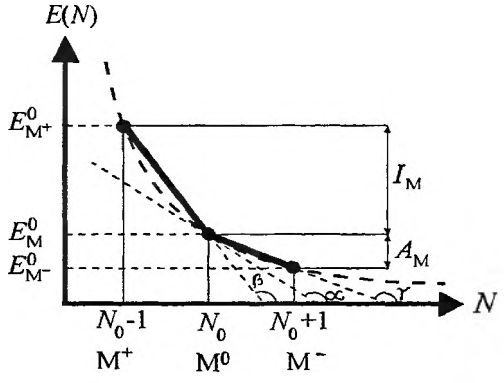
$$\mu_M^{(+)} = dE_v(N)/dN|_{Q>0} = -I_i = -A_{i-1}$$
$$= -d\bar{E}_v(Q)/dQ|_{Q>0} = -\chi_M^{(+)}, \quad i-1 < N < i, \tag{67}$$

gdzie $A_{i-1} \equiv E_{i-1} - E_i$ oznacza powinowactwo elektronowe kationu M^{+1}. Potencjał chemiczny $\mu_M^{(+)}$ (ujemna elektroujemność $\chi_M^{(+)}$) charakteryzuje więc otwarty układ M^0, gdy działa on w $T = 0$ jako donor elektronów (*zasada Lewisa*).

Potencjał chemiczny ma więc w tej granicy temperatury stałą wartość w podanym przedziale N, bo stan równowagowy jest mieszaniną tylko dwóch stanów czystych [60–62]. Stany bardziej zjonizowane $\{\Psi_{j<i-1}\}$ i stan podstawowy anionu Ψ_{i+1} możemy pominąć, bo z równania (95) wynika, że ich prawdopodobieństwa w mieszaninie stanów dla $i - 1 < N < i$ dokładnie znikają w granicy $T = 0$, ze względu na wypukłość funkcji $E_v(N)$, która manifestuje się szybkim wzrostem potencjałów jonizacji układów kulombowskich ze wzrostem ich ładunku Q (rys. 1):

$$\ldots > I_{i-2} = A_{i-3} > I_{i-1} = A_{i-2} > I_i = A_{i-1} > I_{i+1} = A_i, \tag{68}$$

gdzie $A_i = A_M$ oznacza powinowactwo elektronowe M^0.



$$\mu_M = -\chi_M = \frac{\partial E(N)}{\partial N} = \operatorname{tg}\alpha$$

$$= \tfrac{1}{2}[E^0_{M^-} - E^0_{M^+}] = -\tfrac{1}{2}(A_M + I_M) = \tfrac{1}{2}[\mu_M^{(+)} + \mu_M^{(-)}]$$

$$\mu_M^{(+)} = \left.\frac{\partial E(N)}{\partial N}\right|_{dN<0} = -I_M = \operatorname{tg}\beta$$

$$\mu_M^{(-)} = \left.\frac{\partial E(N)}{\partial N}\right|_{dN>0} = -A_M = \operatorname{tg}\gamma$$

$$\eta_M = \frac{\partial^2 E_M^{(2)}(N)}{\partial N^2} = \frac{\partial \mu_M}{\partial N} = E^0_{M^-} + E^0_{M^+} - 2E^0_M = I_M - A_M$$

Rys. 1. Energia średnia równowagowego stanu podstawowego wielkiego zespołu kanonicznego (w temperaturze zera bezwzględnego) jako funkcja średniej liczby elektronów N oraz wynikające z niej oceny potencjału chemicznego μ i chemicznej twardości η gazu elektronowego układu molekularnego M. Ocena Mullikena μ_M jest miarą pochodnej $\partial E_M^{(2)}(N)/\partial N$ funkcji kwadratowej $E_M^{(2)}(N)$ uzyskanej przez interpolację energii stanów podstawowych układu obojętnego M^0, kationu M^{+1} i anionu M^{-1}, wykreślonej grubszą linią przerywaną

Podobny rezultat dostaniemy dla innych przedziałów ułamkowych wartości średniej liczby elektronów N, reprezentujących dodatni średni ładunek netto układów w zespole statystycznym:

$$\mu_{M^+}^{(+)}{}_1 = -I_{i-1} = -A_{i-2}, \quad i-2 < N < i-1; \tag{69}$$

$$\mu_{M^+}^{(+)}{}_2 = -I_{i-2} = -A_{i-3}, \quad i-3 < N < i-2; \quad \text{itd.} \tag{70}$$

Zauważmy dalej, że pochodna $dE_v(N)/dN$ liczona w przedziale $i-1 < N < i$, jest jednocześnie pochodną lewostronną, w stosunku do $N = i$, oraz pochodną prawostronną, w stosunku do $N = i-1$. Uogólniając więc równanie (67) na przedział ujemnego ładunku netto, $i < N < i+1$, gdy układ działa jako akceptor elektronów (*kwas Lewisa*), otrzymamy następującą wartość pochodnej prawostronnej funkcji $E_v(N)$ (rys. 1):

$$\mu_M^{(-)} = dE_v(N)/\partial N|_{Q<0} = -I_{i+1} = -A_i = A_M, \quad i < N < i+1. \tag{71}$$

4.2. NIECIĄGŁOŚĆ POTENCJAŁU CHEMICZNEGO DLA CAŁKOWITYCH WARTOŚCI N

Z powyższych rozważań wynika więc, że w temperaturze zera bezwzględnego równowagowy stan podstawowy wielkiego zespołu kanonicznego dla ułamkowych wartości średniej liczby elektronów N ograniczonych przez przedział między dwoma kolejnymi całkowitymi wartościami liczby elektronów, np. $i < N < i+1$ $(0 > Q > -1)$, jest mieszaniną tylko dwóch stanów czystych: $\Psi_i^0[N_i, v] = \Psi_i$ oraz $\Psi_{i+1}[N_{i+1}, v] = \Psi_{i+1}$. Ich prawdopodobieństwa jednoznacznie wyznacza założona wartość średniej liczby elektronów

$$N = ip_i[N, T = 0; v] + (i+1)\, p_{i+1}[N, T = 0; v] \tag{72}$$

i warunek normalizacji:

$$1 = p_i[N, T = 0; v] + p_{i+1}[N, T = 0; v]. \tag{73}$$

Rozwiązując ten układ równań możemy jawnie wyrazić oba prawdopodobieństwa jako funkcje średniej liczby elektronów N:

$$p_i[N, T = 0; v] = i - N + 1 \equiv 1 - \omega;$$
$$p_{i+1}[N, T = 0; v] = N - i \equiv \omega, \tag{74}$$

gdzie $\omega = -Q = N - i$ reprezentuje odchylenie średniej liczby elektronów od liczby elektronów układu elektrycznie obojętnego $(Q = 0)$.

W tym przedziale wartości N funkcja energii średniej w granicy $T \to 0$ jest więc liniową funkcją N:

$$E_v(N) = E[N, v] = (1-\omega)\, E_i + \omega E_{i+1} \equiv \tilde{E}_v(\omega), \tag{75}$$

której pochodna ma stałą wartość

$$\mu_M^{(-)} = dE_v(N)/dN = d\tilde{E}_v(\omega)/d\omega = E_{i+1} - E_i = -I_{i+1} = -A_i, \tag{76}$$

zgodnie z równ. (71).

Reasumując, funkcja $E_v(N)$ jest zbiorem linii prostych łączących sąsiednie wartości energii stanów czystych, E_i oraz E_{i+1} (rys. 1). Ten ważny rezultat [60, 61] wskazuje, że pojęcie potencjału chemicznego dla całkowitych wartości N (czyli stanów czystych) jest nieokreślone w granicy $T \to 0$, bo lewostronne i prawostronne wartości pochodnej $dE_v(N)/dN$ są różne dla całkowitych wartości $N = i$. Potencjał chemiczny w granicy $T \to 0$ wykazuje więc nieciągłość dla całkowitych wartości średniej liczby elektronów. Nieciągłość ta znika w skończonych temperaturach $T > 0$.

Możemy także interpretować lewostronne i prawostronne wartości pochodnej $dE_v(N)/dN|_i$ w granicy $T \to 0$ jako reprezentujące „*stronnicze*" (*uprzedzone*) oceny potencjału chemicznego układu w stanie podstawowym, gdyż w ich definicjach zakładamy, że układ działa odpowiednio albo jako donor elektronów (*zasada Lewisa*) albo jako akceptor elektronów (*kwas Lewisa*). Zgodnie z teorią informacji *bezstronną* ocenę potencjału chemicznego dla całkowitych wartości $N = i$ dostaniemy, nadając tę samą wagę statystyczną obu

tym założeniom, czyli przyjmując średnią arytmetyczną

$$\mu_M = [\mu_M^{(-)} + \mu_M^{(+)}]/2 = -[A_M + I_M]/2 = \partial E_M^{(2)}(N)/\partial N|_{N=i}, \tag{77}$$

zgodnie ze znaną propozycją Mullikena [12]. Taką bezstronną ocenę potencjału chemicznego powinniśmy stosować wtedy, gdy *a priori* nie wiemy, w jakim otoczeniu (kwasowym czy zasadowym) znajduje się układ molekularny M. Warto podkreślić, że ta ocena Mullikena jest dokładnym potencjałem chemicznym dla całkowitej wartości $N = i$ dla dowolnie małego otoczenia ε temperatury $T = 0$ K [6]. Biorąc pod uwagę praktyczną nieosiągalność dokładnej temperatury zera bezwzględnego, należy stwierdzić, że wzór Mullikena (77) jest właściwym wyrażeniem na potencjał chemiczny dla całkowitej liczby elektronów.

W ostatnim równaniu zaznaczyliśmy także, że wzór Mullikena reprezentuje pochodną kwadratowej funkcji energii $E_M^{(2)}(N)$ otrzymanej przez paraboliczną interpolację energii stanów podstawowych M^0, M^{+1} i M^{-1} (por. rys. 1).

Dla układu otwartego M w kontakcie z makroskopowym rezerwuarem elektronów $\mathscr{R}$ w $\mathscr{M} = (M|\mathscr{R})$, $\eta_{\mathscr{M},\mathscr{R}} = 0$, bo aktualna wartość średniej liczby elektronów w M nie ma wpływu na wartość potencjału chemicznego rezerwuaru: $\mu_{\mathscr{R}} = \text{const}$. Zauważmy, że układ molekularny M w $\mathscr{M}$ jest częścią układu makroskopowego, a tym samym nieskończenie miękkiego. Nic więc zaskakującego, że w tej konsekwentnej interpretacji termodynamicznej charakteryzuje go zerowa twardość, wynikająca ze stałości potencjału chemicznego w przedziale ułamkowych wartości liczby elektronów, pomiędzy kolejnymi wartościami całkowitymi.

4.3. ENERGIA W UKŁADZIE DONOROWO-AKCEPTOROWYM

Między rozseparowanymi podukładami A oraz B, gdy ich wzajemna odległość $R_{A-B} \to \infty$, nie ma sprzężenia ładunkowego, $\eta_{A,B} = \eta_{B,A} = 0$, tzn. stan jednego fragmentu nie zależy od aktualnej liczby elektronów na drugim fragmencie, w przeciwieństwie do silnie oddziałujących fragmentów molekularnych na bliskich odległościach [zob. równ. (59)–(63)].

Zbadajmy teraz zmiany w energii układu dwóch bardzo odległych ($R_{A-B} \to \infty$), praktycznie rozseparowanych podukładów A oraz B, z których pierwszy wykazuje wyższą elektroujemność, $\chi_A > \chi_B$, czyli niższy potencjał chemiczny: $\mu_A < \mu_B$. W takiej parze A działa więc jako kwas (akceptor elektronów), B zaś jest zasadą (donorem elektronów).

Nasuwa się zasadnicze pytanie: dlaczego układy izolowane wykazują całkowite liczby elektronów, mimo różnic w ich elektroujemnościach? Wyjaśnienia tego faktu [61] dostarcza analiza zmiany energii odpowiadającej przeniesieniu nieskończenie małej liczby elektronów, $dN = N_{CT} > 0$, pomiędzy obu podukładami (por. rys. 2). Rozpatrzmy najpierw przepływ dN elektronów w kierunku $B \xrightarrow{dN} A$, zgodny z założoną różnicą w elektroujemnościach obu komplementarnych podukładów:

$$\Delta E_{B\to A}^{\infty}(dN) = [\mu_A^{(-)} - \mu_B^{(+)}]\,dN = [-A_A + I_B]\,dN > 0, \tag{78}$$

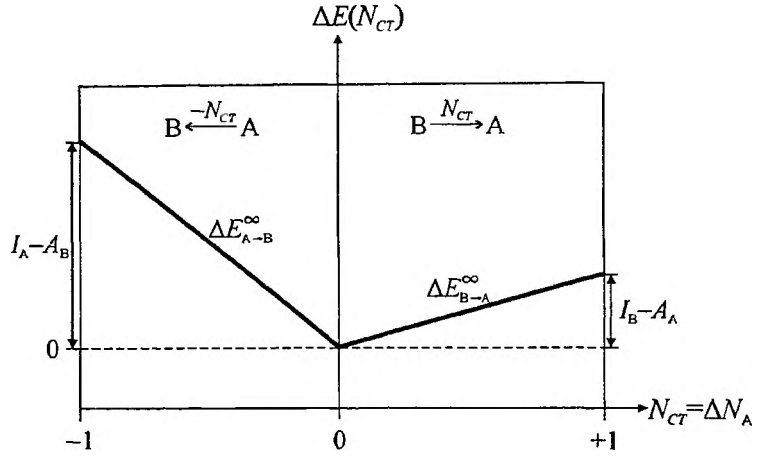
bo z doświadczenia wiemy, że potencjał jonizacyjny dowolnego układu kulombowskiego jest zawsze większy od powinowactwa elektronowego dowolnego układu kulombowskiego:

$$I_A > I_B > A_A > A_B. \tag{79}$$

Przepływ w kierunku odwrotnym $B \xleftarrow{dN} A$, przeciwnie do spontanicznego przepływu wynikającego z różnicy elektroujemności podukładów, musi wymagać jeszcze większego nakładu energii. Rzeczywiście, dla tego przypadku otrzymamy (rys. 2, dla $dN = -N_{CT} < 0$):

$$\Delta E^{\infty}_{A\to B}(dN) = [\mu_B^{(-)} - \mu_A^{(+)}]\, dN = [I_A - A_B]\, dN > \Delta E^{\infty}_{B\to A}(dN) > 0. \tag{80}$$

Ta obserwacja rozwiązuje pozorny paradoks, że mimo różnic w elektroujemnościach związki chemiczne pozostają obojętne. Z powyższej analizy wynika bowiem, że para obojętnych układów $(A^0 + B^0)$ okazuje się zawsze korzystniejsza energetycznie od par $(A^{+\omega} + B^{-\omega},)$ i $(A^{-\omega} + A^{+\omega})$, wykazujących częściowe przeniesienie ładunku elektronu między komplementarnymi podukładami, co jawnie ilustruje rys. 2. Nieciągłość potencjału chemicznego wyjaśnia także, dlaczego produkty dysocjacji mają zawsze całkowite liczby elektronów.



Rys. 2. Wykres zmian całkowitej energii elektronowej w układzie donorowo-akceptorowym, zawierającym praktycznie rozseparowane (nieskończenie odległe) podukłady A (kwas) i B (zasada), jako funkcji rozmiaru przeniesienia ładunku $0 \leqslant N_{CT} = \Delta N_A = -\Delta N_B \leqslant 1$

5. METODA KOHNA–SHAMA

5.1. PRZYBLIŻENIE ORBITALNE

Schemat praktycznej realizacji obliczeń wykorzystujących zasadę wariacyjną DFT w obliczeniach struktury elektronowej układów molekularnych i ciała stałego został zaproponowany przez Kohna i Shama [2] rok po sformułowa-

niu twierdzeń HK [1]. Metoda ta oznaczana jest skrótami KS (od nazwisk twórców) albo LDA, na określenie *przybliżenia lokalnej gęstości* (nazwa angielska: *Local Density Approximation*), na którym opiera się zastosowany w niej funkcjonał gęstości elektronowej dla energii.

Metoda KS wyznacza gęstość elektronową stanu podstawowego rzeczywistego układu wzajemnie odpychających się elektronów poruszających się w zewnętrznym potencjale kreowanym przez ładunki nieruchomych jąder, przez rozwiązanie prostszego równania Schrödingera dla hipotetycznego układu elektronów niezależnych (o zerowym ładunku) o tej samej gęstości elektronowej co w układzie rzeczywistym, poruszających się w *potencjale efektywnym* zawierającym potencjał elektrostatyczny od jąder i elektronów i tzw. *potencjał korelacyjno-wymienny*. W metodzie tej nie ma potrzeby wyznaczania korelowanej funkcji falowej układu rzeczywistego, ponieważ sama znajomość gęstości stanu podstawowego wystarcza do wyznaczenia energii układu rzeczywistego. Pomimo braku jawnej postaci funkcji falowej w metodzie KS, do celów interpretacyjnych często wykorzystuje się funkcję falową układu hipotetycznego, daną w postaci funkcji wyznacznikowej określonej przez *orbitale Kohna–Shama*.

W schemacie KS nieznany funkcjonał gęstości dla energii, $E_v[\varrho]$, przybliża się, wykorzystując znany funkcjonał energii dla układu hipotetycznego, uzupełniając go korektą energii kinetycznej i energii odpychania elektronów, wynikającą z klasycznego oddziaływania elektronów dla zadanej ich gęstości, oraz korelacji wymiennej i kulombowskiej. Ten ostatni przyczynek wyznacza funkcjonał tzw. *energii korelacyjno-wymiennej*, $E_{xc}[\varrho]$, którego dokładna postać nie jest znana. W przybliżeniu LDA lokalną gęstość funkcjonału $E_{xc}[\varrho]$ wyznacza się tak, jak dla jednorodnego gazu elektronowego o gęstości równej lokalnej wartości gęstości elektronowej w układzie rzeczywistym. W dokładniejszych obliczeniach taki funkcjonał można poprawić o znane korekty na lokalną niejednorodność gazu elektronowego w układach molekularnych, zgodnie z tzw. *rozwinięciem gradientowym* energii korelacyjno-wymiennej; taki udoskonalony funkcjonał wyznacza tzw. *przybliżenie nielokalne* (NL) metody KS, oznaczane niekiedy skrótem NLDA (od nazwy angielskiej *Non-Local Density Approximation*).

W metodzie KS gęstość elektronową zamkniętego układu molekularnego zawierającego N elektronów wyznaczamy za pośrednictwem jednowyznacznikowej funkcji falowej hipotetycznego układu elektronów niezależnych,

$$\Psi_{KS} = |\tilde{\phi}_1, \tilde{\phi}_2, \ldots|, \tag{81}$$

zdefiniowanej przez zajęte (ortonormalne) *spin-orbitale* (SO) KS:

$$\tilde{\phi}_i(x) = \phi_i(r)\zeta_i(\sigma), \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{i,j}, \quad i, j = 1, 2, \ldots, \tag{82}$$

oraz ich obsadzenia $\{n_i\}$, co w skrócie oznaczamy jako $\varrho = \varrho[\{\phi_i\}, \{n_i\}]$:

$$\varrho(r) = \sum_i n_i \sum_{\sigma=-1/2}^{1/2} |\tilde{\phi}_i(x)|^2 = \sum_i n_i |\phi_i(r)|^2. \tag{83}$$

W tym równaniu $\zeta_i(\sigma)$ oznacza funkcję spinową i-tego SO, a $\phi_i(\boldsymbol{r})$ reprezentuje podlegającą optymalizacji jego część przestrzenną, czyli *orbital molekularny* (MO).

Liczby obsadzeń SO, $\{n_i\}$, mogą przybierać wartości ułamkowe w otwartopowłokowych stanach podstawowych; spełniają one naturalne ograniczenia wynikające z zasady Pauliego, $0 \leqslant n_i \leqslant 1$. Ponadto muszą się one sumować do całkowitej liczby elektronów w cząsteczce, $\sum_i n_i = N$.

Użycie modelu orbitalnego ma na celu wykorzystanie znanego, dokładnego wyrażenia na energię kinetyczną elektronów niezależnych, w postaci funkcjonału orbitali definiujących wyznacznik KS i gęstość elektronową ϱ:

$$T_s[\{\phi_i\}, \{n_i\}] = \sum_i n_i \langle \phi_i | -\tfrac{1}{2}\nabla | \phi_i \rangle \equiv T_s[\varrho[\{\phi_i\}, \{n_i\}]]. \tag{84}$$

W ten sposób orbitalna energia kinetyczna (84) wyznacza pośrednio funkcjonał gęstości dla energii kinetycznej elektronów niezależnych, $T_s[\varrho]$.

Znany jest wprawdzie jawny, przybliżony funkcjonał gęstości dla energii kinetycznej elektronów, $T_e[\varrho]$, wyprowadzony na gruncie modelu Thomasa–Fermiego–Diraca–Weizsäckera [16–20] (zob. podrozdział 8.1), ale jego dokładność jest niewystarczająca do obliczeń molekularnych. Należy podkreślić, że wyznacznik KS nie jest funkcją falową układu rzeczywistego, oddziałujących (zależnych) elektronów, bo reprezentuje fikcyjny układ KS N elektronów niezależnych, które zachowują się tak we wzajemnych oddziaływaniach, jakby nie wykazywały ładunku elektrycznego. Nie jest to jednak ograniczenie, bo energię układu rzeczywistego w metodzie DFT wyznaczamy z gęstości elektronowej, z założenia identycznej w hipotetycznym modelu KS i w układzie rzeczywistym.

5.2. FUNKCJONAŁ GĘSTOŚCI DLA ENERGII

Napiszmy za Kohnem i Shamem funkcjonał gęstości elektronowej dla energii w następującej postaci:

$$\begin{aligned} E_v[\varrho] &= T_s[\varrho] + \int v(\boldsymbol{r})\varrho(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} + \tfrac{1}{2}\int\int \varrho(\boldsymbol{r})\varrho(\boldsymbol{r}')|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^{-1}\,d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{r}' + E_{xc}[\varrho] \\ &\equiv T_s[\varrho] + V_{ne}[\varrho] + J_{ee}[\varrho] + E_{xc}[\varrho]; \end{aligned} \tag{85}$$

$T_s[\varrho]$ jest zdefiniowaną powyżej energią kinetyczną niezależnych elektronów przybliżenia orbitalnego KS, $V_{ee}[\varrho]$ i $J_{ee}[\varrho]$ reprezentują odpowiednio energię przyciągania elektronów przez jądra i klasyczną energię odpychania elektronów, a funkcjonał energii korelacyjno-wymiennej, $E_{xc}[\varrho]$, reprezentuje resztę energii elektronowej, w tym korelacyjny przyczynek do energii kinetycznej. Efekty korelacji elektronowej spowodowane ich kulombowskim oddziaływaniem oznaczamy indeksem „c" (od angielskich określeń *coulombic* albo *correlation*); podobnie przyczynki do funkcjonałów od korelacji wymiennej,

spowodowanej statystyką Fermiego–Diraca, identyfikujemy indeksem „x" (fonetycznym skrótem od angielskiej nazwy *exchange*).

Jak już wspomnieliśmy, oprócz dominujących przyczynków potencjalnych funkcjonał $E_{xc}[\varrho]$ zawiera także poprawkę $T_c[\varrho]$ do energii kinetycznej niezależnych elektronów, $T_s[\varrho]$, nazywaną *korelacyjną energią kinetyczną*. Rzeczywisty funkcjonał energii potencjalnej odpychania elektronów dla zadanej gęstości ϱ dany jest więc następującym wyrażeniem:

$$V_{ee}[\varrho] = J_{ee}[\varrho] + E_{xc}[\varrho] - T_c[\varrho]. \tag{86}$$

Dokładna postać kluczowego funkcjonału $E_{xc}[\varrho]$ nie jest znana, chociaż dostępne są w miarę dokładne jego przybliżenia. W rozdziale 8 podsumowaliśmy wnioski dotyczące ogólnej struktury tego funkcjonału oraz podaliśmy przykłady funkcjonałów stosowanych w obliczeniach numerycznych. W części pierwszej tego rozdziału przedstawiliśmy ograniczenia na postać członów rozwinięcia gradientowego jego dominującej części potencjalnej:

$$K_{xc}[\varrho] = E_{xc}[\varrho] - T_c[\varrho], \tag{87}$$

wynikające z *jednorodnego* skalowania gęstości elektronowej [63]. Uogólnienie tej analizy na przybliżenia funkcjonału $E_{xc}[\varrho]$ teorii KS podali Levy, Görling i Perdew [64]. Wyprowadzone przez nich warunki na postać przybliżonych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych uwzględniają także ich własności względem *niejednorodnego* skalowania gęstości elektronowej.

5.3. RÓWNANIA KOHNA–SHAMA

W ogólnej zasadzie wariacyjnej metody KS, w której jednocześnie poszukujemy optymalnych orbitali i ich obsadzeń $\boldsymbol{n} = (n_1, n_2, \ldots)$ dla zadanej całkowitej liczby elektronów N, musimy wyznaczyć minimum funkcjonału pomocniczego energii:

$$\delta\{\bar{E}_v[\{\phi_i\}, \boldsymbol{n}] - \sum_i \sum_j \theta_{i,j}(\langle\phi_i|\phi_j\rangle - \delta_{i,j}) - \mu(\sum_i n_i - N)\} = 0, \tag{88}$$

gdzie $\bar{E}_v[\{\phi_i\}, \boldsymbol{n}] \equiv E_v[\varrho[\{\phi_i\}, \boldsymbol{n}]]$; czynniki Lagrange'a $\{\theta_{i,j}\}$ związane są z więzami ortonormalności orbitali, a potencjał chemiczny μ wymusza właściwą liczbę elektronów w układzie. Dla *kanonicznej reprezentacji orbitali KS*, w której macierz czynników Lagrange'a więzów ortonormalności przyjmuje postać diagonalną, $\{\theta_{i,j} = n_i\varepsilon_i\delta_{i,j}\}$, równania na optymalne orbitale otrzymamy przyrównując do zera wariację tego funkcjonału, liniową w $\{\delta\phi_i^*\}$ (lub równoważnie wariację liniową w $\{\delta\phi_i\}$). Na przykład, wariacje orbitali sprzężonych zespolonych dają następujące zmiany przyczynków do energii elektronowej:

$$\delta T_s = \sum_i n_i \langle\delta\phi_i| -\tfrac{1}{2}\Delta_i|\phi_i\rangle,$$

$$\delta V_{ne} = \sum_i \int\int [\delta V_{ne}/\delta\varrho(r)]\,[\delta\varrho(r)/\delta\phi_i^*(r')]\,\delta\phi_i^*(r')\,dr\,dr'$$
$$= \sum_i \int\int v(r)\,[\delta\varrho(r)/\delta\phi_i^*(r')]\,\delta\phi_i^*(r')\,dr\,dr'$$
$$= \sum_i \int\int v(r)\,[n_i\phi_i(r')\,\delta(r-r')]\,\delta\phi_i^*(r')\,dr\,dr'$$
$$= \sum_i n_i \langle \delta\phi_i | v | \phi_i \rangle,$$

$$\delta J_{ee} = \sum_i \int\int [\delta J_{ee}/\delta\varrho(r)]\,[\delta\varrho(r)/\delta\phi_i^*(r')]\,\delta\phi_i^*(r')\,dr\,dr'$$
$$= \sum_i n_i \langle \delta\phi_i \,|\, \int \varrho(r')/|r-r'|\,dr' \,|\, \phi_i \rangle,$$

$$\delta E_{xc}[\varrho] = \sum_i \int\int [\delta E_{xc}/\delta\varrho(r)]\,[\delta\varrho(r)/\delta\phi_i^*(r')]\,\delta\phi_i^*(r')\,dr\,dr'$$
$$= \sum_i \int\int v_{xc}(r)\,[n_i\phi_i(r')\,\delta(r-r')]\,\delta\phi_i^*(r')\,dr\,dr'$$
$$= \sum_i n_i \langle \delta\phi_i | v_{xc} | \phi_i \rangle.$$

Uwzględniając te wyrażenia w zasadzie wariacyjnej otrzymamy wtedy równanie

$$\sum_i n_i \langle \delta\phi_i | \hat{H}_{KS} - \varepsilon_i | \phi_i \rangle = 0, \tag{89}$$

gdzie efektywny hamiltonian jednoelektronowy $\hat{H}_{KS}(r) = -\frac{1}{2}\Delta + v_{KS}(r)$ wyznacza potencjał efektywny

$$v_{KS}(r) = \{v(r) + \int \varrho(r')\,|r-r'|^{-1}\,dr'\} + v_{xc}(r) \equiv v_H(r) + v_{xc}(r), \tag{90}$$

zawierający obok elektrostatycznego *potencjału Hartree*, $v_H(r)$, od punktowych ładunków m jąder i ciągłego rozkładu ładunku N elektronów, także *potencjał korelacyjno-wymienny*, $v_{xc}(r)$, zdefiniowany przez pochodną funkcjonalną energii korelacyjno-wymiennej:

$$v_{xc}(r) = \delta E_{xc}[\varrho]/\delta\varrho(r). \tag{91}$$

Ze względu na dowolność wariacji orbitali w równ. (89) może być ono spełnione tylko wtedy, gdy

$$(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i)\,\phi_i = 0 \quad \text{albo} \quad \hat{H}_{KS}(r)\,\phi_i(r) = \varepsilon_i\,\phi_i(r), \qquad i = 1, 2, \ldots \tag{92}$$

Wariacje orbitali rzeczywistych dają identyczne równanie na optymalne orbitale KS, ponieważ $\hat{H}_{KS}$ jest operatorem hermitowskim. Podobnie jak w metodzie HF powyższe równania KS, wyznaczające optymalne orbitale KS, mają więc prostą postać układu efektywnych jednoelektronowych równań Schrödingera.

Orbitale KS reprezentują *elektrony efektywnie korelowane* i jako takie różnią się od kanonicznych orbitali metody HF, chociaż w dużym stopniu te ostatnie przypominają.

Metoda KS zakłada znajomość skomplikowanego funkcjonału $E_{xc}[\varrho]$; jego dokładna postać zapewne nigdy nie zostanie odkryta. Dostępne są jednak przybliżenia $E_{xc}[\varrho]$ (rozdział 8), zapewniające dokładność przewidywań wielkości fizycznych adekwatną do większości zagadnień struktury elektronowej stanów podstawowych układów molekularnych i ciała stałego.

5.4. CAŁKOWITA ENERGIA ELEKTRONOWA

Łączną energię elektronową metody KS można wyrazić przez wartości własne hamiltonianu KS i przez funkcjonały gęstości elektronowej. Odejmując od sumy energii orbitalnych metody KS,

$$E_{KS}^{orb}[\varrho] = \sum_i n_i \varepsilon_i, \tag{93}$$

całkowitą energię potencjalną elektronów niezależnych,

$$V_{KS}[\varrho] = \int v_{KS}(\boldsymbol{r})\,\varrho(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}, \tag{94}$$

dostaniemy energię kinetyczną elektronów niezależnych:

$$\begin{aligned} T_s[\varrho] &\equiv \sum_i n_i \langle \phi_i | -\tfrac{1}{2}\Delta | \phi_i \rangle = E_{KS}^{orb}[\varrho] - V_{KS}[\varrho] \\ &= E_{KS}^{orb}[\varrho] - \int v(\boldsymbol{r})\,\varrho(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} - \int\int \varrho(\boldsymbol{r})\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^{-1}\,\varrho(\boldsymbol{r}')\,d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{r}' \\ &\quad - \int v_{xc}(\boldsymbol{r})\,\varrho(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} \equiv E_{KS}^{orb}[\varrho] - V_{ne}[\varrho] - 2J_{ee}[\varrho] - \int v_{xc}(\boldsymbol{r})\,\varrho(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}. \end{aligned} \tag{95}$$

Do tej energii kinetycznej musimy dodać energię przyciągania elektronów przez jądra oraz pełną energię odpychania oddziałujących elektronów (z korektą $T_c[\varrho]$ energii kinetycznej w $E_{xc}[\varrho]$), co daje ostateczne wyrażenie na funkcjonał gęstości dla energii elektronowej w metodzie KS:

$$\begin{aligned} E_v^{KS}[\varrho] &= E_{KS}^{orb}[\varrho] - J_{ee}[\varrho] + E_{xc}[\varrho] - \int v_{xc}(\boldsymbol{r})\,\varrho(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} \\ &= \sum_i n_i \varepsilon_i - \tfrac{1}{2}\int\int \varrho(\boldsymbol{r})\,\varrho(\boldsymbol{r}')\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^{-1}\,d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{r}' \\ &\quad + E_{xc}[\varrho] - \int v_{xc}(\boldsymbol{r})\,\varrho(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}. \end{aligned} \tag{96}$$

Do wyliczenia całkowitej energii elektronowej w metodzie KS znajomość korelowanej funkcji falowej układu rzeczywistego, do reprezentacji której potrzebne byłoby złożone rozwinięcie typu CI, nie jest więc konieczna; wystarczy bowiem optymalna gęstość elektronowa $\varrho(\boldsymbol{r})$ oraz energie $\{\varepsilon_i\}$ i obsadzenia $\{n_i\}$ orbitali KS.

6. FIZYCZNA INTERPRETACJA ORBITALI KOHNA–SHAMA

6.1. TWIERDZENIE JANAKA

Optymalne orbitale KS, $\{\phi_i(\boldsymbol{n})\}$, dla ich zadanych obsadzeń $\boldsymbol{n} = n_1, n_2, \ldots)$, wyznaczają optymalną gęstość elektronową $\varrho[\{\phi_i(\boldsymbol{n})\}, \boldsymbol{n}]$, a więc także minimum funkcjonału energii elektronowej (96). Tak otrzymana energia może być więc traktowana jako funkcja liczb obsadzeń orbitali KS:

$$E_v[\varrho[\{\phi_i(\boldsymbol{n})\}, \boldsymbol{n}]] \equiv \tilde{E}_v[\boldsymbol{n}, \varrho(\boldsymbol{n})] \equiv E_v(\boldsymbol{n}). \tag{97}$$

Spełnia ona następujące *twierdzenie Janaka* [65]:

$$\partial E_v(\boldsymbol{n})/\partial n_i = \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, \ldots, \tag{98}$$

które nadaje interpretację fizyczną wartościom własnym hamiltonianu KS.

Przypomnijmy, że przybliżone *twierdzenie Koopmansa* [66] teorii HF,

$$\begin{aligned} -I^0(\varphi_i) &\equiv -(E_i^+[\varphi(\mathrm{M}^0)] - E^0[\varphi(\mathrm{M}^0)]) \\ &\equiv \Delta E^{\mathrm{HF}}[\varphi(\mathrm{M}^0), \{\Delta n_i = -1, \Delta n_{j\neq i} = 0\}]/\Delta n_i \\ &\approx \partial E^{\mathrm{HF}}(\varphi(\mathrm{M}^0), \{n_j\})/\partial n_i = e_i(\mathrm{M}^0), \end{aligned} \tag{99}$$

podobnie wiązało energie $\{e_i\}$ kanonicznych orbitali metody HF, $\varphi \equiv \{\varphi_i\}$, z ocenami potencjałów jonizacji $I^0(\varphi_i)$ wybicia elektronu z i-tego orbitalu, wynikającymi z przybliżenia „zamrożonych" kształtów kanonicznych orbitali HF podczas jonizacji, $\varphi(\mathrm{M}_i^{+1}) \approx \varphi(\mathrm{M}^0)$. Powyżej $E_i^+[\varphi(\mathrm{M}^0)]$ oznacza energię metody HF dla kationu powstałego przez wybicie elektronu z poziomu $e_i(\mathrm{M}^0)$, ocenioną dla „zamrożonych" kształtów orbitali kanonicznych układu obojętnego i ustalonych obsadzeń pozostałych orbitali. W ostatnim równaniu zaznaczyliśmy także, iż tak otrzymaną różnicę energii można traktować jako iloraz różnicowy przybliżający cząstkową pochodną populacyjną energii metody HF dla „zamrożonych" kształtów orbitali. Z takiego zapisu twierdzenia Koopmansa widać, że może być ono interpretowane jako wyznaczające, metodą różnic skończonych, przybliżoną pochodną cząstkową energii elektronowej względem obsadzenia i-tego orbitalu kanonicznego. Twierdzenie to jest więc rzeczywiście odpowiednikiem twierdzenia Janaka na gruncie metody HF. Mimo tego ogólnego podobieństwa należy jednak podkreślić zasadniczą różnicę między obu tymi twierdzeniami: wartości własne hamiltonianu KS reprezentują *dokładne* pochodne cząstkowe funkcjonału energii elektronowej względem liczb obsadzeń, uwzględniające pełną relaksację orbitali KS, oraz energię korelacji elektronowej, całkowicie zaniedbane w przybliżeniu HF.

Dowód twierdzenia Janaka jest stosunkowo prosty. Korzystamy w tym celu z podanego wcześniej wyrażenia na energię całkowitą w przybliżeniu KS,

$$\begin{aligned} E_v(\boldsymbol{n}) = \tilde{E}_v[\boldsymbol{n}, \varrho(\boldsymbol{n})] &\equiv \sum_i n_i \langle \phi_i[\varrho(\boldsymbol{n})] | -\tfrac{1}{2}\Delta | \phi_i[\varrho(\boldsymbol{n})] \rangle + V_{\mathrm{ne}}[\varrho(\boldsymbol{n})] \\ &+ J_{\mathrm{ee}}[\varrho(\boldsymbol{n})] + E_{\mathrm{xc}}[\varrho(\boldsymbol{n})]. \end{aligned} \tag{100}$$

Następnie różniczkujemy względem n_k, korzystając z reguły „łańcucha", wyrażającej częściową zależność energii $\tilde{E}_v[\boldsymbol{n}, \varrho(\boldsymbol{n})]$ od $\boldsymbol{n}$ poprzez gęstość elektronową. Dla optymalnych orbitali $\{\phi_i(\boldsymbol{n})\}$, spełniających równania KS, otrzymamy wtedy rzeczywiście k-tą energię orbitalną metody KS:

$$\frac{\partial E_v(\boldsymbol{n})}{\partial n_k} = \left(\frac{\partial \tilde{E}_v}{\partial n_k}\right)_{\varrho} + \int \left(\frac{\delta \tilde{E}_v}{\delta \varrho(\boldsymbol{r})}\right)_{\boldsymbol{n}} \left(\frac{\partial \varrho(\boldsymbol{r})}{\partial n_k}\right) d\boldsymbol{r} = \langle \phi_k | -\tfrac{1}{2}\Delta + v_{\mathrm{KS}} | \phi_k \rangle = \varepsilon_k. \quad (101)$$

6.2. POTENCJAŁ CHEMICZNY ELEKTRONÓW W PRZYBLIŻENIU KS

Wyprowadźmy teraz równanie na optymalne liczby obsadzeń SO, $\boldsymbol{n} = (n_1, n_2, \ldots)$. W tym celu przyrównamy do zera pochodne minimum funkcjonału pomocniczego (88) (dla optymalnych orbitali) względem $\{n_i\}$. Aby automatycznie spełnić ograniczenia Pauliego na poszukiwane niewiadome, wyrazimy je za Gilbertem [53] przez zmienne kątowe

$$\boldsymbol{a} = (a_1, a_2, \ldots), \qquad 0 \leqslant n_i \equiv \cos^2 a_i \leqslant 1, \qquad i = 1, 2, \ldots \quad (102)$$

Z zasady wariacyjnej [por. równ. (52) i (53)] dla gęstości $\varrho = \varrho(\boldsymbol{n})$ i z twierdzenia Janaka (98) wynika więc następujący warunek na optymalną wartość zmiennej kątowej liczby obsadzenia orbitalu ϕ_k:

$$\{\partial \tilde{E}_v[\{\phi_i(\boldsymbol{n})\}, \boldsymbol{n}]/\partial n_k\} - \mu(\partial N/\partial n_k)(\partial n_k/\partial a_k) = (\varepsilon_k - \mu)\sin(2a_k) = 0. \quad (103)$$

Możliwe są trzy przypadki spełnienia tego równania:
(1) $\varepsilon_k = \mu$, dla dowolnego a_k ($0 \leqslant n_k \leqslant 1$, ułamkowe obsadzenia SO);
(2) $\varepsilon_k \neq \mu$, dla $a_k = 0$ ($n_k = 1$, całkowicie zajęty SO);
(3) $\varepsilon_k \neq \mu$, dla $a_k = \pi/2$ ($n_k = 0$, wirtualny [nie zajęty] SO).

Pierwszy z nich identyfikuje potencjał chemiczny układu otwartego M jako energię najwyższego obsadzonego SO KS (HOMO, skrót od angielskiej nazwy *Highest Occupied Molecular Orbital*), wyznaczającą *poziom Fermiego* układu molekularnego: $\varepsilon_{\mathrm{HOMO}} = \mu$. Należy podkreślić, że w termodynamicznej interpretacji potencjału chemicznego $\mu = \mu_{\mathscr{R}}$, gdzie $\mu_{\mathscr{R}}$ oznacza potencjał chemiczny rezerwuaru elektronów, z których układ molekularny M jest w równowadze w układzie połączonym $\mathscr{M} = (\mathrm{M}|\mathscr{R})$. Wynika stąd, że w metodzie KS wszystkie orbitale o energiach $\varepsilon_k < \mu$ muszą być całkowicie obsadzone elektronami [przypadek (2)], a orbitale o energiach $\varepsilon_k > \mu$ pozostają nieobsadzone, tzn. mają charakter wirtualny [przypadek (3)].

Twierdzenie Janaka i powyższa identyfikacja potencjału chemicznego układów otwartych nadają orbitalom Kohna–Shama głęboki sens fizyczny. Te efektywnie korelowane funkcje jednoelektronowe stanowią więc solidną podstawę interpretacji wielu procesów fizycznych i chemicznych, a zwłaszcza przepływów elektronów z udziałem otwartych układów molekularnych, np. między substratami reakcji chemicznej, adsorbatem i powierzchnią katalizatora

w układach chemisorpcyjnych itp. Wynika stąd wyjątkowa rola, jaką teoria Kohna–Shama odgrywa we współczesnej fizyce i chemii, a szczególnie w teorii reaktywności chemicznej.

6.3. INTERPRETACJA ORBITALNA POTENCJAŁU CHEMICZNEGO I JEGO POCHODNYCH

Gdy układ molekularny M działa jako kwas Lewisa ($dN > 0$), elektrony są przyjmowane z jego nukleofilowego otoczenia na najniższy nie zajęty orbital molekularny KS (LUMO, od angielskiej nazwy: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), bo w tym stanie będą one najsilniej związane w tworzonym anionie. Zmianie podlega więc wyłącznie liczba obsadzenia tego *orbitalu granicznego* [67]:

$$dN = dn_{\mathrm{LUMO}} > 0. \tag{104}$$

Podobnie, gdy układ M działa jako zasada Lewisa ($dN < 0$), odprowadzane są do jego elektrofilowego otoczenia elektrony najsłabiej związane w M, zajmujące poziom drugiego orbitalu granicznego KS, czyli najwyższego zajętego orbitalu molekularnego:

$$dN = dn_{\mathrm{HOMO}} < 0. \tag{105}$$

Te stwierdzenia, słuszne tylko w przybliżeniu w ramach teorii Hartree–Focka ze względu na znane założenia twierdzenia Koopmansa, są dokładnie spełnione w teorii Kohna–Shama, ponieważ poziom energii najwyższego z (częściowo) obsadzonych elektronami orbitali Kohna–Shama wyznacza wartość potencjału chemicznego układu molekularnego μ.

Wynika stąd następująca orbitalna interpretacja potencjałów chemicznych $\mu_{\mathrm{M}}^{(-)}$, $\mu_{\mathrm{M}}^{(+)}$ i μ_{M} w teorii KS:

$$\mu_{\mathrm{M}}^{(-)} = \varepsilon_{\mathrm{LUMO}}, \quad \mu_{\mathrm{M}}^{(+)} = \varepsilon_{\mathrm{HOMO}}, \quad \mu_{\mathrm{M}} = (\varepsilon_{\mathrm{LUMO}} + \varepsilon_{\mathrm{HOMO}})/2, \tag{106}$$

gdzie ε_F oznacza energię F-tego orbitalu granicznego KS w M^0, $F = \mathrm{HOMO}$, LUMO [67]. Ta identyfikacja potencjałów chemicznych dla kwasowego $(-)$ i zasadowego $(+)$ działania układu w stosunku do otoczenia z energiami odpowiednich (aktywnych) orbitali granicznych wynika natychmiast z twierdzenia Janaka.

Z podobnych rozważań otrzymamy także orbitalną interpretację chemicznej twardości gazu elektronowego w M^0, ocenioną metodą różnic skończonych (FD, od angielskiej nazwy *Finite Difference*), $\eta_{\mathrm{M}}^{\mathrm{FD}}$. Mierzy ona efekt energetyczny reakcji dysproporcjonacji, $\mathrm{M}^0 + \mathrm{M}^0 \rightarrow \mathrm{M}^{+1} + \mathrm{M}^{-1}$ (por. rys. 1),

$$\eta_{\mathrm{M}} \cong \eta_{\mathrm{M}}^{\mathrm{FD}} = \partial^2 E_{\mathrm{M}}^{(2)}(N)/\partial N^2 \cong [E_{\mathrm{M}^{+1}} - E_{\mathrm{M}^0}] + [E_{\mathrm{M}^{-1}} - E_{\mathrm{M}^0}]$$
$$= I_{\mathrm{M}^0} - A_{\mathrm{M}^0} \approx \varepsilon_{\mathrm{LUMO}}(\mathrm{M}^0) - \varepsilon_{\mathrm{HOMO}}(\mathrm{M}^0). \tag{107}$$

Pierwsza aproksymacja wynika z przybliżenia różnic skończonych, czyli parabolicznej interpolacji funkcji energii $E_M^{(2)}(N)$, między energiami układu obojętnego, anionu i kationu, a druga dodatkowo przywołuje orbitalne przybliżenie potencjału jonizacyjnego i powinowactwa elektronowego obojętnej elektrycznie cząsteczki M^0. Tak oceniona twardość chemiczna jest więc równa „przerwie" energetycznej pomiędzy poziomami granicznych orbitali KS. Wynika stąd, że układy chemicznie *miękkie* charakteryzuje mała wartość takiej przerwy energetycznej, podczas gdy układy chemicznie *twarde* wykazują szerokie rozwarcie energii orbitali granicznych KS. Warto podkreślić, że różnica $I_{M^0} - A_{M^0}$ reprezentuje, zgodnie ze znaną aproksymacją Parisera półempirycznej teorii SCF MO [31, 45], efektywne oddziaływanie elektronowe pomiędzy elektronami granicznych orbitali molekularnych KS.

W teorii zmian energii elektronowej stanu podstawowego, bądź to układu zamkniętego, bądź też równowagowych stanów otwartych układów molekularnych, ważną rolę odgrywają także inne pochodne funkcjonału energii $E_v[\varrho_0] = E_0[N_i, v]$ lub $E_v[n_{eq}[N, T=0; v]] = E[N, v]$. Pierwsza pochodna cząstkowa względem lokalnej zmiany potencjału zewnętrznego wyznacza, zgodnie z twierdzeniem Hellmanna–Feynmana, lokalną wartość odpowiedniej gęstości elektronowej:

$$[\delta E_0[N_i, v]/\delta v(\boldsymbol{r})]_{N_i} = \varrho_0[N_i, v; \boldsymbol{r}], \tag{108a}$$

$$[\delta E[N, v]/\delta v(\boldsymbol{r})]_N = n_{eq}[N, T=0; v; \boldsymbol{r}] \equiv n_0[N, v; \boldsymbol{r}]. \tag{108b}$$

Drugie pochodne względem potencjału zewnętrznego wyznaczają rdzenie całkowe tzw. „odpowiedzi liniowej" gęstości elektronowej w jednym punkcie na jednostkowe zaburzenie potencjału zewnętrznego w innym punkcie:

$$[\delta^2 E_0[N_i, v]/\delta v(\boldsymbol{r})\delta v(\boldsymbol{r}')]_{N_i} = [\delta \varrho_0[N_i, v; \boldsymbol{r}']/\delta v(\boldsymbol{r})]_{N_i} \equiv \beta_0[N_i v; \boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'], \tag{109a}$$

$$[\delta^2 E[N, v]/\delta v(\boldsymbol{r})\delta v(\boldsymbol{r}')]_N = [\delta n_0[N, v; \boldsymbol{r}']/\delta v(\boldsymbol{r})]_N \equiv \beta[N, v; \boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}']. \tag{109b}$$

Pochodna mieszana energii $E[N, v]$ względem N oraz $v(\boldsymbol{r})$ definiuje tzw. *funkcję Fukuiego* $f[N, v; \boldsymbol{r}]$, wprowadzoną przez Parra i Yanga [6, 30]; na mocy relacji Maxwella [68] ma ona podwójną interpretację:

$$\begin{aligned} f[N, v; \boldsymbol{r}] &\equiv \left\{\frac{\partial}{\partial N}(\delta E[N, v]/\delta v(\boldsymbol{r}))_N\right\}_v = (\partial n_0[N, v; \boldsymbol{r}]/\partial N)_v \\ &= \left\{\frac{\delta}{\delta v(\boldsymbol{r})}(\partial E[N, v]/\partial N)_v\right\}_N \\ &= (\delta\mu[N, v]/\delta v(\boldsymbol{r}))_N = (\delta\varepsilon_{HOMO}[N, v]/\delta v(\boldsymbol{r}))_N, \end{aligned} \tag{110}$$

gdzie w ostatniej równości wykorzystaliśmy twierdzenie Janaka.

Te pochodne wyznaczają kwadratowe rozwinięcia Taylora dla zmian w energii elektronowej spowodowanych „wychyleniami" w liczbie elektronów i potencjale zewnętrznym układu molekularnego:

$$\Delta^{(1+2)}E_0[N_i, v] = \int \varrho_0[N_i, v; \mathbf{r}]\,\Delta v(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} + \tfrac{1}{2}\int\int \beta_0[N_i, v; \mathbf{r}, \mathbf{r}']\,\Delta v(\mathbf{r})\,\Delta v(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}', \tag{111a}$$

$$\Delta^{(1+2)}E[N, v] = \mu[N, v]\,\Delta N + \int n_0[N, v; \mathbf{r}]\,\Delta v(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} + \tfrac{1}{2}\eta[\mu, v](\Delta N)^2 + \Delta N\int f[N, v; \mathbf{r}]\,\Delta v(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} + \tfrac{1}{2}\int\int \beta[N, v; \mathbf{r}, \mathbf{r}']\,\Delta v(\mathbf{r})\,\Delta v(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}'. \tag{111b}$$

Kwadratowa różnica energii układu zamkniętego $\Delta^{(1+2)}E_0[N_i, v]$ zawiera wkład elektrostatyczny (1. rzędu) i energię polaryzacji (2. rzędu). Podobne człony widzimy także w kwadratowej zmianie energii układu otwartego $\Delta^{(1+2)}E[N, v]$, gdzie dodatkowo pojawiają się przyczynki od przepływu ładunku $N_{CT} = \Delta N$ między układem a hipotetycznym rezerwuarem.

7. TEORIA KOHNA–SHAMA–MERMINA

Rozłóżmy uniwersalny funkcjonał $G[n]$ energii swobodnej $\mathscr{F}_v[n]$ (45) teorii Hohenberga–Kohna–Mermina na klasyczną energię odpychania elektronów,

$$\mathscr{J}[n] = \tfrac{1}{2}\int\int n(\mathbf{r})\,n(\mathbf{r}')\,|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{-1}\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}', \tag{112}$$

energię swobodną równowagowego, fikcyjnego zespołu nieoddziałujących elektronów o gęstości $n(\mathbf{r})$,

$$G_0[n] = \min_{p\to n}\{T^{e}_{ens}(p) - T\mathscr{S}_{ens}(p)]\} \tag{113}$$

oraz resztę $\mathscr{F}_{xc}[n]$ definiującą tzw. *korelacyjno-wymienną energię swobodną:*

$$G[n] = \mathscr{J}[n] + G_0[n] + \mathscr{F}_{xc}[n]. \tag{114}$$

Wtedy równanie Eulera (38) na optymalną gęstość elektronową wielkiego zespołu kanonicznego przyjmuje następującą postać:

$$\delta G_0[n]/\delta n(\mathbf{r})|_{n_{eq}} + \mathscr{V}_{eff}[n_{eq}; \mathbf{r}] = \mu, \tag{115}$$

gdzie potencjał efektywny

$$\mathscr{V}_{eff}[n_{eq}; \mathbf{r}] = v(\mathbf{r}) + \int n_{eq}(\mathbf{r}')\,|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{-1}\,d\mathbf{r}' + \delta\mathscr{F}_{xc}/\delta n(\mathbf{r})|_{n_{eq}}. \tag{116}$$

Jest ona analogiczna do równania Eulera teorii Kohna–Shama dla optymalnej gęstości wynikającej z czystego stanu kwantowomechanicznego,

$$\delta E_v[\varrho]/\delta\varrho(\mathbf{r})|_{\varrho_0} = \delta T_s[\varrho]/\delta\varrho(\mathbf{r})|_{\varrho_0} + v_{KS}(\mathbf{r}) = \mu, \tag{117}$$

gdzie skorzystaliśmy z rozkładu uniwersalnego funkcjonału teorii KS:

$$F[\varrho] = T_s[\varrho] + J_{ee}[\varrho] + E_{xc}[\varrho]. \tag{118}$$

Warto podkreślić, że obecność potencjału chemicznego w równaniu (117), czyli czynnika Lagrange'a związanego z unormowaniem gęstości do $N = N_i$ elektronów, wynika z faktu, że lokalna wariacja gęstości $\delta\varrho(\boldsymbol{r})$ w definicji pochodnej funkcjonalnej tę normalizację zaburza.

Równanie Eulera (115) dla zespołu statystycznego odpowiada fikcyjnemu układowi nieoddziałujących elektronów o potencjale chemicznym μ poruszających się w temperaturze T w efektywnym potencjale $\mathscr{V}_{\text{eff}}[n_{\text{eq}}; \boldsymbol{r}]$. Następnie, zgodnie z główną ideą metody KS przedstawiamy gęstość elektronową zespołu statystycznego w postaci sumy gęstości orbitalnych,

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_i d_i |\chi_i(\boldsymbol{r})|^2, \tag{119}$$

odpowiadających spinorbitalom $\{\chi_i(\boldsymbol{r})\zeta_i(\sigma)\}$ wyznacznika Slatera opisującego stan fikcyjnego układu nieoddziałujących elektronów. Ich równowagowe liczby zajęcia w zespole statystycznym $\{d_i\}$ odpowiadają równoważnym obsadzeniom dla fermionów w zadanych warunkach temperatury i potencjału chemicznego:

$$d_i = \{\exp[\beta(\epsilon_i - \mu)] + 1\}^{-1}, \quad i = 1, 2, \ldots, \tag{120}$$

gdzie ϵ_i oznacza energię orbitalną i-tego SO. Optymalna gęstość n_{eq} jest więc określona przez kształty zajętych SO, $\{\chi_i\}$, i ich energie orbitalne, $\{\epsilon_i\}$. Z równania Eulera (115) otrzymujemy następujący układ efektywnych jednoelektronowych równań Schrödingera metody Kohna–Shama–Mermina:

$$\{-\tfrac{1}{2}\Delta + \mathscr{V}_{\text{eff}}[n; \boldsymbol{r}]\}\chi_i(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i \chi_i(\boldsymbol{r}), \quad i = 1, 2, \ldots, \tag{121}$$

które ten optymalny zespół orbitali wyznaczają. Trzeba je rozwiązać iteracyjnie, aż do samouzgodnienia orbitali i gęstości elektronowej zespołu statystycznego.

8. FUNKCJONAŁ ENERGII KORELACYJNO-WYMIENNEJ

8.1. WŁASNOŚCI FUNKCJONAŁÓW WZGLĘDEM JEDNORODNEGO SKALOWANIA GĘSTOŚCI

Zgodnie z modelem Thomasa–Fermiego–Diraca (TFD) [16–19] załóżmy następującą postać ogólną funkcjonału całkowitej energii kinetycznej:

$$T_{\text{e}}[\varrho] = T_{\text{s}}[\varrho] + T_{\text{c}}[\varrho], \tag{122}$$

i funkcjonału $K_{\text{xc}}[\varrho]$ – potencjalnej (dominującej) części funkcjonału $E_{\text{xc}}[\varrho]$ teorii KS, reprezentującej wyłącznie korektę do energii klasycznego odpychania elektronowego $J_{\text{ee}}[\varrho]$:

$$K_{\text{xc}}[\varrho] \equiv V_{\text{ee}}[\varrho] - J_{\text{ee}}[\varrho] = E_{\text{xc}}[\varrho] - T_{\text{c}}[\varrho] = \int k(\varrho(\boldsymbol{r}))\,d\boldsymbol{r}. \tag{123}$$

Ogólne stopnie jednorodności tych funkcjonałów względem gęstości elektronowej są jednoznacznie określone [63] przez wymagane własności energii kinetycznej i potencjalnej względem jednorodnego skalowania położeń N elektronów $r^N = (r_1, \ldots, r_N)$ w funkcji falowej $\Psi(N)$, przy zadanych spinach elektronów $\sigma^N \equiv (\sigma_1, \ldots, \sigma_N)$,

$$\Psi_\lambda(\{\lambda r_i\}, \sigma^N) \equiv \lambda^{3N/2}\,\Psi(\{\lambda r_i\}, \sigma^N) \equiv \Psi_\lambda(\{r_i'\}, \sigma^N), \tag{124}$$

lub równoważnego skalowania gęstości elektronowej

$$\varrho_\lambda(r) \equiv \langle \Psi_\lambda(\{\lambda r_i\}, \sigma^N)\,|\hat{\varrho}(r)|\,\Psi_\lambda(\{\lambda r_i\}, \sigma^N)\rangle = \lambda^3\,\varrho(r). \tag{125}$$

Powyższe czynniki normalizacyjne w skalowanej funkcji falowej $\Psi_\lambda(\{r_i'\}, \sigma^N)$ i w skalowanej gęstości $\varrho_\lambda(r)$ spełniają właściwe warunki normalizacji:

$$\begin{aligned}\langle \Psi_\lambda(\{\lambda r_i\}, \sigma^N)\,|\,\Psi_\lambda(\{\lambda r_i\}, \sigma^N)\rangle &= \lambda^{3N}\langle \Psi(\{\lambda r_i\}, \sigma^N)\,|\,\Psi(\{\lambda r_i\}, \sigma^N)\rangle_{\{r_i\},\sigma^N} \\ &= \langle \Psi_\lambda(\{r_i'\}, \sigma^N)\,|\,\Psi_\lambda(\{r_i'\}, \sigma^N)\rangle_{\{r_i'\},\sigma^N};\end{aligned} \tag{126}$$

$$\int \varrho_\lambda(r)\,dr = \lambda^3 \int \varrho(\lambda r)\,dr = \int \varrho(r')\,dr' = N. \tag{127}$$

Ze znanych własności operatorów energii kinetycznej, $\hat{T}_e(N) = \hat{T}_e(\{r_i\})$, i energii kulombowskiego odpychania elektronów, $\hat{V}_{ee}(N) = \hat{V}_{ee}(\{r_i\})$, względem takiego skalowania położeń elektronów,

$$\hat{T}_e(r) = \lambda^2\,\hat{T}_e(r'), \qquad \hat{V}_{ee}(r) = \lambda \hat{V}_{ee}(r'), \tag{128}$$

wynikają ich następujące wartości średnie w stanie Ψ_λ:

$$\begin{aligned}T_e[\Psi_\lambda] &= \lambda^{3N}\langle \Psi(\{\lambda r_i\}, \sigma^N)\,|\hat{T}_e(r)|\,\Psi(\{\lambda r_i\}, \sigma^N)\rangle_{\{r_i\},\sigma^N} \\ &= \lambda^2\langle \Psi_\lambda(\{r_i'\}, \sigma^N)\,|\hat{T}_e(r')|\,\Psi_\lambda(\{r_i'\}, \sigma^N)\rangle_{\{r_i'\},\sigma^N} = \lambda^2\,T_e[\Psi_{\lambda=1}],\end{aligned} \tag{129}$$

$$\begin{aligned}V_{ee}[\Psi_\lambda] &= \lambda^{3N}\langle \Psi(\{\lambda r_i\}, \sigma^N)\,|\hat{V}_{ee}(r)|\,\Psi(\{\lambda r_i\}, \sigma^N)\rangle_{\{r_i\},\sigma^N} \\ &= \lambda\langle \Psi_\lambda(\{r_i'\}, \sigma^N)\,|\hat{V}_{ee}(r')|\,\Psi_\lambda(\{r_i'\}, \sigma^N)\rangle_{\{r_i'\},\sigma^N} = \lambda\,V_{ee}[\Psi_{\lambda=1}].\end{aligned} \tag{130}$$

Równania te wyznaczają także wymagane własności funkcjonałów $T_e[\varrho]$ i $K_{xc}[\varrho]$ względem jednorodnego skalowania gęstości elektronowej. Na przykład, dla energii kinetycznej elektronów w przybliżeniu LDA,

$$T_e[\varrho] \approx T_0[\varrho] \equiv \int t_0(\varrho(r))\,dr, \tag{131}$$

gdzie $t_0(\varrho(r)) = \bar{t}_0(r)$ jest *funkcją* lokalnej wartości gęstości elektronowej, otrzymujemy:

$$\begin{aligned}T_0[\varrho_\lambda] &= \int t_0(\lambda^3\,\varrho(\lambda r))\,dr = \lambda^{-3}\int t_0(\lambda^3\,\varrho(r'))\,dr' \\ &= \lambda^{-3}\,T_0[\varrho_\lambda] = \lambda^2\,T_0[\varrho] = \lambda^2\int t_0(\varrho(r'))\,dr',\end{aligned} \tag{132}$$

skąd $t_0(\lambda^3\,\varrho(r)) = \lambda^5\,t_0(\varrho(r))$. Wprowadzając nowy czynnik skali $\xi = \lambda^3$ dostaniemy ostatecznie poszukiwany stopień jednorodności funkcji gęstości energii kinetycznej względem gęstości elektronowej:

$$t_0(\xi\varrho(r)) = \xi^{5/3}\,t_0(\varrho(r)). \tag{133}$$

Innymi słowy, w przybliżeniu LDA gęstość energii kinetycznej $t_0(\varrho(\boldsymbol{r}))$ funkcjonału energii kinetycznej $T_0[\varrho]$ jest jednorodną funkcją gęstości elektronowej stopnia 5/3.

Podobne rozumowanie przeprowadzone dla przybliżenia LDA potencjalnej energii korelacyjno-wymiennej,

$$K_{xc}[\varrho] \approx K_0[\varrho] = \int k_0(\varrho(\boldsymbol{r}))\,d\boldsymbol{r}, \tag{134}$$

gdzie $k_0(\varrho(\boldsymbol{r})) = \overline{k}_0(\boldsymbol{r})$ jest także *funkcją* lokalnej wartości gęstości elektronowej, daje:

$$K_0[\varrho_\lambda] = \int k_0(\lambda^3\varrho(\lambda\boldsymbol{r}))\,d\boldsymbol{r} = \lambda^{-3}\int k_0(\lambda^3\varrho(\boldsymbol{r}'))\,d\boldsymbol{r}' = \lambda^{-3}K_0[\varrho_\lambda]$$
$$= \lambda K_0[\varrho] = \lambda\int k_0(\varrho(\boldsymbol{r}'))\,d\boldsymbol{r}', \tag{135}$$

$$k_0(\lambda^3\varrho(\boldsymbol{r})) = k_0(\xi\varrho(\boldsymbol{r})) = \lambda^4 k_0(\varrho(\boldsymbol{r})) = \xi^{4/3}k_0(\varrho(\boldsymbol{r})). \tag{136}$$

Wynika stąd, że gęstość $k_0(\varrho(\boldsymbol{r}))$ funkcjonału $K_0[\varrho]$ jest jednorodną funkcją gęstości elektronowej stopnia 4/3.

Powyższe rozważania uzasadniają następującą ogólną postać funkcjonału gęstości dla energii w statystycznej teorii TFD [16, 19]:

$$E_v^{TFD}[\varrho] = A\int\varrho(\boldsymbol{r})^{5/3}\,d\boldsymbol{r} + \int\varrho(\boldsymbol{r})v(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}$$
$$+\tfrac{1}{2}\int\int\varrho(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^{-1}\varrho(\boldsymbol{r}')\,d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{r}' - B\int\varrho(\boldsymbol{r})^{4/3}\,d\boldsymbol{r}$$
$$\equiv T_e^{TFD}[\varrho] + V_{ne}[\varrho] + J_{ee}[\varrho] + E_x^{TFD}[\varrho]. \tag{137}$$

Taki funkcjonał energii wymiennej stosuje także teoria Kohna–Shama w przybliżeniu LDA: $E_x^{LDA}[\varrho] = E_x^{TFD}[\varrho] = K_0[\varrho]$.

Podobny argument wymaganego stopnia jednorodności względem skalowania gęstości elektronowej wskazuje, że pierwsze, dominujące *korekty nielokalne* $T_2[\varrho]$ i $K_2[\varrho]$ do powyższych funkcjonałów $T_0[\varrho]$ i $K_0[\varrho]$ przybliżenia LDA,

$$T_e[\varrho] = T_0[\varrho] + T_2[\varrho] + \ldots = \int t_0(\varrho(\boldsymbol{r}))\,d\boldsymbol{r} + \int t_2(\varrho(\boldsymbol{r}), \nabla\varrho(\boldsymbol{r}))\,d\boldsymbol{r} + \ldots,$$

$$K_{xc}[\varrho] = K_0[\varrho] + K_2[\varrho] + \ldots = \int k_0(\varrho(\boldsymbol{r}))\,d\boldsymbol{r} + \int k_2(\varrho(\boldsymbol{r}), \nabla\varrho(\boldsymbol{r}))\,d\boldsymbol{r} + \ldots,$$

muszą mieć następującą strukturę ogólną [63]:

$$T_2[\varrho] = C\int\varrho^{-1}(\boldsymbol{r})|\nabla\varrho(\boldsymbol{r})|^2\,d\boldsymbol{r}, \tag{138}$$

$$K_2[\varrho] = D\int\varrho^{-4/3}(\boldsymbol{r})|\nabla\varrho(\boldsymbol{r})|^2\,d\boldsymbol{r}. \tag{139}$$

Z dokładnością do współczynnika C funkcjonał energii kinetycznej $T_2[\varrho]$ definiuje tzw. poprawkę Weizsäckera [20] do energii kinetycznej modelu TFD.

8.2. ENERGIA KORELACYJNO-WYMIENNA W PRZYBLIŻENIU LDA/LSDA

Charakterystyka ogólna

W najprostszym wariancie LDA [1–10, 16–22, 69, 70] metody KS stosowany jest funkcjonał typu:

$$E_{xc}^{LDA}[\varrho] = \int A_{xc}^{LDA}(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} = \int a_{xc}^{LDA}(\varrho(\boldsymbol{r}))\,d\boldsymbol{r} = \int \varrho(\boldsymbol{r})\,\varepsilon_{xc}^{LDA}(\varrho(\boldsymbol{r}))\,d\boldsymbol{r}, \quad (140)$$

gdzie gęstość energii korelacyjno-wymiennej, $a_{xc}^{LDA}(\varrho(\boldsymbol{r}))$, i gęstość energii korelacyjno-wymiennej na jeden elektron, $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\varrho(\boldsymbol{r}))$, są *funkcjami* lokalnej wartości gęstości elektronowej, $\varrho(\boldsymbol{r})$, takimi jak w jednorodnym gazie elektronowym o gęstości $\varrho_{hom} = \varrho(\boldsymbol{r})$:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\varrho(\boldsymbol{r})) = \varepsilon_{xc}^{hom}(\varrho_{hom})|_{\varrho_{hom}=\varrho(\boldsymbol{r})}. \quad (141)$$

Tę funkcję lokalnej wartości gęstości zwyczajowo rozkłada się na przyczynki od korelacji wymiennej (x) i kulombowskiej (c):

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\varrho(\boldsymbol{r})) = \varepsilon_{x}^{LDA}(\varrho(\boldsymbol{r})) + \varepsilon_{c}^{LDA}(\varrho(\boldsymbol{r})), \quad (142)$$

czyli gęstości odpowiednich funkcjonałów energii wymiennej i korelacyjnej (kulombowskiej) na jeden elektron:

$$E_{x}^{LDA}[\varrho] = \int \varrho(\boldsymbol{r})\,\varepsilon_{x}^{LDA}(\varrho(\boldsymbol{r}))\,d\boldsymbol{r}, \qquad E_{c}^{LDA}[\varrho] = \int \varrho(\boldsymbol{r})\,\varepsilon_{c}^{LDA}(\varrho(\boldsymbol{r}))\,d\boldsymbol{r}. \quad (143)$$

W *przybliżeniu lokalnej gęstości spinowej* (LSDA) [71] gęstości elektronów o zadanej orientacji rzutu wektora spinu na oś z, $\{\varrho^{\sigma}, \sigma = \alpha, \beta\}$ zastępują sumaryczną gęstość elektronową $\varrho = \varrho^{\alpha} + \varrho^{\beta}$ w funkcjonałach i ich gęstościach. Często gęstość energii korelacyjno-wymiennej w rozdzielczości spinowej jest wyrażana jako funkcja całkowitej gęstości elektronowej $\varrho(\boldsymbol{r})$ i lokalnej polaryzacji spinowej:

$$\zeta(\boldsymbol{r}) = [\varrho^{\alpha}(\boldsymbol{r}) - \varrho^{\beta}(\boldsymbol{r})]/\varrho(\boldsymbol{r}), \quad (144)$$

$$E_{xc}[\varrho^{\alpha}, \varrho^{\beta}] = \tilde{E}_{xc}[\varrho, \zeta] = \int \varrho(\boldsymbol{r})\,\tilde{\varepsilon}_{xc}[\varrho, \zeta; \boldsymbol{r}]\,d\boldsymbol{r}. \quad (145)$$

Ogólną postać składników wymiennego i korelacyjnego (kulombowskiego) funkcjonału $E_{xc}^{LSDA}[\varrho^{\alpha}, \varrho^{\beta}] \equiv \tilde{E}_{xc}^{LSDA}[\varrho, \zeta]$ określają następujące wyrażenia:

$$\begin{aligned} E_{x}^{LSDA}[\{\varrho^{\sigma}\}] &= \int \varrho(\boldsymbol{r})\,\varepsilon_{x}^{LSDA}(\{\varrho^{\sigma}(\boldsymbol{r})\})\,d\boldsymbol{r} \\ &= \tilde{E}_{x}^{LSDA}[\varrho, \zeta] = \int \varrho(\boldsymbol{r})\,\tilde{\varepsilon}_{x}^{LSDA}(\varrho(\boldsymbol{r}), \zeta)\,d\boldsymbol{r}, \end{aligned} \quad (146)$$

$$\begin{aligned} E_{c}^{LSDA}[\{\varrho^{\sigma}\}] &= \int \varrho(\boldsymbol{r})\,\varepsilon_{c}^{LSDA}(\{\varrho^{\sigma}(\boldsymbol{r})\})\,d\boldsymbol{r} \\ &= \tilde{E}_{c}^{LSDA}[\varrho, \zeta] = \int \varrho(\boldsymbol{r})\,\tilde{\varepsilon}_{c}^{LSDA}(\varrho(\boldsymbol{r}), \zeta)\,d\boldsymbol{r}. \end{aligned} \quad (147)$$

Energia wymienna

Jak pokazano w pierwszej części tego rozdziału, gęstość energii wymiennej na elektron w przybliżeniu LDA dana jest funkcją [16–19, 21]:

$$\varepsilon_x^{\mathrm{LDA}}(\varrho(\boldsymbol{r})) = -C_x \varrho(\boldsymbol{r})^{1/3}, \qquad C_x = \tfrac{3}{4}(\tfrac{3}{\pi})^{1/3}. \tag{148}$$

Daje to następujący przyczynek wymienny do potencjału efektywnego $v_{\mathrm{KS}}(\boldsymbol{r})$ hamiltonianu Kohna–Shama:

$$\begin{aligned} v_x^{\mathrm{LDA}}(\boldsymbol{r}) &= \delta E_x^{\mathrm{LDA}}[\varrho]/\delta\varrho(\boldsymbol{r}) \\ &= \varepsilon_x^{\mathrm{LDA}}(\varrho(\boldsymbol{r})) + \partial\varepsilon_x^{\mathrm{LDA}}(\varrho(\boldsymbol{r}))/\partial\varrho(\boldsymbol{r}) = -(\tfrac{3}{\pi})^{1/3}\varrho(\boldsymbol{r})^{1/3}. \end{aligned} \tag{149}$$

Warto wspomnieć, że dla funkcjonału energii wymiennej dokładna relacja skalowania spinów [71],

$$E_x[\varrho^\alpha, \varrho^\beta] = \tfrac{1}{2}E_x[2\varrho^\alpha] + \tfrac{1}{2}E_x[2\varrho^\beta], \tag{150}$$

generuje funkcjonał energii korelacyjno-wymiennej w rozdzielczości spinowej ze znanego funkcjonału wypadkowej gęstości elektronowej. Otrzymamy stąd następujący funkcjonał dla energii wymiennej w przybliżeniu LSDA:

$$\begin{aligned} \tilde{E}_x^{\mathrm{LSDA}}[\varrho, \zeta] &= -\tfrac{1}{2}C_x \int \varrho(\boldsymbol{r})^{4/3}[(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}]\, d\boldsymbol{r} \\ &= \int \varrho(\boldsymbol{r})\, \tilde{\varepsilon}_x^{\mathrm{LSDA}}(\varrho, \zeta)\, d\boldsymbol{r}. \end{aligned} \tag{151}$$

Tę funkcję gęstości energii wymiennej na elektron można alternatywnie wyrazić jako wzór interpolacyjny,

$$\tilde{\varepsilon}_x^{\mathrm{LSDA}}(\varrho, \zeta) = \varepsilon_x^p(\varrho) + [\varepsilon_x^f(\varrho) - \varepsilon_x^p(\varrho)]\, f(\zeta), \tag{152}$$

pomiędzy jej wartościami w granicach: paramagnetycznej ($\zeta = 0$),

$$\varepsilon_x^p(\varrho) = \tilde{\varepsilon}_x^{\mathrm{LSDA}}(\varrho, 0) = -C_x \varrho(\boldsymbol{r})^{1/3}, \tag{153a}$$

i ferromagnetycznej ($\zeta = 1$),

$$\varepsilon_x^f(\varrho) = \tilde{\varepsilon}_x^{\mathrm{LSDA}}(\varrho, 1) = -2^{1/3} C_x \varrho(\boldsymbol{r})^{1/3}, \tag{153b}$$

z *funkcją polaryzacji spinowej*

$$f(\zeta) = \{[(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}] - 2\}/[2(2^{1/3} - 1)]. \tag{154}$$

Energia korelacji kulombowskiej

Podobna interpolacja została zastosowana przez Bartha i Hedina [72] do wyznaczenia gęstości energii korelacji kulombowskiej na elektron,

$$\tilde{\varepsilon}_c^{\mathrm{BH}}(\varrho(\boldsymbol{r}), \zeta) = \varepsilon_c^p(\varrho) + [\varepsilon_c^f(\varrho) - \varepsilon_c^p(\varrho)]\, f(\zeta), \tag{155}$$

pomiędzy skrajnymi wartościami w granicy paramagnetycznej, $\varepsilon_c^p(\varrho) \equiv \tilde{\varepsilon}_c^{\mathrm{LDA}}(\varrho(\boldsymbol{r}), 0)$, i ferromagnetycznej, $\varepsilon_c^p(\varrho) = \tilde{\varepsilon}_c^{\mathrm{LDA}}(\varrho(\boldsymbol{r}), 1)$, dostępnymi z symula-

cji komputerowych typu Monte-Carlo przeprowadzonych przez Ceperleya i Aldera [69] dla jednorodnego gazu elektronowego.

Udoskonaloną interpolację zastosowali Vosko, Wilk i Nusair (VWN) [70],

$$\tilde{\varepsilon}_c^{\mathrm{LSDA}}(\varrho(\boldsymbol{r}), \zeta) = \tilde{\varepsilon}_c^{\mathrm{VWN}}(\varrho(\boldsymbol{r}), \zeta)$$
$$= \varepsilon_c^p(\varrho) + \left\{[\varepsilon_c^f(\varrho) - \varepsilon_c^p(\varrho)]\zeta^4 + \frac{\bar{\varepsilon}_c(\varrho)}{f''(0)}(1-\zeta^4)\right\} f(\zeta), \qquad (156)$$

gdzie $f''(0)$ jest drugą pochodną funkcji polaryzacji spinowej, wyliczoną w granicy paramagnetycznej, $\bar{\varepsilon}_c(\varrho)$ oznacza pośrednią wartość gęstości energii korelacyjnej, zdefiniowaną przez parametry w podanej poniżej tabeli.

Ta funkcja gęstości energii korelacji kulombowskiej na elektron stanowi podstawę funkcjonału $\tilde{E}_c^{\mathrm{LSDA}}[\varrho, \zeta]$. W aproksymacji VWN gęstości $\varepsilon_c^p(\varrho)$, $\varepsilon_c^f(\varrho)$ i $\bar{\varepsilon}_c(\varrho)$ kulombowskiej energii korelacji na elektron, dane są przez wspólny aproksymant-Padé, interpolujący dane numeryczne Ceperleya–Aldera [69], w którym zależność od gęstości elektronowej wyrażona jest poprzez bezwymiarowy efektywny promień r_s kuli, która dla zadanej gęstości $\varrho_{\mathrm{hom}} = \varrho(\boldsymbol{r})$ jednorodnego gazu elektronowego zawiera 1 elektron, $4\pi\varrho r_s^3/3 = 1$:

$$\varepsilon_c^{\mathrm{VWN}}(\varrho(\boldsymbol{r})) = \tilde{\varepsilon}_c^{\mathrm{VWN}}(r_s) = \tfrac{A}{2}\{\ln(x^2/X(x)) + (2b/Q)\tan^{-1}[Q/(2x+b)]$$
$$-(bx_0/X(x_0))[\ln((x-x_0)^2/X(x)) + (2(b+2x_0)/Q)\tan^{-1}[Q/(2x+b)]]\}; \qquad (157)$$

gdzie $r_s = [3/(4\pi\varrho)]^{1/3}$, $x = r_s^{-1/2}$, $X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = (4c-b^2)^{1/2}$. Optymalne parametry $A(\zeta)$, $x_0(\zeta)$, $b(\zeta)$ i $c(\zeta)$ dla trzech gęstości interpolacji VWN mają następujące wartości (*a.u.*) [70]:

	$\varepsilon_c^p(\varrho)$	$\varepsilon_c^f(\varrho)$	$\bar{\varepsilon}_c(\varrho)$
A	0,0621814	0,0310907	$-1/(3\pi^2)$
x	−0,10498	−0,32500	−0,00475840
b	3,72744	7,06042	1,131071
c	12,9352	18,0578	13,0045

8.3. $K_{xc}[\varrho]$ JAKO FUNKCJONAŁ DZIURY KORELACYJNO-WYMIENNEJ

W rozdziale 2 zdefiniowaliśmy gęstość elektronów w punkcie $\boldsymbol{r}$, $\varrho(\boldsymbol{r})$, jako kwantowomechaniczną wartość średnią operatora gęstości $\hat{\varrho}(\boldsymbol{r})$:

$$\varrho(\boldsymbol{r}) = \langle\Psi(N)|\hat{\varrho}(\boldsymbol{r})|\Psi(N)\rangle = N\langle\Psi(N)|\delta(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r})|\Psi(N)\rangle, \qquad (158)$$

gdzie w ostatnim wyrażeniu uwzględniliśmy nieodróżnialność elektronów. Podobnie definiujemy gęstość dwuelektronową, $\gamma(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$, jednoczesnego napotkania jednego elektronu w $\boldsymbol{r}$ i drugiego (jakiegokolwiek z pozostałych $N-1$ elek-

tronów) w punkcie r'. Uwzględniając nieodróżnialność elektronów otrzymamy:

$$\begin{aligned}\gamma(r, r') &= \langle \Psi(N) | \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} \delta(r_i - r)\, \delta(r_j - r') | \Psi(N) \rangle \\ &\equiv \langle \Psi(N) | \hat{\gamma}(r, r') | \Psi(N) \rangle \\ &= N(N-1) \langle \Psi(N) | \delta(r_1 - r)\, \delta(r_2 - r') | \Psi(N) \rangle . \end{aligned} \tag{159}$$

Stosunek $v(r, r') \equiv \gamma(r, r')/\varrho(r)$ określa *gęstość warunkową* znalezienia jakiegokolwiek elektronu „drugiego" w punkcie r', gdy elektron „pierwszy" jest w punkcie r. Różnica między taką warunkową korelowaną gęstością elektronu drugiego i gęstością $\varrho(r')$, jaką wykazywałby on, gdyby elektrony były całkowicie niezależne, wyznacza tzw. wypadkową *dziurę korelacyjno-wymienną*:

$$h_{xc}(r, r') = v(r, r') - \varrho(r') \equiv h_{xc}[\Psi(N); r, r']. \tag{160}$$

W gazie elektronowym każdy elektron w r jest otoczony ciągłym rozkładem dziury korelacyjno-wymiennej, reprezentującej względne obniżenie gęstości warunkowej (i warunkowego prawdopodobieństwa) napotkania innego elektronu w r' w stosunku do jednoczesnego prawdopodobieństwa elektronów w pełni niezależnych (w przybliżeniu Hartree). Z unormowania gęstości jedno- i dwuelektronowych wynika, że dziura korelacyjno-wymienna spełnia następujący warunek unormowania:

$$\int h_{xc}(r, r')\, dr' = -1. \tag{161}$$

Zwyczajowo $h_{xc}(r, r')$ rozkłada się na przyczynki od *korelacji wymiennej*, $h_x(r, r')$, czyli *dziurę Fermiego* wynikającą ze statystyki Fermiego–Diraca (antysymetrycznego charakteru funkcji falowej N fermionów względem wymiany dwóch cząstek) oraz tzw. *dziurę kulombowską*, $h_c(r, r')$, reprezentującą efekt uzależnienia chwilowych położeń elektronów na skutek ich wzajemnego odpychania elektrostatycznego, czyli ich *korelację kulombowską*:

$$h_{xc}(r, r') = h_x(r, r') + h_c(r, r'). \tag{162}$$

Spełniają one następujące cząstkowe warunki normalizacji:

$$\int h_x(r, r')\, dr' = -1, \qquad \int h_c(r, r')\, dr' = 0. \tag{163}$$

Korelacyjno-wymienna energia potencjalna (odpychania elektronowego), $K_{xc}[\Psi(N)]$, jest prostym funkcjonałem gęstości elektronowej i dziury korelacyjno-wymiennej:

$$\begin{aligned} K_{xc}[\varrho[\Psi(N)]] &= \langle \Psi(1, 2, \ldots, N) | \hat{V}_{ee}(N) | \Psi(1, 2, \ldots, N) \rangle \\ &\quad - J_{ee}[\varrho[\Psi(N)]] \\ &= \tfrac{1}{2} \int\int [\gamma(r, r') - \varrho(r)\varrho(r')]\, |r - r'|^{-1}\, dr\, dr' \\ &= \tfrac{1}{2} \int\int \varrho(r) [v(r, r') - \varrho(r')]\, |r - r'|^{-1}\, dr\, dr' \\ &= \tfrac{1}{2} \int\int \varrho[\Psi(N); r]\, h_{xc}[\Psi(N); r, r']\, |r - r'|^{-1}\, dr\, dr' \\ &= K_x[\varrho[\Psi(N)]] + K_c[\varrho[\Psi(N)]], \end{aligned} \tag{164}$$

gdzie:

$$K_x[\varrho] = \tfrac{1}{2}\int\int \varrho(r)\, h_x(r, r')\, |r-r'|^{-1}\, dr\, dr', \tag{165}$$

$$K_c[\varrho] = \tfrac{1}{2}\int\int \varrho(r)\, h_c(r, r')\, |r-r'|^{-1}\, dr\, dr'. \tag{166}$$

Ta postać funkcjonału $K_{xc}[\varrho[\Psi(N)]]$ jest także podstawą modelowania nieznanego funkcjonału $E_{xc}[\varrho]$ teorii KS [73, 74]. W tym celu wprowadza się w hamiltonianie elektronowym układu N-elektronowego skalowanie oddziaływania elektronów $\lambda/|r-r'|$, ze *stałą sprzężenia* $0 \leqslant \lambda \leqslant 1$. Jednocześnie w skalowanym hamiltonianie elektronowym $\hat{H}_e[\lambda, N, v_\lambda]$ dobiera się skalowany potencjał zewnętrzny dla elektronów, $v_\lambda(r)$, w taki sposób, aby gęstość $\varrho_\lambda(r)$ stanu podstawowego przeskalowanego hamiltonianu była niezależna od λ i identyczna z gęstością stanu podstawowego układu oddziałujących elektronów: $\varrho_\lambda(r) = \varrho_{\lambda=1}(r) \equiv \varrho_0(r)$. Dla $\lambda = 0$ otrzymujemy hipotetyczny układ niezależnych elektronów teorii KS, $v_{\lambda=0}(r) = v_{KS}(r)$, podczas gdy $\lambda = 1$ oznacza rzeczywisty układ oddziałujących elektronów, $v_{\lambda=1}(r) = v(r)$. Stosując następnie twierdzenie Hellmanna–Feynmana można wykazać, że $E_{xc}[\varrho]$ można dokładnie wyrazić przez funkcjonał typu (164):

$$E_{xc}[\varrho] = \tfrac{1}{2}\int\int \varrho(r)\, h_{xc}^{av}(r, r')\, |r-r'|^{-1}\, dr\, dr', \tag{167}$$

gdzie $h_{xc}^{av}(r, r')$ jest uśrednioną po λ dziurą korelacyjno-wymienną $h_{xc}(\lambda; r, r')$ charakteryzującą stan podstawowy skalowanego hamiltonianu $\hat{H}_e[\lambda, N, v_\lambda]$:

$$h_{xc}^{av}(r, r') = \int_0^1 h_{xc}(\lambda; r, r')\, d\lambda. \tag{168}$$

Dalszy rozkład tej dziury korelacyjno-wymiennej,

$$h_{xc}^{av}(r, r') = h_x^{av}(r, r') + h_c^{av}(r, r'), \tag{169}$$

na *średnią dziurę Fermiego* $h_x^{av}(r, r')$ oraz *średnią dziurę kulombowską*, $h_c^{av}(r, r')$, daje naturalny podział funkcjonału $E_{xc}[\varrho]$ na przyczynek wymienny i kulombowski:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{NL}[\varrho] &= \tfrac{1}{2}\int\int \varrho(r)\{h_x^{av}(r, r') + h_c^{av}(r, r')\}\, |r-r'|^{-1}\, dr\, dr' \\ &\equiv E_x^{NL}[\varrho] + E_c^{NL}[\varrho]. \end{aligned} \tag{170}$$

W rozdzielczości spinowej każdy z powyższych funkcjonałów gęstości staje się funkcjonałem obu gęstości spinowych,

$$E_{xc}^{NL}[\varrho^\alpha, \varrho^\beta] = E_x^{NL}[\varrho^\alpha, \varrho^\beta] + E_c^{NL}[\varrho^\alpha, \varrho^\beta], \tag{171}$$

z właściwym podziałem średniej dziury korelacyjno-wymiennej, który definiuje odpowiednie gęstości energii korelacyjno-wymiennej na jeden elektron:

$$\varepsilon_{xc}^{NL}[\varrho^\alpha, \varrho^\beta; r] = \varepsilon_x^{NL}[\varrho^\alpha, \varrho^\beta; r] + \varepsilon_c^{NL}[\varrho^\alpha, \varrho^\beta; r]. \tag{172}$$

8.4. PRZYKŁADY FUNKCJONAŁÓW NIELOKALNYCH

W dokładniejszym *wariancie nielokalnym* (NL) ten lokalny wkład do gęstości energii korelacyjno-wymiennej jest uzupełniony poprawką gradientową $B_{xc}(\boldsymbol{r})$ wyrażoną jako funkcja lokalnych wartości gęstości elektronowej, modułu jej gradientu, $|\nabla\varrho(\boldsymbol{r})|$, a w niektórych typach funkcjonałów także laplasjanu gęstości elektronowej, $\Delta\varrho(\boldsymbol{r})$ [4–10, 24–26, 62–64, 75–81]:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{NL}[\varrho] &= \int [A_{xc}^{LDA}(\boldsymbol{r}) + B_{xc}^{NL}(\boldsymbol{r})]\, d\boldsymbol{r} \\ &= \int \{a_{xc}^{LDA}(\varrho(\boldsymbol{r})) + b_{xc}^{NL}(\varrho(\boldsymbol{r}), |\nabla\varrho(\boldsymbol{r})|, \Delta\varrho(\boldsymbol{r}))\}\, d\boldsymbol{r} \\ &\equiv \int e_{xc}^{NL}(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} \equiv \int \varrho(\boldsymbol{r})\, \varepsilon_{xc}^{NL}(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r}, \end{aligned} \tag{173}$$

gdzie $e_{xc}^{NL}(\boldsymbol{r})$ i $\varepsilon_{xc}^{NL}(\boldsymbol{r})$ reprezentują odpowiednio nielokalne przybliżenia gęstości energii korelacyjno-wymiennej, całkowitej i w przeliczeniu na jeden elektron. Takie poprawki uwzględniają niejednorodność gazu elektronowego.

Także w przybliżeniu nielokalnym energię korelacyjno-wymienną dzieli się na funkcjonał energii wymiennej, $E_x^{NL}[\varrho]$, i energii korelacji kulombowskiej, $E_c^{NL}[\varrho]$, (zob. równ. (170)):

$$\begin{aligned} E_{xc}^{NL}[\varrho] &\equiv \int \varrho(\boldsymbol{r})\, \varepsilon_{xc}^{NL}(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} \\ &\equiv \int \varrho(\boldsymbol{r})\, \varepsilon_x^{NL}(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} + \int \varrho(\boldsymbol{r})\, \varepsilon_c^{NL}(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} \equiv E_x^{NL}[\varrho] + E_c^{NL}[\varrho], \end{aligned} \tag{174}$$

gdzie $\varepsilon_x^{NL}(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_x^{NL}[\varrho; \boldsymbol{r}]$ i $\varepsilon_c^{NL}(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_c^{NL}[\varrho; \boldsymbol{r}]$ reprezentują odpowiednio gęstości energii wymiennej (korelacja statystyczna) i korelacji kulombowskiej, w przeliczeniu na jeden elektron.

Źródła dostępnych nielokalnych przybliżeń funkcjonału $E_{xc}[\varrho]$ można podzielić na trzy zasadnicze grupy:

a) funkcjonały z formalnego rozwinięcia gradientowego, zwykle przerwanego na pierwszym członie nielokalnym zawierającym $(\nabla\varrho(\boldsymbol{r}))^2$;

b) semi-fenomenologiczne funkcjonały gradientowe zależne od gęstości, oraz jej gradientu i ewentualnie laplasjanu, zwykle kalibrowane na znanych energiach atomów;

c) funkcjonały z modelowania dziury korelacyjno-wymiennej, połączonego z wymuszeniem warunków normalizacji oraz innych dokładnych jej własności, np. w granicy $\boldsymbol{r}' \to \boldsymbol{r}$ (warunek tzw. *wierzchołka korelacyjnego*).

Energia korelacji wymiennej

Energia wymienna Perdew–Wanga. W ramach tzw. uogólnionego przybliżenia gradientowego (GGA) [75] Perdew i Wang [77] zaproponowali następujący nielokalny funkcjonał energii wymiennej:

$$E_x^{PW}[\varrho] = -C_x \int \varrho^{4/3} [1 + 1{,}296s^2 + 14s^4 + 0{,}2s^6]^{1/15}\, d\boldsymbol{r}, \tag{175}$$

gdzie $C_x = \frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}$, $s = |\nabla\varrho|/[2(3\pi^2)^{1/3}\varrho^{4/3}]$. Odpowiedni funkcjonał w rozdziel-

czości spinowej wynika z relacji skalowania gęstości spinowych (150):

$$E_x^{PW}[\varrho^\alpha, \varrho^\beta] = \tfrac{1}{2} E_x^{PW}[2\varrho^\alpha] + \tfrac{1}{2} E_x^{PW}[2\varrho^\beta]. \tag{176}$$

Energia wymienna Beckego. Funkcjonał Beckego [76] jest skorygowanym funkcjonałem przybliżenia LSDA:

$$E^B[\varrho^\alpha, \varrho^\beta] = E^{LSDA}[\varrho^\alpha, \varrho^\beta] - \xi \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int (\varrho^\sigma)^{4/3} x_\sigma^2 [1 + 6\xi x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma]^{-1} \, d\boldsymbol{r}, \tag{177}$$

gdzie $x_\sigma = |\nabla\varrho^\sigma|/(\varrho^\sigma)^{4/3}$, a $\xi = 0{,}0042$ (a.u.) jest stałą empiryczną dobraną tak, aby maksymalnie dokładnie odtworzyć wartości energii wymiennej atomów sześciu gazów szlachetnych w granicy przybliżenia Hartree–Focka.

Energia korelacji kulombowskiej

Funkcjonał Perdew. W przybliżeniu skorygowanym o efekty lokalnych wartości gradientu gęstości elektronowej Perdew [78] proponuje następującą korektę funkcjonału $E_c^{LSDA}[\varrho]$, udoskonaloną wersję funkcjonału Langretha i Mehla [79],

$$\tilde{E}_c^{P86}[\varrho, \zeta] = \tilde{E}_c^{VWN}[\varrho, \zeta] + \int d^{-1} \exp(-\Phi) C(r_s) |\nabla\varrho|^2 \varrho^{-4/3} \, d\boldsymbol{r}, \tag{178}$$

gdzie

$$d(\zeta) = 2^{1/3} \left[\left(\frac{1+\zeta}{2} \right)^{5/3} + \left(\frac{1-\zeta}{2} \right)^{5/3} \right]^{1/2},$$

$$C(r_s) = C_1 + \frac{C_2 + C_3 r_s + C_4 r_s^2}{1 + C_5 r_s + C_6 r_s^2 + C_7 r_s^3},$$

$$\Phi = (9\pi)^{1/6} f [(C_1 + C_2)/C] \, |\nabla\varrho| \varrho^{-7/6}; \tag{179}$$

fitowane stałe w równaniach (179) mają następujące wartości:

$f = 0{,}11$, $C_1 = 0{,}001667$, $C_2 = 0{,}002568$, $C_3 = 0{,}023266$,
$C_4 = 7{,}389 \times 10^{-6}$, $C_5 = 8{,}723$ $C_6 = 0{,}472$ $C_7 = 0{,}07389$.

Funkcjonał Lee, Yanga i Parra. Na podstawie funkcjonału Coole'a i Salvettiego [81], poprawki korelacyjnej do energii elektronowej w przybliżeniu HF, Lee, Yang i Parr (LYP) [80] opracowali następujący funkcjonał energii korelacyjnej:

$$E_c^{LYP}[\varrho^\alpha, \varrho^\beta] = -a \int \frac{\gamma}{1 + d\varrho^{-1/3}} \Big[\varrho + 2b\varrho^{-5/3} \big(2^{2/3} C_F [(\varrho^\alpha)^{8/3} + (\varrho^\beta)^{8/3}] - \varrho t^W[\varrho] + \frac{1}{9} (\varrho^\alpha t^W[\varrho^\alpha] + \varrho^\beta t^W[\varrho^\beta]) + \frac{1}{18} (\varrho^\alpha \nabla^2 \varrho^\alpha + \varrho^\beta \nabla^2 \varrho^\beta) \big) \exp(-c\varrho^{-1/3}) \Big] \, d\boldsymbol{r}, \tag{180}$$

gdzie:

$$\gamma = 2\{1-[(\varrho^{\alpha})^2+(\varrho^{\beta})^2]/\varrho^2\}, \qquad C_F = 0{,}3\,(3\pi^2)^{2/3},$$

$$t^W[n] = \frac{1}{8}\frac{|\nabla n|^2}{n} - \frac{1}{8}\nabla^2 n, \qquad n = \varrho,\ \varrho^{\alpha},\ \varrho^{\beta},$$

oraz: $a = 0{,}049$, $b = 0{,}132$, $c = 0{,}2533$, $d = 0{,}349$.

9. ZAKOŃCZENIE

Mimo niewątpliwego sukcesu metody KS w obliczeniach kwantowomechanicznych dla stanów podstawowych dużych układów molekularnych, różnorodność proponowanych przybliżonych funkcjonałów energii korelacyjno-wymiennej jest bez wątpienia przysłowiową piętą Achillesową metody DFT. Jest to sygnał, że potrzebne są dalsze badania podstawowe nad strukturą samego funkcjonału i poszukiwania jeszcze dokładniejszych metod jego aproksymacji.

Istnieje jednak w miarę wąska klasa funkcjonałów wyprowadzonych na podstawie solidnych podstaw fizycznych i fenomenologicznego fitowania do dokładnych wartości teoretycznych lub eksperymentalnych, których poziom wiarygodności i skala zastosowań zostały już z powodzeniem przetestowane na szerokiej klasie cząsteczek, własności molekularnych i przemian chemicznych. Przy radykalnie obniżonych kosztach obliczeń metodą KS dokładność jej przewidywań jest porównywalna z wynikami innych tradycyjnych metod chemii kwantowej, które uwzględniają korelację elektronową, np. różnych wariantów teorii mieszania konfiguracji, perturbacyjnej metody Møllera–Plesseta itp. [24–26, 82].

Procedura obliczeniowa teorii KS jest w zasadzie dokładna, chociaż postać funkcjonału energii korelacyjno-wymiennej pozostaje nieznana. Jest to funkcjonał uniwersalny, tzn. że jego postać jest właściwa dla układów skończonych, np. cząsteczek, i nieskończonych, np. w zastosowaniu do cieczy i ciała stałego, oraz dla różnych, jakże odmiennych, typów oddziaływań: silnych — w cząsteczce, oraz słabych — w oddziaływaniach między cząsteczkami. Przybliżenie LDA/LSDA, ewentualnie uzupełnione poprawkami gradientowymi w funkcjonałach nielokalnych, mimo sukcesu w reprodukowaniu całkowitej energii wymiennej i korelacji kulombowskiej przez dostępne funkcjonały nielokalne, daje jednak potencjał efektywny KS i energię najwyższego zajętego orbitalu, obarczone znacznie większym błędem.

Twierdzenie, że energia korelacyjno-wymienna $E_{xc}[\varrho]$ i potencjał efektywny $v_{KS}(r)$ są jednoznacznymi funkcjonałami gęstości elektronowej, wcale nie musi implikować, że ta relacja da się przedstawić w zwartej postaci analitycznej, nawet w przybliżeniu. Wiemy na przykład, że energia stanu podstawowego układu jest jednoznacznym funkcjonałem potencjału zewnętrznego od nieru-

chomych jąder, czyli założonej geometrii cząsteczki, ale nikt nie poszukuje na tę relację jawnej postaci analitycznej. Wiemy bowiem, że jedyną drogą znalezienia takiej mapy jest wielokrotne rozwiązanie elektronowego równania Schrödingera dla serii różnych geometrii cząsteczki.

Tym bardziej musi dziwić sukces metody KS w przewidywaniu własności stanu podstawowego układów molekularnych, na podstawie stosunkowo prostego przybliżenia funkcjonału energii korelacyjno-wymiennej. Jest to sygnał, że użycie gęstości elektronowej jako podstawowej zmiennej takich ogólnych relacji znacznie takie mapy upraszcza. Innym sygnałem szczególnej roli, jaką może odegrać gęstość elektronowa w uproszczeniu obliczeń struktury elektronowej dla naprawdę wielkich układów molekularnych jest możliwość organizacji obliczeń KS tak, że czas obliczeń rośnie liniowo z liczbą elektronów [27a, 28, 83]. Jest to możliwe dlatego, że lokalne przyczynki do $\varrho(r_0)$ wynikają z tzw. *uogólnionych funkcji Wanniera* [28], które zależą od wartości potencjału zewnętrznego tylko w najbliższym otoczeniu r_0, podczas gdy funkcja falowa układu i orbitale KS zależą silnie także od wartości $v(\boldsymbol{r})$ daleko od r_0. Ta „bliskowzroczność" gęstości, lub gęstości energii, w porównaniu z „dalekowzrocznością" funkcji falowej, jest głównym powodem radykalnego uproszczenia obliczeń struktury elektronowej w DFT w porównaniu z metodami tradycyjnymi [28, 83].

Zgodnie z oceną W. Kohna [83], twórcy DFT, metoda KS została pierwotnie zaprojektowana w celu uzyskania niskim kosztem umiarkowanych dokładności; na obecnym etapie nie jest to jeszcze procedura obliczeniowa, która w zasadzie może pozwolić na uzyskanie dowolnej dokładności, jak to jest w tradycyjnych obliczeniach typu *ab initio*. Dodajmy jednak, że dla układów naprawdę wielkich, np. w wypadku ciała stałego, dla obliczeń DFT nie ma w ogóle takiej tradycyjnej alternatywy.

Potencjał korelacyjno-wymienny hamiltonianu KS powinien spełniać następujące warunki:

1) powinien być wolny od tzw. samooddziaływania elektronów, tzn. musi dokładnie redukować elektronową część potencjału Hartree w układzie jednoelektronowym;

2) dla układów skończonych $v_{xc}(\boldsymbol{r}) \to -1/r$ dla $r \equiv |\boldsymbol{r}| \to \infty$;

3) energia najwyższego zajętego orbitalu KS musi być równa ujemnej energii usunięcia jednego elektronu, łącznie z efektami relaksacji rozkładu ładunku, z układu molekularnego M: $\varepsilon_{\text{HOMO}}[N_i, v] = E_0[N_i, v] - E_0[N_i - 1, v] = -I[N_i, v]$;

4) powinien wykazywać nieciągłość dla całkowitych wartości $N = N_i$, odzwierciedlającą nieciągłość potencjału chemicznego.

W przybliżeniu LDA i w większości jego gradientowych uogólnień nielokalnych żaden z tych wymogów nie jest spełniony. Odchylenia od warunku pierwszego prowadzą do znacznego zawyżenia modułu energii korelacji, podczas gdy odchylenia od własności asymptotycznych warunku drugiego powo-

dują duże odchylenia potencjału efektywnego elektronów walencyjnych, najważniejszych z punktu widzenia rozważań chemicznych. Powoduje to duże różnice między ε_{HOMO} a ujemnymi wartościami potencjału jonizacyjnego w układach atomowych. Niemożliwość spełnienia postulatu czwartego daje ułamkowe liczby elektronów w przewidywanych produktach dysocjacji.

W alternatywnej do teorii KS metodzie optymalizowanego potencjału efektywnego (OEP) zaproponowanej przez Kriegera, Li i Iafrate (KLI) [84], stosującej *funkcjonał orbitali* dla energii korelacyjno-wymiennej, $E_{xc}[\{\phi_i[\varrho]\}]$ lub $E_{xc}[\{\phi_i[\varrho^\alpha, \varrho^\beta]\}]$), który stanowi uwikłany funkcjonał gęstości, wszystkie z powyższych postulatów można spełnić dokładnie, co radykalnie poprawia dokładność metody w przewidywaniu własności elektronów walencyjnych, tak ważnych dla interpretacji w chemii. W potencjale efektywnym tej metody korekta na samooddziaływanie elektronów jest dokładnie uwzględniona, podobnie jak w funkcjonale Perdew–Zungera [85], a własności asymptotyczne potencjału efektywnego są także spełnione. Metoda ta poprawnie generuje nieciągłość w potencjale efektywnym, gdy nowa podpowłoka orbitalna zaczyna być obsadzona przez elektrony. Ponadto teoria KLI daje także dokładne spełnienie twierdzenia Janaka.

Osobną grupę funkcjonałów, które mogą poprawić dokładność funkcjonałów typu LDA i ich uogólnień nielokalnych, stanowią *funkcjonały macierzy gęstości* [86, 87]:

$$\bar{\varrho}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \sum_{i=1}^{N} \phi_i(\boldsymbol{r})\,\phi_i^*(\boldsymbol{r}'), \tag{181}$$

gdzie suma przebiega po wszystkich pojedynczo zajętych spinorbitalach $\tilde{\phi}_i(\boldsymbol{q}) = \phi_i(\boldsymbol{r})\zeta_i(\sigma)$. Z tej definicji wynika, że gęstość elektronowa jest diagonalną częścią macierzy gęstości: $\varrho(\boldsymbol{r}) = \bar{\varrho}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r})$. Macierze gęstości muszą spełniać warunki normalizacji gęstości:

$$\int \bar{\varrho}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} = N, \tag{182}$$

i idempotencji:

$$\int \bar{\varrho}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'')\,\bar{\varrho}(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}')\,d\boldsymbol{r}'' = \bar{\varrho}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'). \tag{183}$$

Ten ostatni warunek mocno komplikuje proces minimalizacji energii hipotetycznego układu typu KS, wyznaczającej optymalne macierze gęstości i energię układu [28, 87].

Podziękowanie

Niniejsza praca została wykonana w ramach projektu badawczego Nr 3 T09A 046 12 finansowanego przez KBN.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 1964, **136**, B864.
[2] W. Kohn, L. J. Sham, *ibid.*, 1965, **140**, A1133.
[3] N. D. Mermin, *ibid.*, 1965, **137A**, 1441.
[4] S. Lundqvist, N. H. March (red.), *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, Plenum, New York 1983; J. Keller, J. L. Gazquez (red.), *Density Functional Theory*, Lecture Notes in Physics, Vol. 187, Springer-Verlag, Berlin 1983; R. Erdahl, V. H. Smith (red.), *Density Matrices and Density Functionals*, Reidel, Dordrecht 1987; R. O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 1989, **61**, 689; E. S. Kryachko, E. V. Ludeña, *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems*, Kluwer, Dordrecht 1990; S. B. Trickey (red.), *Density Functional Theory of Many Fermion Systems*, Adv. Quantum Chem., Vol. 21, Academic, San Diego 1990; J. Łabanowski, J. Andzelm (red.), *Theory and Applications of Density Functional Methods in Chemistry*, Springer-Verlag, New York 1991; J. M. Seminario, P. Politzer (red.), *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1995; D. E. Ellis (red.), *Electronic Density Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids*, Kluwer, Dordrecht 1995.
[5] R. M. Dreizler, J. da Providencia (red.), *Density Functional Methods in Physics*, NATO ASI, Series B: Physics, Vol. 123, Plenum, New York 1985.
[6] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford, New York 1989.
[7] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Heidelberg 1990.
[8] E. K. U. Gross R. M. Dreizler (red.), *Density Functional Theory*, NATO ASI, Series B: Physics, Vol. 337, Plenum, New York 1995.
[9] R. F. Nalewajski (red.), *Proceedings of the Satellite Symposium on „Thirty Years of Density Functional Theory: Concepts and Applications"*, Int. J. Quantum Chem., 1995, **56** (Issues 4–6).
[10] R. F. Nalewajski (red.), *Density Functional Theory: I — Functionals and Effective Potentials; II — Relativistic and Time Dependent Extensions; III — Interpretation. Atoms. Molecules and Clusters; IV — Theory of Chemical Reactivity*, Topics in Current Chemistry, Vols. 180–183, Springer-Verlag, Heidelberg 1996.
[11] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, J. Chem. Phys., 1978, **68**, 801.
[12] R. S. Mulliken, *ibid.*, 1934, **2**, 782.
[13] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edn., Cornell, Ithaca 1960.
[14] R. T. Sanderson, J. Am. Chem. Soc., 1952, **74**, 272; *Chemical Periodicity*, Reinhold, New York 1960; *Chemical Bonding and Bond Energy*, Academic Press, New York 1976.
[15] K. D. Sen, C. K. Jørgensen (red.), *Electronegativity*, Structure and Bonding, 1987, **66**.
[16] L. H. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc., 1927, **23**, 542.
[17] E. Fermi, Rend. Accad. Lincei, 1927, **6**, 602; *ibid.*, 1928, **7**, 342; Z. Phys. 1928, **48**, 73; E. Fermi, E. Amaldi, Accad. Ital. Rome, 1934, **6**, 117.
[18] P. A. M. Dirac, Proc. Cambr. Phil. Soc., 1930, **26**, 376.
[19] N. H. March, *Self-Consistent Fields in Atoms*, Pergamon, Oxford 1975.
[20] C. F. von Weizsäcker, Z. Phys., 1935, **96**, 431.
[21] J. C. Slater, Phys. Rev., 1951, **81**, 385; Adv. Quantum Chem., 1972, **6**, 1; *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids: Quantum Theory of Molecules and Solids*, McGraw Hill, New York 1974; Vol. 4.
[22] J. P. Dahl, J. Avery (red.), *Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid-State Physics*, Plenum, New York 1984.
[23] G. L. Oliver, J. P. Perdew, Phys. Rev., 1979, **A20**, 397.
[24] R. G. Parr, W. Yang, Annu. Rev. Phys. Chem., 1995, **46**, 701.
[25] T. Ziegler, Chem. Rev., 1991, **91**, 651.

[26] D. R. Salahub, [w:] D. R. Salahub, N. Russo (red.), *Metal-Ligand Interactions: from Atoms, to Clusters, to Surfaces*, Kluwer, Dordrecht 1992, s. 311.
[27] (a) W. Yang, Phys. Rev. Lett., 1991, **66**, 1438; Phys. Rev. 1991, **A44**, 7823; P. D. York, J. Ping Lu, W. Yang, *ibid.*, 1994, **B49**, 8526; W. Yang, wykład wygłoszony na Międzynarodowym Sympozjum: „Thirty Years of Density Functional Theory: Concepts and Applications", Kraków, 13–16 czerwca 1994; (b) R. Pis Diez, M. P. Iñiguez, Int. J. Quantum Chem., 1995, **56**, 689.
[28] W. Kohn, Chem. Phys. Lett., 1993, **208**, 167; Int. J. Quantum Chem., 1995, **56**, 229.
[29] G. Galli, M. Parinello, Phys. Rev. Lett., 1992, **69**, 1077.
[30] R. G. Parr, W. Yang, J. Am. Chem. Soc., 1984, **106**, 4049; W. Yang, R. G. Parr, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1985, **82**, 6723.
[31] R. G. Parr, R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 1983, **105**, 7512; R. F. Nalewajski *ibid.*, 1984, **106**, 944; R. G. Pearson, J. Chem. Educ., 1987, **64**, 561.
[32] R. F. Nalewajski J. Phys. Chem., 1985, **89**, 2831; M. Berkowitz, S. K. Ghosh, R. G. Parr, J. Am. Chem. Soc., 1985, **107**, 6811; M. Berkowitz, R. G. Parr, J. Chem. Phys., 1988, **88**, 2554.
[33] Z. Zhou, R. G. Parr, J. Am. Chem. Soc., 1989, **111**, 7371; *ibid.*, 1990; **112**, 5720; Z. Zhou, R. G. Parr, J. F. Garst, Tetrahedron Lett., 1988, **29**, 4843.
[34] R. G. Parr, P. K. Chattaraj, J. Am. Chem. Soc., 1991, **113**, 1854; P. K. Chattaraj, A. Cedillo, R. G. Parr, J. Chem. Phys., 1995, **103**, 7645.
[35] P. Fuentealba, R. G. Parr, J. Chem. Phys., 1991, **94**, 5559.
[36] B. G. Baekelandt, G. O. A. Janssens, H. Toufar, W. J. Mortier, R. A. Schoonheydt, R. F. Nalewajski, J. Phys. Chem., 1995, **99**, 9784.
[37] R. F. Nalewajski, J. Korchowiec, J. Mol. Catal., 1989, **54**, 324; Acta Phys. Polon., 1989, **A76**, 747.
[38] R. F. Nalewajski, Int. J. Quantum Chem., 1991, **40**, 265; (Errata, *ibid.*, 1992, **43**, 443); 1992, **42**, 243; 1994, **49**, 675; 1995, **56**, 453; 1997, **61**, 181; 1998, **69**, 591; Polish J. Chem., 1998, **72**, 1763.
[39] J. Ciosłowski, B. B. Stefanov, J. Chem. Phys., 1993, **99**, 5151.
[40] P. Senet, *ibid.*, 1996, **105**, 6471.
[41] R. F. Nalewajski, J. Korchowiec, J. Mol. Catal., 1996, **112**, 167.
[42] R. F. Nalewajski, A. Michalak, J. Phys. Chem., 1996, **100**, 20076; J. Phys. Chem. A, 1998, **102**, 636; Int. J. Quantum Chem., 1995, **56**, 603.
[43] A. K. Chandra, A. Michalak, M. T. Nguyen, R. F. Nalewajski, J. Phys. Chem. A, 1998, **102**, 100182.
[44] K. D. Sen (red.), *Chemical Hardness*, Structure and Bonding, Vol. 80; Springer-Verlag, Berlin 1993.
[45] R. F. Nalewajski, J. Korchowiec, *Charge Sensitivity Approach to Electronic Structure and Chemical Reactivity*, World-Scientific, Singapore 1997.
[46] R. F. Nalewajski, w. [8], s. 115.
[47] R. F. Nalewajski, J. Korchowiec, A. Michalak w [10] (*IV*), s. 25.
[48] M. H. Cohen, w [10] (*IV*), s. 143.
[49] W. J. Mortier, R. A. Schoonheydt (red.), *Developments in the Theory of Chemical Reactivity and Heterogeneous Catalysis*, Research Signpost, Trivandrum 1997.
[50] R. F. Nalewajski, Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, **1**, 1037.
[51] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 1963, **85**, 3533; Science 1966, **151**, 172; *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, 1973, C. K. Jørgensen, Inorg. Chem., 1964, **3**, 1201.
[52] K. Gumiński, *Elementy chemii teoretycznej*, PWN, Warszawa 1964; K. Gumiński, P. Petelenz, *Elementy chemii teoretycznej*, PWN, Warszawa 1989; P. W. A. Atkins, *Molekularna mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa 1974; W. Kołos, *Chemia kwantowa*, PWN, Warszawa 1978; A. Gołębiowski, *Elementy mechaniki i chemii kwantowej*, PWN, War-

szawa 1982; 1984; R. F. Nalewajski, *Podstawy i metody chemii kwantowej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 1998; W. Kołos, J. Sadlej, *Atom i cząsteczka*, WNT, Warszawa 1998; R. F. Nalewajski, *Wykłady z podstaw i metod chemii kwantowej*, PWN, Warszawa, w druku.
[53] T. L. Gilbert, Phys. Rev., 1975, **B12**, 2111.
[54] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1979, **76**, 6062.
[55] J. E. Harrimann, Phys. Rev., 1981, **A24**, 680.
[56] N. H. March, *ibid.*, 1982, **A26**, 1845.
[57] G. Zumbach, K. Maschke, *ibid.*, 1984, **A28**, 544; 1984, **A29**, 1585.
[58] R. P. Iczkowski, J. L. Margrave, J. Am Chem. Soc., 1961, **83**, 3547.
[59] R. F. Nalewajski, Acta Phys. Polon., 1990, **A77**, 817.
[60] E. P. Gyftopoulos, G. N. Hatsopoulos, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1968, **60**, 786.
[61] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz, Phys. Rev. 1982, **49**, 1691; J. P. Perdew w [5], s. 265; R. van Leeuwen, O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, w [10] (*I*), s. 107.
[62] R. F. Nalewajski, P. M. Kozłowski, Acta Phys. Polon., 1986, **A70**, 457.
[63] L. Szasz, I. Berrios-Pagan, G. McGinn, Z. Naturforsch. 1975, **30a**, 1516.
[64] M. Levy, w [8], s. 11; M. Levy, A. Görling, Philos. Mag. 1994, **B69**, 763; Int. J. Quantum Chem., 1995, **56**, 385; A. Görling, M. Levy, J. P. Perdew, Phys. Rev., 1993, **B47**, 1167; M. Levy, J. P. Perdew, *ibid.*, 1985, **A32**, 2010; 1993, **B48**, 11638; Int. J. Quantum Chem., 1994, **49**, 539.
[65] J. F. Janak, Phys. Rev., 1978, **B18**, 7165.
[66] T. Koopmans, Physica, 1933, **1**, 104.
[67] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, J. Chem. Phys., 1952, **20**, 722; K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, *ibid.*, 1954, **22**, 1433; K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag, Heidelberg 1973, Science, 1982, **218**, 747.
[68] R. F. Nalewajski, R. G. Parr, J. Chem. Phys., 1982, **77**, 399.
[69] D. M. Ceperley, Phys. Rev., 1978, **B18**, 3126; D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett., 1980, **45**, 566.
[70] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys., 1980, **58**, 1200.
[71] G. L. Oliver, J. P. Perdew, Phys. Rev., 1979, **A20**, 397.
[72] U. von Barth, L. Hedin, J. Phys., 1972, **C5**, 1629.
[73] J. Harris, R. O. Jones, J. Phys., 1974, **F4**, 1170; J. Harris, Phys. Rev., 1984, **A29**, 1648; D. C. Langreth, J. P. Perdew, Solid State Commun., 1975, **17**, 1425; Phys. Rev., 1976, **B13**, 4274; J. P. Perdew, w [5], s. 265; O. Gunnarson, B. I. Lundqvist, Phys. Rev., 1976, **B13**, 4274.
[74] R. F. Nalewajski, Adv. Quantum Chem., w druku.
[75] J. P. Perdew, w [8], s. 51; K. Burke, J. P. Perdew, Int. J. Quantum Chem., 1995, **56**, 199; M. Ernzerhof, J. P. Perdew, K. Burke, w [10] (*I*), s. 1.
[76] A. D. Becke, Phys. Rev., 1988, **A38**, 3098.
[77] J. P. Perdew, Y. Wang, *ibid.*, 1986, **B33**, 8800; 1986, **B34**, 7406(E).
[78] J. P. Perdew, *ibid.*, 1986, **B33**, 8822.
[79] D. C. Langreth, M. J. Mehl, *ibid.*, 1983, **B28**, 1809.
[80] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *ibid.*, 1988, **B37**, 785.
[81] R. Colle, D. Salvetti, Theor. Chim. Acta, 1975, **37**, 329; J. Chem. Phys., 1983, **79**, 1404.
[82] A. Bérces, T. Ziegler, w [10] (*III*), s. 41; G. Schreckenbach, T. Ziegler, J. Li, Int. J. Quantum. Chem., 1995, **56**, 477.
[83] W. Kohn, w [8], s. 3.
[84] J. B. Krieger, Y. Li, G. J. Iafrate, w [8], s. 191; Phys. Lett., 1990, **A148**, 470; Phys. Rev., 1992, **A45**, 101; *ibid.*, 1992, **A46**, 5453.

[85] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev., 1981, **B23**, 5048.
[86] M. Levy [w:] R. Erdahl, V. H. Smith, Jr. (red.), *Density Matrices and Density Functionals*, Reidel, New York 1987; A. Görling, M. Levy, Int. J. Quantum Chem., 1995, **S29**, 93. J. Ciosłowski, R. Lopez-Boada, J. Chem. Phys., 1998, **109**, 4156.
[87] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, London 1989.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 kwietnia 1999

WIADOMOŚCI 2000, 54, 1-2
chemiczne PL ISSN 0043-5104

KWANTOWOCHEMICZNE STUDIA REAKCJI [2+3] CYKLOADDYCJI N-TLENKU FORMYLOIMINY

QUANTUM-CHEMICAL STUDIES OF PARENT NITRONE [2+3] CYCLOADDITION

Andrzej Barański

Instytut Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Andrzej Barański ukończył w 1969 r. Moskiewski Instytut Petrochemii. Pracę doktorską z zakresu chemii związków krzemoorganicznych obronił pod kierunkiem prof. G. A. Shvekhgejmera w 1974 r. Kolokwium habilitacyjne przeprowadził w IChO PAN w Warszawie w 1991 r. na podstawie monotematycznego cyklu 36 publikacji poświęconych regio- i stereochemicznym aspektom reakcji [2+3] cykloaddycji N-tlenków aromatycznych nitryli ze sprzężonymi nitroalkenami. Obecnie pracuje w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej na stanowisku profesora. Jego zainteresowania naukowe dotyczą reakcji cykloaddycji ze szczególnym uwzględnieniem ich regio- i stereoselektywności, reakcji nukleofilowego podstawienia w szeregu pochodnych azaaromatycznych, chemii ftalocyjanin oraz zastosowań numerycznych metod chemii kwantowej w prognozowaniu reaktywności związków organicznych. Jego dorobek naukowy zawiera ponad 90 publikacji.

ABSTRACT

The present paper is an attempt to systematize the literature data concerning quantochemical calculations of transition states for [2+3] cycloaddition of parent nitrone to alkenes, thioformaldehyde, isocyanates, acetylene and molecular oxygen.

In the case of reaction with ethylene the attained transition states are nearly symmetrical. Individual methods differ in their estimation of the resultant bonds. For reaction in question there is a lack of experimental parameters of activation. It is generally known, however, that activation energy for [2+3] cycloaddition of typical nitrones to alkenes is in the range 13–18 kcal/mol. In the case of HF calculations the activation energy is clearly overestimated. Better results are attained by taking into account the electron correlation in which the most accurate results are obtained using the advanced method MP4SDQ. The MP2 method considerably lowers the values of activation energy, which rectifies methods MP3 and MP4. Differring results are also obtained using density functional theory (DFT). As expected the most unreliable results were obtained using VWN functional. Only calculations close to the NLDA approximation allowed the attainment of reliable results. If the MP4 method is taken as the reference method, then the closest to this as regards activation energy values is the functional B3LYP. Much lesser influence on the description of the reaction under discussion has the type of basis set. The results of the HF calculations (without electron correlation) are equally unreliable in the minimal STO-3G base, as well as in the more advanced 6-311G** base. So for a reasonably reliable description of the reaction of [2+3] cycloaddition between nitrones and alkenes it seems imperative to apply the methods which take into account the effects of electron correlation.

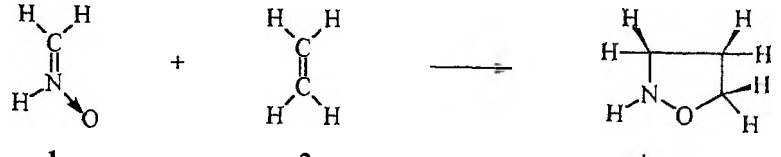
A similar relationship of activation energy regarding the type of calculation method applied can be observed in the case of reaction of parent nitrone with thioformaldehyde, isocyanates, acetylene and molecular oxygen.

Reakcje [2+3] cykloaddycji z udziałem nitronów jako 1,3-dipoli są uniwersalną metodą syntezy pięcioczłonowych związków heterocyklicznych z atomami tlenu i azotu w pierścieniu [1, 2]. Od momentu sformułowania przez Huisgena podstawowych praw cykloaddycji [3] ich badaniu poświęcono wiele uwagi. Mimo obszernych eksperymentalnych i teoretycznych studiów, mechanizm reakcji wciąż jeszcze jest obiektem dyskusji [4–7]. Zwykle w dyskusjach bierze się pod uwagę dwa warianty przebiegu reakcji. Zgodnie z pierwszym z nich [2+3] cykloaddycja jest interpretowana jako proces uzgodniony z mniej lub bardziej symetrycznym stanem przejściowym [4]. Drugi natomiast zakłada tworzenie birodników jako produktów pośrednich [7].

Jednoznaczne rozstrzygnięcie sporu jest trudne ze względu na brak metod eksperymentalnych, umożliwiających bezpośrednią obserwację stanu przejściowego reakcji. Informacje o jego strukturze uzyskuje się metodami pośrednimi. Dostępność komputerów o dużej mocy obliczeniowej oraz zaawansowanych programów kwantowochemicznych spowodowała, że w ostatnich latach ukazało się wiele prac poświęconych badaniom hiperpowierzchni energii potencjalnej reakcji [2+3] cykloaddycji z udziałem najprostszego przedstawiciela nitronów – hipotetycznego N-tlenku formyloiminy. Badania te prowadzono zarówno metodami empirycznymi, jak i półempirycznymi. Ich analizie poświęcone jest niniejsze opracowanie. Mamy nadzieję, że przyczyni się ono do lepszego zrozumienia mechanizmu [2+3] cykloaddycji realnie istniejących nitronów oraz rzuci światło na możliwości numerycznych metod chemii kwantowej w zakresie prognozowania regioselektywności reakcji. Należy jednak pamiętać, że wzrost stopni swobody spowodowany zwiększeniem liczby atomów w cząsteczce reagentów może wywołać istotne zmiany w strukturze hiperpowierzchni energii potencjalnej reakcji. Dlatego też nie można wyników, uzyskanych dla modelowych układów, przenosić w sposób automatyczny na podobne, lecz znacznie większe układy. Wcześniej podobnego typu analizę wykonano dla reakcji [2+3] cykloaddycji z udziałem kwasu piorunowego jako 1,3-dipola [8].

Grupa Leroya [9–11] jako pierwsza przeprowadziła szczegółową analizę modelowej reakcji N-tlenku formyloiminy (1) z etylenem (2), wykorzystując do tego celu dane obliczeń *ab initio* w bazach funkcyjnych STO-3G i 4-31G.

Autorzy pracy zastosowali metodę stopniowego zbliżania do siebie substratów, optymalizując jednocześnie dwanaście najbardziej istotnych parametrów geometrycznych supercząsteczki. Współrzędną reakcji stanowiła odleg-



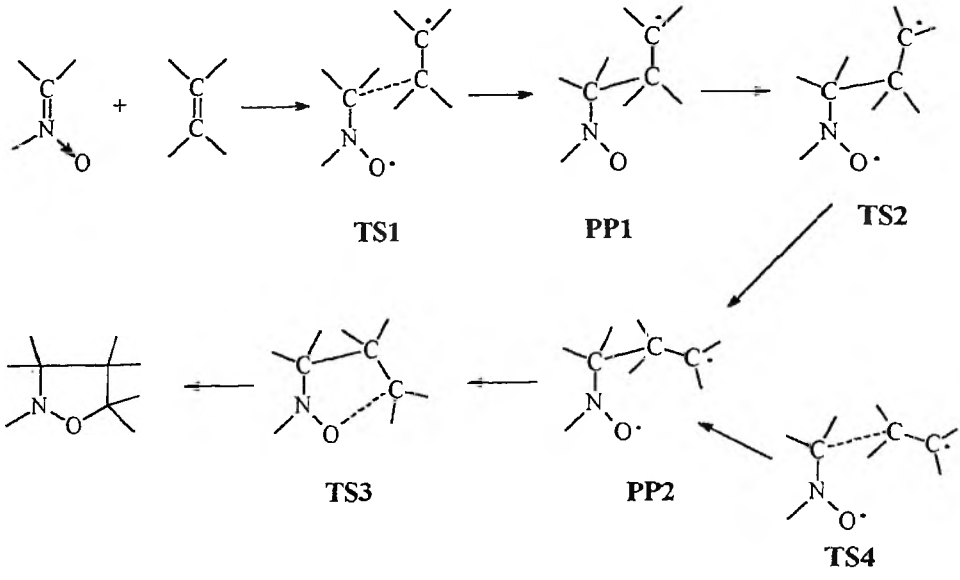
1 2 3

Schemat 1

łość od siebie substruktur. Do momentu osiągnięcia stanu przejściowego ($r = 2{,}25$ Å), obydwa reagenty umiejscawiają się w dwu różnych, lecz równoległych do siebie płaszczyznach. W stanie przejściowym, niezależnie od stosowanej bazy funkcyjnej, bardziej zaawansowane jest nowo tworzące się wiązanie C–O niż C–C (tab. 1). Reakcja nosi znamiona procesu uzgodnionego, a jej stan przejściowy, zgodnie z terminologią Hammonda [12], jest stanem bardzo wczesnym. W bazie STO-3G obliczona energia aktywacji wynosi 26,3 kcal/mol, podczas gdy entalpia reakcji aż −137,7 kcal/mol. W bazie 4-31G wielkości te wynoszą odpowiednio 35,5 i −39,6 kcal/mol, co znacznie przesuwa położenie stanu przejściowego na współrzędnej reakcji w kierunku produktów. Uwzględnienie w obliczeniach procedury mieszania konfiguracji (CI 55 × 55) zmniejsza energię aktywacji tylko o 1,5 kcal/mol, wykluczając tym samym rodnikowy charakter procesu. Studia wykonane przez Leroya mają jednak istotną metodologiczną wadę – charakter zlokalizowanych punktów krytycznych nie został potwierdzony za pomocą obliczeń macierzy stałych siłowych.

W pracy [13] podjęto próbę analizy hiperpowierzchni omawianej reakcji w tych jej obszarach, które dotyczą uzgodnionego i rodnikowego przebiegu. Do obliczeń użyto metody wielokonfiguracyjnej samouzgodnionego pola (MCSFC) [14], która pozwala traktować równorzędnie układy zamkniętopowłokowe (reakcja uzgodniona) i otwartopowłokowe (układ dirodnikowy). Jako przestrzeń aktywną metody wybrano orbitale HOMO i LUMO obu reagentów. Struktury krytyczne optymalizowano w bazach STO-3G i 4-31G. W wypadku mechanizmu uzgodnionego uzyskano prawie symetryczny stan przejściowy (tab. 1). Obliczona energia aktywacji procesu wynosi 10,2 kcal/mol dla bazy STO-3G i 24,6 kcal/mol dla bazy 4-31G, natomiast entalpie reakcji odpowiednio −88,3 i −21,2 kcal/mol. Bariery aktywacji są więc tu znacznie niższe w porównaniu z barierami uzyskanymi przez Leroya [9–11]. Dowodzi to skuteczności metody MCSCF w uwzględnianiu efektów korelacyjnych. Dla reakcji biegnącej według mechanizmu rodnikowego sytuacja jest bardziej skomplikowana. W miarę postępu reakcji na jej ścieżce pojawiają się bowiem trzy dirodnikowe stany przejściowe **TS1**, **TS2** i **TS3** oraz dwa dirodnikowe produkty przejściowe **PP1** i **PP2**. W strukturze **PP1** kąt dwuścienny NCCC wynosi prawie 180°. Z postępem reakcji ulega on zmniejszeniu, przyjmując dla struktur **TS2**, **PP2**, **TS3** wartości odpowiednio 120°, 66°, 46°. O energii aktywacji całego procesu decyduje bariera energetyczna między substratami i birodnikiem **PP1**. Następująca zatem rotacja wokół wiązania NC–CC i rekombinacja dirodnika wymagają znacznie mniejszego nakładu energii. Bariera energetyczna reakcji w stosunku do bariery procesu uzgodnionego jest wyższa o 2,3 i 5,1 kcal/mol odpowiednio dla bazy STO-3G i 4-31G.

Istnieje również możliwość dwuetapowego przebiegu reakcji poprzez dirodnikowy stan przejściowy **TS4**, który tworzy się bezpośrednio z substratów. Ta ścieżka wiąże się jednak ze wzrostem bariery energetycznej w stosunku do

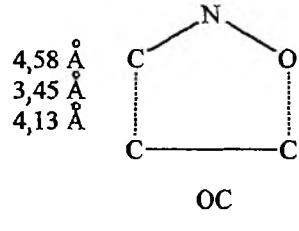


Schemat 2

bariery procesu uzgodnionego o 2,5 kcal/mol w wypadku bazy STO-3G i o 6,5 kcal/mol w wypadku bazy 4-31G. Ścieżka według mechanizmu uzgodnionego jest więc uprzywilejowana.

Także wyniki otrzymane za pomocą metod HF, MP2 i B3LYP w bazie STO 6-31G* (*double zeta*) wydają się potwierdzać jej uzgodniony charakter [15]. W każdym wypadku uzyskano prawie symetryczny stan przejściowy. Ich charakter potwierdzono obecnością jednej ujemnej wartości własnej macierzy stałych siłowych. Mimo że w obliczeniach uzwględniono poprawkę na energię zerową punktów krytycznych (Δ ZPVE), różnice w energiach aktywacji są duże. Jak należało się spodziewać, metody uwzględniające korelację elektronów (MP2 i B3LYP) przewidują znacznie niższe wartości energii aktywacji, niż podaje to metoda HF/6-31G* (tab. 1).

Oprócz stanu przejściowego każda z wymienionych metod na współrzędnej reakcji między punktem startowym a siodłowym lokalizuje płytkie minimum (1–2 kcal/mol), które ma cechy kompleksu orientacyjnego (OC) [16].



		ΔE_{OC} [kcal/mol]
4,58 Å / 3,45 Å / 4,13 Å	3,39 Å / 2,96 Å / 3,51 Å	
	HF	-0,9
	MP2	-1,6
	B3LYP	-1,8

OC

Schemat 3

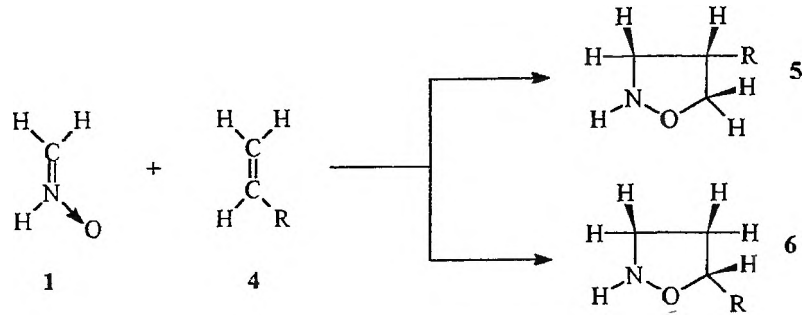
Pod względem geometrycznym kompleks ten jest podobny do stanu przejściowego reakcji, choć jest mniej symetryczny, a odległości między kluczowymi atomami są znacznie większe (schemat 3). Dla struktury OC uzyskanej w wyniku obliczeń MP2 przeprowadzono również analizę występujących w jej obrębie oddziaływań, wykorzystując do tego celu program PERVAL [17]. Program ten realizuje pełne obliczenia PMO i pozwala odróżnić efekty kowalencyjne od kulombowskich. Niewielki udział obu tych oddziaływań w strukturze OC wskazuje, według autorów pracy [15], że powstaje on głównie dzięki oddziaływaniom van der Waalsa substruktur. Możliwość tworzenia się tego typu kompleksów potwierdzono doświadczalnie w wypadku reakcji ozonu z etylenem [18].

Interesujące wyniki przedstawiono w pracy [19]. Jej autorzy, aby ocenić wpływ korelacji elektronowej na wysokość bariery aktywacji, przeprowadzili obliczenia dla reakcji nitronu **1** z etylenem **2** za pomocą metody HF, serii perturbacyjnych metod Mollera–Plesseta (MPn) [20] oraz funkcjonałów gęstości (DFT) [21]. W obliczeniach HF i MP wykorzystali bazę 6-31G*, w DFT natomiast bazę DZVP [22], która ma dwa zestawy funkcji dla powłok walencyjnych (*double zeta*) oraz funkcję polaryzacyjną dla ciężkich atomów. Podobnie jak w bazie 6-31G* i 4-31G metoda HF daje bardzo wysoką barierę aktywacji (tab. 1). Uwzględnienie w algorytmach MP poprawek na energię korelacji powoduje znaczne jej obniżenie. Zaskakujące rezultaty uzyskano natomiast w wypadku obliczeń DFT. Użycie mniej dokładnego funkcjonału VWN [23], opartego na przybliżeniu LDA (*Local Density Approximation*), prowadzi do ujemnej wartości energii aktywacji. Poprawę wyników uzyskuje się w wypadku zastosowania metody B-LYP [24] lub kombinacji metod VWN i BP [23], które uwzględniają nielokalną poprawkę do energii korelacji i energii wymiennej (NLDA). Uzyskane stany przejściowe wskazują na uzgodniony charakter reakcji, przy czym w wypadku obliczeń MP stan przejściowy leży wcześniej na ścieżce reakcji w porównaniu z danymi obliczeń DFT. Autorzy pracy nie wspominają o obecności na ścieżce reakcji kompleksu orientacyjnego.

Dla omawianej reakcji dostępne są także [25] rezultaty obliczeń metodą półempiryczną AM1. Stan przejściowy reakcji autorzy pracy zlokalizowali za pomocą procedur SADDLE i NLLSQ zawartych w pakiecie AMPAC2. Jego charakter został potwierdzony obliczeniami Hessianu oraz analizą wewnętrznej współrzędnej reakcji (IRC). Obliczona energia aktywacji wynosi 20,0 kcal/mol, a stan przejściowy reakcji jest prawie symetryczny (tab. 1).

W pracy [25] przedstawiono również wyniki obliczeń reakcji [2+3] cykloaddycji nitronu **1** z monopodstawionymi etylenami **4**.

Większość zlokalizowanych stanów przejściowych odznacza się dużą symetrią. Wyjątek stanowi reakcja z winylosulfofluorkiem (R = SO_2F) oraz nitroetylenem (R = NO_2) prowadząca do adduktów **5**. W stanie przejściowym tych reakcji nowo powstające wiązanie C–O jest zdecydowanie bardziej zaawansowane w porównaniu z wiązaniem C–C (r_{C-C} = 1,73 Å i r_{C-C} = 2,58 Å dla



Schemat 4. R = NO_2, Br, CH_3, H, $COOCH_3$, CH_3CO, SO_2F, CN, OH

R = SO_2F; r_{C-O} = 1,84 Å oraz r_{C-C} = 2,38 Å dla R = NO_2). Energia aktywacji reakcji zależy od rodzaju podstawnika R i zmienia się w granicach od 11,7 (R = NO_2) do 23,0 kcal/mol (R = OCH_3) dla ścieżki prowadzącej do regioizomeru **5** i od 16,9 (R = NO_2) do 24,0 kcal/mol (R = Br) dla ścieżki prowadzącej do regioizomeru **6**. Ustalony szereg aktywności alkenów ma pełne potwierdzenie w faktach doświadczalnych. Właśnie taką zależność regioselektywności od charakteru podstawnika uzyskano dla reakcji arylonitronów z monopodstawionymi alkenami [1, 2].

W tym miejscu można podsumować zebrane informacje dotyczące stanów przejściowych reakcji [2+3] cykloaddycji nitronu **1** z etylenem **2**, uzyskane

Tabela 1. Parametry stanów przejściowych reakcji N-tlenku iminy **1** z etylenem **2**

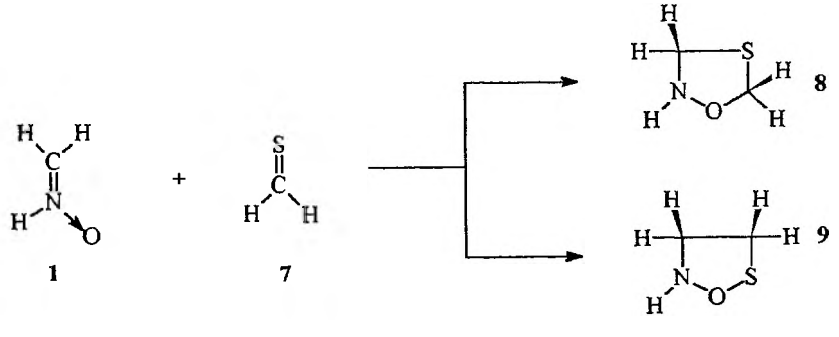
Metoda	Lit.	ΔE_A [kcal/mol]	r_{C-C} [Å]	r_{C-O} [Å]
HF/STO-3G	[9,10]	26,3	2,35	2,27
HF/4-31G[a]	[11]	35,5	2,35	2,27
HF/4.31G (55×55CI)[a]	[9–11]	34,0	2,35	2,27
AM1	[25]	20,0	2,15	2,03
MCSCF/STO-3G	[13]	10,2	2,33	2,31
MCSCF/4-31G	[13]	24,6	2,15	2,23
HF/6-31G*	[15]	30,2	2,2	2,06
MP2/6-31G*	[15]	10,4	2,15	2,19
B3LYP/6-31G	[15]	13,7	2,2	2,19
HF/6-311G**	[19]	29,5	2,19	2,04
MP2/6-311G**[b]	[19]	7	2,19	2,04
MP3/6-311G**[b]	[19]	14	2,19	2,04
MP4SDQ/6-311G**[b]	[19]	15,4	2,19	2,04
VWN/DZVP	[19]	−3,5	2,34	2,24
VWN+BP/DZVP	[19]	9,2	2,34	2,24
B-LYP/DZVP	[19]	12,9	2,18	2,23

[a] Struktura geometryczna uzyskana w wyniku obliczeń HF/STO-3G; [b] struktura geometryczna uzyskana w wyniku obliczeń HF/6-311G**.

w wyniku obliczeń za pomocą metod kwantowochemicznych o różnym poziomie zaawansowania.

Jak wynika z tab. 1, we wszystkich wypadkach stany przejściowe są prawie symetryczne. Poszczególne metody różnią się jednak w ocenie, które z powstających wiązań jest bardziej zaawansowane. Niestety, ze zrozumiałych względów dla analizowanej reakcji brak jest doświadczalnych parametrów aktywacji. Wiadomo jednak [1, 2], że dla reakcji [2+3] cykloaddycji z udziałem typowych nitronów i alkenów wartości energii aktywacji mieszczą się w granicach 13–18 kcal/mol. W wypadku obliczeń HF energia aktywacji jest więc wyraźnie przeszacowywana, najmniej, wydawałoby się, dla najprostszej metody AM1. Dużo lepsze wyniki uzyskuje się po uwzględnieniu korelacji elektronowej, przy czym najbliższy oczekiwaniom rezultat dostarcza najbardziej zaawansowana metoda MP4SDQ. Metoda MP2 znacznie zaniża wartości energii aktywacji, co korygują metody uwzględniające poprawki energii wyższego rzędu (MP3 i MP4). Zróżnicowane rezultaty uzyskuje się również w obrębie metod DFT. Jak można się było spodziewać, metoda VWN dostarcza najmniej wiarygodnych rezultatów, zdecydowanie niedoszacowywując bariery aktywacji. Dopiero obliczenia w obrębie przybliżenia NLDA pozwalają uzyskać bardziej wiarygodne rezultaty. Jeżeli za punkt odniesienia przyjąć metodę MP4, to najbliższy jej pod względem wartości energii aktywacji jest funkcjonał hybrydowy B3LYP. Dużo mniejszy wpływ na opis dyskutowanej reakcji wywiera rodzaj bazy funkcyjnej. Wyniki obliczeń HF (bez korelacji) są równie mało wiarygodne w minimalnej bazie STO-3G, jak i bardzo rozbudowanej bazie 6-311G**. Tak więc dla w miarę poprawnego opisu reakcji [2+3] cykloaddycji z udziałem nitronów i alkenów wydaje się konieczne stosowanie metod uwzględniających efekty korelacji elektronowej.

Podobną zależność energii aktywacji od typu zastosowanej metody obliczeń można zaobserwować w wypadku reakcji nitronu **1** z tioformaldehydem (**7**) [15]. W reakcji tej teoretycznie mogą powstać dwa regioizomeryczne [2+3] cykloaddukty: 1,4,2-oksatiazolina (**8**) i 1,2,5-oksatiazolina (**9**).



Schemat 5

Obliczenia wykonano za pomocą pakietu GAUSSIAN 92 w bazie funkcyjnej 6-31G*. Wszystkie zastosowane w pracy metody obliczeń (HF, MP2, B3LYP) wskazują na preferencję tworzenia produktu **8** (tab. 2). Analogiczną regioselektywność uzyskano w drodze eksperymentalnej w reakcji tioketonów z N-Metylo-C-fenylonitronem [26].

Tabela 2. Parametry stanów przejściowych reakcji N-tlenku iminy 1 z tioformaldehydem 7

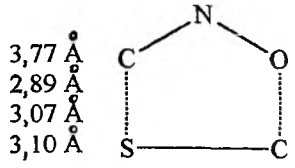
Metoda	Cykloaddukt 8			Cykloaddukt 9		
	ΔE_A [kcal/mol]	$r_{O\text{-}C}$ [Å]	$r_{C\text{-}S}$ [Å]	ΔE_A [kcal/mol]	$r_{O\text{-}C}$ [Å]	$r_{C\text{-}S}$ [Å]
RHF/6-31G*	4,3	1,88	2,93	21,90	2,16	2,28
MP2/6-311G*[a]	−3,5	2,20	2,50	−2,50	2,46	2,53
B3LYP/6-31G*	−2,5	2,11	2,70	3,20	2,28	2,51
B3LYP+SCRF/31G*[b]	−0,8	2,04	2,76	—	—	—

[a] Struktura geometryczna uzyskana przy użyciu HF/6-31G** i wtórnie optymalizowana; [b] obliczenia z symulowaną obecnością dichlorometanu jako rozpuszczalnika.

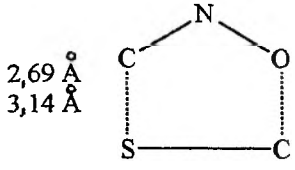
Stan przejściowy reakcji prowadzącej do adduktu **8** jest silnie niesymetryczny, przy czym dłuższe jest wiązanie C–S. Metoda HF/6-31G* daje różnicę długości wiązań $\Delta r = r_{C\text{-}S} - r_{O\text{-}C}$ równą 1,05 Å, co wydawałoby się sugerować prawie dwuetapową reakcję. Jednak po uwzględnieniu korelacji elektronów (MP2, B3LYP) Δr ulega istotnemu zmniejszeniu. Dla ścieżki prowadzącej do regioizomeru **9** rezultaty obliczeń są jakościowo zgodne z wynikami uzyskanymi dla regioizomeru **8**, chociaż symetria stanów przejściowych jest znacznie wyższa (tab. 2). Dla obydwu ścieżek istnieje natomiast duża rozbieżność w wartościach energii aktywacji uzyskiwanych metodą HF i bardziej zaawansowanymi metodami. Ujemne energie aktywacji wydają się zaskakiwać, ale trzeba mieć na uwadze, że o reaktywności decyduje zmiana entalpii swobodnej $\Delta G^{\#}$. Pozostaje więc jeszcze człon entropowy, który dla reakcji [2+3] cykloaddycji ma dużą ujemną wartość [1, 2]. Uzyskane wyniki potwierdzają bardzo wysoką reaktywność dipolarofili z atomem siarki w reakcji [2+3] cykloaddycji [26], co, jak sugerują autorzy, może wynikać z częściowo dwurodnikowego charakteru tioformaldehydu.

Należy dodać, że na obydwu ścieżkach, podobnie jak w wypadku reakcji z etylenem, zlokalizowano lokalne minimum. W większości wypadków jest ono jednak znacznie głębsze i leży znacznie bliżej stanu przejściowego (schemat 6). Analiza za pomocą programu PERVAL [17] wykazała, iż ma ono cechy kompleksu z przeniesieniem ładunku (CT).

W celu określenia wpływu stopnia zaawansowania metody na opis układu wykonano obliczenia reakcji [2+3] cykloaddycji nitronu **1** z kwasem izocyjanianowym (**10**) prowadzącej do 1,2,4-oksadiazolonu-5 (**11**) [27]. Obliczenia prowadzono metodami nieempirycznymi, stosując różne bazy funkcyjne, oraz



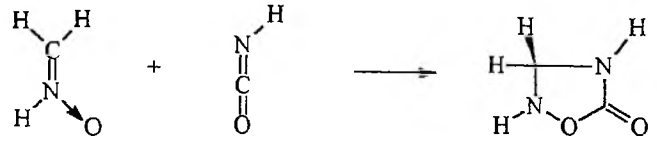
		ΔE_{CT} [kcal/mol]
2,75 Å	HF	-3,1
2,46 Å	MP2	-4,6
2,44 Å	B3LYP	-3,7
2,34 Å	B3LYP+SCRF	-2,6



2,63 Å	MP2	-2,9
2,89 Å	B3LYP	-0,4

CT

Schemat 6



1 10 11

Schemat 7

dla porównania metodami AM1 i PM3, wykorzystując do tego celu pakiety GAUSSIAN 92 i MOPAC 6.

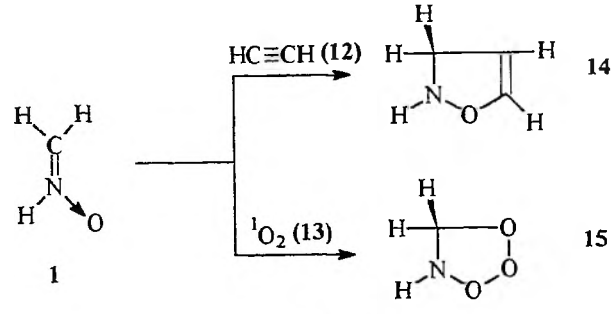
Jak widać z tab. 3, wpływ doboru bazy funkcyjnej na energię aktywacji jest większy niż w wypadku reakcji z udziałem etylenu. Metody nieempiryczne przewidują niższe wartości bariery aktywacji w porównaniu z półempirycznymi. Brak danych doświadczalnych utrudnia jednoznaczną ocenę uzyskanych wyników. Wiadomo jednak [28], że energia aktywacji reakcji [2+3] cykloaddycji N-tlenku pirydyny (cykliczny analog nitronu **1**) z fenyloizocyjanianem wynosi 20,1 kcal/mol [28]. Tak więc energie uzyskane za pomocą metod

Tabela 3. Parametry stanów przejściowych reakcji N-tlenku iminy **1** z kwasem izocyjanianowym **10**

Metoda	ΔE_A [kcal/mol]	$r_{C\text{-}O}$ [Å]	$r_{C\text{-}N}$ [Å]
AM1	35,8	1,56	2,28
PM3	29,9	1,46	2,25
HF/3-21G*	23,7	1,67	2,39
HF/6-31G	11,7	1,59	2,30
MP2/6-31G*	17,6	1,74	2,20

MP2/6-31G* i HF/3-21G* są tym razem najbliższe danych doświadczalnych. Z obliczeń wynika, że stany przejściowe reakcji są wysoce niesymetryczne. Bardziej zaawansowane jest nowo powstające wiązanie C–O niż C–N. Uwzględnienie korelacji elektronów (MP2) nieznacznie zmniejsza asymetrię, ale i tak pozostaje ona dość znaczna. Tak duża asymetria stanu przejściowego może wskazywać na etapowy przebieg procesu. Brak pełnej analizy profili reakcyjnych uniemożliwia jednak wyciągnięcia ostatecznych wniosków.

W pracy [29] za pomocą metody HF badano reakcje nitronu **1** z acetylenem (**12**) oraz singletowym (Δg^1) cząsteczkowym tlenem (**13**):



Schemat 8

Obliczenia prowadzono w bazie 6-31G* (acetylen) i 6-31G** (tlen). Dla zlokalizowanych struktur krytycznych zastosowano dodatkowo procedurę mieszania konfiguracji CISD = FULL [30], która uwzględnia wszystkie jedno- i dwukrotne wzbudzenia. W reakcji z acetylenem bariery energetyczne wynosiły 28,0 i 20,4 kcal/mol odpowiednio dla obliczeń HF i CISD, natomiast w wypadku tlenu singletowego wartości te wynoszą odpowiednio 18,5 i 4,9 kcal/mol. Tak znaczne zmniejszenie energii aktywacji reakcji prowadzącej do trioksazoliny **15** po uwzględnieniu korelacji elektronów świadczy o dużym udziale struktur rodnikowych w stanie przejściowym. Dla obu reakcji uzys-

Tabela 4. Parametry stanów przejściowych reakcji N-tlenku iminy **1** z acetylenem **12** i tlenem cząsteczkowym **13**

Reagenty	Metoda	E_A [kcal/mol]	r_{C-C} [Å]	r_{C-O} [Å]
1+12	HF/6-31G*	28,0	2,22	2,02
	CISD/6-31G*[a]	20,5	2,22	2,02
1+13	HF/6-31G**	18,5	1,94	2,01
	CISD/6-31G**[b]	4,9	1,94	2,01

[a] Struktura geometryczna uzyskana w wyniku obliczeń HF/6-31G*; [b] struktura geometryczna uzyskana w wyniku obliczeń HF/6-31G**.

kano jednak w miarę symetryczne stany przejściowe (tab. 4), co wskazuje na uzgodniony charakter reakcji. Wartości energii aktywacji sugerują, że acetylen powinien być mniej aktywny w reakcji z nitronem **1** niż etylen. Wynik ten jest zgodny z danymi doświadczalnymi. Odnośnie do aktywności tlenu w reakcji z nitronami brak jest dotąd danych doświadczalnych.

Tymi danymi zamykają się dostępne w *Chemical Abstracts* informacje na temat kwantowochemicznych studiów reakcji [2+3] cykloaddycji N-tlenku formyloiminy z dipolarofilami.

Przedstawiony w niniejszym opracowaniu materiał nie daje podstaw do zbyt szerokich uogólnień. Wydaje się, że wszystkie analizowane reakcje przebiegają według mechanizmu uzgodnionego. Jednak do adekwatnego opisu struktury powierzchni energii potencjalnej reakcji należy jednakowo dobrze opisać zarówno geometrię, jak i energię kluczowych struktur krytycznych. Uważny czytelnik mógł zauważyć, że o ile geometria stanów przejściowych rozpatrywanych reakcji stosunkowo mało zależy od rodzaju bazy i stosowanej metody, o tyle do absolutnych wartości barier aktywacji należy podchodzić z dużą rezerwą. Najbardziej wiarygodnych z tego punktu widzenia wyników dostarczają zaawansowane metody Mollera–Plesetta oraz DFT, które w różny sposób uwzględniają energię korelacji elektronów. Ale aby wnioski odnośnie do mechanizmu reakcji były ze wszech miar wiarygodne, względne energie struktur krytycznych powinny być określone z „chemiczną dokładnością", tj. ok. 1 kcal/mol. Takiej dokładności metody te jak dotąd nie gwarantują. Jednak chemia kwantowa szybko rozwija się i dalszy postęp w tej dziedzinie jest nieuchronny. Dlatego można oczekiwać, że w najbliższym czasie dokładność metod numerycznych wzrośnie na tyle, że tak zwany „numeryczny eksperyment" będzie równie powszechnym narzędziem w chemicznej praktyce, jak tradycyjne metody chemicznych i fizykochemicznych badań.

Podziękowanie

W przygotowaniu pracy wykorzystano fundusze z badań statutowych Instytutu Chemii Organicznej Politechniki Krakowskiej.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] P. Grunanger, P. Vita-Finzi, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Wiley, New York 1991, vol. 49/1, s. 649.
[2] J. J. Tuffariello, [w:] *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York 1984, vol. 2, s. 83.
[3] R. Huisgen, Angew. Chem., 1963, **2**, 565.
[4] R. Huisgen, J. Org. Chem., 1977, **41**, 403.
[5] R. A. Firestone, Tetrahedron, 1977, **33**, 3009.
[6] H. Mayr, J. Baran, U. W. Heigl, Gazz. Chim. Ital., 1991, **121**, 373.
[7] R. A. Firestone. J. Org. Chem., 1968, **33**, 2285.

[8] A. Barański, E. Cholewka, J. Kula, Czasopismo Techn. (chemia), **1994**, 98.
[9] G. Leroy, M. T. Nguyen, M. Sana, Tetrahedron, 1978, **34**, 2459.
[10] G. Leroy, M. Sana, L. A. Burke, M. T. Nguyen, Quantum Theory Chem. React., 1980, **1**, 91.
[11] G. Leroy, M. Sana, Ann. Soc. Sci. Bruxelles, 1978, **92**, 79.
[12] G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 1955, **77**, 334.
[13] J. J. W. McDouall, M. A. Robb, U. Niazi, F. Bernardi, H. B. Schlegel, *ibid.*, 1987, **109**, 4642.
[14] H. B. Schlegel, M. A. Robb, Chem. Phys. Lett., 1982, **93**, 43.
[15] R. Sustmann, W. Sicking, R. Huisgen, J. Am. Chem. Soc., 1995, **117**, 9679.
[16] R. Huisgen, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1963, **2**, 633.
[17] R. Sustmann, W. Sicking, Chem. Ber., 1987, **120**, 1323.
[18] C. W. Gillies, J. Z. Gillies, R. D. Sueuram, F. J. Lovas, E. Kraka, D. J. Cremer, J. Am. Chem. Soc., 1991, **113**, 241, 6408.
[19] C. Sosa, I. Andzelm, Ch. Lee, J. F. Blacke, B. L. Chenard, T. W. Butter, Int. J. Quantum Chem., 1994, **49**, 511.
[20] W. J. Hehre, L. Radom, P. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.
[21] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, New York 1989.
[22] N. Godbond, D. R. Salahub, J. Andzelm, Can. J. Chem., 1992, **70**, 560.
[23] S. H. Vosko, L. Wilk, N. Nusair, Can J. Phys., 1980, **58**, 1200.
[24] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev., 1988, **B37**, 785.
[25] Y. L. Pascal, J. Chanet-Ray, R. Vessiere, A. Zeronal, Tetrahedron, 1992, **48**, 7197.
[26] R. Huisgen, L. Fisera, H. Giera, R. Sustmann, J. Am. Chem. Soc., 1995, **117**, 9671.
[27] T. Masuoka, K. Harano, Tetrahedron, 1995, **51**, 6451.
[28] H. Harano, F. Suematsu, T. Matsuoka, T. Hisano, Chem. Pharm. Bull., 1984, **32**, 543.
[29] S. Nakai, F. Yoneda, T. Yamabe, K. Fukui, Chem. Phys., 1996, **204**, 313.
[30] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp., 1976, **10**, 1.

Praca wpłynęła do Redakcji 12 lutego 1999

WIADOMOŚCI 2000, 54, 1-2
chemiczne PL ISSN 0043-5104

WEWNĘTRZNA SOLWATACJA A REAKCJE PRZENIESIENIA PROTONU W FAZIE GAZOWEJ DLA ZWIĄZKÓW AZOTOWYCH

INTERNAL SOLVATION AND PROTON TRANSFER REACTIONS IN GAS PHASE FOR NITROGEN COMPOUNDS

Ewa Daniela Raczyńska

Katedra Chemii, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
ul. Rakowiecka 26/30, 02-528 Warszawa

Abstract
Wprowadzenie
Reakcje przeniesienia protonu w fazie gazowej
Równanie Tafta i Topsoma
Wewnętrzna solwatacja
Zasadowość gąbek protonowych
Zasadowość ligandów azotowych z elastyczną strukturą
Równowagi tautomeryczne w azolach
Podsumowanie
Piśmiennictwo cytowane

Ewa Daniela Raczyńska ukończyła studia wyższe (1973–1978) oraz doktoranckie (1979–1983) na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Rada tego Wydziału nadała jej stopień doktora w dziedzinie chemii organicznej (1984) oraz stopień doktora habilitowanego w dziedzinie fizycznej chemii organicznej (1994). Od 1985 r. jest pracownikiem Katedry Chemii Wydziału Technologii Żywności Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie. Odbyła staże naukowe na Uniwersytetach w Nantes i Nicei (Francja) oraz na Uniwersytecie Kalifornijskim w Irvine (USA). Jest członkiem PTCh, IUPAC i CAIC.

Głównym tematem jej prac naukowych są równowagi kwasowo-zasadowe i tautomeryczne, połączone z analizą efektów strukturalnych i solwatacyjnych dla azotowych związków organicznych w fazie gazowej i roztworze. Badania prowadzi zarówno dla reakcji przeniesienia protonu, jak i tworzenia wiązania wodorowego, współpracując z różnymi ośrodkami krajowymi (Warszawa, Kielce, Bydgoszcz) i zagranicznymi (Francja, Szwajcaria, USA, Japonia, Chiny).

ABSTRACT

Intramolecular hydrogen bonding which can be formed in neutral or ionic forms of polyfunctional compounds strongly influences the simple proton-transfer reactions and tautomeric equilibria in the gas phase.

This effect, called internal solvation, increases the proton affinities of nitrogen ligands, such as proton sponges with a rigid structure (Table 1), and diamines, amidinamines, bipyridines and amidinazines with a flexible conformation (Table 1) by 20–100 kJ/mol in comparison to monofunctional or model compounds [7–16, 19–21, 25, 27, 55]. As a consequence, diamines and amidinamines belong to superbases ($PA > 1000$ kJ/mol) [14, 55, 63, 67].

In aqueous solutions, only proton sponges are strong bases. Due to strong steric effects, water molecules cannot open the ionic $N\cdots H\text{–}N^+$ bridge in the proton sponges [25, 51–55]. Bidentate nitrogen ligands with a flexible conformation behave in solution similarly as monofunctional derivatives [56]. External solvation by water molecules eliminates the $N\cdots H\text{–}N^+$ bridge, changes conformation of the monocation (from cyclic to linear), reduces polarizability of the chain, and thus decreases the basicity.

For tautomerizing azoles, the internal solvation changes the pK_T values by more than 2 pK_T units in comparison to derivatives without this interaction [24]. Application of the Taft and Topsom equation (7) [43] to series of 4(5)-substituted imidazoles indicates that the internal solvation in the gas phase has similar influence on the transmission of substituent effects as the external solvation in water (Table 3).

WPROWADZENIE

Zaangażowanie grup funkcyjnych w wiązanie wodorowe ma ogromny wpływ na właściwości fizykochemiczne związku [1–6]. Klasycznym przykładem są reakcje przeniesienia protonu. Parametry termodynamiczne tych reakcji zależą od typu oddziaływań. Największe efekty obserwuje się w fazie gazowej dla pochodnych, w których może się utworzyć wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe.

Aby wyróżnić wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania występujące w związkach wielofunkcyjnych, wprowadzono termin solwatacja wewnętrzna (*internal solvation*) [7, 8]. Łączy on w sobie dwa efekty: czysty efekt strukturalny (wewnętrzny) i oddziaływanie grup funkcyjnych podobne do ich oddziaływania z rozpuszczalnikiem (solwatacja) [9]. Samo jednak zjawisko różni się od tzw. solwatacji zewnętrznej (*external solvation*) tym, że nie uczestniczy w nim rozpuszczalnik, ma jednak ten sam charakter stabilizujący. Obniża ono energię układu, podobnie jak oddziaływanie cząsteczki z rozpuszczalnikiem.

Pierwsze doniesienia na temat solwatacji wewnętrznej i jej wpływu na reakcje przeniesienia protonu w fazie gazowej pochodzą z lat siedemdziesiątych i dotyczą diamin [10–12]. W ciągu ostatnich dziesięciu lat prowadzono także badania dla innych ligandów azotowych zawierających grupę aminową, azową i amidynową [13–16]. Są również doniesienia dla dioli, dieterów, diketonów, aminoalkoholi, aminoeterów, aminokwasów, poliamin, polieterów, eterów koronowych, peptydów i innych biopolimerów [7, 8, 17–23]. Ostatnio badano także układy tautomeryzujące [24].

We wszystkich badanych związkach wielofunkcyjnych obserwowano istotne zmiany zmierzonych (lub obliczonych teoretycznie) wielkości parametrów termodynamicznych dla reakcji przeniesienia protonu, gdy porównywano je z analogicznymi danymi otrzymanymi dla pochodnych jednofunkcyjnych lub odpowiednich związków modelowych [25]. Dla pochodnych azotowych zmiany te są na tyle duże, że efekt wewnętrznej solwatacji można oszacować na podstawie prostych metod porównawczych albo metod analizy korelacyjnej.

REAKCJE PRZENIESIENIA PROTONU W FAZIE GAZOWEJ

Schematy reakcji przeniesienia protonu w fazie gazowej są analogiczne jak w roztworze. Jednak reakcje te mają zupełnie inny charakter, ponieważ w fazie gazowej nie ma rozpuszczalnika i reagujące cząstki (obojętne cząsteczki i jony) nie są solwatowane (w sensie solwatacji zewnętrznej) [26, 27]. Parametry termodynamiczne tych reakcji wynikają z tzw. czystych właściwości kwasowo-zasadowych reagujących cząstek. O ile w roztworze parametry te są zawsze relatywne i odnoszą się do odpowiedniego rozpuszczalnika [28], o tyle w fazie gazowej można określić parametry absolutne [26, 27, 29, 30].

Do określenia kwasowości lub zasadowości związku jednofunkcyjnego w fazie gazowej (podobnie jak w roztworze) wybrano reakcję deprotonowania (1) dla kwasu obojętnego AH lub (2) dla kwasu jonowego BH^+, sprzężonego z zasadą B [7, 26–28, 30]. Zmiana energii Gibbsa reakcji (1) lub (2) jest to kwasowość (*GA*) dla kwasu AH lub zasadowość (*GB*) dla zasady B, natomiast zmiana entalpii — to entalpia dysocjacji protonu (*DPE*) dla kwasu AH lub powinowactwo do protonu (*PA*) dla zasady B. Parametry te powiązane są ze sobą zależnościami (3) i (4).

$$AH \rightleftarrows A^- + H^+, \tag{1}$$

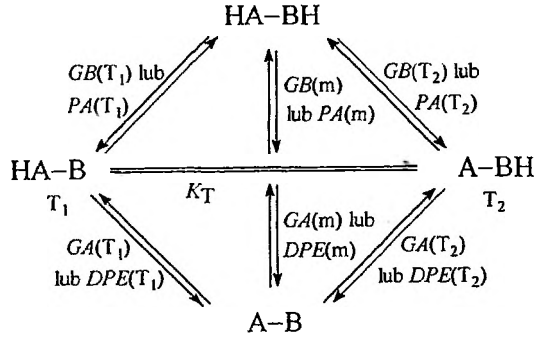
$$BH^+ \rightleftarrows B + H^+. \tag{2}$$

$$\Delta G(AH) = GA = DPE - T\Delta S, \tag{3}$$

$$\Delta G(BH^+) = GB = PA - T\Delta S. \tag{4}$$

Dla związków tautomeryzujących, które zachowują się jak amfotery, tzn. zawierają jedną grupę kwasową (AH) i jedną grupę zasadową (B), między którymi następuje przeniesienie protonu wewnątrz cząsteczki, schemat reakcji protonowania/deprotonowania jest bardziej skomplikowany niż dla związków jednofunkcyjnych (schemat 1) [31, 32]. Aby uogólnić i uprościć reakcje, w schemacie 1 pominięto ładunki jonów i proton, a także uproszczono związek tautomeryzujący do grup funkcyjnych, tak jak to przedstawiono w poprzedniej pracy [32].

Równowagę przeniesienia protonu wewnątrz cząsteczki (między tautomerami T_1 a T_2) opisuje stała równowagi tautomerycznej [zgodnie ze schematem 1: $K_T = (T_1)/(T_2)$]. Pozostałe reakcje protonowania/deprotonowania opisują odpowiednie parametry termodynamiczne *GB* i *GA* (lub *PA* i *DPE*) odnoszące się do indywidualnych tautomerów T_1 oraz T_2 (zwane parametrami mikroskopowymi) oraz do mieszaniny tautomerycznej (zwane parametrami makroskopowymi).



Schemat 1

Dla większości pochodnych tautomeryzujących reakcja przeniesienia protonu wewnątrz cząsteczki jest bardzo szybka i tylko parametry makroskopowe, np. *GB*(m) i *GA*(m) można zmierzyć. Wartości parametrów mikroskopowych: $GB(T_1)$, $GB(T_2)$, $GA(T_1)$ i $GA(T_2)$ [lub $PA(T_1)$, $PA(T_2)$ $DPE(T_1)$ i $DPE(T_2)$] oraz stałą równowagi tautomerycznej K_T można jedynie oszacować na podstawie pomiarów przeprowadzonych dla odpowiednich związków modelowych (np. alkilowych pochodnych obu tautomerów) [33], tak jak to jest często praktykowane w wypadku roztworów [34]. Można je także oszacować na podstawie obliczeń teoretycznych [24, 35–42].

Stałą K_T można określić albo z różnicy kwasowości obu tautomerów (równ. (5)), albo z różnicy ich zasadowości (równ. (6)). Przy założeniu, że zmiany entropii reakcji protonowania/deprotonowania dla obu tautomerów są jednakowe, stałą K_T można także oszacować z różnicy wartości *DPE* lub *PA* obu tautomerów. Wynika to z zależności (5) i (3) oraz (6) i (4). Do oszacowania stałej K_T można też wykorzystać ciepła tworzenia (ΔH_f) obu tautomerów, ponieważ parametry *DPE* i *PA* można wyznaczyć na podstawie ciepeł tworzenia protonu, formy obojętnej i jonowej [7, 27, 30].

$$-RT\ln K_T = GA(T_2) - GA(T_1), \tag{5}$$

$$-RT\ln K_T = GB(T_1) - GB(T_2). \tag{6}$$

Dla związków dwufunkcyjnych zawierających dwie grupy kwasowe lub dwie grupy zasadowe schemat reakcji przeniesienia protonu jest podobny do schematu 1 dla amfoterów [31, 32]. Gdy grupy funkcyjne są identyczne, wartości parametrów mikroskopowych łatwo można określić na podstawie wartości parametrów makroskopowych otrzymanych z eksperymentu, stosując odpowiedni czynnik statystyczny ($RT\ln 2$). Jeśli natomiast grupy funkcyjne zdecydowanie różnią się właściwościami kwasowo-zasadowymi, to parametry makroskopowe odnoszą się do mniej kwasowej (lub zasadowej) grupy. Dla pozostałych pochodnych dwufunkcyjnych parametry mikroskopowe można oszacować, stosując metody analizy korelacyjnej, jeśli znane są zależności między strukturą a parametrami kwasowości lub zasadowości dla odpowiednich pochodnych jednofunkcyjnych.

RÓWNANIE TAFTA I TOPSOMA

W 1987 r. Taft i Topsom zaproponowali równ. (7) [43], zgodnie z którym zmiany wartości parametrów termodynamicznych (ogólnie δQ) reakcji przeniesienia protonu w fazie gazowej dla serii związków jednofunkcyjnych wynikają głównie z efektów elektronowych podstawnika: efektu polaryzowalności (P — *polarizability*), efektu pola/indukcyjnego (F — *field/inductive*) oraz efektu rezonansowego (R — *resonance*) [43–45]. Efekt P wynika z polaryzowalności

chmury elektronowej podstawnika pod wpływem pojawiającego się (lub zanikającego) ładunku w centrum reakcji. Efekt F jest wynikiem bezpośredniego oddziaływania polarnej grupy w podstawniku z miejscem reakcji poprzez przestrzeń lub wskutek indukcyjnego mechanizmu przesuwania elektronów od tej grupy do miejsca reakcji. Efekt R wynika natomiast z rezonansowego mechanizmu oddziaływania elektronów podstawnika z miejscem reakcji [9]. Dla każdego efektu cząstkowego zdefiniowano odpowiednie stałe podstawnikowe (σ_α, σ_F oraz σ_R) [43, 45], które dają możliwości oszacowania udziału efektu P, F i R w obserwowanym sumarycznym efekcie podstawnikowym (δQ). Równ. (7) różni się od wcześniejszego równania Tafta i wsp. ($\delta Q = \varrho_I\sigma_I + \varrho_R\sigma_R$) [44] zaproponowanego do analizy efektów podstawnikowych w roztworze tym, że w fazie gazowej występuje efekt P, który w roztworze nie był uwzględniany.

$$\delta Q = P + F + R = \varrho_\alpha\sigma_\alpha + \varrho_F\sigma_F + \varrho_R\sigma_R + \varepsilon. \qquad (7)$$

Równ. (7) można zastosować do związków wielofunkcyjnych, jeśli potraktuje się je jako związki jednofunkcyjne z miejscem reakcji protonowania/deprotonowania na wybranej grupie, a pozostałe grupy funkcyjne przyjmie się jako podstawniki. Wówczas dodatkowe efekty podstawnikowe, które występują w tych związkach (np. wewnętrzna solwatacja) powodują odchylenia mierzonych wartości parametru Q od wartości obliczonych z zależności znalezionej dla pochodnych jednofunkcyjnych. Wielkość tego odchylenia określa udział dodatkowego efektu strukturalnego w sumarycznym efekcie podstawnikowym.

Zastosowanie równ. (7) do analizy efektów podstawnikowych w fazie gazowej i roztworze daje również możliwości oceny efektów solwatacyjnych. Na przykład zewnętrzna (lub wewnętrzna) solwatacja może osłabiać jedne (np. efekt P), a wzmacniać inne cząstkowe efekty podstawnikowe (np. efekt F lub R). Obserwuje się wtedy odpowiednie zmiany parametrów ϱ_α, ϱ_F oraz ϱ_R oszacowanych na podstawie równ. (7) dla serii związków, dla których zjawisko solwatacji w jednych warunkach występuje, a w innych nie.

WEWNĘTRZNA SOLWATACJA

Wewnętrzna solwatacja (*internal solvation*) przez analogię do solwatacji zewnętrznej (*external solvation*) [9] określa oddziaływanie wewnątrzcząsteczkowe stabilizujące pochodną wielofunkcyjną. Mogą to być siły van der Waalsa, siły elektrostatyczne i wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe. Efekty tych oddziaływań można obserwować w fazie gazowej już dla najprostszej reakcji chemicznej, jaką jest reakcja przeniesienia protonu między dwoma różnymi indywiduami chemicznymi (np. obojętną cząsteczką a jonem) lub w obrębie jednej cząsteczki (np. w układach tautomeryzujących).

Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe w pochodnej wielofunkcyjnej powstaje według tych samych reguł co międzycząsteczkowe wiązanie wodo-

rowe z inną cząsteczką, np. z rozpuszczalnikiem [1–6]. Może się utworzyć między grupami, z których jedna jest donorem, a druga akceptorem wiązania wodorowego. Oznacza się je ogólnie symbolem A–H···B, gdzie A–H jest dawcą, a B biorcą wiązania wodorowego. W pochodnych organicznych atomem A jest najczęściej atom tlenu lub azotu. Może nim być także atom węgla, jeśli znajdują się przy nim grupy silnie elektronoujemne. Atomem B natomiast może być atom tlenu, azotu lub fluorowca (F, Cl, Br, I). W związkach nienasyconych lub aromatycznych rolę biorcy wiązania wodorowego mogą pełnić elektrony π.

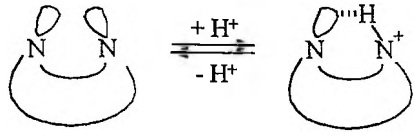
Moc wiązania wodorowego zależy w dużej mierze od właściwości donorowo-akceptorowych grup tworzących to wiązanie. Zależy także od geometrii układu, w którym ma ono powstać. Jeśli grupy A–H oraz B znajdują się w takiej odległości, że cyklizacja związku i utworzenie mostka wodorowego obniża całkowitą energię układu w porównaniu ze strukturą niecykliczną, to wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe może się utworzyć i związek może mieć formę cykliczną. Im bardziej liniowe jest wiązanie wodorowe utworzone wewnątrz cząsteczki, tym jego moc jest większa. Jeśli natomiast cyklizacja związku wymaga niekorzystnych dla układu zmian kątów i naprężeń wiązań, które powodują wzrost jego energii, to utworzenie wiązania wodorowego wewnątrz cząsteczki jest mało prawdopodobne i związek ma głównie strukturę łańcuchową. Podobnie jest w roztworze. Jeśli rozpuszczalnik silniej oddziałuje z grupami A–H oraz B niż one same ze sobą, to związek ma strukturę łańcuchową.

W zależności od występujących w związku grup funkcyjnych mogą się utworzyć wewnątrz cząsteczki różnego typu wiązania wodorowe. W związku obojętnym, np. glikolu lub 2-aminoetanolu [47, 48], wiązanie wodorowe tworzy się między obojętnymi grupami. Jeśli następuje całkowite przeniesienie protonu wewnątrz cząsteczki, np. w aminokwasach i peptydach [20, 49], to powstaje jon obojnaczy i wtedy mogą ze sobą oddziaływać przeciwnie naładowane grupy funkcyjne [49]. Inny rodzaj wiązania wodorowego powstaje w monokationie zasady wielofunkcyjnej, np. di- i poliaminie [7, 8, 10–12, 19, 20, 23] lub w monoanionie kwasu wielofunkcyjnego, np. 1,8-diaminonaftalenie [50]. Wiązanie wodorowe może się utworzyć między wolną a sprotonowaną grupą w polizasadzie lub między wolną a zdeprotonowaną grupą w polikwasie.

Każde z tworzących się wewnątrz cząsteczki wiązań wodorowych zmienia jej strukturę, a tym samym i jej energię. To z kolei wpływa na parametry termodynamiczne reakcji przeniesienia protonu, zwłaszcza wtedy, gdy wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe występuje tylko w jednej formie: obojętnej lub jonowej. W zależności od mocy tego wiązania obserwuje się większą lub mniejszą zmianę wartości tych parametrów w porównaniu z pochodnymi jednofunkcyjnymi [30].

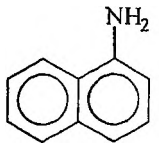
ZASADOWOŚĆ GĄBEK PROTONOWYCH

Dobrym przykładem ilustrującym zjawisko wewnętrznej solwatacji i wynikające z niego konsekwencje w reakcji przeniesienia protonu są gąbki protonowe (*proton sponges*) [6, 51–53]. Należą one do dwufunkcyjnych ligandów azotowych ze sztywną, cykliczną strukturą. Zwykle zawierają dwie grupy dialkiloaminowe lub dwie grupy azowe. W wyniku reakcji monoprotonowania powstaje monokation, w którym grupa sprotonowana oddziałuje z wolną grupą funkcyjną przez utworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego typu $N\cdots H{-}N^+$. Do uogólnienia tej reakcji nie udokładniono cyklicznej struktury gąbki i grup zawierających atomy azotu.

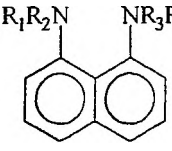


Sztywna struktura gąbek i silne efekty steryczne całkowicie ograniczają rotację grup zawierających atomy azotu. To ograniczenie możliwości utworzenia innej konformacji wpływa niekorzystnie na silne oddziaływanie (odpychanie) wolnych par elektronowych na atomach azotu w obojętnej cząsteczce, powodując jej deformację i destabilizację. Skutkiem tego energia obojętnej cząsteczki jest stosunkowo wysoka. Zupełnie inna jest sytuacja w sztywnej strukturze monokationu. Tworzący się w nim mostek $N\cdots H{-}N^+$ jest bardzo trwały i silnie go stabilizuje. Występuje nie tylko w fazie gazowej, ale również w roztworze i ciele stałym [6, 12, 51–53]. Nawet małe cząsteczki rozpuszczalnika (np. wody) nie mają możliwości oddziaływania z atomami azotu tworzącymi mostek $N\cdots H{-}N^+$ i nie mogą go otworzyć. Z tego powodu energia monokationu jest stosunkowo niska. Przejście od obojętnej cząsteczki do monokationu w reakcji protonowania związane jest z ogromnym zyskiem energetycznym. Tłumaczy to wysoką zasadowość gąbek protonowych w porównaniu z cyklicznymi pochodnymi jednofunkcyjnymi.

Pierwszą gąbką protonową otrzymaną pod koniec lat sześćdziesiątych przez Aldera i wsp. [54] jest 1,8-bis(dimetyloamino)naftalen, oznaczany symbolem DMAN (związek **5** na schemacie 2). O jego wyjątkowej zasadowości świadczą następujące dane doświadczalne odniesione do 1-aminonaftalenu (**1**): o 121 kJ/mol wyższa wartość *PA* w fazie gazowej [55] i o 8 jednostek wyższa wartość pK_a w wodzie [54, 56]. Niestety, jest to jedyna gąbka protonowa, dla której oznaczono zasadowość w fazie gazowej [12, 55]. Dla pozostałych gąbek znane są jedynie wartości *PA* obliczone metodami kwantowomechanicznymi [57–61]. Dane te wskazują, że gąbki protonowe należą do tzw. superzasad w fazie gazowej ($PA > 1000$ kJ/mol). Najsilniejsza z nich jest winamidyna Schwesingera [62], dla której obliczona wartość *PA* ($\sim$ 1200 kJ/mol [61]) znacznie wykracza poza zakres oznaczonych do tej pory superzasad organicznych ($PA \leqslant 1100$ kJ/mol) [13, 14, 55, 63].



1



2 R_1,R_2,R_3,R_4=H
3 R_1,R_3=H R_2,R_4=Me
4 R_1=H R_2,R_3,R_4=Me
5 R_1,R_2,R_3,R_4=Me (DMAN)

Schemat 2

Obserwowany silny wzrost zasadowości DMAN (**5**) w porównaniu z **1** wynika zarówno z efektów dodatkowo wprowadzonych grup (NH_2 i Me), jak i z efektu wewnętrznej solwatacji. Efekty te można oszacować, porównując zasadowości (*PA* w fazie gazowej i pK_a w wodzie) dla DMAN (**5**) i mniej podstawionych pochodnych 1,8-diaminonaftalenu (**2–4**) z **1**. Dane te zostały zestawione w tab. 1. ΔPA i ΔpK_a oznaczają różnice wartości *PA* oraz pK_a między pochodnymi **2–5** a **1**. δPA(X), δPA(IS) i δpK_a(IS) odnoszą się do oszacowanych efektów podstawnikowych i efektu wewnętrznej solwatacji.

Tabela 1. Wpływ wewnętrznej solwatacji na zasadowość 1,8-diaminonaftalenów (**2–5**) w fazie gazowej (w kJ/mol) i wodzie w odniesieniu do 1-aminonaftalenu (**1**) [54–56] (zob. objaśnienia w tekście)

Ligand	Związek modelowy	ΔPA	δPA(X)	δPA(IS)	ΔpK_a	δpK_a(IS)
2	1	37,5	14,0	23,5	0,7	0
3	1	53,3	29,8	23,5	1,7	0
4	1	77,3	37,7	39,6	2,5	0
5	1	121,2	45,6	75,6	8,2	~5

Do ilościowego oszacowania efektu wewnętrznej solwatacji w fazie gazowej w pochodnych **2–5** przyjęto następujące założenia:

1) efekt grupy aminowej dodatkowo wprowadzonej w **2** jest w przybliżeniu taki sam jak w 1,2-diaminobenzenie (14 kJ/mol [55]),

2) rotacja grup aminowych, a zatem i trwałość mostka N···H N^+ w pochodnych **2** oraz **3**, jest w przybliżeniu taka sama,

3) różnica zasadowości (15,8 kJ/mol [55]) między pochodnymi **2** a **3** wynika głównie z efektu dwóch grup metylowych w **3**,

4) efekty grup metylowych są w przybliżeniu addytywne.

Biorąc pod uwagę te założenia i efekty wzrostu zasadowości w pochodnych **2–5** (ΔPA) otrzymuje się odpowiednie wartości dla efektów podstawnikowych [δPA(X)] i efektu wewnętrznej solwatacji [δPA(IS)] (tab. 1). Obliczenia *ab initio* przeprowadzone dla DMAN potwierdzają deformację i destabilizację formy obojętnej, stabilizację monokationu i silny wzrost zasadowości (o ok. 100 kJ/mol) wynikający z wewnętrznej solwatacji [60, 64].

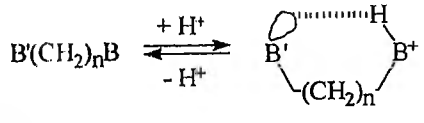
W fazie gazowej mostek wodorowy N···H–N^+ może powstać w monokationie każdej pochodnej 1,8-diaminonaftalenu (**2–5**) [12]. Jednak tylko

w DMAN (**5**) rotacja grup NMe_2 jest całkowicie ograniczona [65]. W monokationie proton jest całkowicie zlokalizowany między atomami azotu i znajduje się w tzw. sztywnej wnęce [6, 51–54]. W pozostałych pochodnych **2–4** rotacja grup aminowych zawierających co najmniej jeden atom wodoru jest swobodniejsza niż dla grup NMe_2 ze względu na mniejsze zawady przestrzenne. Skutkiem tego mostek $N\cdots H{-}N^+$ łatwo może być rozerwany i na nowo utworzony z tym samym lub innym atomem wodoru. Odzwierciedleniem tego zjawiska jest spadek kompleksujących właściwości grup aminowych w pochodnych **2–5** wraz ze wzrostem liczby atomów wodoru przy atomach azotu [12, 55].

W tab. 1 porównano także wartości pK_a pochodnych **1–5** oznaczone w wodzie [54, 56]. Tylko dla DMAN (**5**) obserwuje się silny wzrost zasadowości w odniesieniu do pochodnej jednofunkcyjnej (**1**). Dla pozostałych pochodnych **2–4** wzrost wartości pK_a jest znacznie mniejszy i wynika z dodatkowo wprowadzonych grup: NH_2 (0,7 jednostek pK_a) i Me (średnio 0,6 jednostek pK_a na jedną grupę). Oznacza to, że zewnętrzna solwatacja grup aminowych (wolnej i sprotonowanej) z cząsteczkami wody w pochodnych **2–4** jest silniejsza niż wewnętrzna solwatacja obu grup. Proton nie jest już kompleksowany przez grupy aminowe, bo sprotonowana grupa aminowa jest silnie solwatowana przez polarne cząsteczki wody. Natomiast mostek wodorowy $N\cdots H{-}N^+$ utworzony w monokationie DMAN (**5**) nie może być rozerwany przez cząsteczki wody ze względu na całkowicie ograniczoną rotację grup NMe_2. Proton jest nadal kompleksowany przez grupy aminowe. Efekt ten łatwo można oszacować, biorąc pod uwagę efekty podstawnikowe dodatkowo wprowadzonych grup (NH_2 i Me). Wynosi on około 5 jednostek pK_a.

ZASADOWOŚĆ LIGANDÓW AZOTOWYCH Z ELASTYCZNĄ STRUKTURĄ

Acykliczne diaminy alifatyczne, podobnie jak i inne ligandy azotowe z elastyczną strukturą, również są zdolne do utworzenia w monokationie trwałego mostka wodorowego $N\cdots H{-}N^+$, ale tylko w fazie gazowej [7, 8, 10, 11, 13–16, 19–23]. Aby uogólnić to zjawisko, w poniższej reakcji zaznaczono liniowość formy obojętnej, wynikającą z odpychania wolnych par elektronowych na zasadowych centrach B i B′ oraz cykliczność powstającego monokationu, wynikającą z utworzenia odpowiedniego mostka wodorowego wskutek oddziaływania wolnej i sprotonowanej grupy zasadowej.



W fazie gazowej obserwuje się znaczny wzrost zasadowości ligandów dwufunkcyjnych z elastyczną strukturą w porównaniu do pochodnych jednofun-

kcyjnych $H(CH_2)_nB$. Na przykład dla diamin (B,B′ = NH_2, NHMe lub NMe_2, $n > 1$) wzrost wartości *PA* wynosi 40–80 kJ/mol [55]. Efekty te (jako ΔPA) ilustruje tab. 2. Peräkylä [60] wykazał na podstawie obliczeń *ab initio*, że wartości *PA* dla diamin (B,B′ = NH_2, $n = 3$ lub 4) tworzących cykliczny monokation z mostkiem wodorowym $N\cdots H{-}N^+$ są większe o 70–90 kJ/mol niż dla odpowiednich izomerów liniowych.

Tabela 2. Wpływ wewnętrznej solwatacji na zasadowość diamin i amidynoamin w fazie gazowej w fazie gazowej (w kJ/mol) i wodzie w odniesieniu do związków modelowych [55, 56] (zob. objaśnienia w tekście)

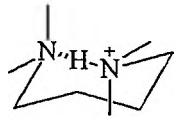
Ligand azotowy	Związek modelowy	ΔPA	δPA(X)	δPA(IS)	ΔpK_a
$H_2N(CH_2)_2NH_2$	$H(CH_2)_2NH_2$	39,6	−8,1	47,7	−0,8
$H_2N(CH_2)_3NH_2$	$H(CH_2)_3NH_2$	69,2	−3,7	72,9	−0,2
$H_2N(CH_2)_4NH_2$	$H(CH_2)_4NH_2$	84,1	−1,8	85,9	−0,4
lizyna	$H(CH_2)_5NH_2$	72,5	–	–	–
$H_2N(CH_2)_3NMe_2$	$H(CH_2)_3NMe_2$	62,2	−3,3	65,5	–
$Me_2N(CH_2)_2NMe_2$	$H(CH_2)_2NMe_2$	52,7	−0,9	53,6	−1,2
$Me_2N(CH_2)_3NMe_2$	$H(CH_2)_3NMe_2$	72,4	1,4	71,0	−0,4
$Me_2N(CH_2)_4NMe_2$	$H(CH_2)_4NMe_2$	77,1	1,0	76,1	–
$Me_2N(CH_2)_2N{=}CHNMe_2$	$H(CH_2)_2N{=}CHNMe_2$	20,1	−0,8	20,9	–
$Me_2N(CH_2)_3N{=}CHNMe_2$	$H(CH_2)_3N{=}CHNMe_2$	46,0	0,9	45,1	–
histydyna	4(5)-Me-imidazol	35,2	–	–	–
histamina	4(5)-Me-imidazol	47,0	–	–	–

W roztworze ligandy azotowe z elastyczną strukturą zachowują się tak jak pochodne jednofunkcyjne. Odpowiednie wartości ΔpK_a zestawiono w tabeli 2 [56]. Oznacza to, że solwatacja zewnętrzna niszczy solwatację wewnętrzną. Meot-Ner (Mautner) i wsp. [8] wykazali, że hydratacja diamin przez jedną lub dwie cząsteczki wody tylko osłabia wewnątrzcząsteczkowe oddziaływanie, ale już cztery cząsteczki wody całkowicie otwierają pierścień i zmieniają strukturę monokationu z cyklicznej na łańcuchową.

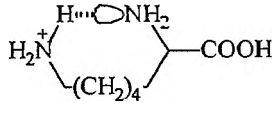
Wysoka zasadowość ligandów azotowych z elastyczną strukturą w fazie gazowej wynika zarówno z efektu kompleksowania protonu przez dwa atomy azotu, jak i z efektu wzrostu polaryzowalności łańcucha węglowego na skutek cyklizacji monokationu. Gdyby w diaminach niepodstawionych (B,B′ = NH_2) w fazie gazowej nie występowało zjawisko wewnętrznej solwatacji i konformacja monokationu była niecykliczna, to obserwowano by spadek zasadowości diamin w porównaniu z pochodnymi jednofunkcyjnymi. Grupa NH_2 w pochodnych alifatycznych wykazuje bowiem właściwości elektronoakceptorowe ($\sigma_F = 0{,}14$ [45]). Dla podstawionych diamin (np. B,B′ = NMe_2) efekt elektronoakceptorowy grupy NR_2 jest kompensowany przez efekt polaryzowalności grup alkilowych. Dlatego ich zasadowość byłaby nieznacznie wyższa niż monoamin, gdyby monokation miał konformację łańcuchową.

Efekt podstawnikowy dodatkowej grupy aminowej [δPA(X)] w diaminach łatwo można oszacować, korzystając z zależności znalezionych dla odpowiednich monoamin przy zastosowaniu równania Tafta i Topsoma (7), jeśli tę dodatkową grupę aminową potraktuje się jako podstawnik X (X = NH_2 lub NMe_2) [13, 25, 43, 45]. Następnie efekt cyklizacji i tworzenia wewnątrz cząsteczki wiązania wodorowego [δPA(IS)] można obliczyć przez odjęcie efektu podstawnika [δPA(X)] od obserwowanego wzrostu zasadowości (ΔPA) w porównaniu ze związkiem modelowym. Otrzymane w ten sposób wartości δPA(X) i δPA(IS) zestawione są w tab. 2.

Największe wartości dla efektu wewnętrznej solwatacji [δPA(IS)] obserwuje się dla pochodnych zawierających cztery grupy metylenowe ($n = 4$) [55]. Wydaje się, że geometria cyklicznego monokationu jest w tych pochodnych optymalna do utworzenia liniowego, najbardziej trwałego wiązania wodorowego. Dla tych pochodnych Alder zaproponował konformację krzesłową cykloheksanu, w którym wiązanie C–C jest zastąpione mostkiem wodorowym $N\cdots H{-}N^+$ [52].

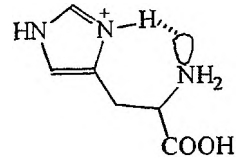


Prostą biocząsteczką, dla której w monokationie może powstać trwałe, zbliżone do liniowego wiązanie wodorowe (analogiczne jak w diaminach) jest lizyna [66]. Jest to α-aminokwas zasadowy, w którym preferowana przez proton grupa aminowa oddzielona jest pięcioma atomami węgla od drugiej grupy aminowej znajdującej się przy C_α, tak jak w diaminie $H_2N(CH_2)_5NH_2$. Zasadowość lizyny w fazie gazowej jest o 72,5 kJ/mol wyższa niż monoaminy $H(CH_2)_5NH_2$ [55] (tab. 2).

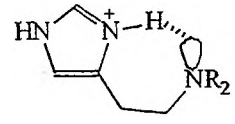


Dla amidynoamin — pochodnych zawierających bardziej zasadową grupę amidynową (B = $NCRNMe_2$) i mniej zasadową grupę aminową (B′ = NMe_2) — efekt wewnętrznej solwatacji jest o połowę mniejszy niż dla odpowiednich diamin [13, 14, 63] (tab. 2). Jednym z powodów może być inna hybrydyzacja iminowego atomu azotu grupy amidynowej. Skutkiem tego układ jest bardziej płaski i cyklizacja związku jest utrudniona. Te ograniczenia strukturalne (podobnie jak w diaminach) są mniejsze w monokationie zawierającym trzy ($n = 3$) niż dwie grupy metylenowe ($n = 2$). Dla przykładów w tab. 2 efekt wewnętrznej solwatacji oszacowano w analogiczny sposób jak dla diamin, stosując zależność Tafta i Topsoma (7) znalezioną dla formamidyn [13, 25]. Mimo że efekt ten jest mniejszy niż w diaminach, amidynoaminy należą do najsilniejszych zasad organicznych w aktualnej skali zasadowości w fazie gazowej [55].

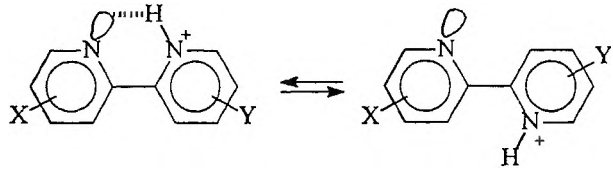
Podobny typ oddziaływania wewnątrzcząsteczkowego występuje w histydynie i histaminie [14, 67–69]. Histydyna jest to kolejny α-aminokwas zasadowy zawierający grupę amidynową (zamkniętą w pierścień imidazolu) oddzieloną trzema atomami węgla od grupy aminowej w łańcuchu bocznym przy C_α. W fazie gazowej grupa amidynowa (iminowy atom azotu) jest bardziej zasadowa i ona jest protonowana [14]. Wzrost zasadowości wynikający z utworzenia w monokationie mostka wodorowego $N\cdots H{-}N^+$ w porównaniu z 4(5)-metyloimidazolem wynosi 35,2 kJ/mol (tab. 2) [55]. Jest on porównywalny z tym obserwowanym dla amidynoaminy ($n = 3$).



Histamina jest pochodną histydyny, która powstaje po jej dekarboksylacji. Zasadowość niepodstawionej histaminy (R = H) jest o 11,8 kJ/mol wyższa niż histydyny (tab. 2) [55]. Wynika to z efektu grupy COOH w histydynie, który jest podobny jak w innych aminokwasach, gdy porównuje się je z odpowiednimi aminami (12±1 kJ/mol [55]). Zasadowość pochodnej dimetylowej (R = Me) jest dodatkowo o 28,2 kJ/mol wyższa niż niepodstawionej histaminy [55].



Inny przykład ligandów azotowych to 2,2′-bipirydyny, które zawierają dwie grupy azowe. Są to również pochodne z dość elastyczną strukturą ze względu na możliwość rotacji wokół centralnego wiązania C–C. Możliwe są dwie skrajne konformacje (*syn* i *anti*), ale w fazie gazowej tylko dla konformacji *syn* proton może być kompleksowany przez obie grupy azowe.

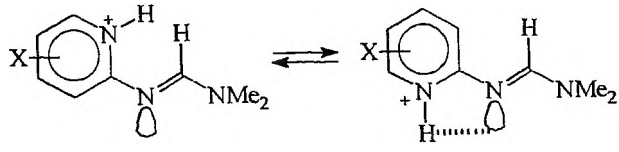


Niestety, w literaturze nie ma doświadczalnej wartości *PA* nawet dla niepodstawionej 2,2′-bipirydyny (X,Y = H), być może dlatego, że wykazuje ona bardzo silne powinowactwo do metali, a ta część aparatury, która doprowadza związek do serca spektometru, jest właśnie metalowa. Dostępne są jedynie dane teoretyczne. Zasadowość niepodstawionej 2,2′-bipirydyny w konformacji *syn* jest znacznie wyższa niż *anti*. Obliczenia na poziomie semiempirycznym (AM1) dają różnicę wartości *PA* równą 31,8 kJ/mol [15]. Metody *ab initio* dają

wartości wyższe, tj. 53,8 i 52,1 kJ/mol na poziomie odpowiednio HF/6-31G**// HF/6-31G** i MP2/6-31G**//HF/6-31G** [70].

Generalnie grupa azowa ma właściwości elektronoakceptorowe, które powodują spadek zasadowości. Zakładając, że efekt grupy azowej w konformacji *syn* jest taki sam jak w konformacji *anti*, obliczona różnica zasadowości obu konformerów wynika głównie z efektu wewnętrznej solwatacji w konformacji *syn*. Warto tu dodać, że efekt ten nie zależy od dodatkowych grup azowych wprowadzonych w pierścień 2,2'-bipirydyny w pozycję *meta* lub *para* w odniesieniu do tych grup już obecnych w cząsteczce. Dla wszystkich pochodnych otrzymuje się jednakowy wzrost *PA* izomeru *syn* w porównaniu z izomerem *anti* (ok. 30 kJ/mol obliczone na poziomie AM1 [15]).

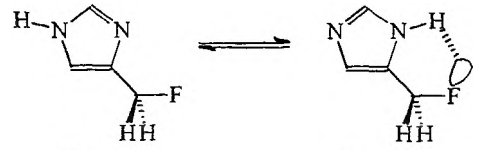
Podobne efekty obserwuje się dla 2-amidynoazyn – pochodnych zawierających grupę azową i grupę amidynową ($N{=}CHNMe_2$) w pozycji *orto* do grupy azowej (inaczej pochodne 2-pirydynowe) [16]. Efekt wewnętrznej solwatacji obliczony jako różnica *PA* grup azowych w konformacji *anti* oraz *syn* (do funkcyjnego atomu węgla w grupie amidynowej) jest w przybliżeniu stały i wynosi ok. 24 kJ/mol (na poziomie AM1) [16], czyli o ok. 6 kJ/mol mniej niż dla 2,2'-bipirydyn [15]. Wynika to głównie z wielkości tworzącego się z pierścienia z udziałem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. W amidynoazynie oddziałujące grupy funkcyjne oddzielone są tylko jednym, podczas gdy w 2,2'-bipirydynie dwoma atomami węgla. Wyniki doświadczalne otrzymane dla amidynoazyn potwierdzają ich wysoką zasadowość wynikającą z efektu wewnętrznej solwatacji [71].



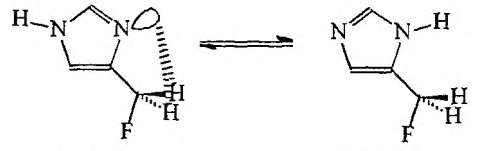
RÓWNOWAGI TAUTOMERYCZNE W AZOLACH

W tautomeryzujących azolach wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe między ugrupowaniem amidynowym (NH—CH=N) a podstawnikiem zmienia skład mieszaniny tautomeryzującej oraz stałą równowagi tautomerycznej [24]. Dobrym przykładem dla teoretycznego zilustrowania tego efektu jest 4(5)-fluorometyloimidazol, dla którego możliwe są dwie skrajne konformacje wynikające z izomerii rotacyjnej podstawnika, w jednej fluor jest *syn*-, a w drugiej *anti-periplanarny* do najbliższego atomu azotu.

Tylko w formie T_2 w konformacji *syn* może powstać wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe między fluorem a grupą NH. Skutkiem tego ta forma (98,5% [24]) przeważa w mieszaninie tautomerów o konformacji *syn*. Dla mieszaniny o konformacji *anti* jest odwrotnie. Przeważa druga forma T_1 (93% [24]), ponieważ wodory grupy metylowej mogą oddziaływać z iminowym ato-



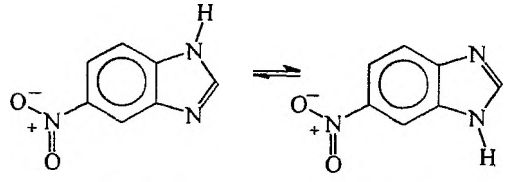
T_1-*syn* T_2-*syn*



T_1-*anti* T_2-*anti*

mem azotu, tworząc odpowiednie wiązania wodorowe. Stała pK_T obliczona na poziomie AM1 dla mieszaniny tautomerów o konformacji *anti* ($pK_T = -1{,}1$) ma zatem przeciwny znak niż dla konformacji *syn* ($pK_T = 1{,}8$) i jest prawie o 3 jednostki od niej niższa [24]. Brak danych doświadczalnych dla tej pochodnej uniemożliwia dokonanie odpowiednich porównań.

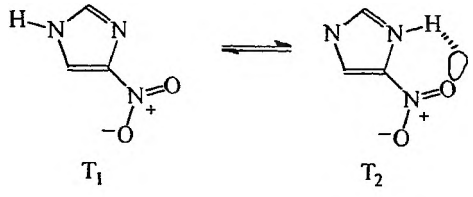
W literaturze są natomiast dane dla nitropochodnych: 4(5)-nitroimidazolu, 4(7)- i 5(6)-nitrobenzimidazolu [24, 34, 72–78]. W 5(6)-nitrobenzimidazolu bezpośrednie oddziaływanie grupy NO_2 z tautomeryzującym ugrupowaniem NH—CH=N jest niemożliwe [73, 74]. Brak tego oddziaływania uwidacznia się w stałej pK_T, której wartość jest prawie taka sama w fazie gazowej ($pK_T = -0{,}29$ obliczone na poziomie AM1 [78]) jak w wodzie ($pK_T = -0{,}26$ [34]).



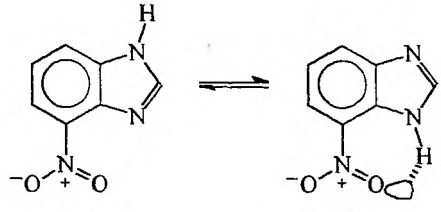
T_1 T_2

Dla 4(5)-nitroimidazolu i 4(7)-nitrobenzimidazolu jest zupełnie inaczej, ponieważ w T_2 może powstać wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe między grupą NH a NO_2 [72–74]. Skutkiem tego w fazie gazowej równowaga tautomeryczna jest przesunięta w stronę T_2 [24, 25, 75–77]. Silniejsze jest wiązanie wodorowe w pochodnej benzimidazolu niż imidazolu ze względu na obecność większej liczby atomów w utworzonym pierścieniu. Tłumaczy to większą zawartość formy T_2 i wyższą wartość pK_T w pochodnej benzimidazolu (100% T_2 i $pK_T = 4{,}90$) niż imidazolu (91% T_2 i $pK_T = 1{,}00$) [24, 25]. W wodzie wartości pK_T są o ok. 4 jednostki mniejsze niż w fazie gazowej [34]. Oznacza to, że cząsteczki wody oddziałują z grupami tworzącymi wewnątrzcząstecz-

kowe wiązanie wodorowe, powodując znaczne osłabienie tego wiązania w pochodnej benzimidazolu (82% T_2 i $pK_T = 0{,}62$) oraz całkowitą jego eliminację w pochodnej imidazolu (0,2% T_2 i $pK_T = -2{,}7$) [34].



T_1 T_2



T_1 T_2

Zastosowanie równania Tafta i Topsoma (7) do analizy efektów podstawnikowych w 4(5)-podstawionych pochodnych imidazolu w fazie gazowej i wodzie ujawnia dalsze interesujące zależności [24]. Dla pochodnych, w których oddziaływanie podstawnika z grupą NH jest niemożliwe w fazie gazowej (seria I) stałe pK_T zależą głównie od efektu P i F (tab. 3). Dla pochodnych, w których to oddziaływanie jest możliwe (seria II), stałe pK_T zależą tylko od efektu F oraz R, tak jak to się obserwuje w wodzie. Efekt P w obu wypadkach (dla serii II w fazie gazowej i wszystkich pochodnych w wodzie) nie ma istotnego wpływu na wartości pK_T.

Tabela 3. Parametry równania Tafta i Topsoma (7) dla stałych pK_T w pochodnych 4(5)-X-imidazolu w fazie gazowej i wodzie [24]

Faza	ϱ_α	ϱ_F	ϱ_R	ϱ_F/ϱ_R	ε	n	r
gaz-I	1,21	6,29	0,48	13,1	0,01	11	0,988
gaz-II	0,08	4,86	1,37	3,5	−2,48	9	0,941
woda	−0,02	3,35	1,10	3,0	−0,08	17	0,979

Wartość stosunku parametrów ϱ_F oraz ϱ_R (tj. ϱ_F/ϱ_R) dla serii II w fazie gazowej (3,5) jest zdecydowanie mniejsza niż dla serii I (13,1), ale prawie taka sama jak dla wszystkich pochodnych w wodzie (3,0). Oznacza to, że wewnętrzna solwatacja w fazie gazowej ma analogiczny wpływ na transmisję efektów podstawnikowych jak zewnętrzna solwatacja w wodzie.

PODSUMOWANIE

Wewnętrzna solwatacja w fazie gazowej, będąca konsekwencją tworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w azotowych związkach wielofunkcyjnych, zmienia ich zasadowość (*PA*) o 20–100 kJ/mol w porównaniu do związków modelowych lub jednofunkcyjnych. Największe efekty obserwuje się dla pochodnych, w których oddziałujące grupy funkcyjne oddzielone są czterema atomami węgla. Dla diamin i amidynoamin wzrost zasadowości będący wynikiem tego zjawiska powoduje, że pochodne te należą do najsilniejszych zasad organicznych, tzw. superzasad ($PA > 1000$ kJ/mol). W roztworze (np. w wodzie) tylko gąbki protonowe zachowują wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe i wykazują wysoką zasadowość.

W związkach tautomeryzujących wewnętrzna solwatacja zmienia wartości pK_T o ponad 2 jednostki i tym samym zmienia skład mieszaniny tautomerycznej. W pochodnych 4(5)-X-imidazolu ma analogiczny wpływ na transmisję efektów podstawnikowych jak zewnętrzna solwatacja w wodzie. Ta ostatnia obserwacja pokazuje, jak trafna jest nazwa „wewnętrzna solwatacja" dla zjawiska tworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w związkach wielofunkcyjnych w fazie gazowej.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman & Company, London 1960.
[2] L. Sobczyk (red.), *Wiązanie wodorowe*, PWN, Warszawa 1969.
[3] S. N. Vinogradov, R. H. Linnell, *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand Reinhold Company, London 1971.
[4] M. D. Joesten, L. J. Schaad, *Hydrogen Bonding*, Marcel Dekker, Inc., New York 1974.
[5] G. A. Jeffrey, W. Sanger, *Hydrogen Bonding*, Springer-Verlag, Berlin 1991.
[6] F. Hibbert, J. Emsley, Adv. Phys. Org. Chem., 1990, **26**, 255.
[7] D. H. Aue, M. T. Bowers [w:] *Gas Phase Ion Chemistry*, M. T. Bowers (red.), vol. 2, Academic Press, New York 1979.
[8] M. Meot-Ner (Mautner), P. Hamlet, E. P. Hunter, F. H. Field, J. Am. Chem. Soc., 1980, **102**, 6393.
[9] *Glosariusz terminów stosowanych w fizycznej chemii organicznej*, PTCh, Ossolineum, Wrocław 1983.
[10] D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, J. Am. Chem. Soc., 1973, **95**, 2699.
[11] R. Yamdagni, P. Kebarle, *ibid.*, 1973, **95**, 3504.
[12] Y. K. Lau, P. P. S. Saluja, P. Kebarle, R. W. Alder, *ibid.*, 1978, **100**, 7328.
[13] E. D. Raczyńska, P.-C. Maria, J.-F. Gal, M. Decouzon, J. Org. Chem., 1992, **57**, 5730.
[14] E. D. Raczyńska, P.-C. Maria, J.-F. Gal, M. Decouzon, J. Phys. Org. Chem., 1994, **7**, 725.
[15] E. D. Raczyńska, J. Mol. Struct. (Theochem), 1998, **427**, 87.
[16] E. D. Raczyńska, R. W. Taft, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1997, **70**, 1297.
[17] F. J. Winkler, D. Stahl, J. Am. Chem. Soc., 1979, **101**, 3685.
[18] D. F. Drummond, T. B. McMahon, J. Phys. Chem., 1981, **85**, 3746.
[19] M. Meot-Ner (Mautner), J. Am. Chem. Soc., 1983, **105**, 4906.

[20] M. Meot-Ner (Mautner), Acc. Chem. Res., 1984, **17**, 186.
[21] H. F. Audier, G. Bouchoux, D. Leblanc, A. Millet, T. B. McMahon, D. Thilmann, Analusis, 1992, **20**, 20s.
[22] G. Bouchoux, S. Jerequel, F. Penaud-Berruyer, Org. Mass Spectrom., 1993, **28**, 421.
[23] M. L. Reyzer, J. S. Brodbelt, J Am. Soc. Mass Spectrom., 1998, **9**, 1043.
[24] E. D. Raczyńska, Anal. Chim. Acta, 1997, **348**, 431.
[25] E. D. Raczyńska, K. Woźniak, Trends in Org. Chem., w druku.
[26] R. W. Taft, Prog. Phys. Org. Chem., 1983, **14**, 247.
[27] J.-F. Gal, P.-C. Maria, Prog. Phys. Org. Chem., 1990, **17**, 159.
[28] A. Hulanicki, *Reactions of Acids and Bases in Analytical Chemistry*, PWN, Warszawa 1987.
[29] E. D. Raczyńska, Wiad. Chem., 1998, **52**, 385.
[30] W. G. Mallard, P. J. Linstrom (red.), *NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 20899 (http://webbook.nist.gov/chemistry/).
[31] E J. King, *Acid-Base Equilibria*, Pergamon Press, Oxford 1965.
[32] E. D. Raczyńska, Wiad. Chem., 1996, **50**, 625.
[33] M. J. Cook, A R. Katritzky, M. Taagepera, T. D. Singh, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 1976, **98**, 6048.
[34] J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky, P. Linda, *The Tautomerism of Heterocycles*, Academic Press, New York 1975.
[35] A. R. Katritzky, M. Szafran, J. Sievens, J. Mol. Struct. (Theochem), 1989, **184**, 179.
[36] M. M. Karelson, A. R. Katritzky, M. Szafran, M. C. Zerner, J. Org. Chem., 1989, **54**, 6030.
[37] M. Szafran, M. M. Karelson, A. R. Katritzky, J. Koput, M. C. Zerner, J. Comput. Chem., 1993, **14**, 371.
[38] M. W. Wong, K. B. Wiberg, M. Frisch, J. Am. Chem. Soc., 1992, **114**, 1645.
[39] E. D. Raczyńska, Polish J. Chem., 1996, **70**, 795.
[40] R. W. Taft, E. D. Raczyńska, P.-C. Maria, I. Leito, W. Lewandowski, R. Kurg, J.-F. Gal, M. Decouzon, F. Anvia, Fresenius' J. Anal. Chem., 1996, **355**, 412.
[41] E. D. Raczyńska, R. W. Taft, Polish J. Chem., 1998, **72**, 1054.
[42] G.-S. Li, M. F. Ruiz-López, M.-S. Zhang, B. Maigret, J. Mol. Struct. (Theochem), 1998, **422**, 197.
[43] R. W. Taft, R. D. Topsom, Prog. Phys. Org. Chem., 1987, **16**, 1.
[44] R. W. Taft [w:] *Proton Transfer Reactions*, E. Caldin & V. Gold (red.), Chapman & Hall, London 1975.
[45] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, Chem. Rev., 1991, **91**, 165.
[46] S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee, R. W. Taft, Prog. Phys. Org. Chem., 1973, **10**, 1.
[47] L. Radom, W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 1973, **95**, 693.
[48] Y.-P. Chang, T.-M. Su, T.-W. Li, I. Chao, J. Phys. Chem. A, 1997, **101**, 6107.
[49] W. D. Price, R. A. Jockusch, E. R. Williams, J. Am. Chem. Soc., 1997, **119**, 11988.
[50] E. M. Arnett, K. G. Venkatasubramaniam, R. T. McIver, Jr., E. K. Fukuda, F. G. Bordwell, R. D. Press, J. Am. Chem. Soc., 1982, **104**, 325.
[51] H. A. Staab, T. Saupe, Angew. Chem., Int. Ed. Eng., 1988, **27**, 865.
[52] R. W. Alder, Chem. Rev., 1989, **89**, 1215.
[53] A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, J. Mol. Struct., 1994, **328**, 297.
[54] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1968, 723.
[55] E. P. Hunter, S. G. Lias, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1998, **27**, 413.
[56] D. D. Perrin, *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, London 1965, Supplement 1972.
[57] A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, A. Martines, J. Elguero, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1995, 923.

[58] S. T. Howard, J. A. Platts, R. W. Alder, J. Org. Chem., 1995, **60**, 6085.
[59] J. A. Platts, S. T. Howard, *ibid.*, 1996, **61**, 4480.
[60] M. Peräkylä, *ibid.*, 1996, **61**, 7420.
[61] S. T. Howard, J. A. Platts, *ibid.*, 1998, **63**, 3568.
[62] R. Schwesinger, M. Mißfeldt, K. Peters, H. G. Von Schnering, Angew. Chem., Int. Ed. Eng., 1987, **26**, 1165.
[63] E. D. Raczyńska, M. Decouzon, J.-F. Gal, P.-C. Maria, K. Woźniak, R. Kurg, S. N. Cairns, Trends in Org. Chem., 1998, 7, 93.
[64] J. A. Platts, S. T. Howard, K. Woźniak, J. Org. Chem., 1994, **59**, 4647.
[65] A. Szemik-Hojniak, J. M. Zwier, W. J. Buma, R. Bursi, J. H. Van der Waals, J. Am. Chem. Soc., 1998, **120**, 4840.
[66] A. A. Bliznyuk, H. F. Schaefer III, I. J. Amster, J. Am. Chem. Soc., 1993, **115**, 5149.
[67] M. Decouzon, J.-F. Gal, P.-C. Maria, E. D. Raczyńska, Rapid Commun. Mass Spectrom., 1993, 7, 599.
[68] A. Hernández-Laguna, J.-L. M. Abboud, R. Notario, H. Homan, Y. G. Smeyers, J. Am. Chem. Soc., 1993, **115**, 1450.
[69] A. Hernández-Laguna, J.-L. M. Abboud, H. Homan, C. López-Mardomingo, R. Notario, Z. Cruz-Rodríquez, M. D. Haro-Ruiz, V. Botella, J. Phys. Chem., 1995, **99**, 9087.
[70] S. T. Howard, J. Am. Chem. Soc., 1996, **118**, 10269.
[71] E. D. Raczyńska, N. Decouzon, J.-F. Gal, P.-C. Maria, R. W. Taft, praca prezentowana na XXX Colloquium Spectroscopicum Internationale, Melbourne 1997 (Book of Abstracts, PS60, 145).
[72] J. L. Rabinowitz, E. C. Wagner, J. Am. Chem. Soc., 1951, **73**, 3030.
[73] V. A. Lopyrev, V. A. Bolotin, L. I. Larina, T. I. Valkul'skaya, Zh. Struct. Khim., 1984, **25**, 163.
[74] J. W. Wiench, L. Stefaniak, A. Barszczewicz, G. A. Webb, J. Mol. Struct., 1994, **327**, 321.
[75] P. Jimenez, J. Laynez, R. M. Claramunt, D. Sanz, J. P. Fayet, M. C. Vertut, J. Catalán, J. L. G. DePaz, G. Pfister-Guillouzo, C. Guimon, R. Flammang, A. Maquestiau, J. Elguero, New J. Chem., 1989, **13**, 151.
[76] J. Catalán, P. Perez, J. Elguero, *ibid.*, 1992, **16**, 511.
[77] V. K. Turchaninov, D. K. Kanovich, A. F. Ermikov, V. G. Zakzhevskii, L. A. Es'kova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1991, 2503.
[78] E. D. Raczyńska, J. Chem. Res. (S), 1998, 704.

Praca wpłynęła do Redakcji 16 marca 1999

WIADOMOŚCI 2000, 54, 1-2
chemiczne PL ISSN 0043-5104

JONY METALI JAKO CZYNNIK INGERUJĄCY W ODDZIAŁYWANIACH POLIAMIN Z FRAGMENTAMI KWASÓW NUKLEINOWYCH

METAL IONS AS INTERFERING FACTOR IN INTERACTIONS OF POLYAMINES WITH FRAGMENTS OF NUCLEIC ACIDS

Lechosław Łomozik, Anna Gąsowska

Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Abstract
Wprowadzenie
Oddziaływania poliamin z fragmentami kwasów nukleinowych
Kompleksowanie w układach jon metalu/poliamina/fragment kwasu nukleinowego
Podsumowanie
Piśmiennictwo cytowane

Prof. UAM dr hab. Lechosław Łomozik jest kierownikiem Zakładu Chemii Koordynacyjnej Wydziału Chemii UAM, a **dr Anna Gąsowska** starszym wykładowcą w tym Zakładzie. Zajmują się badaniami oddziaływań jonów metali z poliaminami i fragmentami kwasów nukleinowych, a także oceną roli amin i jonów metali w procesie transferu informacji genetycznych. Główne problemy, którymi się zajmują, to:

1) badania niekowalencyjnych oddziaływań poliamin z fragmentami kwasów nukleinowych w układach bez metalu,

2) kompleksowanie w binarnych układach poliamin, nukleozydów i ich monofosforanów z jonami Cu(II), Zn(II), Hg(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Pb(II) w roztworach,

3) badania nad reakcjami tworzenia kompleksów w układach potrójnych jon metalu/poliamina/nukleozyd (lub nukleotyd).

W badaniach tych wykorzystują potencjometryczne i spektroskopowe techniki badawcze. Poza tym zajmują się zastosowaniem metod komputerowych w chemii równowag kompleksowania.

ABSTRACT

Structurally simple aliphatic polyamines: putrescine (Put), spermidine (Spd) and spermine (Spm) occur in the cells of living organisms (human, animals, plants and bacteria) in relatively high concentrations. These compounds participate in many living processes [1–4 and references therein]. The mechanism of their biosynthesis is well recognised [5, 6], (Scheme 1). High basicity of polyamines implies that in the physiological conditions they appear in the protonated form and thus can interact with the negative fragments of other biomolecules. According to the polyelectrolytic theory of Manning [31–38], structural changes of particular molecules in interactions with the other components of the system depend mainly on the charge of the reagents, however, this approach does not explain a high specificity of certain reactions. It has been recently suggested that apart from the charge, also the polycation structure seems to play an important role [39, 40]. Computer analysis of the potentiometric titration data allowed the determination of the stability constants of molecular complexes formed by polyamines and fragments of the nucleic acids. Analysis of the titration and the spectral data indicates that at least two active centres are needed to obtain a relatively stable adduct [62]. The thesis saying that the main sites of interactions are the protonated amine groups from PA and the negative or high electron density fragments of nucleosides or nucleotides (ion-dipole or ion-ion interactions) has been confirmed by the pH ranges of the molecular complexes occurrence (Fig. 2).

In nucleosides and nucleotides the main sites of metallation are the donor endocyclic N(3) atoms from the pyrimidine ring and N(1) or N(7) atoms from the purine ring. Phosphate groups of nucleotides are also effective centres of reaction. Polyamines change the character of the coordination dichotomy (mixture of isomers with the N(1) or N(7) coordination) observed in the metal-nucleoside (or nucleotide) systems. In general, with increasing length of the polyamine, the tendency to formation of heteroligand mixed complexes decreases and, interestingly, this tendency is exactly the opposite to that of formation of molecular complexes Nuc/PA. Already small changes in the polyamine length significantly affect their complex formation properties and reactions with metal ions or molecules in living cells [76, 77]. This explains the differences in the properties of biogenic amines and their biologically inactive homologues. In the ternary systems Cu/Nuc/Spm and Cu/NMP/Spm some interesting differences were observed in the coordination mode of the complexes. In the complex Cu(Nuc)(Spm) the metal ion was found to coordinate four nitrogen atoms from the polyamine in the equatorial plane and the N(3) or N(7) atom at the axial position (coordination structure of the square pyramid). In the system with the nucleotide, Cu(II) binds the phosphate group, while the polyamine is involved in non-covalent interaction with the donor nitrogen

atoms from the purine or pyrimidine base [67, 78] and forms an adduct with intermolecular non-covalent complex-ligand interactions (Fig. 4). In the systems with nucleosides, copper ions inhibit the interactions of adenosine or cytidine with polyamines. On the other hand, spermine involved in the non-covalent interaction with a nucleotide base blocks the potential metallation sites of AMP or CMP, changing essentially the character of coordination.

Considering the role of the complexation processes in the above model systems, it should be added that formation of PA complexes with metal ions and fragments of nucleic acids is a factor ensuring homeostasis of polyamines in living cells. Reduction of the effect of diamine oxidase on the amines involved in the complexation processes increases their lifetime in living organisms [52].

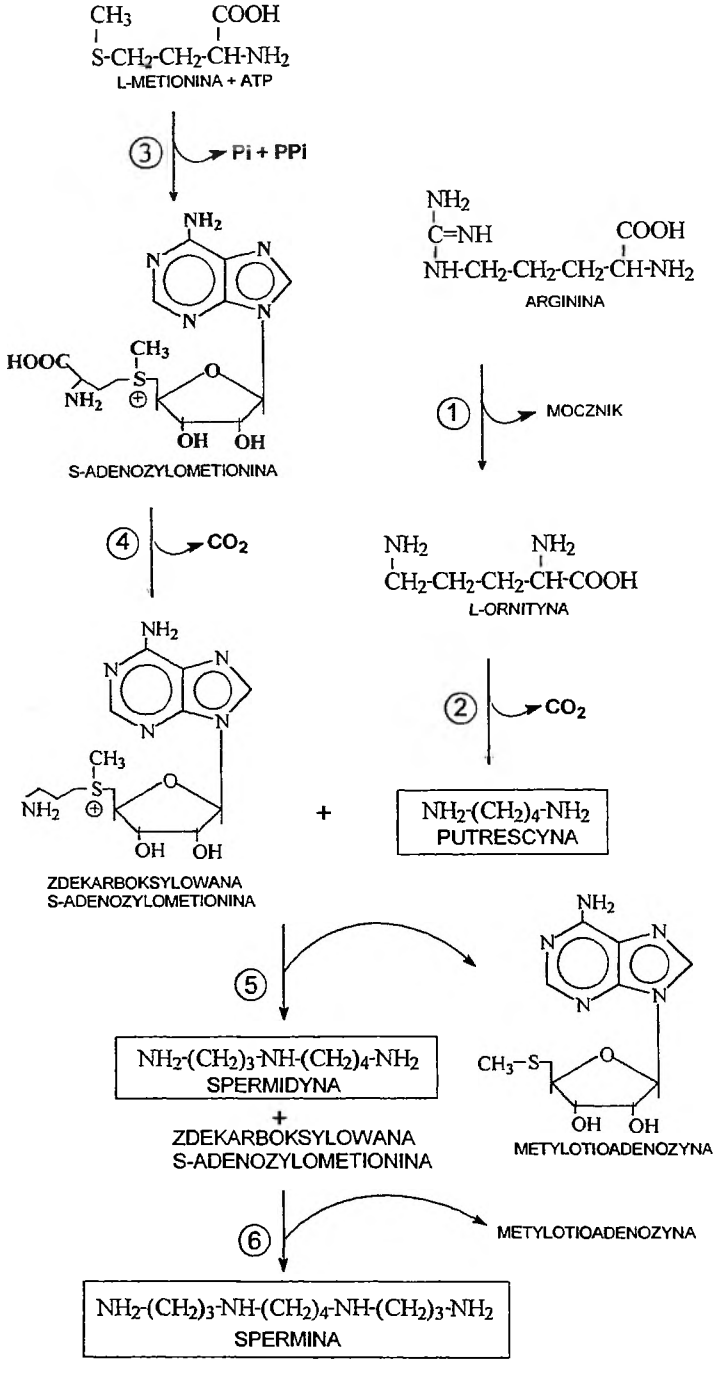
WPROWADZENIE

Strukturalnie proste, alifatyczne poliaminy (PA):
putrescyna (Put) — $NH_2(CH_2)_4NH_2$,
spermidyna (Spd) — $NH_2(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH_2$ i
spermina (Spm) — $NH_2(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$,
występują w relatywnie wysokim stężeniu w komórkach ludzi, zwierząt, roślin oraz bakterii. Wraz z kilku homologami, których poziom w komórkach jest jednak znacznie niższy:
1,3-diaminopropanem — $NH_2(CH_2)_3NH_2$,
kadaweryną — $NH_2(CH_2)_5NH_2$,
homospermidyną — $NH_2(CH_2)_4NH(CH_2)_4NH_2$,
norsperminą — $NH_2(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH_2$ czy
termosperminą $NH_2(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH_2$,
biorą udział w wielu procesach zachodzących w organizmach żywych [1–4, lit. w tych pracach]. Mechanizm biosyntezy amin biogennych (putrescyny, spermidyny i sperminy) jest dokładnie określony [5, 6]. Przebieg procesów syntezy przedstawiono na schemacie 1.

Poziom poliamin w organizmie zależy od rodzaju tkanki, a także od wieku. Podwyższone stężenie stwierdzono w komórkach młodych, w tym również w tkankach nowotworowych, co wykorzystywane jest w diagnostyce klinicznej i obserwacji wyników leczenia. Znane są substancje hamujące biosyntezę, a do najważniejszych antymetabolitów należy, wysoce specyficzna w działaniu, difluorometyloornityna — DFMO, która redukuje aktywność podstawowego enzymu syntezy poliamin — dekarboksylazy ornityny [7].

Nie ulega wątpliwości, że poliaminy reagują zarówno z całymi komórkami, jak i z organellami czy też z poszczególnymi biocząsteczkami, np. kwasami nukleinowymi, wpływając w tym ostatnim wypadku na procesy przekazu informacji genetycznych. PA biorą m.in. udział w podziale i różnicowaniu komórek, replikacji DNA, syntezie białek, a także w stabilizacji membran oraz wpływają na aktywność wielu enzymów [8–18]. W stanach chorobowych, takich jak rak, łuszczyca czy anemia sierpowata, egzogenne poliaminy i ich analogi są szybko transportowane do wnętrza komórek, zmieniając stężenie amin w płynach komórkowych i tkankach [19–21]. Antymetabolity poliamin testowano jako potencjalne substancje regulujące poziom amin w komórkach, inhibitujące w konsekwencji rozwój komórek nowotworowych. Niestety, sporo obiecujących wyników, uzyskanych dla wielu układów modelowych, nie znalazło potwierdzenia w praktyce klinicznej [6]. Tym niemniej, strategia poszukiwań polegająca na regulacji biosyntezy PA ciągle budzi nadzieję, szczególnie przy wykorzystaniu antymetabolitów łącznie z innymi lekami chemoterapeutycznymi.

Wysoka zasadowość poliamin powoduje, że w warunkach fizjologicznych wszystkie aminy biogenne występują w formie sprotonowanej i w takiej postaci



Schemat 1. 1 — arginaza; 2 — dekarboksylaza ornityny; 3 — syntetaza S-adenozylometioniny; 4 — dekarboksylaza S-adenozylometioniny; 5 — syntaza spermidyny; 6 — syntaza sperminy

oddziaływać mogą z ujemnymi fragmentami innych biocząsteczek, np. z ujemnymi resztami fosforanowymi kwasów nukleinowych, z donorowymi endocyklicznymi atomami azotu, z atomami tlenu z zasad purynowych lub pirymidynowych, czy też ze składnikami membran biologicznych, takimi jak kwasowe fosfolipidy lub ujemne reszty protein budujących te membrany [22]. Oddziaływania poliamin z kwasami nukleinowymi indukują proces transformacji B-DNA → Z-DNA, zwiększając trwałość lewoskrętnej konformacji kwasu [23–27]. Zobojętnienie ujemnych ładunków DNA prowadzi do stabilizacji kwasów nukleinowych, które przechodzą zwykle z formy rozciągniętej do zwartej [28–30]. Problemy powyższe, szczególnie te dotyczące informacji z okresu do 1992 r., opisano uprzednio w pracach [1, 2]. Charakterystyce i oddziaływaniom poliamin poświęca się ciągle wiele uwagi. W 1998 r. opublikowano w czołowych czasopismach ok. tysiąc prac naukowych dotyczących tej grupy bioligandów.

ODDZIAŁYWANIA POLIAMIN Z FRAGMENTAMI KWASÓW NUKLEINOWYCH

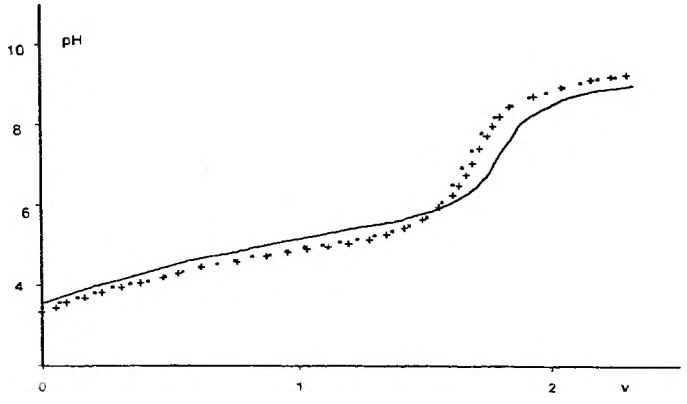
Polielektrolityczna teoria Manninga [31–38] sugeruje, że zmiany struktury cząsteczek w ich oddziaływaniu z innymi składnikami układu są zależne głównie od ładunku reagentów. Takie podejście nie tłumaczy jednak wysokiej specyficzności niektórych reakcji. Wskazuje się coraz częściej, że oprócz ładunku istotnym czynnikiem decydującym o procesach jest struktura polikationu [39, 40]. Przeprowadzone badania kalorymetryczne dowiodły, że w opisie oddziaływań poliamin z DNA uwzględnienie w teorii Manninga czynnika strukturalnego powoduje znacznie lepszą jej zgodność z doświadczeniem [41, 42]. Szczególnie wyraźna poprawa następuje w wypadku układów DNA z poliaminami biogennymi, takimi jak spermidyna i spermina. Przeprowadzone badania tych układów [43] sugerują, że efekt entropowy (elektrostatyczny) jest główną siłą napędową oddziaływań, jednak w rozważaniach należy uwzględnić także efekt entalpowy, chociaż wartości przyrostów entalpii dla tych reakcji wynoszą zaledwie kilka kcal/mol [43]. Najbardziej zatem prawdopodobny model interakcji PA-DNA osiąga się po uwzględnieniu zarówno sił elektrostatycznych między dodatnio naładowanymi aminowymi i iminowymi grupami poliamin a resztami fosforanowymi DNA (ładunek ujemny) oraz oddziaływań nieelektrostatycznych (wiązania wodorowe, oddziaływania hydrofobowe, *stacking*) między niepolarnymi miejscami nukleotydów i poliamin. Stwierdzono, że wpływ poszczególnych czynników na reakcje poliamina – DNA zależy od funkcji, jaką w danym układzie spełnia PA, o czym świadczą różnice w charakterze interakcji w zależności od typu procesu (kondensacja, agregacja czy przejście od B do Z-DNA) [42, 43]. Efekt związany z czynnikiem strukturalnym

wyraża się wzrostem efektywności oddziaływań poliamin w szeregu Put < Spd < Spm, co jest wynikiem nie tylko zwiększenia ilości sprotonowanych grup $-NH_3^+$, ale także różnic w długości poszczególnych amin. Odległość między atomami donorowymi w cząsteczce koresponduje ponadto z zasadowością związków i kolejnością deprotonacji polikationu [3, 44–49], co wpływa na charakter oddziaływań i w efekcie na proces tworzenia kompleksów molekularnych tej grupy związków z innymi bioligandami obecnymi w komórkach żywych.

Istnieją dowody, że poliaminy reagują nie tylko z samym DNA, ale z połączeniem DNA z diaminooksydazą (enzymem zawierającym Cu) [50]. Stopień złożoności układów poliamina-DNA, zwiększony faktem obecności metalu, pozwala tylko na zdefiniowanie ogólnych trendów w przebiegu procesów. Bardziej szczegółowe wnioski na poziomie molekularnym uzyskać można na podstawie badań relatywnie prostych układów modelowych, takich jak PA-nukleotyd, PA-nukleotyd-metal. Badania potencjometryczne i kalorymetryczne oddziaływań poliamin z resztą pirofosforanową ($P_2O_7^{4-}$) wskazują, że oddziaływania takie słabną wraz z deprotonacją poliaminy [51]. O udziale czynnika strukturalnego świadczy analiza przesunięć sygnałów NMR, podczas której ustalono, że głównym centrum interakcji PA-nukleotyd jest ujemnie naładowana grupa fosforanowa nukleotydu; w tworzeniu adduktu biorą także udział donorowe atomy azotu pierścienia [52]. Pamiętając o roli czynnika strukturalnego, można uznać, iż parametry termodynamiczne uzyskane z badań kalorymetrycznych wskazują, że za tworzenie połączeń PA-nukleotyd odpowiada także w znaczącym stopniu ładunek [53–56]. Duży wpływ na powstawanie połączeń PA z bioligandami ma również skład jonowy badanego roztworu, a szczególne znaczenie mają Na^+ i Cl^-, które osłabiają oddziaływania biocząsteczek [51, 57–60].

Stwierdzono, że oddziaływania niekowalencyjne i tworzenie się kompleksów molekularnych w układach poliamin z fragmentami kwasów nukleinowych wywierają wpływ na charakter kwasowo-zasadowych składników układu. Odwracalnemu procesowi tworzenia adduktów towarzyszy zwykle wydzielanie się jonów wodorowych: $H_xPA + H_yNuc \rightleftharpoons (Nuc)H_{(x+y-n)}(PA) + nH^+$ (dla uproszczenia w większości form pominięto ładunki). Taki efekt umożliwia śledzenie reakcji kompleksowania i oznaczenie termodynamicznej trwałości adduktów za pomocą miareczkowania pH-metrycznego. Co więcej, wyniki porównania doświadczalnych krzywych miareczkowania z tymi symulowanymi komputerowo, w których uwzględnia się obecność form molekularnych, stanowią ważny argument potwierdzający fakt międzymolekularnych oddziaływań (co jest istotne, jeśli się bierze pod uwagę ich niekowalencyjny charakter) i pozwalają na weryfikację procesu wyboru modeli w procedurze komputerowej analizy danych doświadczalnych [61, 62], jak to przykładowo przedstawiono na rys. 1.

Zgodność krzywej doświadczalnej i symulowanej, uwzględniającej tworzenie adduktu, jest znaczącym dowodem potwierdzającym zaproponowany model reakcji.



Rys. 1. Doświadczalne i symulowane krzywe miareczkowania dla układu cytydyna/spermidyna; ++++ — krzywa doświadczalna, ····· — krzywa symulowana uwzględniająca tworzenie adduktów, ——— — krzywa symulowana bez uwzględnienia adduktów

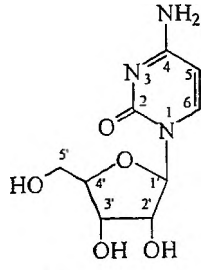
Stwierdzono generalnie, że wraz z długością łańcucha metylenowego poszczególnych segmentów aminy oraz liczbą grup aminowych w cząsteczce wzrasta tendencja do tworzenia adduktów. Wskazują na to dane przedstawione w tab. 1 [62].

Tabela 1. Stałe równowagi tworzenia kompleksów molekularnych

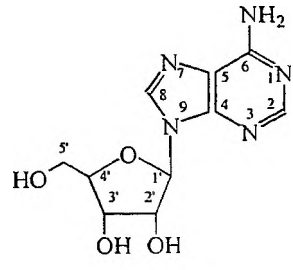
Reakcja	log K
Ado + H_2tn ⇌ AdoH_2tn	0,80
Ado + H_2Put ⇌ AdoH_2Put	1,53
Ado + H_3(2,3-tri) ⇌ AdoH_3(2,3-tri)	1,89
Ado + H_3(3,3-tri) ⇌ AdoH_3(3,3-tri)	1,42
Ado + H_2(3,3-tri) ⇌ AdoH_2(3,3-tri)	0,79
Ado + H_3Spd ⇌ AdoH_3Spd	0,77
Ado + H_2Spd ⇌ AdoH_2Spd	0,78
Ado + H_4Spm ⇌ AdoH_4Spm	2,00
Ado + H_3Spm ⇌ AdoH_3Spm	1,88
Ado + H_2Spm ⇌ AdoH_2Spm	1,80
Ado + HSpm ⇌ AdoHSpm	1,03
Cyd + H_3Spd ⇌ CydH_3Spd	1,81
Cyd + H_4Spm ⇌ CydH_4Spm	1,85
Cyd + H_3Spm ⇌ CydH_3Spm	1,71
Cyd + H_2Spm ⇌ CydH_2Spm	1,81

Stała równowagi reakcji tworzenia kompleksu adenozyny z Put jest o jeden rząd wielkości wyższa niż dla kompleksu tn (wzory cząsteczek poliamin, nukleozydów (Nuc) i ich monofosforanów (NMP) przedstawiono na schemacie 2).

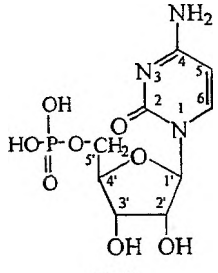
NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 *tn*
NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 *Put*
NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2 *dien*
NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 *2,3-tri*
NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 *3,3-tri*
NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 *Spd*
NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 *3,3,3-tet*
NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 *Spm*



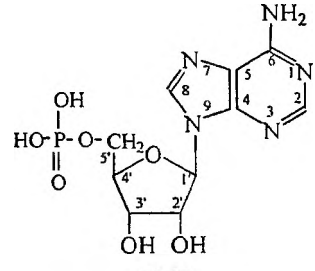
Cyd



Ado



CMP

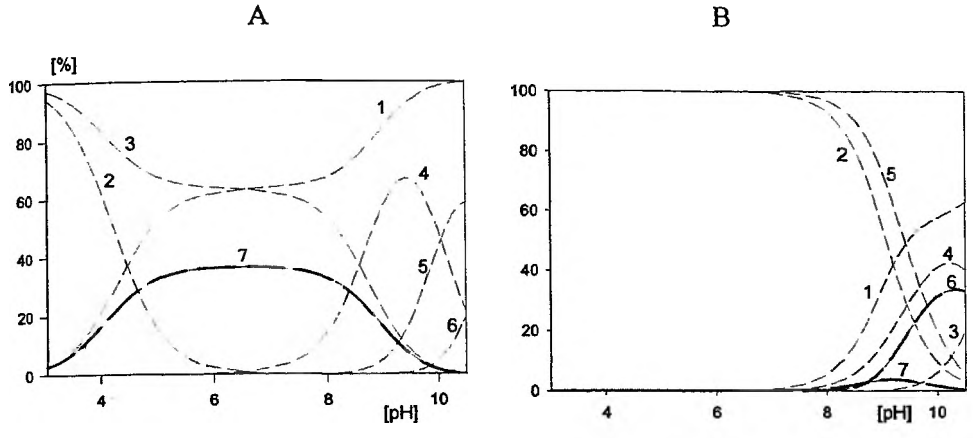


AMP

Schemat 2

Oczywiście o charakterze oddziaływań decyduje także struktura nukleozydu, co przejawia się wyraźnymi różnicami w tendencji do tworzenia adduktów przez adenozynę (nukleozyd purynowy, który tworzy kompleksy molekularne z putrescyną) w stosunku do cytydyny (nukleozyd pirymidynowy, który nie tworzy kompleksów z tą biogenną aminą) [62]. Poza tym dane termodynamiczne sugerują, że przynajmniej dwa centra aktywne są konieczne do otrzymania relatywnie trwałego adduktu. Wystarczy tu porównanie $\log K_e$ kolejno: AdoHSpm, $AdoH_2Spm$ i $AdoH_3Spm$ (tab. 1). Mechanizm protonowania symetrycznych poliamin wskazuje, że ładunki rozmieszczone są na grupach końcowych [49, 63], co determinuje udział tych właśnie grup jako centrów aktywnych. Tezę, że zasadniczymi miejscami interakcji są sprotonowane, dodatnie grupy aminowe z PA i ujemne lub te o wysokiej gęstości elektronowej frag-

menty nukleozydów czy nukleotydów (a zatem jest to oddziaływanie typu jon-dipol lub jon-jon) potwierdzają wyniki badań określających przedziały pH występowania kompleksów molekularnych — przykład dystrybucji adduktów na rys. 2. Kompleksy molekularne tworzą się w układach z Ado lub Cyd od pH ok. 3–4 do pH ok. 10, tj. w warunkach, w których poliamina jest sprotonowana, nukleozyd zaś zdeprotonowany. Odszczepienie H^+ z poliaminy prowadzi do rozkładu kompleksów typu $NucH_xPA$. Z kolei wyższa zasadowość urydyny (co koresponduje z niższym stopniem zdeprotonowania cząsteczki) powoduje, że jej kompleksy z PA tworzą się dopiero od pH ok. 8 (rys. 2B), a stopień skompleksowania jest znacznie niższy.



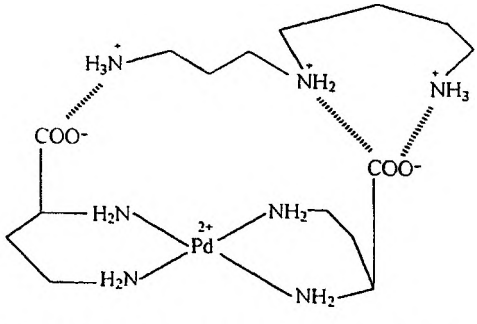
Rys. 2. Diagramy dystrybucji kompleksów w układzie: A — Cyd/Spm, B — Urd/Put. A: 1—Cyd, 2—HCyd, 3—H_3Spd, 4—H_2Spd, 5—HSpd, 6—Spd, 7—(Cyd)H_3(Spd); B: 1—Urd, 2—HUrd, 3—Put, 4—HPut, 5—H_2Put, 6—(Urd)H(Put), 7—(Urd)H_2(Put)

W przedziałach występowania adduktów następują przesunięcia sygnałów ^{13}C NMR od atomów węgla sąsiadujących z miejscami oddziaływań. Zmian takich nie obserwuje się przy niskich lub wysokich wartościach pH, tj. w warunkach, w których kompleksy się nie tworzą. Grupa fosforanowa w nukleotydach to dodatkowe, efektywne miejsce oddziaływań niekowalencyjnych. Niespodzianie, grupa fosforanowa z AMP nie uczestniczy w tworzeniu adduktów z dwoma najdłuższymi poliaminami — sperminą i 3,3,3-tet. Wskazują na to podobne wartości stałych tworzenia kompleksów Ado i AMP z obu poliaminami (np. log K_e dla adduktu Ado/Spm wynosi 1,80, dla AMP/Spm zaś 1,83 [64]) oraz wnioski z analizy wyników NMR. Szczególnie cenna jest korelacja danych uzyskanych z ^{13}C NMR z rezultatami obserwacji sygnałów rezonansu jądrowego od atomów ^{31}P. Ta trudna do jednoznacznej interpretacji odmienność tetraamin ma również swoje odbicie w wynikach badań nad tworzeniem kompleksów w układach potrójnych z jonami metali.

Zarówno niekowalencyjne oddziaływania z udziałem poliamin, jak i tworzenie wiązań koordynacyjnych uniemożliwiają, lub przynajmniej w sposób istotny wpływają, na nakładanie (*self stacking*) pierścieni z cząsteczek nukleozydów i nukleotydów.

KOMPLEKSOWANIE W UKŁADACH JON METALU/POLIAMINA/FRAGMENT KWASU NUKLEINOWEGO

Wprowadzenie jonów metalu do układów modelowych bioligandów zmienia charakter oddziaływań. Analizując reakcje w układzie Cu(II)-AMP-spermina, stwierdzono tworzenie kompleksu molekularnego $Cu(AMP)H_4(Spm)$. Biorąc pod uwagę przedział pH występowania kompleksu (dominuje przy pH ok. 4) oraz oznaczone parametry kalorymetryczne, wykazano, że jon miedzi skoordynowany jest do atomu azotu N(7) pierścienia purynowego, a całkowicie sprotonowana poliamina oddziałuje elektrostatycznie z ujemną grupą fosforanową nukleotydu [65]. Podobny model oddziaływań sugerowano dla analogicznego adduktu powstającego w układzie Cu(II)/ATP/Spm. W innych formach kompleksowych występujących w tym układzie: $Cu(ATP)H(Spm)$, $Cu(ATP)H_2(Spm)$ i $Cu(ATP)H_3(Spm)$ sugerowano koordynację jonu miedzi zarówno z ATP, jak i poliaminą, i utworzenie typowych kompleksów heteroligandowych [66]. Obecność kompleksu molekularnego (typu ML-L') stwierdzono także w układzie pallad(II)/2,4-diaminobutanian(Dba)/spermidyna. Jak to wnioskowano na podstawie wyników badań CD, ^{13}C NMR i UV-VIS w kompleksie $Pd(L\text{-}Dba)_2Spd$, pallad wiąże grupy aminowe aminokwasu, sprotonowana poliamina natomiast oddziałuje niekowalencyjnie z grupami karboksylowymi, co schematycznie przedstawiono na rys. 3 [67].



Rys. 3. Kompleks molekularny $Pd(L\text{-}Dba)_2Spd$

Zarówno w nukleozydach, jak i w nukleotydach donorowe, endocykliczne atomy N(3) pierścienia pirymidynowego oraz N(1) lub N(7) pierścienia purynowego to podstawowe miejsca metalacji. Efektywnym centrum reakcji są także

grupy fosforanowe nukleotydu. Obecność grup $O–PO_3^{2-}$ w tym ostatnim ligandzie przesuwa zakres tworzenia kompleksów do niższych wartości pH, umożliwiając wiązanie tej grupy z jonami metalu i wykorzystanie atomów azotu o wysokiej gęstości elektronowej z pierścienia do oddziaływań niekowalencyjnych i tworzenia kompleksów molekularnych, takich jak np. Cu(CMP)H_4(3,3-tri) lub Cu(AMP)H_4(3,3-tri) [79]. Charakter koordynacyjny poliamin zależy w zasadzie od liczby grup funkcyjnych i rozmiarów pierścienia chelatowego w tworzonym połączeniu kompleksowym. Jeszcze stosunkowo niedawno niektórzy autorzy uważali, że putrescyna (termodynamicznie niekorzystny pierścień siedmioczłonowy) nie tworzy w roztworze kompleksów z jonami metali [68, 69]. Stwierdzono jednak, że w roztworze istnieje kilka rodzajów związków, a zastosowanie dodatkowego czynnika kompleksującego umożliwiło oznaczenie ich stałych trwałości [70, 71].

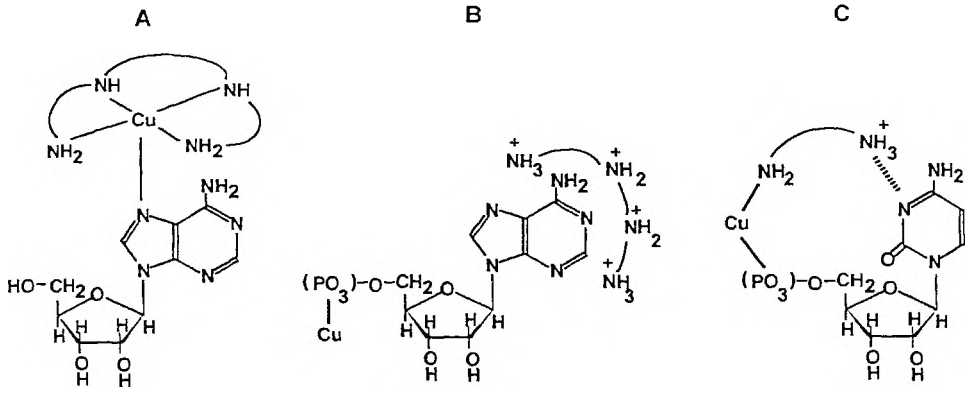
Poliaminy zmieniają charakter obserwowanej w układach metal-nukleozyd dychotomii koordynacyjnej. Przy pH > 7 jony Cu(II) wiążą adenozynę jednofunkcyjnie z udziałem tylko atomu N(7) zasady, w środowisku kwaśnym zaś tworzy się mieszanina izomerów z koordynacją przez atom N(1) lub N(7) [72]. W układach potrójnych w obecności putrescyny przedział dychotomii wyraźnie się rozszerza, a w układach z dłuższymi aminami biogennymi: spermidyną i sperminą, dychotomia koordynacyjna zanika [61, 73]. Występowanie tego typu izomerii stwierdzono także w układach z nukleozydami purynowymi oraz z nukleotydami i jonami Ni(II), Co(II), Hg(II) i Cd(II) (izomeria N(1), fosforan–N(7), fosforan) [64, 74, 75].

Generalnie, wraz ze wzrostem długości poliaminy maleje tendencja do tworzenia się heteroligandowych kompleksów mieszanych i, co ciekawe, jest to trend dokładnie odwrotny niż ten dotyczący tworzenia kompleksów molekularnych Nuc/PA. Nie wykryto powstawania kompleksów mieszanych w układach Cu/Ado/Spd i Cu/Cyd/Spd [73]. Zależności takich nie spełnia jednak najdłuższa z amin biogennych — spermina. Stwierdzono, że w wielu reakcjach kompleksowania bioligand ten reaguje jak dwa niezależne fragmenty $–NH(CH_2)_3NH_2$ i jego oddziaływanie przypomina w wielu reakcjach zachowanie 1,3-diaminopropanu [64].

Już niewielkie różnice w charakterze poliamin wpływają w znaczącym stopniu na ich właściwości kompleksujące i oddziaływanie z jonami metali lub cząsteczkami w komórkach żywych [76, 77]. Tłumaczyć to może odrębność amin biogennych w stosunku do ich biologicznie nieaktywnych homologów. W modelowym układzie spermidyny — Cu/Cyd/Spd — nie stwierdzono obecności kompleksów mieszanych, inaczej niż w układzie z jej homologiem — 3,3-tri. Z kolei biogenna amina — spermina — tworzy kompleks molekularny Cu(AMP)H_4(Spm) z międzycząsteczkowym oddziaływaniem ligand-kompleks, podczas gdy w wypadku jej homologu — 3,3,3-tet, stwierdzono powstawanie typowego kompleksu heteroligandowego: Cu(AMP)(3,3,3-tet) [64, 79]. Z drugiej strony, obserwuje się także charakterystyczne różnice między po-

szczególnymi związkami z grupy amin biogennych, jak chociażby wspominany wpływ PA na dychotomię koordynacyjną, czy wyraźnie wyższą tendencję spermidyny do tworzenia kompleksów w fazie stałej w potrójnych układach z Cu, nukleozydami lub nukleotydami.

W wypadku układów potrójnych sperminy stwierdzono, że w kompleksie Cu(Ado)(Spm) jon metalu wiąże cztery atomy azotu z poliaminy w płaszczyźnie ekwatorialnej i atom N(7) w pozycji aksjalnej (aranżacja koordynacyjna piramidy kwadratowej), w układzie Cu(II) z nukleotydem zaś następuje koordynacja przez grupę fosforanową. Całkowicie sprotonowana poliamina reaguje niekowalencyjnie z donorowymi atomami azotu zasady purynowej, tworząc addukt z międzycząsteczkowymi, niekowalencyjnymi oddziaływaniami kompleks-ligand typu ML-L', rys. 4 A,B, [64, 78].



Rys. 4. Kompleksy tworzące się w układach Cu/NMP/PA. A — Cu(Ado)(Spm); B — Cu(AMP)H_4 (Spm); C — Cu(CMP)H(Put)

Zatem zarówno jon metalu, jak i poliamina mogą zachowywać się jak czynnik ingerujący. W kompleksie z adenozyną lub cytydyną, jon Cu(II) inhibituje oddziaływania poliaminy z nukleozydem, w układzie z NMP zaś spermina blokuje potencjalne miejsca metalacji, zmieniając zasadniczo charakter koordynacji. W kompleksach z monofosforanami adenozyny i cytydyny typu Cu(NMP)H_x(PA) zmiana warunków prowadzi do częściowej deprotonacji aminy, co zmienia sposób koordynacji. Tworzą się związki Cu(AMP)H_{x-n}(PA) i Cu(CMP)H_{x-n}(PA), w których sugeruje się występowanie wewnątrzcząsteczkowych słabych oddziaływań między grupami $-NH_3^+$ poliaminy i donorowymi atomami nukleotydu (przykład na rys. 4C) [79].

Tworzenie kompleksów PA z jonami metali i fragmentami kwasów nukleinowych jest czynnikiem zapewniającym homeostazę poliamin w komórkach żywych. Obniżenie efektu działania diaminooksydazy na związane w kompleksach aminy przedłuża czas życia związków z tej grupy bioligandów obecnych w organizmach żywych [52].

PODSUMOWANIE

Obecne w organizmach żywych aminy biogenne oddziałują niekowalencyjnie z fragmentami kwasów nukleinowych. Wysoka zasadowość amin powoduje, że w warunkach fizjologicznych występują w formie sprotonowanej i w takiej reagują z ujemnymi fragmentami innych bioligandów. Oprócz ładunku amin istotną rolę w dyskutowanych procesach odgrywa czynnik strukturalny, co tłumaczy wysoką specyficzność oddziaływań. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem długości poliaminy rośnie powinowactwo do nukleozydów i nukleotydów, co wyraża się np. wzrostem aktywności w szeregu Put < Spd < Spm. Przynajmniej dwa centra oddziaływań o naturze jon-jon lub jon-dipol są konieczne do tworzenia relatywnie trwałych adduktów. Grupy $-NH_2$ aminy oraz donorowe endocykliczne atomy azotu zasad pirymidynowych i purynowych to, oprócz grup fosforanowych nukleotydów, podstawowe centra oddziaływań niekowalencyjnych oraz miejsca metalacji. Obecność poliamin zmienia charakter dychotomii koordynacyjnej, obserwowanej w układach nukleozydów i nukleotydów z jonami metali. Niewielka stosunkowo różnica w strukturze amin prowadzi zwykle do wyraźnej zmiany charakteru oddziaływań, co tłumaczy znacznie wyższą aktywność biologiczną amin biogennych w porównaniu do ich nieaktywnych homologów. Zwykle ze wzrostem długości aminy maleje jej tendencja do tworzenia kompleksów heteroligandowych.

Jon metalu należy traktować jako czynnik ingerujący oddziaływań międzycząsteczkowych, co obserwowano, porównując sposób koordynacji kompleksów Cu(Nuc)(PA) i $Cu(NMP)H_x(PA)$.

Podziękowanie

W przygotowaniu pracy wykorzystano pomoc finansową KBN – grant nr 3 T09A 09212.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] L. Łomozik, *Metal complexes with polyamines*, [w:] *Handbook of Metal-Ligand Interactions in Biological Fluids*, G. Berthon (red.), M. Dekker, New York 1995, vol. 1, s. 686.
[2] L. Łomozik, Wiad. Chem., 1994, **48**, 339.
[3] C. W. Tabor, H. Tabor, Ann. Rev. Biochem., 1984, **53**, 749.
[4] *Progress in Polyamine Research*, V. Zappia, A. E. Pegg (red.), Plenum Press, New York 1988.
[5] C. W. Tabor, H. Tabor, Microbiol. Rev., 1985, **49**, 81.
[6] J. Jänne, L. Alhonen, P. Leinonen, Ann. Chem., 1991, **23**, 241.
[7] B. W. Metcalf, P. Bey, C. Danzin, M. J. Jung, J. Casara, J. P. Vevert, J. Am. Chem. Soc., 1978, **100**, 2551.
[8] U. Sen, S. Guha, Neoplasma, 1990, **37**, 521.
[9] S. M. Boyle, M. F. MacIntyre, B. H. Sells, Biochim. Biophys. Acta, 1977, **477**, 21.
[10] C. W. Tabor, H. Tabor, Ann. Rev. Biochem., 1976, **45**, 285.
[11] I. Higaki, M. Matsui Yuasa, H. Terakura, S. Kinoshita, S. Otani, Gastroenterology, 1994, **106**, 1024.

[12] Z. N. Canellakis, L. L. Marsh, P. Young, P. K. Bondy, Cancer Res., 1984, **44**, 3464.
[13] M. H. Goyns, J. Theor. Biol., 1982, **97**, 577.
[14] A. E. Pegg, Cancer Res., 1988, **48**, 759.
[15] W. C. Russel, B. Precious, S. R. Martin, P. M. Bayley, EMBO J., 1983, **2**, 1647.
[16] L. J. Marton, D. R. Morris, *Inhibition of Polyamine Metabolism. Biological Significance and Basis for New Therapies*, P. P. McCann, A. E. Pegg, A. Sjoerdsma (red.), Academic Press, New York 1987, s. 79.
[17] S. S. Cohen, Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol., 1982, **41**, 3061.
[18] O. Heby, L. Persson, Trends Biochem. Sci., 1990, **15**, 153.
[19] S. Sarhan, N. Seiler, Biol. Chem. Hoppe-Seyler, 1989, **370**, 1279.
[20] R. W. Davis, D. R. Morris, P. Coffino, Microbiol. Rev., 1992, **56**, 280.
[21] B. G. Feuerstein, J. Szollsi, H. S. Basu, L. J. Marton, Cancer Res., 1992, **52**, 6782.
[22] F. Schuber, Biochem. J., 1989, **260**, 1.
[23] T. J. Thomas, U. B. Gunnia, T. Thomas, J. Biol. Chem., 1991, **266**, 6137.
[24] T. J. Thomas, R. P. Messner, J. Mol. Biol., 1988, **201**, 463.
[25] P. M. Vertino, R. J. Bergeron, P. F. Camanaugh Jr., C. Porter, Biopolymers, 1987, **26**, 691.
[26] H. S. Basu, L. J. Marton, Biochem. J., 1987, **244**, 243.
[27] T. J. Thomas, Z. N. Canellakis, V. A. Bloomfield, Biopolymers, 1985, **24**, 725.
[28] J. A. Schellman, N. Parthasarathy, J. Mol. Biol., 1994, **175**, 313.
[29] T. J. Thomas, V. A. Bloomfield, Biopolymers, 1983, **22**, 1097.
[30] G. E. Plum, P. G. Arscott, V. A. Bloomfield, Biopolymers, 1990, **30**, 631.
[31] G. S. Manning, J. Chem. Phys., 1969, **51**, 924.
[32] G. S. Manning, *ibid.*, 1969, **51**, 3249.
[33] G. S. Manning, Q. Rev. Biophys., 1978, **2**, 179.
[34] G. S. Manning, *ibid.*, 1978, **11**, 179.
[35] G. S. Manning, Acc. Chem. Res., 1979, **12**, 443.
[36] G. S. Manning, J. Phys. Chem., 1981, **85**, 870.
[37] G. S. Manning, J. Chem. Phys., 1988, **89**, 3772.
[38] G. S. Manning, J. Phys. Chem., 1984, **88**, 6654.
[39] K. S. Srivenugopol, D. E. Wemmer, D. R. Morris, Nucleic Acid Res., 1987, **15**, 2563.
[40] S. A. Allison, J. C. Herr, J. M. Schur, Biopolymers, 1981, **20**, 469.
[41] R. G. Friedman, G. S. Manning, *ibid.*, 1984, **23**, 2671.
[42] D. Esposito, P. Del Vecchio, G. Barone, J. Am. Chem. Soc., 1997, **119**, 2606.
[43] W. H. Braunlin, T. J. Strick, M. T. Record Jr., Biopolymers, 1982, **21**, 1301.
[44] H. S. Basu, H. C. A. Schwieterit, B. G. Feuerstein, L. J. Marton, Biochem. J., 1984, **269**, 329.
[45] B. N. Palmer, H. K. Powell, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 2086.
[46] B. N. Palmer, H. K. Powell, *ibid.*, 1974, 2089.
[47] G. R. Hedwig, H. K. Powell, *ibid.*, 1973, 793.
[48] D. Ainens, S. Bunce, F. Onasch, R. Parker, III, C. Hurwitz, S. Clemans, Biophys. Chem., 1983, **17**, 67.
[49] A. Anichini, L. Fabbrizzi, R. Barbucci, A. Mastroianni, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 2224.
[50] L. Bruun, E. V. S. Hogdall, J. Vuust, G. Houen, Acta Chim. Scand., 1998, **52**, 921.
[51] I. Labadi, E. Jenei, R. Lahti, H. Lonnberg, *ibid.*, 1991, **45**, 1055.
[52] A. Corazza, M. L. DiPaolo, L. Zennaro, A. Rigo, Appl. Magn. Reson., 1994, **7**, 89.
[53] C. De Stefano, A. Gianguzza, S. Sammartano, Talanta, 1993, **40**, 629.
[54] L. Abate, A. De Robertis, C. Rigano, J. Solution Chem., 1993, **22**, 339.
[55] P. G. Daniele, A. De Robertis, C. De Stefano, D. Gastaldi, S. Sammartano, Ann. Chim. (Rome), 1993, **83**, 575.

[56] A. De Robertis, A. Gianguzza, G. Patane, S. Sammartano, J. Chem. Res. (S), 1994, 182.
[57] A. Casale, A. De Robertis, F. Licastro, C. Rigano, *ibid.*, 1990, (S) 204, (M) 1601.
[58] A. De Robertis, C. De Stefano, G. Patane, Thermochim. Acta, 1992, 7, 209.
[59] A. De Robertis, C. De Stefano, G. Patane, J. Solution Chem., 1993, **22**, 927.
[60] C. De Stefano, O. Giuffre, S. Sammartano, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1998, **94**, 1091.
[61] L. Łomozik, A. Gąsowska, J. Inorg. Biochem., 1996, **62**, 103.
[62] L. Łomozik, A. Gąsowska, L. Bolewski, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1997, 1161.
[63] M. Delfini, A. L. Segre, F. Conti, R. Barbucci, V. Barone, P. Ferruti, *ibid.*, 1980, 900.
[64] L. Łomozik, A. Gąsowska, J. Inorg. Biochem., 1998, **72**, 37.
[65] M. L. Antonelli, B. Balzamo, V. Carunchio, E. Cernia, R. Purrello, *ibid.*, 1988, **32**, 153.
[66] M. L. Antonelli, V. Carunchio, E. Cernia, R. Purrello, *ibid.*, 1989, **37**, 201.
[67] L. Łomozik, A. Odani, O. Yamauchi, Inorg. Chim. Acta, 1994, **219**, 107.
[68] C. R. Bertsch, W. C. Fernelius, B. P. Block, J. Phys. Chem., 1958, **62**, 444.
[69] P. Paoletti, Adv. Mol. Rel. Inter. Process., 1980, **18**, 73.
[70] L. Łomozik, A. Wojciechowska, Polyhedron, 1989, **8**, 2643.
[71] A. Wojciechowska, L. Bolewski, L. Łomozik, Monatsh. Chem., 1991, **122**, 131.
[72] A. Gąsowska, L. Łomozik, *ibid.*, 1995, **126**, 13.
[73] L. Łomozik, A. Gąsowska, L. Bolewski, J. Inorg. Biochem., 1996, **63**, 191.
[74] A. Gąsowska, L. Łomozik, Polish J. Chem., 1999, **73**, 465.
[75] L. Łomozik, R. Bregier-Jarzębowska, *ibid.*, 1999, **73**, 927.
[76] L. Łomozik, L. Bolewski, R. Bregier-Jarzębowska, *ibid.*, 1995, **69**, 197.
[77] L. Łomozik, L. Bolewski, R. Dworczak, J. Coord. Chem., 1997, **41**, 261.
[78] A. Gąsowska, L. Łomozik, R. Bregier-Jarzębowska, Polish J. Chem., 1999, **73**, 909.
[79] A. Gąsowska, L. Łomozik, przygotowane do druku.

Praca wpłynęła do Redakcji 2 lipca 1999

WIADOMOŚCI 2000. 54, 1-2
chemiczne PL ISSN 0043-5104

FOSFOROWE ODCZYNNIKI NUKLEOFILOWE TYPU >P–O$^-$ W REAKCJACH HALOFILOWEJ SUBSTYTUCJI

PHOSPHORUS NUCLEOPHILIC REAGENTS OF THE >P–O$^-$ TYPE IN THE HALOPHILIC SUBSTITUTION REACTIONS

Janusz Rachoń

Katedra Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Abstract
Wstęp
Reakcje redukcyjnego debromowania
Aniony typu >P–O$^-$ w reakcjach przeniesienia jednoelektronowego
Tandemowy mechanizm: substytucja halofilowa/SET
Podsumowanie
Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. inż. Janusz Rachoń, kierownik Katedry Chemii Organicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, jest zatrudniony w Politechnice Gdańskiej od 1969 r., obecnie na stanowisku profesora zwyczajnego. W latach 1978–1980 przebywał jako stypendysta Fundacji A. Humboldta w Instytucie Chemii Organicznej Uniwersytetu w Getyndze (RFN), a w latach 1985–1990 jako *visiting professor* na Florida State University, Tallahassee, Florida (USA). Zastępca Przewodniczącego Komitetu Chemii Polskiej Akademii Nauk w kadencji 1999–2002.

Zainteresowania naukowe prof. Janusza Rachonia koncentrują się w trzech nurtach tematycznych:

1) badania w zakresie związków fosforoorganicznych, w tym chemii i stereochemii fosforowych analogów aminokwasów, peptydów i depsipeptydów,

2) badania mechanizmów reakcji: mechanizm tworzenia odczynników Grignarda, nieklasyczne karbokationy, reakcje przeniesienia jednoelektronowego, reakcje halofilowej substytucji,

3) utylizacja odpadów chemicznych.

ABSTRACT

One of the oldest pathways for the formation of carbon–phosphorus bond is the Michaelis–Becker reaction [14–18]. The mechanism of this reaction is assumed to be S_N2 process involving nucleophiles of the $>P–O^-$ type and C–halogen electrophiles. On the other hand dialkyl phosphite anions are known to participate in aromatic [20–22] as well as aliphatic [23–27] $S_{RN}1$ processes.

In the literature one can find some examples of an unusual course of the Michaelis–Becker reaction. The reaction between bromotriphenylmethane and sodium diethyl phosphite was claimed to be a free radical process [28, 29]. It was shown recently [41, 42] that the anions of the $>P–O^-$ type as well as $>P–S^-$ undergo reaction with α-bromocarboxylates and -phosphonates yielding debrominated products.

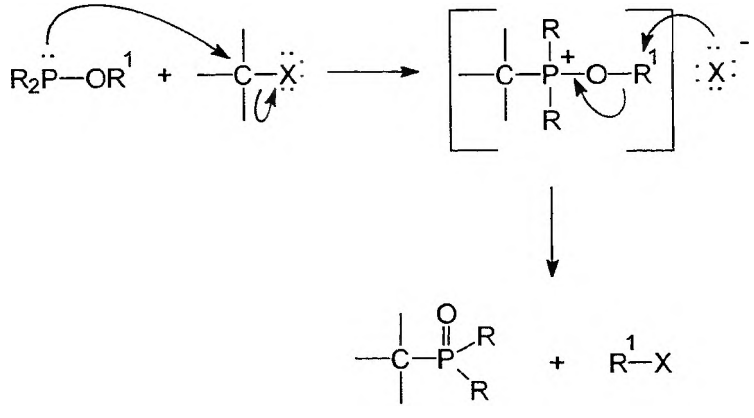
The anions of the $>P–O^-$ type are of special interest; they are nucleophilic ambident reagents, strong bases, and are suggested to be single electron donors [20–27]. On the other hand, the compounds of the $>P(O)H$ structure can act as proton or hydrogen [12, 13] sources, depending on the structure and reaction conditions.

The results of current investigations show that in the case of the carbon bromine bond, also bromine can be a target for nucleophilic attack by the phosphorus reagent of the $>P–O^-$ as well as $>P–S^-$ types with the release of the carbanion as nucleofuge. It was demonstrated [58] that according to the reduction potential of *p*-substituted benzyl bromides and the solvent used in the reaction of these starting materials and the nucleophilic reagent of the $>P–O^-$ type the formation of the P–C bond, debromination and/or dimerization occur.

The influence of light on the products distribution [56, 58] as well as the results of the free radical trap experiments [57] have resulted in a reasonable picture of the mechanism of the reaction between *p*-substituted benzyl bromides and $>P–O^-$ nucleophiles outlined in Scheme 16. The results of current research strongly speak for the X-philic substitution as the principal process in the reaction between bromoalkanes possessing the electron-withdrawing groups and $>P–O^-$ nucleophiles (Scheme 16, eq. a). This nucleophilic attack of the $>P–O^-$ anion on the bromine atom results in formation of carbanion which, depending on the redox potentials, can participate in the proton (Scheme 16, eq. b) and/or electron transfer (Scheme 16, eq. c) processes producing debrominated products and/or dimers. The anions of the $>P–O^-$ type can act rather as a carbon radical trap and not as a single electron donor.

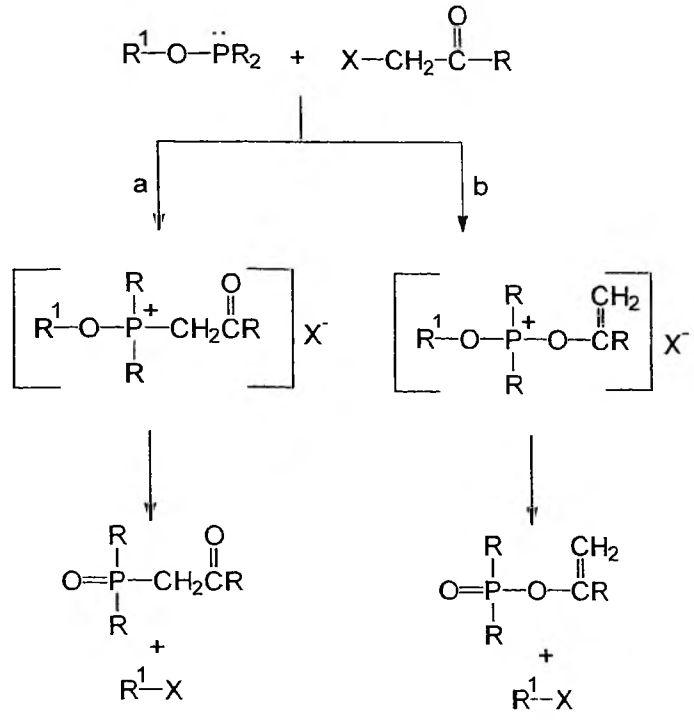
WSTĘP

Jedną z najbardziej znanych reakcji tworzenia wiązania C–P jest reakcja Michaelisa–Arbuzova [1–5], w której uczestniczą estry kwasów trójwiązalnego fosforu typu >P–OR, jako odczynniki nukleofilowe, oraz halogenoalkany jako elektrofile. Jest to dogodna metoda syntezy odpowiednich fosfonianów, fosfinianów oraz tlenków fosfin. Reakcja ta była szczegółowo badana i jej mechanizm jest dzisiaj dobrze poznany. Pierwszym etapem tej przemiany jest atak nukleofilowy fosforowego odczynnika nukleofilowego typu >P–OR na elektrofilowy atom węgla halogenoalkanu, w wyniku czego powstaje sól alkoksyfosfoniowa. W wyniku kolejnej reakcji S_N2 anionu halogenu na alkoksylowy atom węgla w cząsteczce soli alkoksyfosfoniowej, powstaje halogenoalkan i produkt fosforowy typu C–P(O)< (schemat 1).



Schemat 1. R = alkil, aryl, alkoksyl, aryloksyl; R^1 = alkil; X = Cl, Br, J

Izolacja oraz identyfikacja soli alkoksyfosfoniowej dostarczyła bezpośrednich dowodów na udział tej struktury, jako produktu pośredniego, w reakcji Michaelisa–Arbuzova [6–8]. Zakres stosowania reakcji Michaelisa–Arbuzova jest bardzo szeroki i nie ma specjalnych ograniczeń. Pierwszo- i drugorzędowe halogenoalkany, a ponadto trifenylochlorometan oraz estry kwasów α-halogenokarboksylowych w reakcji z fosforynami trialkilowymi dają z zadowalającymi wydajnościami odpowiednie pochodne fosfonowe. Związki α-halogenokarbonylowe z fosforynami trialkilowymi dają mieszaninę produktów: produkty reakcji Michaelisa–Arbuzova, tj. odpowiednie fosfoniany, oraz O-fosforylowane enole jako produkty reakcji Perkowa [9] o nie wyjaśnionym do końca mechanizmie. Publikowane ostatnio przez Hudsona i wsp. [7] wyniki eksperymentów z udziałem przestrzennie zatłoczonych fosforynów trialkilowych jednoznacznie sugerują, iż reakcje Michaelisa–Arbuzova oraz Perkowa biegną przez stadium różnych produktów pośrednich (schemat 2).



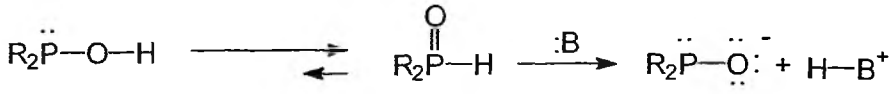
Schemat 2. R = alkil, aryl, alkoksyl, aryloksyl; R^1 = alkil; a — reakcja Michaelisa–Arbuzova; b — reakcja Perkowa

Fosforyny dialkilowe i tlenki drugorzędowych fosfin nie uczestniczą w reakcji Michaelisa–Arbuzova, ponieważ występują głównie w formie czterokoordynacyjnego połączenia fosforu. Ten rodzaj tautomerii przez wiele lat był przedmiotem wielu dyskusji, jednakże dopiero technika ^{31}P NMR dostarczyła niezaprzeczalnych dowodów, iż kwasy trójwiązalnego fosforu występują głównie w postaci związków czterokoordynacyjnych, natomiast ich sole z metalami alkalicznymi w postaci związków trójkoordynacyjnych (wartości przesunięć chemicznych oraz stałe sprzężenia J_{P-H}) [10, 11] (schemat 3).

Diestry kwasu fosforawego to słabe kwasy (K_a dla fosforynu dietylu wynosi $2{,}5 \times 10^{-15}$). Fosforyny dialkilowe, a także fosfoniny i fosfininy (tlenki drugorzędowych fosfin) można przeprowadzić w ich sole działaniem metali alkalicznych (Li, Na, K) bądź mocnych zasad, np. alkoholanów, $NaNH_2$, NaH, BuLi.

Związki typu >P(O)H to nie tylko donory protonów, są one również donorami atomu wodoru. Uczestniczą w procesie addycji rodnikowej do wiązań wielokrotnych, a ponadto, co zademonstrował Derek Barton [12, 13], fosforyny dialkilowe mogą stanowić dogodne źródło atomu wodoru w syntetycznie użytecznych procesach redukcji całej gamy związków organicznych (schemat 4).

Sole fosforynów dialkilowych reagują z halogenoalkanami, tworząc produkty P-alkilowania, alkanofosfoniany dialkilowe. Przemiana ta, odkryta w 1897 r.



$R_2P(O)H$

R	δ_P
HO	5
CH_3O	11
C_2H_5O	8
$(CH_3)_2CHO$	7
C_6H_5O	2

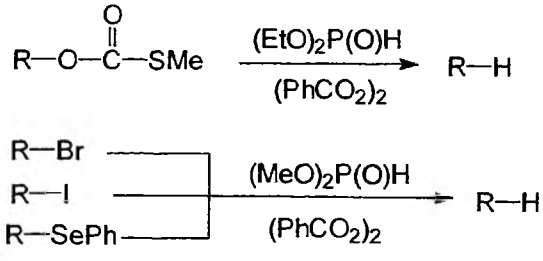
$LiOP(OC_2H_5)_2$ $\delta_P = +145$ ppm
$NaOP(OC_2H_5)_2$ $\delta_P = +153$ ppm
$KOP(OC_2H_5)_2$ $\delta_P = +152$ ppm

$P(OCH_3)_3$ $\delta_P = +141$ ppm
$P(OC_2H_5)_3$ $\delta_P = +139$ ppm
$P(OC_4H_9)_3$ $\delta_P = +139$ ppm

$LiOP(OC_4H_9)_2$ $\delta_P = +145$ ppm
$NaOP(OC_4H_9)_2$ $\delta_P = +152$ ppm
$KOP(OC_4H_9)_2$ $\delta_P = +153$ ppm

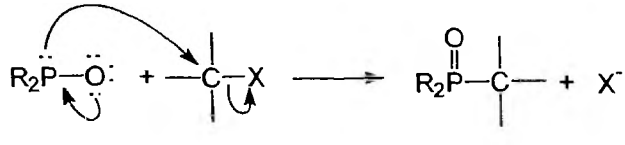
$LiOP(OC_6H_5)_2$ $\delta_P = +142$ ppm
$NaOP(OC_4H_9)_2$ $\delta_P = +148$ ppm
$KOP(OC_4H_9)_2$ $\delta_P = +139$ ppm

Schemat 3



Schemat 4

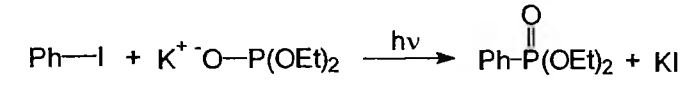
przez Michaelisa i Beckera [14], jest dzisiaj powszechnie stosowana do otrzymywania połączeń zawierających wiązanie fosfor–węgiel. Mechanizm reakcji Michaelisa–Beckera nie był przedmiotem systematycznych badań, lecz przyjmuje się dla niej mechanizm typu S_N2 z udziałem ambidentnego fosforowego odczynnika nukleofilowego typu $>P-O^-$ oraz elektrofila zawierającego wiązanie C–X (gdzie X = Cl, Br, I) (schemat 5).



Schemat 5. R = alkil, aryl, alkoksyl, aryloksyl; X = Cl, Br, J

Aniony typu $>P-O^-$ dają zadowalające wydajności produktów reakcji Michaelisa–Beckera jedynie z pierwszorzędowymi halogenoalkanami; drugorzędowe halogenoalkany dają w tej reakcji mieszaninę produktów, a w wypadku trzeciorzędowych halogenoalkanów otrzymuje się głównie produkty eliminacji [15–18]. Fosforowe odczynniki nukleofilowe typu $>P-O^-$ to ambidentne nukleofile, które dają przeważnie pochodne P-alkilowania, ale znane są również przykłady O-alkilowania, np. trifenylochlorometan z solą srebrową fosforynu dietylowego daje fosforyn trifenylometylodietylowy, trifenylobromometan natomiast w tych samych warunkach daje ester dietylowy kwasu trifenylometanofosfonowego [19].

Ostatnio fosforowe odczynniki nukleofilowe typu $>P-O^-$ postrzegane są również jako donory pojedynczych elektronów uczestniczące w procesach SET (*Single Electron Transfer*). Klasycznym już dzisiaj przykładem tego typu przemiany jest reakcja jodobenzenu z solą potasową fosforynu dietylu [20–22] (schemat 6). W wyniku reakcji soli potasowej fosforynu dietylu z jodobenzenem w ciekłym amoniaku, podczas naświetlania mieszaniny reakcyjnej lampą UV powstaje fenylofosfonian dietylowy z wydajnością ok. 96%.



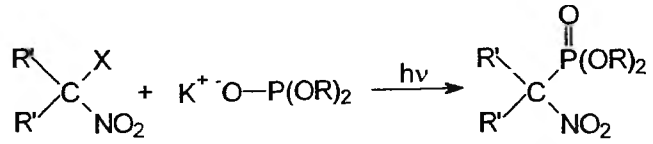
Schemat 6

Biorąc pod uwagę istotny wpływ światła na przebieg tej reakcji, Bunnett [20] zaproponował dla tej przemiany, jako prawdopodobny, mechanizm substytucji typu $S_{RN}1$. Etapem inicjującym jest przeniesienie pojedynczego elektronu (proces SET) od anionu typu $>P-O^-$ do jodobenzenu, a następnie rozpad powstałego anionorodnika na anion jodkowy i rodnik fenylowy. Rodnik ten w reakcji z anionem fosforynu dietylu tworzy anionorodnik fenylofosfonianowy. Przeniesienie elektronu od tego anionorodnika do jodobenzenu decyduje o łańcuchowym charakterze reakcji.

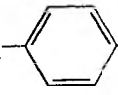
G. A. Russell wykonał eksperymenty z udziałem soli potasowej fosforynów dialkilowych oraz 2-chloro- i 2-(*p*-toluenosulfonylo)-2-nitropropanu oraz 1-chloro-1-nitrocyklopropanu w warunkach fotostymulacji, otrzymując odpowiednie (α-nitroalkilo)fosfoniany [23–25] (schemat 7).

Ten sam autor wykazał ponadto, że w reakcji nukleofili typu $>P-O^-$ lub $>P-S^-$ z chlorkiem 4-nitrobenzylu w wyniku wielogodzinnego naświetlania powstają odpowiednie 4-nitrobenzylofosfoniany lub 4-nitrobenzylotiofosfoniany z wydajnościami 14–70% oraz 4,4'-dinitrostilben z wydajnościami do 38% [26, 27] (schemat 8).

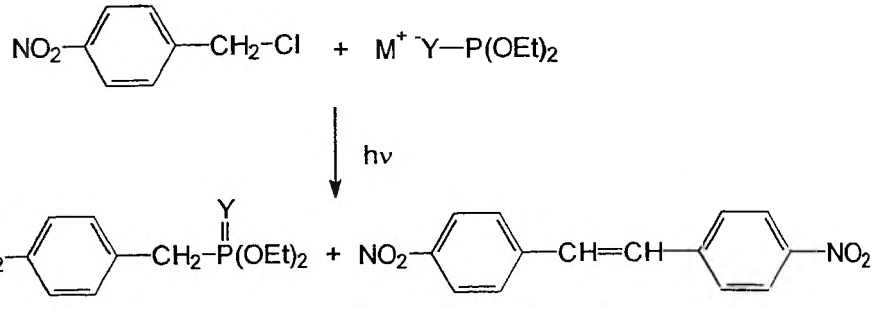
Na podstawie obserwacji ewidentnego wpływu światła oraz inhibitorów (aminoksyl di-*tert*-butylowy, O_2) na przebieg badanych reakcji autorzy propo-



R = CH_3, C_2H_5 X = Cl

R' = CH_3, $(CH_2)_4$ X = CH_3—  —SO_2

Schemat 7

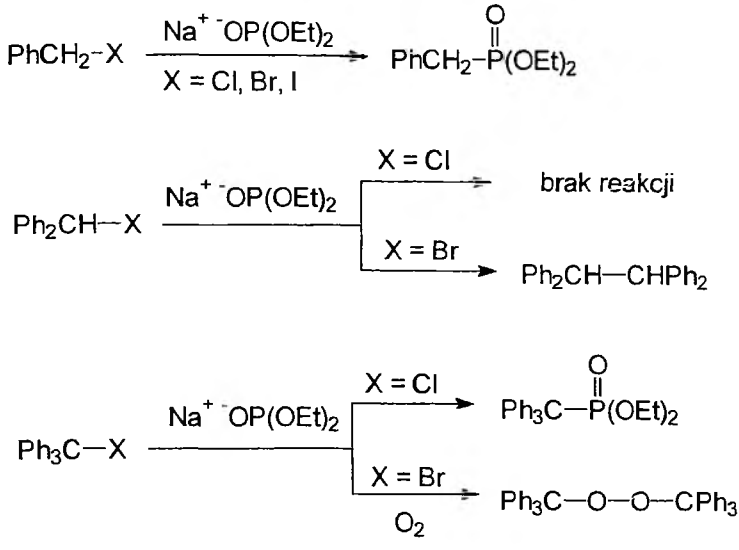


Schemat 8. Y = O, S; M = Li, Na, K

nują dla tych przemian mechanizm typu $S_{RN}1$ sugerując przeniesienie pojedynczego elektronu od anionu $>P-O^-$ do substratu.

W literaturze chemicznej można znaleźć wiele przykładów reakcji Michaelisa–Beckera o tzw. „dziwnym przebiegu" i niewyjaśnionym mechanizmie. Już w 1929 r. A. E. Arbuzov stwierdził, iż w reakcji trifenylochlorometanu i soli sodowej fosforynu dietylowego powstaje ester etylowy kwasu trifenylometanofosfonowego, natomiast w reakcji prowadzonej w identycznych warunkach, lecz z udziałem trifenylobromometanu, jako główny produkt powstaje rodnik trifenylometylowy, który był charakteryzowany jako nadtlenek trifenylometylowy [28], a jego obecność w tej reakcji potwierdzona była w 1963 r. techniką EPR [29]. Difenylobromometan w tych samych warunkach daje wyłącznie tetrafenyloetan (schemat 9).

Kreutzkamp i wsp. [30] opisują nieudane próby bezpośredniej syntezy estrów kwasu 4-nitrobenzylofosfonowego z bromku 4-nitrobenzylu zarówno w reakcji Michaelisa–Arbuzova, jak i Michaelisa–Beckera. Rachoń i wsp. [31] stwierdzili, że bromek 4-nitrobenzylu w reakcji z fosforowymi odczynnikami typu $>P-O^-$ (w proporcjach molowych substratów 1 : 1) daje z wysokimi wydajnościami wyłącznie dimer, 1,2-di(*p*-nitrofenylo)etan. Ester etylowy kwasu 2-bromo-1,3-dioksyindano-2-karboksylowego w reakcji z solą sodową fosforynu dietylowego tworzy dwa główne produkty: diftaliloetan oraz indandion, nie



Schemat 9

stwierdzono w tej mieszaninie reakcyjnej obecności związków z wiązaniem C–P [32]. Bromomalonian dietylu z fosforynem trietylowym daje oczekiwany produkt, tj. fosfonomalonian tetraetylowy, w przeciwieństwie do tego, ten sam substrat w reakcji Michaelisa–Beckera, tj. traktowany solą sodową fosforynu dietylowego, daje wyłącznie dimer, tzn. ester tetraetylowy kwasu 1,1,2,2,-etanotetra-karboksylowego [33–36].

Sole sodowe fosforynów dialkilowych dają odpowiednie fosfoniany z zadowalającymi wydajnościami jedynie w reakcjach z pochodnymi kwasu chlorooctowego [17, 37, 38], estry kwasu bromo- czy jodooctowego, a także estry kwasów α-halogenokarboksylowych o dłuższych łańcuchach węglowych dają w tej reakcji mieszaninę produktów (w tym produkty dehalogenowania oraz dimery) [39–41].

Jedną z najlepiej poznanych reakcji wiązania C–halogen jest reakcja substytucji nukleofilowej, gdzie atom węgla jest centrum elektrofilowym, a anion halogenu grupą opuszczającą (tzw. reakcja S_NC). Przez wiele lat ten typ reakcji substytucji nukleofilowej był przedmiotem rozważań teoretycznych i badań eksperymentalnych. Ponadto większość podręczników akademickich chemii organicznej poświęca wiele uwagi wyłącznie temu typowi reaktywności wiązania C–halogen w reakcjach z odczynnikami nukleofilowymi.

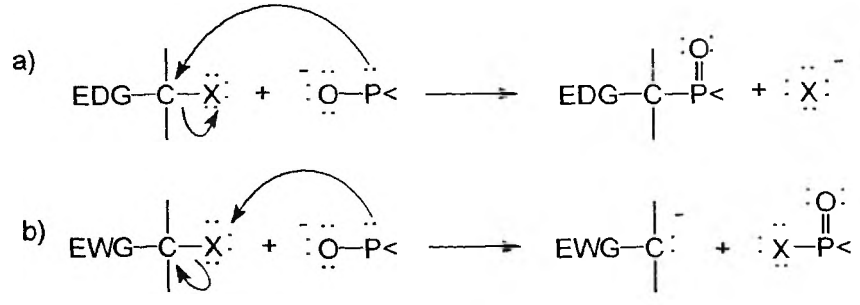
W reakcji substytucji nukleofilowej wiązania C–halogen z udziałem fosforowych odczynników nukleofilowych typu $>P–O^-$ celem ataku może być atom węgla, a także atom halogenu. Kierunek ataku zależny jest od rodzaju halogenu, konstytucji odczynnika elektrofilowego (wpływ grupy sąsiadującej) oraz objętości fosforowego nukleofila.

Związki trójkoordynacyjnego fosforu uczestniczą niezmiernie chętnie w reakcjach substytucji halofilowej, a związane jest to przede wszystkim z polaryzowalnością atomu fosforu, ale również z energią wiązania P–halogen. Podatność ataku nukleofilowego na atom halogenu zmienia się w szeregu: I > Br > Cl.

Halogenoalkany jako elektrofile w reakcji Michaelisa–Beckera można podzielić na dwie zasadnicze kategorie:

a) takie, które mają w sąsiedztwie wiązania C–halogen ugrupowanie elektronodonorowe i w reakcji z nukleofilami typu >P–O$^-$ dają produkty z wiązaniem C–P,

b) takie, które mają w sąsiedztwie wiązania C–halogen ugrupowanie elektronoakceptorowe i w reakcji z nukleofilami typu >P–O$^-$ dają produkty substytucji halofilowej, tj. związki typu >P(O)X oraz karboaniony (schemat 10).

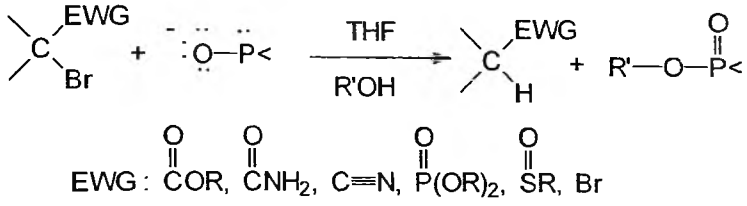


Schemat 10. X = Cl, Br, J; EDG – ugrupowanie elektronodonorowe, EWG – ugrupowanie elektronoakceptorowe

W tym miejscu należy powiedzieć, że identyfikacja substytucji halofilowej z udziałem odczynników fosforowych typu >P–O$^-$ jest utrudniona ze względu na fakt, iż powstające w tej reakcji związki typu >P(O)X oraz karboaniony są odpowiednio odczynnikami elektrofilowymi i nukleofilowymi, ulegającymi wielu reakcjom następczym.

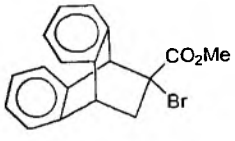
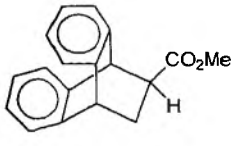
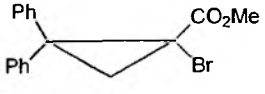
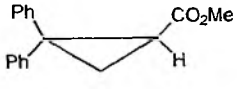
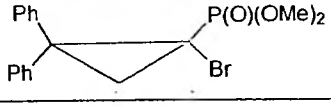
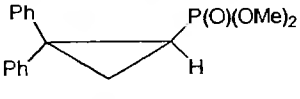
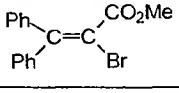
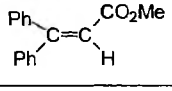
REAKCJE REDUKCYJNEGO DEBROMOWANIA

Bromoalkany, mające ugrupowania elektronoakceptorowe związane z atomem węgla C–Br, w reakcji z anionami typu >P–O$^-$ w protonowym rozpuszczalniku ulegają efektywnie reakcji redukcyjnego debromowania [41–43] (schemat 11). Reakcja ta jest procesem charakterystycznym dla wielu odczynników nukleofilowych typu >P–O$^-$ (sole: fosforynów dialkilowych, diarylowych, tlenków II-rzędowych fosfin) i niezależnym od hybrydyzacji atomu węgla bezpośrednio związanego z atomem bromu (ulegają jej układy, w których atom węgla ma hybrydyzację sp^3, $sp^{2,8}$, sp^2, sp). Ponadto reakcji tej ulegają układy acykliczne (proste i rozgałęzione), cykliczne, a także biocykliczne [41] (tab. 1).



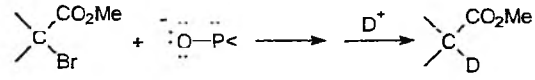
Schemat 11. R' = Me, Et i Pr

Tabela 1. Reakcja redukcyjnego debromowania

Bromoester	>P–O⁻	Produkt	Wyd. [%]
$BrCH_2CO_2CH_2Ph$	$(EtO)_2P–O^-$ $(iPrO)_2P–O^-$ $(PhCH_2)_2P–O^-$	$CH_3CO_2CH_2Ph$	75 72 50
$ICH_2CO_2CH_2Ph$	$(EtO)_2P–O^-$		82
$CH_3CHBrCO_2CH_2Ph$		$CH_3CH_2CO_2CH_2Ph$	66
$(CH_3)_2CBrCO_2CH_2Ph$	$(iPrO)_2P–O^-$ $(PhCH_2)_2P–O^-$	$(CH_3)_2CHCO_2CH_2Ph$	84 95
$Ph_2CBrCO_2CH_3$	$(PhCH_2)_2P–O^-$	$Ph_2CHCO_2CH_3$	65
	$(MeO)_2P–O^-$ $(EtO)_2P–O^-$ $(PhO)_2P–O^-$		97 100 100
	$(EtO)_2P–O^-$ $(PhO)_2P–O^-$ $(PhCH_2)_2P–O^-$		95 53 100
	$(MeO)_2P–O^-$		66
	$(EtO)_2P–O^-$ $(PhO)_2P–O^-$ $(PhCH_2)_2P–O^-$		93 75 96

Omawianą reakcję charakteryzuje interesująca stechiometria; wysokie wydajności produktów debromowania, w środowisku aprotonowym, gwarantuje użycie dwóch moli anionu >P–O⁻ na jeden mol odczynnika elektrofilowego. Z drugiej zaś strony, podczas reakcji w rozpuszczalniku protonowym stosunek molowy substratów 1:1 gwarantuje wysokie wydajności produktu debromowania (tab. 2).

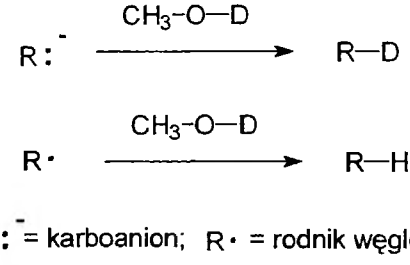
Tabela 2. Stechiometria reakcji redukcyjnego debromowania



a b c

Stosunek molowy b/a	Rozpuszczalnik	Wydajność c [%]
1	MeOD	90
1	THF	50
2	THF	90

Nie stwierdzono ponadto wpływu światła, a również zmiataczy rodników, ani na przebieg reakcji, ani na wydajność produktu debromowania. Metanol-o-d jest dogodnym narzędziem w badaniu mechanizmu reakcji [44–46]. Karboanion traktowany metanolem-o-d daje deuterową pochodną, w przeciwieństwie do tego, rodnik węglowy w tych samych warunkach odrywa atom wodoru z reszty metylowej tego rozpuszczalnika, tworząc wodorową pochodną (schemat 12).

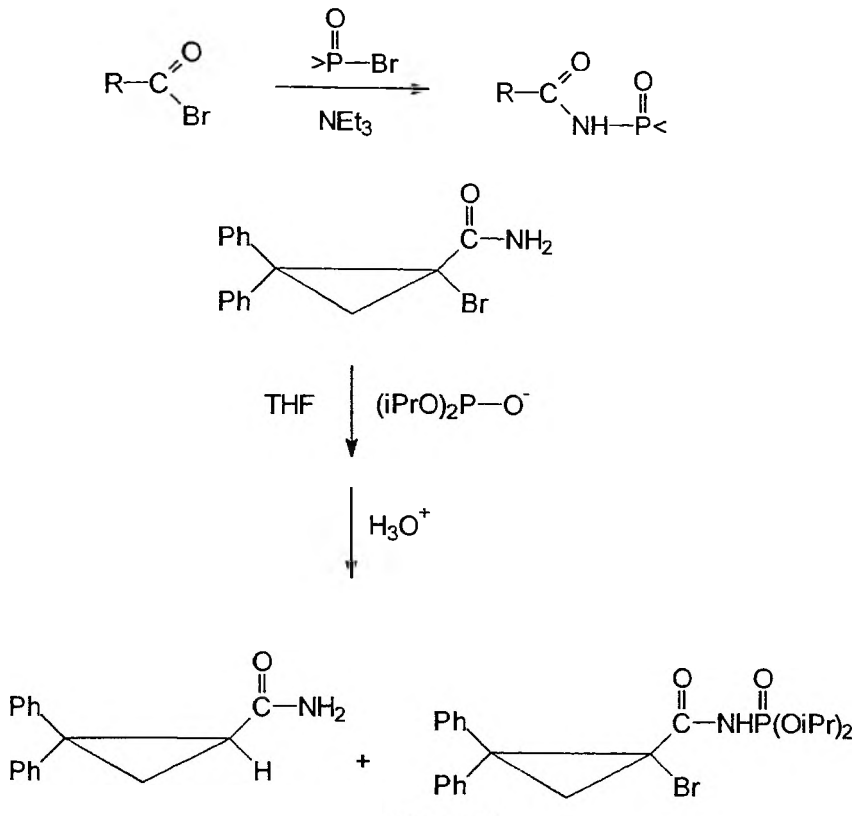


R:⁻ = karboanion; R· = rodnik węglowy

Schemat 12

Reakcja redukcyjnego debromowania z udziałem fosforowych odczynników nukleofilowych typu >P–O⁻, prowadzona w metanolu-o-d, daje wyłącznie produkty deuterowane. Wszystkie te obserwacje wykluczają udział rodników węglowych jako produktów przejściowych i sugerują jednoznacznie udział karboanionu w reakcji redukcyjnego debromowania.

Modro wykazał, że amidy kwasów karboksylowych ulegają *N*-fosforylowaniu bromofosforanami w środowisku alkalicznym [47] (schemat 13). Amid kwasu 1-bromo-2,2-difenylocyklopropanokarboksylowego w reakcji z solą sodową fosforynu di-*izo*-propylowego w THF daje *N*-fosforylowany amid kwasu 1-bromo-2,2-difenylocyklopropanokarboksylowego oraz produkt debromowania, tj. amid kwasu 2,2-difenylocyklopropanokarboksylowego [48].

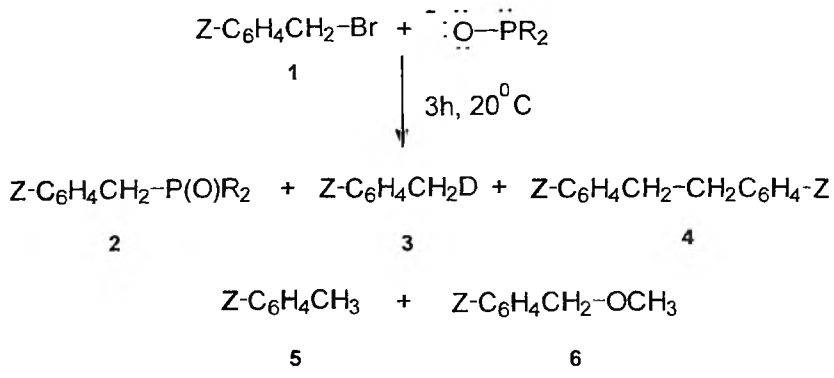


Schemat 13

Wyniki tego eksperymentu, a także fakt, że w reakcji debromowania z udziałem anionów typu $>P-O^-$, prowadzonej w środowisku alkoholowym, z mieszaniny reakcyjnej oprócz produktów debromowania izoluje się odpowiednie estry kwasów fosforowych $>P(O)OR$ (schemat 11), jednoznacznie sugerują obecność w mieszaninie reakcyjnej związków typu bromofosforanów $>P(O)Br$ jako produktów przejściowych.

ANIONY TYPU $>P-O^-$ W REAKCJACH PRZENIESIENIA JEDNOELEKTRONOWEGO

Estry kwasów benzylofosfonowych [49–51], fosfonometylopirydyny [52–55], a również tlenki trzeciorzędowych fosfin, zawierające w swej konstytucji reszty benzylowe czy metylenopirydylowe, są dostępne w reakcji Michaelisa–Beckera. Wyjątkiem jest bromek 4-nitrobenzylu, który w reakcji z anionami typu $>P-O^-$ daje wyłącznie 1,2-di(4-nitrofenylo)etan. Na uwagę zasługuje fakt, że zarówno położenie grupy nitrowej, jak i rozpuszczalnik mają ogromny wpływ na przebieg tej reakcji oraz dystrybucję produktów (schemat 14, tab. 3).



Schemat 14

Tabela 3. Dystrybucja produktów w reakcji $R_2P–O^-$ nukleofili z bromkami *o*-, *m*- i *p*-nitrobenzylu

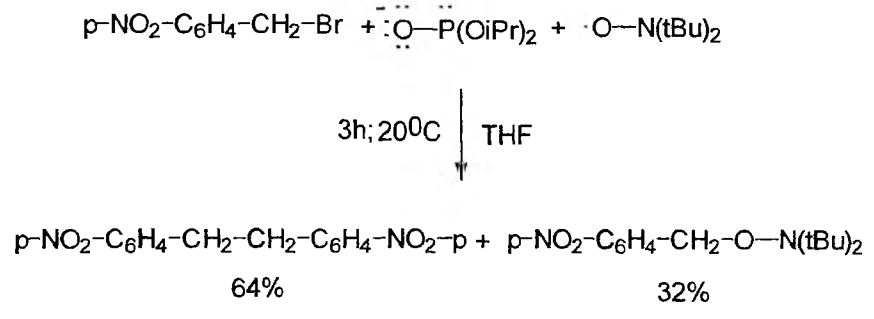
Eksp.	Z	R	Rozpuszczalnik	Wydajność produktów [%]					
				1	2	3	4	5	6
1	*o*-NO_2	O–CH_3	CH_3OD	–	28	58	–	–	10
2			THF	–	24	–	75	–	–
3		O–iPr	THF	6	–	–	86	4	–
4			iPrOH	–	6	–	74	18	–
5	*m*-NO_2	O–CH_3	CH_3OD	10	51	–	–	–	37
6			THF	–	97	–	–	–	–
7		O–iPr	THF	13	52	–	28	5	–
8			iPrOH	8	69	–	–	21	–
9	*p*-NO_2	O–CH_3	CH_3OD	23	3	31	12	–	28
10			THF	9	8	–	82	–	–
11		O–iPr	THF	18	–	–	81	–	–
12			iPrOH	20	–	–	79	–	–

Bromek *p*- oraz *o*-nitrobenzylu w reakcji z anionami typu $>P–O^-$ w THF oraz iPrOH dają jako główny produkt odpowiedni dinitrobibenzyl **4** (tab. 3, eksp. 2, 3, 4, 10, 11, 12). Bromek *m*-nitrobenzylu w tych samych warunkach daje *m*-nitrobenzylofosfonian dialkilowy **2** (tab. 3, eksp. 5 do 8) jako główny produkt.

Reakcja prowadzona w metanolu-o-d dostarcza dodatkowych informacji o mechanizmie reakcji; bromek *o*- i *p*-nitrobenzylu z anionem $>P–O^-$ w tym rozpuszczalniku obok produktu solwolizy daje monodeuterowany toluen **3** (tab. 3, eksp. 1 i 9). Obecność monodeuterowanego toluenu w tej mieszaninie reakcyjnej można wytłumaczyć transferem D^+ od metanolu-o-d do anionu *o*- i *p*-nitrobenzylowego. Z drugiej zaś strony należy podkreślić, że światło nie ma wpływu na wydajność *m*-nitrobenzylofosfonianu **2**. Obserwowano natomiast znaczący wpływ światła na wzrost wydajności bibenzylu **4**. Co więcej, bromek

p-nitrobenzylu w roztworze metanolu z fosforynem dimetylowym wobec metanolanu sodu, bez dostępu światła, daje jako główne produkty: eter metylowo-*p*-nitrobenzylowy **6** oraz toluen **5**. Taka sama mieszanina reakcyjna naświetlana 500 W lampą daje inną dystrybucję produktów: główny produkt w tej reakcji to bibenzyl **4**, zdecydowanie spada wydajność toluenu **5**, ilość eteru **6** natomiast pozostaje na niezmienionym poziomie [56].

Wpływ światła na wydajność powstającego bibenzylu sugeruje mechanizm typu $S_{RN}1$, z drugiej zaś strony izolacja deuterowego toluenu **5** jednoznacznie wskazuje na obecność anionu *p*-nitrobenzylowego jako produktu pośredniego w omawianej reakcji. W celu uzyskania dodatkowych informacji o mechanizmie reakcji bromku *p*-nitrobenzylu z anionami typu $>P-O^-$ wykonano eksperyment z udziałem aminoksylu di-*tert*-butylowego (schemat 15).



Schemat 15

Aminoksyl di-*tert*-butylowy należy do tzw. pułapek rodnikowych i z rodnikami węglowymi tworzy *O*-alkilohydroksyloaminy. W reakcji bromku *p*-nitrobenzylu i soli sodowej fosforynu di-*izo*-propylowego, prowadzonej wobec aminoksylu di-*tert*-butylowego, powstaje obok dimeru **4**, *O*-*p*-nitrobenzylo-*N*,*N*-di-*tert*-butylohydroksyloamina [57]. Izolacja tej pochodnej świadczy o obecności rodników *p*-nitrobenzylowych w mieszaninie reakcyjnej.

Analiza reaktywności serii *p*-podstawionych bromków benzylu w stosunku do anionu typu $>P-O^-$ dostarcza nowych informacji dotyczących mechanizmu reakcji wiązania C–Br z tymi fosforowymi odczynnikami nukleofilowymi [58]. Wyniki wybranych eksperymentów z udziałem tych substratów przedstawia tab. 4.

Na podstawie analizy dystrybucji produktów przedstawionych w tab. 4 można wyróżnić trzy kategorie *p*-podstawionych bromków benzylu. Do pierwszej kategorii należy bromek *p*-nitrobenzylu, który w THF i izopropanolu z anionem $>P-O^-$ tworzy wyłącznie dimer **4**. Do drugiej kategorii można zaliczyć bromek *p*-cyjanobenzylu i *p*-(fenylosulfonylo)benzylu, który z anionami $>P-O^-$ tworzy dimer **4**, toluen **5** i *p*-podstawiony benzylofosfonian **2**. Trzecią kategorię stanowią: bromek *p*-karboetoksybenzylu i *p*-bromobenzylu, które z anionami $>P-O^-$ tworzą głównie *p*-podstawione benzylofosfoniany

Tabela 4. Wpływ światła na przebieg reakcji *p*-podstawionych bromków benzylu z solą sodową fosforynu dialkilowego w THF (zob. schemat 14)

Z	R	Warunki	Wydajność [%] 1	2	4	5
p-NO_2	OiPr	ciemność	69	–	30	–
		światło dzienne	38	–	61	–
		naświetlanie	5	–	94	–
p-CN	OiPr	ciemność	27	15	22	34
		światło dzienne	25	16	34	24
		naświetlanie	20	11	55	12
p-SO_2Ph	OiPr	ciemność	40	9	19	31
		światło dzienne	32	9	28	28
		naświetlanie	29	7	46	16
p-COOEt	OEt	światło dzienne	61	24	–	13
		naświetlanie	60	27	–	9
p-Br	OiPr	światło dzienne	28	64	–	7
		naświetlanie	29	62	–	8

2 i niewielkie ilości toluenu **5**. W tej kategorii substratów nie obserwuje się tworzenia dimeru **4**.

Szybkość powstawania fosfonianu **2** jest niezależna od warunków reakcji (reakcja prowadzona bez dostępu światła czy naświetlanie mieszaniny reakcyjnej lampą 500 W). Obserwowany jest natomiast dramatyczny wpływ światła na szybkość tworzenia bibenzylu **4**, co więcej, mamy do czynienia również z wpływem światła na wydajność powstawania toluenu **5**, tym razem jednakże o odwrotnym efekcie. Skutkiem naświetlania mieszaniny reakcyjnej jest spadek wydajności toluenu **5**. W wyniku tych obserwacji pojawia się kilka zasadniczych pytań:

Jaka jest główna różnica między przedstawionymi kategoriami *p*-podstawionych bromków benzylu?

Jak można wyjaśnić różną dystrybucję produktów reakcji anionów $>P-O^-$ z tymi trzema kategoriami substratów?

Czy jest możliwe racjonalne wyjaśnienie odmiennej reaktywności tych trzech kategorii bromków benzylu w stosunku do fosforowych odczynników nukleofilowych typu $>P-O^-$?

Z danych literaturowych wynika, iż omawiane *p*-podstawione bromki benzylu różnią się zasadniczo rozkładem gęstości elektronowych, co manifestuje się wyznaczonymi wartościami stałych σ Hammetta [59] oraz potencjałami redukcyjnymi [60] (tab. 5).

Rozpatrując dwa skrajne modele zamieszczone w tab. 5, tj. bromek benzylu i bromek *p*-nitrobenzylu, można jednoznacznie stwierdzić, że anion *p*-nitrobenzylowy jest zdecydowanie trwalszą strukturą niż anion benzylowy. Z dru-

Tabela 5. Stałe σ Hammetta [28] i potencjały redukcyjne [29] dla wybranych *p*-podstawionych bromków benzylu

Z	σ	$E_{1/2}$ [V]	*p*-Z–$C_6H_4CH_2$–Br + $^-$O–P proponowany mechanizm
H	0	−1,33	S_NC
tBu	−0,2	−1,22	S_NC
Ph	−0,01	−1,3	S_NC
Br	0,23	−1,13	S_NC; S_NBr
COOEt	0,45	−0,91	S_NC; S_NBr
$PhSO_2$	0,68	−0,75	S_NC; $S_NBr/S_{NR}1$
CN	0,66	−0,67	S_NC; $S_NBr/S_{NR}1$
NO_2	0,78	−0,4	$S_NBr/S_{NR}1$

giej zaś strony z obliczeń teoretycznych wynika [58], że najwyższa gęstość elektronowa na atomie bromu występuje w wypadku bromku benzylu, a najniższa dla bromku *p*-nitrobenzylu. Ponadto bromek *p*-nitrobenzylu ma najmniejszą ujemną wartość potencjału redukcyjnego w prezentowanym szeregu, co sprzyja wyjątkowej podatności jednoelektronowej redukcji tego substratu.

Z danych przedstawionych w tab. 5 wynika, iż *p*-podstawione bromki benzylu można uszeregować wg malejącej zdolności przyjęcia elektronu w następującej kolejności: *p*-nitro- > *p*-cyjano- > *p*-(fenylosulfonylo)- > *p*-karboetoksy- > *p*-bromo- > *p*-*t*-butylo- > *p*-fenylo- > bromek benzylu.

Na podstawie wyników eksperymentalnych powstawania dimeru 4, a także podatności substratów na jednoelektronową redukcję można przypuszczać, iż szczególnie w wypadku bromków *p*- i *o*-nitrobenzylu w reakcji z fosforowymi odczynnikami nukleofilowymi typu > P–O$^-$ mamy do czynienia z mechanizmem typu $S_{NR}1$. Pozostaje jednak pytanie, co jest donorem pojedynczego elektronu w tym procesie? A ponadto, czy możemy zaproponować spójny mechanizm reaktywności tych fosforowych odczynników nukleofilowych w stosunku do wiązania C–Br?

TANDEMOWY MECHANIZM: SUBSTYTUCJA HALOFILOWA/SET

Najistotniejsze fakty eksperymentalne dotyczące reaktywności wiązania C–Br, mającego w sąsiedztwie ugrupowania elektronoakceptorowe, w stosunku do anionów typu >P–O$^-$ to:

– efektywny proces debromowania α-bromokarboksylanów i α-bromofosfonianów,

– izolacja monodeuterowanych *p*-podstawionych toluenów 5,

– izolacja alkilofosforanów czy fosfinianów >P(O)OR w wypadku prowadzenia reakcji w alkoholu jako rozpuszczalniku,

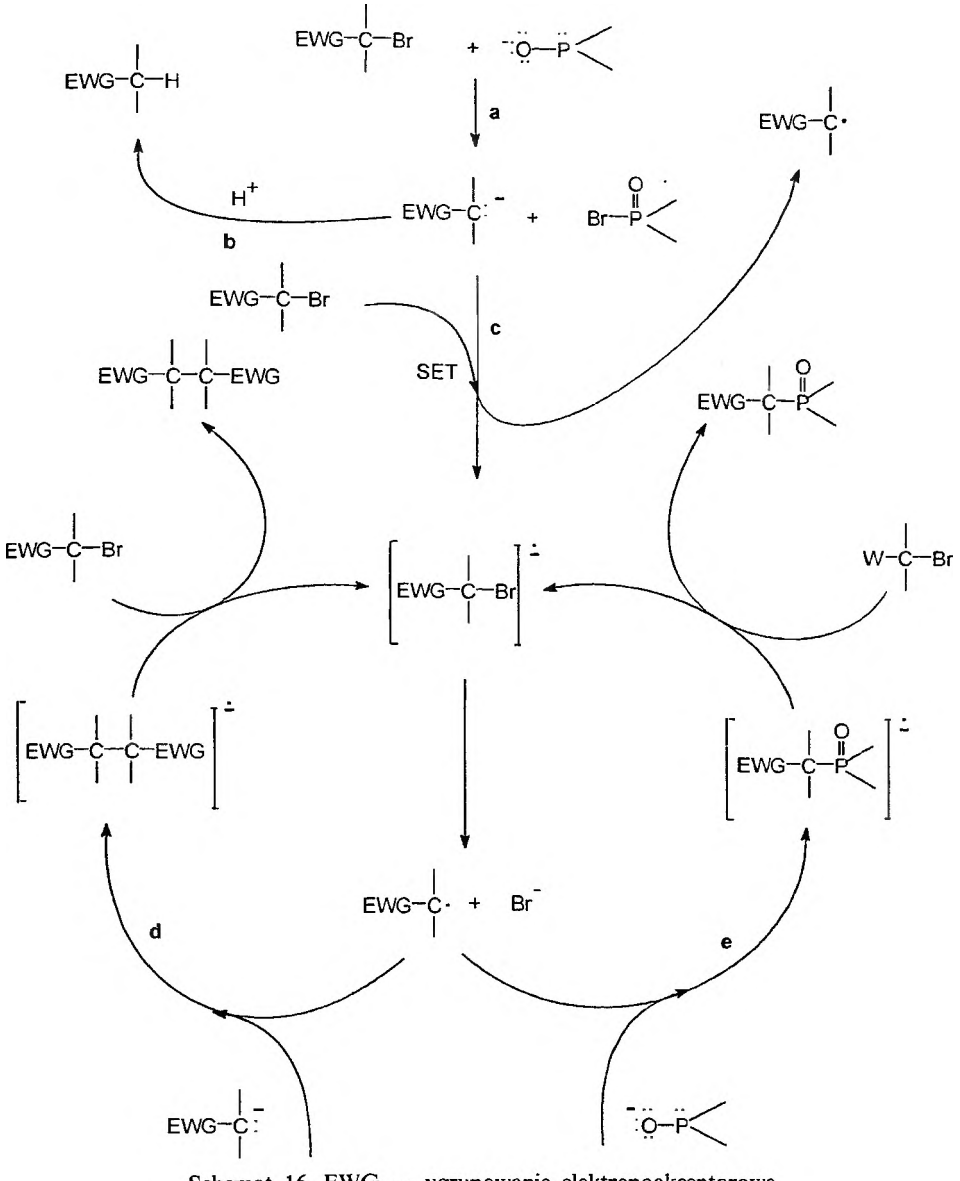
— izolacja dimerów **4**,
— wpływ światła,
— wpływ pułapek rodnikowych,
— korelacja potencjałów redukcyjnych substratów z dystrybucją produktów.

Ponadto dane prezentowane w tab. 5 sugerują, iż anion benzylowy (w zależności od podstawnika w pozycji *para*) jest zaangażowany w dwóch konkurencyjnych procesach (naświetlanie mieszaniny reakcyjnej powoduje obniżenie wydajności powstawania toluenu **5**).

Wszystkie te wyniki eksperymentalne można racjonalnie wyjaśnić na podstawie tzw. tandemowego mechanizmu: halofilowa substytucja/SET, prezentowanego na schemacie 16.

Bromoalkany mające w swej konstytucji ugrupowania elektronoakceptorowe w reakcji z fosforowymi odczynnikami typu $>P-O^-$ ulegają halofilowej substytucji (a), w wyniku której powstaje związek typu $>P(O)Br$ oraz stabilizowany mezomerycznie karboanion. Karboanion ten może uczestniczyć w dwóch konkurencyjnych procesach: transferu protonu (b) oraz reakcji przeniesienia pojedynczego elektronu (c). Efektem transferu protonu są produkty debromowane obserwowane w tych reakcjach, np.: karboksylany, fosfoniany, odpowiednio podstawione w pierścieniu tolueny. Proces przeniesienia elektronu promuje reakcję $S_{RN}1$ (d), powstający rodnik węglowy reaguje z odczynnikiem nukleofilowym znajdującym się w środowisku reakcji, dając odpowiedni anionorodnik, który w wyniku jednoelektronowego utlenienia tworzy dimer.

Proces przeniesienia elektronu od karboanionu do bromoalkanu jest efektywny w wypadku odpowiednio korzystnego potencjału redukcyjnego tego substratu. W prezentowanej grupie związków bromek *p*-nitrobenzylu najłatwiej ulega redukcji, dlatego proces przeniesienia elektronu (SET) zachodzi w tym wypadku bardzo szybko, a dimer **4** jest jedynym produktem powstającym w reakcji $S_{NR}1$. Z drugiej zaś strony dla bromku *p*-cyjano- i *p*-(fenylosulfonylo)benzylu potencjał redukcyjny wynosi odpowiednio: $-0{,}67$ V i $-0{,}75$ V. Oznacza to, że zdolności elektronoakceptorowe dla tych związków są mniejsze niż dla bromku *p*-nitrobenzylu, dlatego też przeniesienie protonu (powstawanie toluenów **5**) może być procesem konkurencyjnym do procesu przeniesienia elektronu prowadzącego do powstawania dimeru. W wypadku bromku *p*-karboetoksybenzylu i *p*-bromobenzylu mamy do czynienia z preferowanym atakiem nukleofilowym na węgiel benzylowy (rozkład gęstości elektronowej), a niewielkie ilości powstającego toluenu można wytłumaczyć jako wynik konkurencyjnego ataku na atom bromu. Powstający w wyniku tego ataku anion *p*-bromo- lub *p*-karboetoksybenzylowy uczestniczy w procesie przeniesienia protonu, tworząc odpowiednio podstawiony toluen **5**. Ze względu na znaczące różnice potencjałów redoks między bromkiem *p*-bromobenzylu, *p*-karboetoksybenzylu a powstającymi z nich anionami benzylowymi, substraty te nie uczestniczą w procesie SET.



Schemat 16. EWG — ugrupowanie elektronoakceptorowe

Kluczową reakcją w procesie $S_{RN}1$ jest reakcja rodnika węglowego z odczynnikiem nukleofilowym (zapewniająca łańcuchowy charakter tego procesu). Pojawia się pytanie: dlaczego rodnik węglowy reaguje selektywnie z karboanionem (reakcja d)? Odpowiedź na to pytanie wydaje się prosta; jest to kwestia stężenia odpowiednich nukleofili w mieszaninie reakcyjnej. W omawianych reakcjach mamy do czynienia z sytuacją, gdzie w środowisku reakcji w odpowiednio wysokim stężeniu egzystuje karboanion. W reakcji bromku *p*-nitro-

benzylu i nadmiaru soli sodowej fosforynu di-*izo*-propylowego (10-krotny nadmiar) powstaje wyłącznie *p*-nitrobenzylofosfonian di-*izo*-propylowy [57, 61]. Na uwagę zasługuje fakt, iż naświetlanie mieszaniny reakcyjnej bromku *p*-nitrobenzylu z nadmiarem anionu $>P-O^-$ powoduje bardzo znaczne przyspieszenie tworzenia fosfonianów. Wpływ światła na szybkość tworzenia fosfonianu w tej mieszaninie reakcyjnej wyklucza mechanizm S_N2 i przemawia za mechanizmem prezentowanym na schemacie 16.

PODSUMOWANIE

W ostatnich latach zebrano wiele dowodów eksperymentalnych świadczących o tym, iż fosforowe odczynniki nukleofilowe typu $>P-O^-$ w reakcjach z wiązaniem C–halogen chętnie uczestniczą w procesie substytucji halofilowej. Zebrano wiele pośrednich [48] i bezpośrednich [62] dowodów powstawania związków typu $>P(O)Br$ jako produktów reakcji substytucji halofilowej. Atak nukleofilowy fosforowego odczynnika $>P-O^-$ na atom halogenu jest preferowany w sytuacji, gdy w sąsiedztwie wiązania C–halogen znajduje się ugrupowanie elektronoakceptorowe, zdolne do efektywnej stabilizacji powstającego karboanionu. Karboanion jako grupa opuszczająca w tej halofilowej substytucji może uczestniczyć w szeregu następczych procesów, w tym najczęściej w dwóch konkurencyjnych reakcjach: transferu protonu oraz przeniesienia pojedynczego elektronu, ten ostatni proces inicjuje reakcje $S_{NR}1$. Proces przeniesienia elektronu znajduje się pod kontrolą potencjałów redoks substratów znajdujących się w mieszaninie reakcyjnej.

Opublikowane wyniki przeprowadzonych w ostatnich latach eksperymentów sugerują, iż fosforowe odczynniki nukleofilowe typu $>P-O^-$ nie są donorami pojedynczych elektronów, uczestniczą natomiast w reakcji substytucji halofilowej, generując karboaniony, które mogą w procesie SET promować reakcje $S_{RN}1$. Ponadto aniony typu $>P-O^-$ należą do klasy pułapek rodnikowych i reagując z rodnikami węglowymi zapewniają łańcuchowy charakter procesu $S_{RN}1$ [23, 27, 63].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] A. E. Arbuzov, K. V. Nikonorov, Zhur. Obshch. Khim., 1947, 17, 2139.
[2] B. A. Arbuzov, Pure Appl. Chem., 1964, 9, 307.
[3] R. G. Harvey, E. R. De Sombre, Topics in Phosphorus Chemistry, 1964, vol. 1, s. 57.
[4] K. Bhattacharya, G. Thagarajan, Chem. Rev., 1981, 81, 415.
[5] R. Engel, *Synthesis of Carbon–Phosphorus Bonds*, CRC Press, Boca Raton, Florida 1988, s. 21.
[6] H. R. Hudson, Topics in Phosphorus Chemistry, 1983, vol. 11, s. 339.
[7] H. R. Hudson, A. Kow, J. C. Roberts, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1983, 1363.
[8] H. R. Hudson, R. W. Matthews, M. McPartlin, M. A. Pryce, O. O. Shode, ibid., 2, 1993, 1433.

[9] F. W. Lichtenthaler, Chem. Rev., 1961, **61**, 607.
[10] A. W. G. Platt, S. G. Kleemann, *Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*, John C. Tebby (red.), CRC Press, Boca Raton, Florida 1991, s. 65.
[11] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 3, ^{31}P-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1993, s. 44, 126–128.
[12] D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. Cs. Jaszberenyj, Tetrahedron Lett., 1992, **33**, 2311.
[13] D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. Cs. Jaszberenyj, J. Org. Chem., 1993, **58**, 6838.
[14] A. Michaelis, Th. Becker, Chem. Ber., 1897, **30**, 1003.
[15] K. Sasse, Houben Weyl; Methoden der Organischen Chemie, vol. XII/2, s. 446, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964.
[16] K. M. Kem, N. V. Nguyen, D. J. Cross, J. Org. Chem., 1981, **46**, 5188.
[17] M. Mąkosza, K. Wojciechowski, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 1984, **32**, 175.
[18] R. Engel, *Synthesis of Carbon–Phosphorus Bonds*, CRC Press, Boca Raton, Florida 1988, s. 7.
[19] A. E. Arbuzov, E. A. Krasilnikova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 1959, 30.
[20] J. F. Bunnett, X. Creary, J. Org. Chem., 1974, **39**, 3612.
[21] S. Hoz, J. F. Bunnett, J. Am. Chem. Soc., 1977, **99**, 4690.
[22] R. R. Bard, J. F. Bunnett, R. P. Traber, J. Org. Chem., 1979, **44**, 4918.
[23] G. A. Russell, J. Hershberger, J. Chem. Commun., 1980, 216.
[24] G. A. Russell, W. C. Danen, J. Am. Chem. Soc., 1966, **88**, 5663.
[25] G. A. Russell, W. C. Danen, *ibid.*, 1968, **90**, 347.
[26] G. A. Russell, J. M. Pecoraro, *ibid.*, 1979, **101**, 3331.
[27] G. A. Russell, F. Ros, J. Hershberger, H. Tashtoush, J. Org. Chem., 1982, **47**, 1480.
[28] A. E. Arbuzov, B. A. Arbuzov, Chem. Ber., 1929, **62**, 1871 (autor w tej publikacji reakcję trifenylobromometanu z solą sodową fosforynu dietylowego poleca jako doskonałą reakcję demonstracyjną do wykładów z chemii organicznej).
[29] A. E. Arbuzov, Tchgan Chzin-Lin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1963, 1935.
[30] N. Kreutzkamp, G. Cordes, Archiv Pharmazie, 1961, **294/66**, 49.
[31] D. Witt, J. Rachoń, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 1994, **91**, 153.
[32] B. A. Arbuzov, N. P. Bogonotseva, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 1954, 837.
[33] A. E. Arbuzov, V. S. Abramov, *ibid.*, 1946, 223.
[34] G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 1946, **68**, 1103.
[35] A. E. Arbuzov, G. Kamaj, Zhur. Obshch. Khim., 1947, **17**, 2149.
[36] K. H. Takemura, D. J. Tuma, J. Org. Chem., 1969, **34**, 252.
[37] A. E. Arbuzov, G. Kamaj, Zhur. Obshch. Khim., 1947, **17**, 2149.
[38] E. N. Cvetkov, R. A. Malevannaya, M. I. Kabachnik, *ibid.*, 1967, **37**, 695.
[39] V. Chavane, P. Rumpf, C. R. Seances Acad. Sci., 1947, **225**, 1322.
[40] V. Chavane, Ann. Chim., 1949, **4**, 353.
[41] L. Dembkowski, J. Rachoń, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 1994, **88**, 27.
[42] L. Dembkowski, J. Rachoń, *ibid.*, 1994, **91**, 251.
[43] M. Mikołajczyk, A. Zatorski, Gaz. Chim. Italiana, 1955, **125**, 323.
[44] J. E. Packer, D. B. Hause, E. J. Rasburn, J. Chem. Soc. (B), 1971, 1574.
[45] H. M. Walborsky, J. Rachoń, J. Am. Chem. Soc., 1989, **111**, 1896.
[46] S. Yasui, M. Fujii, C. Kawano, Y. Nishimura, K. Shioji, A. Ohno, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1994, 177.
[47] V. Mizrahi, T. A. Modro, J. Org. Chem., 1982, **47**, 3533.
[48] L. Dembkowski, D. Witt, J. Rachoń, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 1997, **127**, 143.
[49] G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 1945, **67**, 2259.
[50] A. F. Prokofeva, N. N. Melnikov, I. L. Vladimirova, L. I. Einisman, Zhur. Obshch. Khim., 1971, **41**, 1702.
[51] D. Witt, J. Rachoń, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 1994, **91**, 153.
[52] P. Bednarek, R. Bodalski, J. Michalski, S. Musierowicz, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 1963, **11**, 507.

[53] E. Maruszewska-Wieczorkowska, J. Michalski, Rocz. Chem., 1964, **38**, 625.
[54] B. Bodalski, A. Malkiewicz, J. Michalski, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 1965, **13**, 139.
[55] P. Page, M.-R. Mazières, J. Bellan, M. Sanchez, B. Chaudret, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 1992, **79**, 205.
[56] D. Witt, J. Rachoń, ibid., 1995, **107**, 33.
[57] D. Witt, J. Rachoń, Heteroatom Chem., 1996, **5**, 359.
[58] D. Witt, J. Rachoń, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 1996, **108**, 169.
[59] G. Klopman, Helv. Chim. Acta., 1961, **44**, 1908.
[60] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, Chem. Rev., 1991, **91**, 165.
[61] D. Witt, T. Ossowski, J. Rachoń, Heteroatom Chem., 1999, **10**, 431.
[62] A. Kers, J. Stawiński, L. Dembkowski, A. Kraszewski, Tetrahedron, 1997, **53**, 12691.
[63] D. Witt, J. Rachoń, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 1996, **117**, 149.

Praca wpłynęła do Redakcji 18 czerwca 1999

WIADOMOŚCI 2000, 54, 1-2
chemiczne PL ISSN 0043-5104

O METODACH SYNTEZY POLIETERÓW Z MONOMERÓW OKSIRANOWYCH

METHODS FOR THE SYNTHESIS OF POLYETHERS FROM OXIRANE MONOMERS

Andrzej Stolarzewicz, Dorota Neugebauer

Centrum Chemii Polimerów Polskiej Akademii Nauk
ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze

Abstract
Wstęp
Tradycyjne i modyfikowane metody syntezy
Nowe metody otrzymywania polieterów
z końcowymi grupami hydroksylowymi
Piśmiennictwo cytowane

Andrzej Stolarzewicz ukończył studia na Wydziale Chemii Politechniki Wrocławskiej w 1962 r. Doktorat uzyskał w 1974 r. na Politechnice Śląskiej, habilitował się w 1987 r., również na Politechnice Śląskiej. Jest docentem w Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrzu, a także wykładowcą na Uniwersytecie Śląskim. Głównym obszarem zainteresowań Andrzeja Stolarzewicza jest polimeryzacja oksiranów. Zajmuje się także zastosowaniem analizy korelacyjnej w procesach polimeryzacji jonowej. Jest autorem lub współautorem 45 artykułów, opublikowanych w czasopismach naukowych w kraju i zagranicą, oraz 12 patentów.

Dorota Neugebauer ukończyła studia na Wydziale Chemii Politechniki Śląskiej w Gliwicach w 1992 r. Doktorat uzyskała w roku 1999. Jest pracownikiem w Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrzu. Głównym tematem zainteresowań naukowych Doroty Neugebauer są badania anionowej polimeryzacji oksiranów wobec alkoholanów metali alkalicznych i wodorku potasu z dodatkiem eterów koronowych. Z zakresu prowadzonych badań opublikowała 8 artykułów w czasopismach naukowych, a także prezentowała wyniki swoich prac na krajowych i zagranicznych sympozjach.

ABSTRACT

Methods of the oxiranes polymerization and the influence of the process conditions on the structure and properties of polyethers obtained are discussed. There are presented new methods for the synthesis of polyethers with hydroxyl end groups.

In one of them double metal cyanide (DMC) complexes are used for the polymerization of propylene oxide and other oxiranes [69–75]. The high activity is shown by a system containing $Zn_3(Co(CN)_6)_2$ with the addition of zinc chloride, dimethoxyethane and water. Diols and triols with M_n up to 10000 and with a very low amount of the monol fraction are obtained from propylene oxide.

Potassium hydride and a crown ether are applied as the anionic initiator system in another method [81–86]. Polymers of propylene oxide are formed in this case with M_n within the range between 6000 and 12000. They are mainly diols and they also contain the monol fraction. The chain transfer reaction to the monomer does not occur or its rate is strongly limited in the polymerization of some other oxiranes by potassium hydride. It allows to obtain the molecular weight of polyethers higher than that in the presence of the anionic initiators known so far. The $M_n = 39000$ is found for example for poly(butylene oxide).

WSTĘP

Dogodną metodą otrzymywania polieterów jest polimeryzacja cyklicznych tlenków. Szczególnie łatwo ulega tej reakcji naprężony pierścień oksiranowy:

(1)

Pierwszą informację na ten temat opublikowano już w 1859 r. [1], jednak rozwój produkcji tej nowej grupy materiałów polimerowych rozpoczął się dopiero w latach 40. i 50. kończącego się stulecia [2].

Polimeryzacja oksiranów zachodzi w obecności różnorodnych inicjatorów kationowych, anionowych i koordynacyjnych [3, 4], a nawet rodnikowych [5]. Od wybranej metody syntezy, a także od rodzaju monomeru zależy struktura polieteru i jego właściwości, decydujące o przydatności technologicznej i jakości otrzymanego produktu. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki prac dotyczących tych zagadnień, ze szczególnym uwzględnieniem procesów prowadzących do powstania polieteroli, to znaczy polieterów z dwoma lub więcej końcowymi grupami hydroksylowymi.

TRADYCYJNE I MODYFIKOWANE METODY SYNTEZY

Polimeryzacja kationowa, inicjowana kwasami Lewisa [6–11], ich solami organicznymi [12–15] lub kwasami protonowymi [16–20] prowadzi do polimerów o niskich masach cząsteczkowych i o nieregularnej budowie łańcucha. Oprócz łańcuchów liniowych tworzą się również cykliczne oligomery. Problemy związane z rozdziałem powstającej mieszaniny i z wydzieleniem konkretnych produktów reakcji spowodowały, że ta metoda otrzymywania polieterów nie ma dotąd znaczenia praktycznego, chociaż budzi zainteresowanie jako sposób jednostopniowej syntezy eterów koronowych i daje możliwość uzyskania polieteroalkoholi zawierających aromatycznie związany chlor [21], przewidzianych jako pomocnicze środki uplastyczniające i zmniejszające palność. Ostatnio stwierdzono jednak, że polimeryzacja tlenku propylenu i epichlorohydryny inicjowana akrylanem hydroksyetylu prowadzi do liniowych oligoeterów o $M_w/M_n < 1{,}2$, pozbawionych domieszki produktów cyklicznych [22]. Do stopnia polimeryzacji równego 15 w wypadku tlenku propylenu i 20 dla epichlorohydryny proces był „żyjący". Dopiero przy wyższych masach cząsteczkowych rejestrowano obecność reakcji ubocznych. Otrzymane makromonomery ulegały rodnikowej homopolimeryzacji lub kopolimeryzacji ze styrenem, dając produkty o M_n rzędu 10000.

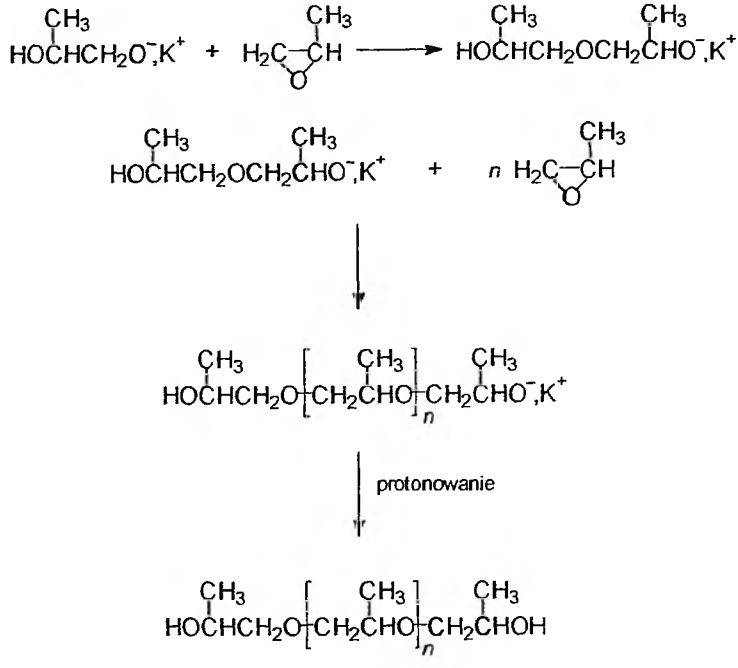
Polietery o bardzo wysokich masach cząsteczkowych uzyskano dzięki zastosowaniu inicjatorów koordynacyjnych. Większość takich inicjatorów tworzy asocjaty nierozpuszczalne w mieszaninie reakcyjnej. Są to zwykle układy zawierające organiczne związki glinu lub cynku, w tym również z dodatkiem halogenków tych metali, alkoholu, wody lub związków innych metali [23–39]. W ich obecności otrzymano po raz pierwszy polietery izotaktyczne, a także krystaliczne, początkowo w drodze polimeryzacji tlenku propylenu [40], a następnie eteru fenyloglicydowego [23, 41, 42] i innych podstawionych oksiranów. Mechanizm tego procesu opisano w pracy [33].

Zastosowanie inicjatorów koordynacyjnych umożliwiło prowadzenie polimeryzacji nie tylko stereoselektywnej, ale i stereoelektywnej. Optycznie aktywne polimery tlenku propylenu otrzymano na przykład wobec układu $ZnEt_2$-(+)-borneol [43] lub $ZnEt_2$-(−)-3,3-dimetylo-1,2-butandiol [44]. W innej metodzie, wychodząc z racemicznego lub optycznie czynnego tlenku propylenu, uzyskano polimery racemiczne lub chiralne [45]. Do inicjowania polimeryzacji użyto w tym wypadku układu tetrafenyloporfiryna-$AlEt_2Cl$. Polietery syntezowane zarówno wobec tego nowego typu inicjatorów, opartych na glinowych kompleksach związków porfirynowych [46–49], jak i wobec opisanych niedawno zasad Schiffa [50, 51], charakteryzowały się jednak relatywnie niską masą cząsteczkową [52].

Zastosowanie praktyczne ma metoda polimeryzacji tlenku etylenu w obecności węglanu strontu i dodatków stabilizujących łańcuch polimeru [53–55]. Otrzymany w ten sposób polieter, o masie cząsteczkowej powyżej miliona, charakteryzuje się wieloma unikatowymi właściwościami: ma zdolność znacznego zmniejszania oporów hydrodynamicznych roztworów wodnych, jest dobrym flokulatorem, a także łatwo przetwarza się na nici i folie o dużej wytrzymałości mechanicznej.

Burzliwy rozwój produkcji polieterów został spowodowany jednak przede wszystkim ich zastosowaniem jako komponentów poliolowych do syntezy poliuretanów, a szczególnie do wytwarzania elastomerów i pianek poliuretanowych. Polietery tego typu otrzymuje się w skali przemysłowej zwykle w drodze anionowej polimeryzacji oksiranów, głównie tlenku etylenu i tlenku propylenu. Tradycyjnym układem inicjującym jest wodorotlenek potasu i glikol etylenowy lub propylenowy, lub gliceryna. Polimeryzacja zachodzi w temperaturze 110–130 °C, pod zwiększonym ciśnieniem. Po zobojętnieniu mieszaniny reakcyjnej otrzymuje się polimery z dwoma lub trzema końcowymi grupami hydroksylowymi. W wypadku tlenku propylenu i glikolu propylenowego przebieg reakcji można zapisać następująco:

$$KOH + HO\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2OH \longrightarrow HO\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2O^-,K^+ + H_2O \qquad (2)$$

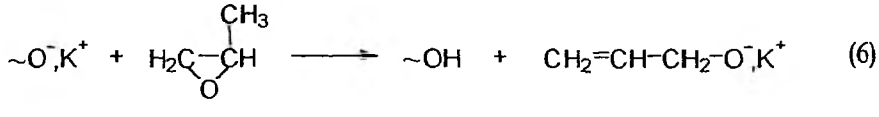


(3)

(4)

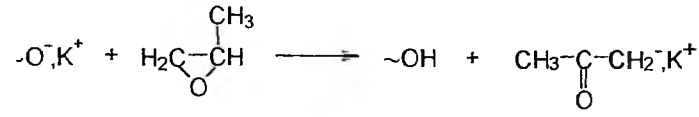
(5)

Użycie pentaerytrytu, sorbitu, czy też sacharozy pozwala na otrzymanie produktów o większej liczbie grup hydroksylowych. Masę cząsteczkową poli(tlenku etylenu) można regulować w szerokim zakresie, od kilkuset do kilkunastu tysięcy. W trakcie polimeryzacji tlenku propylenu występuje natomiast reakcja przeniesienia łańcucha na monomer, która ogranicza M_n polimeru zwykle do około 1500. Reakcja ta jest również przyczyną tworzenia się łańcuchów monofunkcyjnych. W jej wyniku powstają bowiem nowe centra aktywne, mające alifatyczne wiązania podwójne C=C [56–58], a rosnący łańcuch polimeru (oznaczony na schemacie jako $\sim O^-, K^+$) ulega jednocześnie zakończeniu grupą hydroksylową ($\sim$OH):



(6)

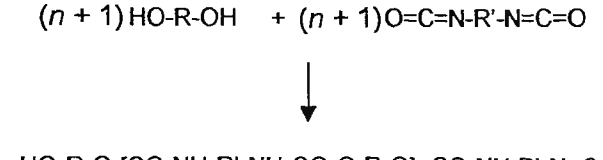
Reakcja ta zachodzi podczas anionowej polimeryzacji również innych monopodstawionych oksiranów, np. eteru fenyloglicydowego [59]. Sporządzenie pełnego bilansu grup startowych (tzn. usytuowanych na początku łańcucha) i grup końcowych w polimerach eteru fenyloglicydowego otrzymanych wobec *tert*-butanolanu potasu jako inicjatora, doprowadziło do odkrycia nie znanej uprzednio reakcji przeniesienia łańcucha na monomer, w wyniku której tworzą się makrocząsteczki z grupą karbonylową [60]. Stwierdzono, że reakcja ta może występować także w polimeryzacji tlenku propylenu:



(7)

Wzrost łańcucha na powstałych w ten sposób nowych centrach aktywnych prowadzi do otrzymania polieterów z jedną tylko grupą hydroksylową. Fakt ten ma swoje konsekwencje w praktyce.

Liniowa makrocząsteczka poliuretanu tworzy się w reakcji diizocyjanianu z polieterodiolem [61]:



(8)

Użycie do reakcji polieteru o funkcyjności powyżej 2 prowadzi do produktów usieciowanych. Polietery monofunkcyjne powodują natomiast ograniczenie wzrostu makrocząsteczki albo też zmniejszają stopień usieciowania produktu. Powoduje to defekty w strukturze cząsteczki poliuretanu i ujemnie wpływa na właściwości użytkowe gotowego wyrobu. Dlatego też podejmowano wiele prób modyfikacji metod anionowej polimeryzacji oksiranów, a szczególnie tlenku propylenu, w celu zredukowania liczby łańcuchów monofunkcyjnych oraz zwiększenia masy cząsteczkowej polimeru.

Okazało się, że efekt ten można częściowo osiągnąć przez obniżenie temperatury polimeryzacji i zwiększenie stężenia grup hydroksylowych w mieszaninie reakcyjnej [62, 68], a także przez zastosowanie tlenku etylenu jako komonomeru [64]. Dodatek eteru 18-korona-6 również zmniejszał zawartość łańcuchów monofunkcyjnych, a jednocześnie zwiększał szybkość reakcji i masę cząsteczkową poli(tlenku propylenu) [65].

Poszukiwano także nowych układów inicjujących. Zastosowanie supramolekularnego kompleksu potasu, zawierającego aniony metalu i kationy kompleksowane eterem 18-korona-6 [66], nie doprowadziło do ograniczenia reakcji przeniesienia łańcucha na monomer [62]. Układ taki okazał się natomiast dogodny dla ustalenia mechanizmu polimeryzacji, gdyż reakcja inicjowania zachodziła natychmiast [67]. Wyprowadzono równanie kinetyczne, za pomocą którego po raz pierwszy wyznaczono stałe szybkości wzrostu k_p i przeniesienia łańcucha k_{tr}. Równanie to ma następującą postać:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left[\frac{a[I]_o}{K\frac{k_{tr}}{k_p}([M]_o - [M]) + 1} \right]^2 [M], \tag{9}$$

gdzie $[M]_o$ oznacza początkowe stężenie monomeru, [M] — stężenie monomeru w czasie t, K — stałą równowagi tworzenia asocjatów aktywnych cent-

rów z polieteroalkoholami, parametr a — liczbę makrocząsteczek utworzonych przez jedną cząsteczkę inicjatora.

Dla polimeryzacji tlenku propylenu prowadzonej w roztworze tetrahydrofuranu w temperaturze 25 °C wartości stałych szybkości reakcji wynosiły odpowiednio: $k_p = 0{,}05$ i $k_{tr} = 0{,}001$ $mol^{-2} \cdot dm^6 \cdot s^{-1}$, a dla eteru fenyloglicydowego $k_p = 0{,}58$ i $k_{tr} = 0{,}012$ $mol^{-2} \cdot dm^6 \cdot s^{-1}$. Znane uprzednio metody pozwalały jedynie na wyznaczenie ilorazu tych stałych [57, 68].

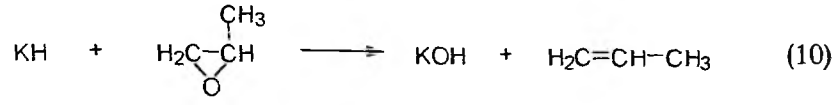
NOWE METODY OTRZYMYWANIA POLIETERÓW Z KOŃCOWYMI GRUPAMI HYDROKSYLOWYMI

Znaczący postęp w syntezie polieterów nastąpił dzięki użyciu kompleksów dimetalicznych cyjanków (DMC), a szczególnie układów zawierających cynk i kobalt, bazujących na $Zn_3(Co(CN)_6)_2$ [69, 70]. Najwyższą aktywność inicjatora osiągnięto w obecności dodatków chlorku cynku, dimetoksyetanu jako liganda i wody. Otrzymane kompleksy są bezbarwnymi proszkami, stabilnymi w kontakcie z powietrzem, nierozpuszczalnymi w organicznych rozpuszczalnikach. Z opublikowanych materiałów konferencyjnych [71, 72] i z literatury patentowej [73–75] wiadomo, że polimeryzacja zachodzi w temperaturach rzędu 100 °C, według mechanizmu koordynacyjnego. Opis tego mechanizmu nie został dotychczas zaprezentowany.

Nowa technologia wykorzystująca kompleksy DMC, wprowadzona do produkcji przemysłowej na przełomie lat 80. i 90., pozwala na otrzymanie polimerów tlenku propylenu o bardzo niskiej zawartości podwójnych wiązań i wąskim rozrzucie mas cząsteczkowych. W zależności od sposobu prowadzenia procesu produktami są diole lub triole, o masach cząsteczkowych do 10000, z drugorzędowymi grupami hydroksylowymi lub po dalszej reakcji z tlenkiem etylenu zawierające do 87% grup pierwszorzędowych. Ten ostatni fakt jest ważny przy produkcji wyrobów poliuretanowych, ponieważ pierwszorzędowe grupy hydroksylowe reagują z izocyjanianami szybciej niż drugorzędowe. Polieterole otrzymane wobec DMC wyraźnie poprawiają właściwości fizyczne elastomerów poliuretanowych [76–80]. Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu wzrastają o 100–300% w porównaniu do poliuretanów otrzymanych z klasycznych polieterów.

Ostatnio odkryto, że wodorek potasu wyróżnia się spośród wodorków innych metali zdolnością do inicjowania polimeryzacji wielu oksiranów, w tym tlenku propylenu [81–84]. Proces ten zachodzi w temperaturze pokojowej, pod normalnym ciśnieniem, a jego szybkość można regulować w szerokim zakresie przez dodatek eteru 18-korona-6, który został użyty jako ligand kompleksujący kation potasu. Polimery tlenku propylenu można otrzymać w tych warunkach już po kilku godzinach z wydajnością 95%, a głównymi produktami reakcji są polieterodiole.

Przyjęto wstępnie, że w pierwszym etapie inicjowania polimeryzacji następuje utlenienie wodorku potasu do wodorotlenku:

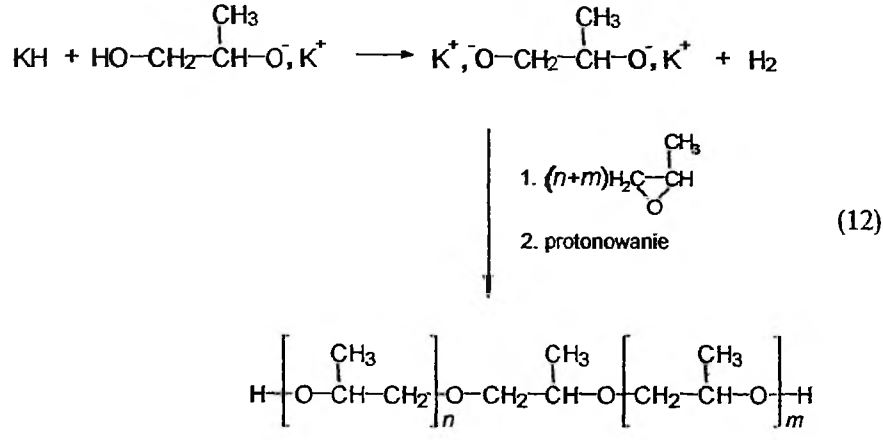


(10)

Wodorotlenek potasu otwiera następnie pierścień oksiranowy monomeru w pozycji β, dając alkoholan z grupą hydroksylową:

(11)

Alkoholan ten może rozpoczynać wzrost łańcucha polimeru lub w reakcji z wodorkiem potasu tworzyć drugie aktywne centrum. Zakończenie polimeryzacji przez protonowanie prowadzi w obydwu wypadkach do polieterodiolu:



(12)

Pomimo zachodzącej reakcji przeniesienia łańcucha, a także reakcji ubocznej powodującej tworzenie się domieszki łańcuchów monofunkcyjnych z grupą izopropoksy, masy czasteczkowe poli(tlenku propylenu) są znacząco wyższe od uzyskanych wobec innych inicjatorów anionowych. Otrzymano polimery o M_n ok. 6000, a w wypadku użycia dodatku eteru dicykloheksano-18-korona-6 nawet 12000, co objaśniono heterogenicznością procesu i specyficznym oddziaływaniem wodorku potasu, który jest całkowicie nierozpuszczalny w środowisku reakcji [85]. Proces można prowadzić w masie lub stosując np. tetrahydrofuran jako rozpuszczalnik monomeru. Można również po krótkim czasie polimeryzacji oddzielić nieprzereagowany wodorek potasu od roztworu monomeru. W tak otrzymanym układzie homogenicznym polimeryzacja zachodzi znacznie wolniej niż w heterogenicznym, jednak prowadzi do polimerów o $M_n = 12000$ również w obecności eteru 18-korona-6.

Nieoczekiwanie podczas polimeryzacji innych badanych oksiranów, tj. tlenku butylenu, tlenku styrenu, eteru alliloglicydowego, eteru butyloglicydowego i eteru fenyloglicydowego, reakcja przeniesienia łańcucha na monomer nie zachodziła lub też jej szybkość została zdecydowanie ograniczona [86]. W otrzymanych polimerach nie stwierdzono bowiem obecności wiązań C=C ani C=O, które mogłyby powstać w wyniku takiej reakcji. Masa cząsteczkowa tych polimerów była zależna od stałej sterycznej podstawnika przy pierścieniu oksiranowym i dla poli(tlenku butylenu) np. osiągnęła 39 000. Wszystkie polimery były ataktyczne, o regularnej budowie łańcucha i charakteryzowały się wartościami $M_w/M_n < 1{,}3$.

Użycie wodorku potasu wykluczyło zatem praktycznie reakcje przeniesienia łańcucha na monomer w polimeryzacji niektórych oksiranów i pozwoliło na uzyskanie dużych mas cząsteczkowych polieterów przy jednocześnie niskiej polidyspersyjności. Polimery te po protonowaniu zakończone są obustronnie grupą hydroksylową.

Podziękowanie

Autorzy dziękują Panu dr. inż. Leszkowi Żabskiemu za pomoc w dostępie do materiałów źródłowych, wykorzystanych przy przygotowaniu niniejszego artykułu.

Praca została wykonana w ramach grantu KBN nr 3 TO9A 095 12.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] A. Wurtz, Compt. rend., 1859, **49**, 619.
[2] A. S. Kastens, [w:] *Polyethers*, Gaylord N. G. (red.), Interscience, New York 1963, 169.
[3] S. Boileau, [w:] *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 3: *Chain Polymerization I*, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt (red.), Pergamon Press, Oxford 1989, 467.
[4] S. Inoue, T. Aida, [w:] *Ring-Opening Polymerization*, K. J. Ivin, T. Saegusa (red.) Vol. 1, Elsevier, London 1984, 185.
[5] A. Oku, M. Okano, R. Oda, Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, **37**, 570.
[6] D. J. Worsfold, A. M. Eastham, J. Am. Chem. Soc., 1957, **79**, 897; *ibid.*, 1957, **79**, 900.
[7] G. A. Latremouille, G. T. Merrall, A. M. Eastham, *ibid.*, 1960, **82**, 120.
[8] S. Kondo, L. P. Blanchard, J. Polym. Sci., Polym. Lett., 1969, 7, 621.
[9] J. Dale, K. Daasvatn, T. Grønneberg, Makromol. Chem., 1977, **178**, 873.
[10] T. V. Grinevich, A. N. Shupik, G. V. Korovina, S. G. Entelis, Vysokomol. Soedin., Ser. A, 1980, **22**, 1576.
[11] A. Stolarzewicz, Makromol. Chem., 1983, **184**, 1577.
[12] Y. Kawakami, A. Ogawa, Y. Yamashita, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 1979, **17**, 3785.
[13] L. Kuntz, M. T. Melchior, *ibid.*, 1969, **7**, 1959.
[14] W. M. Pasika, S. P. Chen, *ibid.*, 1970, **8**, 577.
[15] S. Malhotra, A. Leborgne, L. P. Blanchard, *ibid.*, 1978, **16**, 561.
[16] J. G. Pritchard, F. A. Long, J. Am. Chem. Soc., 1956, **78**, 2667.
[17] Y. Yamashita, K. Iwao, K. Ito, J. Polym. Sci., Polymer Lett., 1979, **17**, 1.

[18] K. Ito, N. Usami, Y. Yamashita, Polym. J., 1979, **11**, 171.
[19] I. M. Robinson, G. Pruckmayr, Macromolecules, 1979, **12**, 1043.
[20] T. Saegusa, S. Kobayashi, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1976, **56**, 241.
[21] Z. Jedliński, H. Frommelt, J. Rübner, A. Stolarzewicz, G. Neumann, W. Pradellok, pat. pol. 101216 (19.07.1979).
[22] T. Biedroń, K. Brzezińska, P. Kubisa, S. Penczek, Polym. Int., 1995, **36**, 73.
[23] A. Noshay, C. C. Price, J. Polym. Sci., 1959, **34**, 165.
[24] R. Sakata, T. Tsuruta, T. Saegusa, J. Furukawa, Makromol. Chem., 1960, **40**, 64.
[25] R. O. Colclough, G. Gee, A. H. Jagger, J. Polym. Sci., 1960, **48**, 273.
[26] S. Kambara, A. Takahashi, Makromol. Chem., 1963, **63**, 89.
[27] T. G. Gibb, R. A. Clendinning, W. D. Niegish, J. Polym. Sci. A, 1966, **4**, 917.
[28] Z. Jedliński, M. Bero, P. Szewczyk, A. Dworak, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 1981, **19**, 749.
[29] Z. Jedliński, A. Dworak, M. Bero, Makromol. Chem., 1979, **180**, 949.
[30] M. Bero, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 1982, **20**, 191.
[31] M. Bero, M. Danielewicz, J. Kasperczyk, F. Piechowiak, M. Rybczyk, A. Stolarzewicz, Z. Jedliński, Acta Polymer., 1985, **36**, 243.
[32] N. Ueyama, T. Araki, H. Tani, Macromolecules, 1974, **7**, 153.
[33] T. Tsuruta, J. Polym. Sci., Part D, 1972, **6**, 179.
[34] F. M. Rabagliati, F. Lopez-Carrasquero, Eur. Polym. J., 1985, **21**, 1061.
[35] F. M. Rabagliati, J. M. Contreras, *ibid.*, 1987, **23**, 63.
[36] M. Ishimori, T. Hagiwara, T. Tsuruta, Makromol. Chem., 1978, **179**, 2337; *ibid.*, 1981, **182**, 501.
[37] T. Tsuruta, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 1986, **6**, 23.
[38] W. Kuran, T. Listoś, Macromol. Chem. Phys., 1994, **195**, 401.
[39] T. Listoś, W. Kuran, R. Siwiec, Macromol. Sci. Pure Appl. Chem., 1995, **A32**, 393.
[40] J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Saegusa, G. Kakogawa, Makromol. Chem., 1959, **36**, 25.
[41] E. J. Vandenberg, J. Polym. Sci., 1960, **47**, 486.
[42] A. Takahashi, S. Kambara, Makromol. Chem., 1964, **72**, 92.
[43] S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa, *ibid.*, 1962, **53**, 215.
[44] T. Tsuruta, S. Inoue, N. Yoshida, J. Furukawa, *ibid.*, 1963, **55**, 230.
[45] C. L. Jun, A. Leborgne, N. Spassky, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1986, **74**, 31.
[46] N. Takeda, S. Inoue, Makromol. Chem., 1978, **179**, 1377.
[47] S. Inoue, T. Aida, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 1986, **6**, 217.
[48] S. Inoue, *ibid.*, 1986, **3**, 295.
[49] S. Inoue, T. Aida, H. Sugimoto, C. Kawamura, M. Kuroki, *ibid.*, 1994, **88**, 117.
[50] V. Vincens, A. Leborgne, N. Spassky, Makromol. Chem., Rapid Commun., 1989, **10**, 623.
[51] A. Leborgne, V. Vincens, M. Jouglard, N. Spassky, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 1993, **73**, 37.
[52] W. Kuran, T. Listoś, Polish J. Chem., 1994, **68**, 643; *ibid.*, 1994, **68**, 1071.
[53] F. N. Hill, F. E. Bailey, J. T. Fitzpatrick, Int. Eng. Chem., 1958, **50**, 5.
[54] E. Bortel, R. Lamot, Chem. Stos., 1974, **18**, 177.
[55] F. Bortel, R. Lamot, Makromol. Chem., 1977, **178**, 2617.
[56] G. J. Dege, R. L. Harris, J. S. MacKenzie, J. Am. Chem. Soc., 1959, **81**, 3374.
[57] L. E. St. Pierre, C. C. Price, *ibid.*, 1956, **78**, 3432.
[58] E. C. Steiner, R. R. Pelletier, R. O. Trucks, *ibid.*, 1964, **86**, 4678.
[59] C. C. Price, M. K. Akkapeddi, *ibid.*, 1972, **94**, 3972.
[60] A. Stolarzewicz, Makromol. Chem., 1986, **187**, 745.
[61] W. Olczyk, *Poliuretany*, WNT, Warszawa 1968.
[62] A. Stolarzewicz, H. Becker, G. Wagner, Acta Polymer., 1981, **32**, 483.

[63] H. Becker, G. Wagner, A. Stolarzewicz, *ibid.*, 1982, **33**, 34.
[64] H. Becker, G. Wagner, A. Stolarzewicz, *ibid.*, 1981, **32**, 764.
[65] H. Becker, G. Wagner, *ibid.*, 1984, **35**, 28.
[66] Z. Jedliński, A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 1984, **88**, 6094.
[67] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, Makromol. Chem., 1992, **193**, 531.
[68] S. Penczek, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chem., 1970, **18**, 39.
[69] J. Milgram, pat. USA 3,278,457 (11.09.1966).
[70] J. Kuyper, G. Boxhoorn, J. Catalysis, 1987, **105**, 163.
[71] R. L. Mascioli, SPI 32nd Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference, Polyurethanes 89, 1989, 139.
[72] J. L. Schuchardt, S. D. Harper, SPI 32nd Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference, Polyurethanes 89, 1989, 360.
[73] H. Hulst, G. A. Pogany, J. Kuyper, pat. USA 4,477,589 (16.10. 1984).
[74] B. Le-Khac, pat. USA 5,498,583 (12.03.1996).
[75] B. Le-Khac, pat. USA 5,627,120 (06.05.1997).
[76] J. W. Reisch, D. M. Capone, SPI 33rd Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference, Polyurethanes 90, 1990, 368.
[77] C. P. Smith, J. W. Reisch, J. M. O'Connor, Polyurethane World Congress 1991, 313.
[78] N. Barksby, G. L. Allen, Polyurethane World Congress 1993, 445.
[79] S. D. Seneker, N. Barksby, UTECH 96 Conference, Paper 46, The Hague, Netherlands 1996.
[80] S. D. Seneker, C. C. Shen, N. Barksby, Polyurethanes World Congress 1997, 568.
[81] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, D. Neugebauer, G. Buika, J. V. Gražulevičius, zgł. pat. P-306366 (19.12.1994).
[82] A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, L. Żabski, Z. Grobelny, J. Grobelny, zgł. pat. P-313427 (22.03.1996).
[83] G. Buika, J. V. Gražulevičius, A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, Macromol. Chem. Phys., 1995, **196**, 1287.
[84] A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, J. Grobelny, Macromol. Rapid Commun., 1996, **17**, 787.
[85] A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, Macromol. Chem. Phys., 1998, **199**, 175.
[86] A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, *ibid.*, 1999, **200**, 2467.

Praca wpłynęła do Redakcji 8 czerwca 1999

WIADOMOŚCI 2000, 54, 1-2
chemiczne PL ISSN 0043-5104

ZWIĄZKI SELENU W ŚRODOWISKU NATURALNYM

SELENIUM COMPOUNDS IN THE ENVIRONMENT

Krystyna Pyrzyńska

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

Abstract
1. Selen w powietrzu i wodzie
2. Selen w glebach i roślinach
3. Organizmy ludzi i zwierząt
4. Specjacja selenu
Piśmiennictwo cytowane

Dr Krystyna Pyrzyńska jest adiunktem na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w Pracowni Analizy Przepływowej i Chromatografii. Specjalność — analiza chemiczna, zastosowanie stałych sorbentów.

ABSTRACT

From the time selenium was discovered in 1817 by Berzelius, until the recognition in the late 1950s of its toxicity and, subsequently, its essentiality for humans, a large number of its properties have been elucidated. Apart from natural sources (mainly metal-sulfur minerals) selenium compounds can widely spread throughout the environment as a result of combustion of coals and its uses in the glass and electronic industries.

Natural waters, soils and air are the most commonly studied environmental media. Selenium naturally exists in several oxidation states and in inorganic and organic forms. The inorganic selenium species most frequently found in waters and soils are selenite (SeO_3^{2-}) and selenate (SeO_4^{2-}). Selenites have high affinity for metal hydroxide and are adsorbed onto insoluble compounds. Under acidic conditions they are rapidly reduced to elemental red selenium. Alkaline and oxidising conditions favour the formation and stabilisation of selenate [5–10]. Several organoselenium compounds have been identified with direct Se–C bound including methylated species, selenoamino acids, selenoproteins and their derivatives. Inorganic selenium compounds can be transformed into volatile species such as dimethylselenide – $(CH_3)_2Se$ and dimethyldiselenide – $(CH_3)_2Se_2$ through microbial action [11–13]. These methylation reactions are considered to be detoxification steps, because methylated compounds are less toxic [14].

Selenium has been recognised as an essential nutrient for humans based on its presence in the enzyme glutathione peroxidase, which affords cell protection against oxidative damage [17]. Its compounds also catalyse the reactions of intermediate metabolism and inhibit the toxic effects of heavy metals, such as lead, cadmium and mercury. The recommended daily dietary allowance of selenium for adult humans is in the range of 50–70 μg [24]. On the other hand, there is also some evidence that in higher concentration the toxicity effect of this element can occur. The maximum recommended selenium concentration in drinking water is 10 $\mu g/dm^3$ [4].

As physiological effect of selenium have been realised in recent years, there has been increasing interest in the trace determination of this metal. The analytical methods for selenium determination in different matrices have been recently reviewed [3, 25–27].

However, selenium reactivity and bioavailability depend not only on its total amount. Additional knowledge of the chemical forms and oxidation states in which this element exist is needed. Compared with the extensive investigations on total selenium or selenite and selenate determination, very little work has been done with organic selenium compounds, especially in food [43–46]. Selenomethionine (probably the major form of selenium in cereals) is retained in tissue proteins to a much greater extent. Intake of other forms of selenium, such as selenite or selenocysteine will be excreted in the urine if it occurs in the excess [14, 46].

Selen — odkryty w 1817 r. przez znanego szwedzkiego chemika Berzeliusa — swą nazwę zawdzięcza greckiemu brzmieniu imienia bogini Księżyca. Jest on wyjątkowo nierównomiernie rozłożony w skorupie ziemskiej i geochemicznie silnie związany z siarką; większe ilości selenu występują w siarczkach oraz w siarce rodzimej pochodzenia wulkanicznego. Podstawowym przemysłowym źródłem są siarczkowe rudy miedzi, w których stosunek ilości S:Se dochodzi do 10:1. W USA ponad 90% produkcji tego pierwiastka pochodzi ze szlamów anodowych, powstających podczas elektrolitycznej rafinacji miedzi. W wyniku spalania węgla wprowadza się do atmosfery znaczne ilości selenu. Istotną pozycją jest także emisja ze źródeł przemysłowych, jest on bowiem powszechnie stosowany w przemyśle elektronicznym i fotoelektrycznym (fotoprzewodniki, komórki fotoelektryczne, prostowniki, kserografy) oraz szklarskim jako składnik barwników.

1. SELEN W POWIETRZU I WODZIE

Selen emitowany jest do atmosfery głównie w postaci SeO_2 i $SeOCl_2$ oraz lotnych pochodnych alkilowych. Jego głównym źródłem są paleniska spalające węgiel, huty miedzi i innych metali oraz fabryki wykorzystujące selen do produkcji. Związki selenu zawarte są także w gazach wulkanicznych. Dodatkowo nieorganiczne związki selenu podlegają biologicznej metylacji, a powstające w ten sposób jego alkilowe pochodne, np. dimetyloselan $(CH_3)_2Se$ i dimetylodiselan $(CH_3)_2Se_2$, są uwalniane z gleb, jezior, osadów dennych zbiorników wodnych, a także przez rośliny [1]. Naturalne stężenie selenu w powietrzu atmosferycznym wynosi 0,008–0,5 ng/m^3. Nad zamieszkanymi rejonami Anglii ilość pierwiastka w powietrzu dochodzi nawet do 2,5 ng/m^3 [2].

W wodach naturalnych, w zależności od pH środowiska, selen występuje w różnych formach: SeO_3^{2-}, $HSeO_3^-$, H_2SeO_3, $HSeO_4^-$ lub SeO_4^{2-}. W środowisku kwaśnym Se(IV) ulega redukcji do selenu elementarnego, a wysokie pH i środowisko utleniające stabilizują Se(VI). Zawartość selenu w wodach oceanicznych wynosi 0,1–60 ng/dm^3, a w wodach powierzchniowych i gruntowych 0,1–400 µg/dm^3 [3]. Wartości stężeń mogą się różnić dla poszczególnych regionów, np. woda podziemna może zawierać aż 6 mg/dm^3 selenu, jeśli przepływa przez skały obfite w minerały zawierające ten pierwiastek [2]. Zawartość selenu w wodzie pitnej rekomendowana przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) nie powinna przekraczać wartości 10 µg/dm^3 [4].

2. SELEN W GLEBACH I ROŚLINACH

Stężenie selenu w glebach jest bardzo zróżnicowane i waha się w granicach 0,1–80 µg/g [2]. Bogate w ten pierwiastek są gleby niektórych rejonów USA czy Kanady, ubogie zaś — gleby Finlandii, Nowej Zelandii czy Chin. Najwięk-

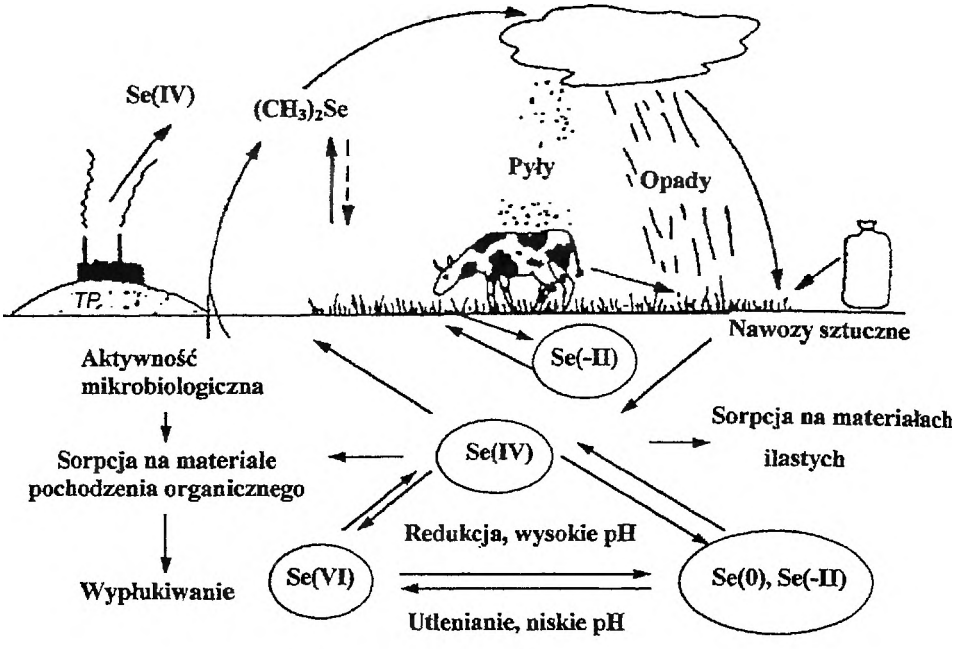
sze ilości selenu występują w glebach powstałych w wyniku wietrzenia skał. Zawartość selenu w glebach w Polsce, na terenach poza oddziaływaniem zakładów przemysłowych, jest stosunkowo niska. Większe ilości tego pierwiastka (2–4 μg/g) zawierają tylko gleby z utworów ilastych, podczas gdy w glebach piaszczystych najczęściej zawartość metalu mieści się w granicach 0,05–0,5 μg/g [2].

Selen w glebach występuje na wszystkich podstawowych stopniach utlenienia: −II, 0, IV, VI, w zależności od potencjału redoks, wilgotności, stężenia wolnego tlenu i pH w danym miejscu [5–7]. W glebach kwaśnych, z dużą zawartością substancji organicznych, dominuje Se(−II) w postaci selenków. Rozpuszczalne selenki litowców łatwo ulegają utlenieniu do selenu elementarnego. Selenki metali ciężkich są w wodzie trudno rozpuszczalne. Tak więc, obecne w glebie metale ciężkie, wiążąc selen, czynią go pierwiastkiem mało mobilnym i trudno dostępnym dla roślin. Z drugiej strony, bardzo mała rozpuszczalność tych połączeń chroni środowisko naturalne przed toksycznym działaniem takich metali, jak rtęć, ołów czy kadm. W glebach o pH ok. 7 pierwiastek ten występuje głównie w formie selenianów(IV). Duża ich część jest adsorbowana na uwodnionych tlenkach żelaza i manganu [8–10]. W tych formach selen jest mało mobilny. W mocno napowietrzonych glebach alkalicznych występują przede wszystkim seleniany(VI). Nie ulegają one adsorpcji i są łatwo dostępne dla roślin. Mogą być też łatwo wymywane przez wodę, a przenoszone do obszarów gleby, w których panują warunki redukujące, przechodzą w nierozpuszczalne selenki i selen elementarny.

Ważnym procesem zachodzącym w glebie i w osadach wód ściekowych jest transformacja nieorganicznych związków selenu w jego organiczne połączenia [11–13]. Dominującym procesem w tych środowiskach jest jego biometylacja, a bezpośrednim donorem jonu metylokarboniowego jest metylokobalamina. Proces ten może zachodzić w roślinach, grzybach, bakteriach i mikroorganizmach [14]. Reakcja biometylacji selenu elementarnego w glebie jest znacznie powolniejsza niż SeO_3^{2-} [8]. Cykl biochemiczny selenu w środowisku naturalnym przedstawiono na rys. 1.

Zawartość selenu w roślinach zmienia się w szerokich granicach w zależności od gatunku roślin i rodzaju gleby. Rośliny rosnące na ziemiach bogatych w selen i akumulujące go zawierają nawet do 500 mg Se w kilogramie suchej masy [2]. Przetwarzają one pobierane z gleby rozpuszczalne nieorganiczne związki selenu w selenoaminokwasy oraz w metyloselany, które powodują nieprzyjemny zapach selenolubnych roślin [15]. Większość roślin, która rośnie na glebach o dużej zawartości selenu i przyswaja go, należy do motylkowatych z rodzaju *Astragalus*; nazywa się je akumulatorami selenu. Jednak w większości roślin, nasion i traw selen rzadko występuje w stężeniach większych niż 100 μg/kg [2].

Współzależność między selenem a innymi pierwiastkami polega głównie na reakcjach chemicznych zachodzących w środowisku korzeni roślin. Selen ogranicza pobieranie metali śladowych, a zwłaszcza Mn, Zn, Cu i Cd. Interakcja



Rys. 1. Cykl biochemiczny selenu

między selenem a danym metalem zależy od ilościowych proporcji i może dać także efekt synergiczny. Zwiększone zawartości siarki i fosforu w glebie obniżają dostępność selenu, działając antagonistycznie w procesie pobierania selenu przez rośliny [2].

3. ORGANIZMY LUDZI I ZWIERZĄT

Selen w organizmach występuje w ilościach śladowych, ale mimo to jest niezbędnym mikroelementem potrzebnym do prawidłowego funkcjonowania organizmów ludzkich i zwierzęcych. Od momentu odkrycia aż do końca lat pięćdziesiątych XX w. uważano go wyłącznie za substancję toksyczną. Zatrucie selenem, czyli selenoza, powodowało ostrą niedokrwistość, atrofię mięśnia sercowego i narządów miąższowych, sztywnienie kości, łysienie, ślepotę. Objawy te obserwowano zarówno u ludzi, jak i zwierząt na terenach tzw. anomalii selenowej, gdzie zawartość selenu w glebie jest około 1000 razy większa od średniej zawartości, np. w chińskiej prowincji Enshi czy na terenach północno-zachodnich stanów USA [2]. Selen do organizmu może przedostawać się też drogą oddechową. Jego stężenie w powietrzu nie powinno przekraczać 0,2 mg/m^3 [16]. Wydalanie nadmiaru tego pierwiastka z organizmu następuje z potem w postaci lotnego dimetyloselanu i dimetylodiselanu oraz z moczem w postaci nielotnych soli zawierających jon metyloselanowy $(CH_3)_3Se^+$. Te

metylowe pochodne są ostatnim etapem metabolizmu i detoksyfikacji selenu przez organizmy żywe [17]. Jednak szkodliwy dla zdrowia jest nie tylko wysoki poziom selenu, lecz nawet w większym stopniu, jego niedobór. W latach sześćdziesiątych stwierdzono występowanie u mieszkańców chińskiej prowincji Keshan licznych schorzeń kardiomiopatycznych, co było, jak się okazało, konsekwencją bardzo małej zawartości selenu w glebie w tym regionie. W wyniku intensywnych badań stwierdzono, że uzupełnienie diety w selen ma istotne znaczenie w profilaktyce chorób serca, wątroby oraz procesów nowotworowych. Jednak w odróżnieniu od innych mikroelementów, różnica między ilością fizjologiczną a szkodliwą jest dla selenu bardzo mała [2, 18]. Zarówno jego niedobór, jak i nadmiar mogą powodować stany chorobowe i zatrucia.

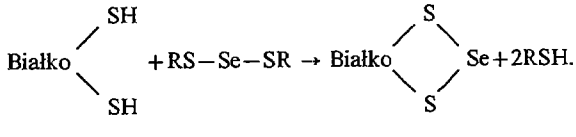
Selen odgrywa główną rolę biochemiczną jako składnik białek enzymatycznych. Najlepiej poznanym selenoenzymem jest peroksydaza glutationowa, której centrum aktywnym jest selenocysteina. Enzym ten katalizuje biosyntezę glutationu, trójpeptydu biorącego udział w ochronie lipidów przed utleniającym działaniem H_2O_2 i nadtlenków organicznych [19].

$$2GSH + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + GSSG,$$
$$2GSH + ROOH \rightarrow ROH + H_2O + GSSG.$$

glutation zredukowany — glutation utleniony

Enzymatyczna redukcja wolnych form tlenu zapobiega wywołującemu różne schorzenia „stresowi utleniającemu". Rozkład nadtlenków chroni bowiem składniki komórek (np. DNA), a przede wszystkim ich błony, przed zniszczeniem przez utlenienie. Selen wpływa też na biosyntezę reduktazy glutationowej, enzymu, który katalizuje redukcję utlenionej formy glutationu (GSSG) do zredukowanej (GSH), a więc postaci, która bierze udział w rozkładzie wspomnianych uprzednio nadtlenków. Dotychczas zidentyfikowano kilkanaście enzymatycznych białek zawierających selen (o masach cząsteczkowych w granicach 12 100–75 400), które pełnią ważne funkcje w organizmach żywych, jak np. dehydrogenaza mrówczanowa, reduktaza glicynowa, hydroksylaza kwasu nikotynowego, dehydrogenaza ksantynowa oraz tiolaza [20].

Prowadzone od wielu lat badania dotyczące biochemicznych funkcji selenu wykazały, że pierwiastek ten tworzy głównie połączenia typu RS–Se–SR z merkaptanowymi grupami białek, tzw. trójsiarczki. Połączenia te znacznie łatwiej niż disulfidy (RS–SR) uczestniczą w reakcjach z tiolami [20]. Te reakcje wymiany są jednym z niezbędnych etapów warunkujących aktywny transport przez błony komórkowe, podział komórkowy lub biologiczną aktywność enzymów.



Stwierdzono na przykład, że selenowa pochodna 2-merkaptoetanolu [$Se{-}(SCH_2CH_2OH)_2$], wprowadzając atom selenu do zredukowanej rybonukleazy, uaktywnia to białko w reakcjach wymiany z tiolami [21]. W nieobecności związku selenu wydajność reakcji jest znikoma.

Wewnątrzkomórkowej akumulacji selenu towarzyszy synteza selenoaminokwasów, głównie selenocysteiny i selenometioniny. Może także przebiegać niespecyficzne zastępowanie aminokwasów siarkowych przez aminokwasy selenowe w strukturze różnych białek oraz specyficzne wbudowywanie selenocysteiny rozpoznawane w wypadku syntezy peroksydazy glutationowej. Selenometionina może być wbudowywana w miejsce metioniny przez zastąpienie tego aminokwasu w metionylo-tRNA [22]. Proces ten ma szczególne znaczenie w białkach bogatych w metioninę, jak tiolaza, β-galaktozydaza lub syntetaza glutaminowa. Najbardziej wzmożone przemiany metaboliczne selenozwiązków przebiegają w wątrobie oraz nerkach; w pozostałych organach natomiast procesy te zachodzą z mniejszą aktywnością.

Selen również ułatwia przyswajanie witaminy E i reguluje jej funkcje fizjologiczne [20]. Oba te składniki działają synergetycznie w ochronie błon mitochondriów, mikrosomów i cytochromów przed utleniającym działaniem tłuszczów, uczestnicząc aktywnie w przenoszeniu elektronów z białkowych wiązań. Selen jest nieodzowny w pracy mięśnia sercowego i naczyń krwionośnych, stymuluje układ odpornościowy organizmu oraz zapobiega, a przynajmniej opóźnia procesy starzenia się tkanek, a więc „odmładza". Niedobory selenu w diecie wpływają na częstsze występowanie choroby naciśnieniowej. Niski poziom selenu we krwi mieszkańców jest łączony z częstszym występowaniem chorób nowotworowych na tych terenach [17].

Selen w nietrujących dawkach wpływa na zmniejszenie toksycznego działania związków kadmu, srebra, ołowiu. Powstają łatwo selenki tych metali, które ze względu na małą rozpuszczalność podlegają wyłączeniu z procesów biochemicznych [2]. Niewykluczone, że ta właśnie cecha stanowi o antynowotworowym działaniu selenu. W eksperymentach prowadzonych na zwierzętach potwierdzono osłonową rolę związków selenu przed toksycznym działaniem promieniowania jonizującego [23]. Łagodzi on też uboczne skutki chemoterapii, szczególnie kardiotoksyczne działanie preparatów cisplatyny [23].

Do optymalnej przemiany biologicznej potrzebna jest określona dzienna dawka selenu. Zapotrzebowanie dorosłego człowieka wynosi 50–70 μg Se dziennie i nie powinna przekraczać 200 μg [24]. Średnio przyjmuje się 1 μg Se na 1 kg masy ciała.

Znaczne ilości selenu występują w kukurydzy, pszenicy, pomidorach, czosnku, roślinach strączkowych i grzybach. Bogatym źródłem selenu są także drożdże oraz podroby i ryby. Dużo zawierają go również jajka, szczególnie żółtko, w którym stężenie selenu jest 5 razy większe niż w białku i występuje on w szczególnie korzystnej konfiguracji z witaminą E. Selen jest przyswajalny lepiej z produktów pochodzenia roślinnego niż zwierzęcego. Człowiek jest

mniej czuły na przedawkowanie selenu niż zwierzęta, których zapotrzebowanie pokrywa pasza o zawartości około 100 μg Se/kg. Najczęściej stosowanymi sposobami zwiększenia zawartości selenu w artykułach spożywczych jest uzupełnianie preparatami selenowymi pasz dla zwierząt hodowlanych oraz jego dodatek do nawozów mineralnych. Krajem, w którym w imponujący sposób zwiększono zawartość selenu w żywności, jest Finlandia, gdzie od 1984 r. stosowane jest wzbogacanie nawozów selenianem(IV).

4. SPECJACJA SELENU

Wraz z coraz lepszym poznaniem biologicznej funkcji selenu nastąpiło w ostatnich latach znaczne zainteresowanie analitycznymi metodami oznaczania tego pierwiastka w próbkach środowiskowych i biologicznych; przegląd tych metod przedstawiono w pracach [3, 25–27]. Jednak stopień bioaktywności i toksyczności selenu zależy nie tylko od całkowitego stężenia, ale także od formy chemicznej, w jakiej występuje. Najłatwiej osiągalnym przez rośliny połączeniem selenu w glebie są seleniany(VI). Selenometionina wykazuje większą przyswajalność selenu przez człowieka oraz większą skuteczność w uzupełnianiu niedoborów tego mikroelementu w porównaniu ze związkami Se(IV). Duża dawka kwasu askorbinowego redukuje dostępność obu nieorganicznych form selenu prawie do zera [19, 28]. Nieorganiczny selen jest szybko absorbowany przez organizm, ale także szybko wydalany z moczem; selenometionina natomiast pozostaje w około 75% [19]. Dla organizmów zwierzęcych seleniany(IV) są bardziej toksyczne niż seleniany(VI).

Analiza specjacyjna selenu prowadzona jest głównie dla próbek wód naturalnych oraz płynów biologicznych, takich jak mocz, krew i surowica. Rozpoczęto także badania specjacji tego pierwiastka w glebach i roślinach [29–33].

W analizie specjacyjnej selenu można wyróżnić dwie grupy związków:

— lotne pochodne alkilowe, głównie $(CH_3)_2Se$ i $(CH_3)_2Se_2$,

— związki nielotne, do których zalicza się nieorganiczne oksoaniony selenu — Se(IV) i Se(VI) oraz selenoaminokwasy.

Lotne organiczne związki selenu są oddzielone od głównych składników próbki i zatężane na stałych sorbentach (wata szklana, węgiel aktywny, wypełnienia kolumn chromatograficznych) lub kriogenicznie kondensowane w naczyniach z ciekłym azotem, a następnie termicznie desorbowane lub ekstrahowane rozpuszczalnikami organicznymi. Do oznaczania ich zawartości stosuje się głównie chromatografię gazową w połączeniu z metodami detekcji selektywnymi dla selenu, jak atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w kuwecie grafitowej (GF AAS) [34], spektrofluorymetria (AFS) [35] lub spektrometria masowa [36].

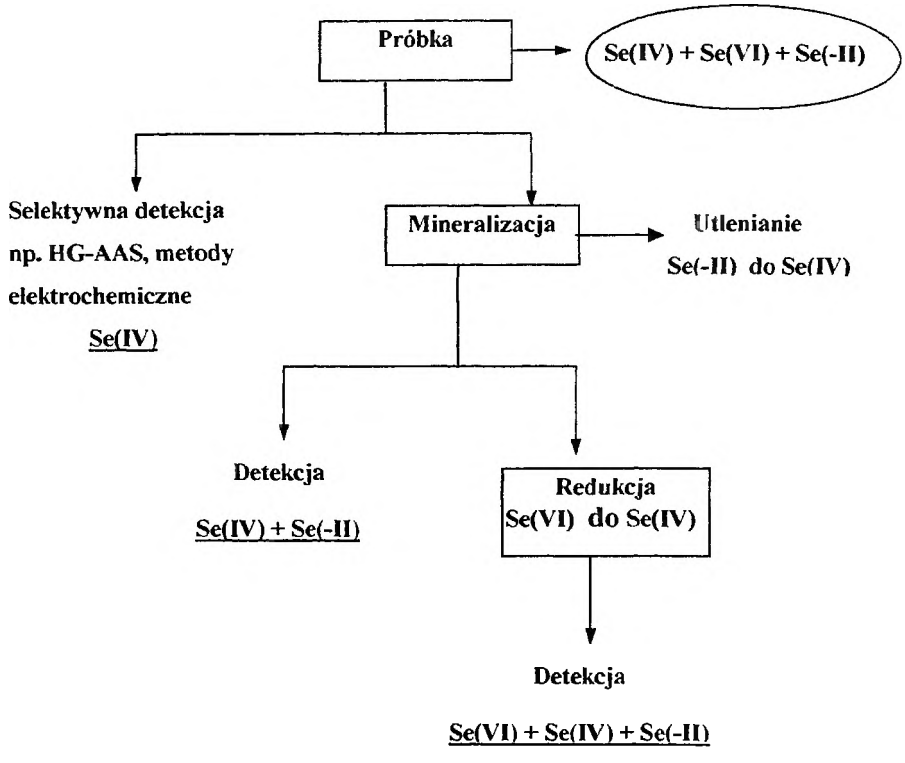
Analiza specjacyjna nielotnych związków selenu występujących w wodach naturalnych opiera się na oznaczaniu zawartości metalu w trzech próbkach po odpowiednim ich przygotowaniu:

1. Z próbki pierwotnej oznacza się Se(IV) metodami selektywnymi dla tego stopnia utlenienia (HG-AAS, spektrofluorymetria, metody elektrochemiczne).

2. Po mineralizacji próbki [37, 38] i utlenieniu form organicznych do Se(IV) oznacza się sumę Se(IV) + Se(−II).

3. Po mineralizacji przeprowadza się redukcję Se(VI) do Se(IV) stężonym HCl na gorąco i oznacza zawartość selenu całkowitego, a więc sumy Se(IV) + Se(VI) + Se(−II).

Stężenia Se(VI) oraz Se(−II) wyznaczane są z różnic między poszczególnymi oznaczeniami. Schemat takiej procedury analitycznej przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat procedury analitycznej do badania specjacji selenu

Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) często jest także wykorzystywana w badaniach specjacyjnych selenu [39–42]. Jednak powszechnie stosowane metody detekcji, jak spektrofotometria UV-VIS czy konduktometria nie mogą być zastosowane z powodu interferencji pochodzących od znacznych nadmiarów azotanów, siarczanów czy fosforanów oraz substancji organicznych [39]. Polecane są systemy łączące techniki rozdzielania ze specyficzną dla selenu metodą detekcji, np. GF AAS, ICP-AES czy ICP-MS.

W porównaniu z intensywnymi badaniami dotyczącymi oznaczania całkowitego selenu oraz jego nieorganicznych form, niewiele jest prac o specjacji organicznych połączeń tego pierwiastka [32, 33, 43–45]. Szczególnie interesujące wydają się badania specjacyjne selenoaminokwasów w żywności. Nadmiar selenometioniny bowiem może być „magazynowany" w tkankach i ponownie brać udział w aktywnym cyklu selenobiałek. Nadmiar selenocysteiny natomiast, podobnie jak Se(IV), jest wydalany z organizmu [14, 46]. Selen zawarty w produktach zbożowych zachowuje się podobnie jak selenometionina, a selen w rybach jest w mniejszym stopniu przyswajalny. Dieta bogata w ryby powoduje wzrost całkowitego stężenia selenu we krwi, ale stężenie selenoproteiny P czy aktywność peroksydazy glutationowej, których głównym składnikiem jest selen, nie zmieniają się [47]. Prawdopodobnie selen w rybach występuje w innej formie chemicznej.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] F. Seby, M. Potin-Gautier, E. Giffaut, O. F. X. Donard, Analusis, 1997, **26**, 193.
[2] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa 1993.
[3] R. M. Olivas, O. F. X. Donard, C. Camara, P. Queaviller, Anal. Chim. Acta, **286**, 1994, 357.
[4] Environmental Protection Agency, *Drinking Water and Health*, Recommendation of National Academy of Sciences, Federal Registration, 1977, 42, 3573.
[5] G. R. Jayaweera, J. W. Bigger, Soil Sci. Soc. Am. J., 1996, **60**, 1056.
[6] I. J. Pickering, G. E. Brown, T. K. Tokunaga, Environ. Sci. Technol., 1995, **29**, 2456.
[7] T. K. Tokunaga, G. E. Brown, I. J. Pickering, S. R. Sutton, S. Bajt, *ibid.*, 1997, **31**, 1419.
[8] S. C. Tam, A. Chow, D. Hadley, Sci. Total Environ., 1995, **160**, 1.
[9] K. Saeki, S. Matsumoto, R. Tatsukawa, Soil Sci., 1995, **160**, 265.
[10] E. E. Van der Hoeck, R. N. Comas, Environ. Sci. Technol., 1996, **30**, 517.
[11] D. C. Reamer, W. H. Zoller, Science, 1980, **208**, 500.
[12] N. Terry, C. Carlson, T. K. Raab, A. M. Zayed, J. Environ. Qual., 1992, **21**, 341.
[13] J. M. Besser, J. N. Huckins, R. C. Clark, Chemosphere, 1994, **29**, 771.
[14] T. Perez-Corona, Y. Madrid, C. Camara, Anal. Chim. Acta, 1997, **345**, 249.
[15] M. A. Beilstein, P. D. Whanger, G. Q. Yang, Biomed. Environ. Sci., 1991, **4**, 390.
[16] Praca zbiorowa, *Toksykologia*, PZWL, Warszawa 1994.
[17] R. F. Burke, J. Nutr., 1996, **116**, 1584.
[18] A. Jendryczko, Wiad. Lek. 1994, **47**, 198.
[19] D. C. Thomson, Analyst, 1998, **123**, 827.
[20] R. A. Zingaro, W. C. Cooper, *Selenium*, Van Nostrand Reinhold, New York 1974.
[21] H. E. Ganther, C. Corcoran, Biochemistry, 1969, **8**, 2557.
[22] R. A. Sunde, Annu. Rev. Nutr., 1990, **10**, 451.
[23] K. Bonenberg, Aura, 1996, **11**, 27.
[24] World Health Organization, *Trace Elements in Human Nutrition and Health*, Genewa 1996.
[25] X. Dauchy, M. Potin-Gautier, A. Astruc, Fresenius J. Anal. Chem., 1994, **117**, 447.
[26] K. Pyrzyńska, Chem. Anal. (Warsaw), 1995, **40**, 792.
[27] K. Pyrzyńska, Analyst, 1996, **21**, 77R.
[28] M. F. Robinson, C. D. Thomson, P. K. Heummer, N. Z. Med. J., 1985, **98**, 727.

[29] P. C. Uden, S. M. Bird, M. Kotrebai, P. Nolibos, J. F. Tyson, E. Block, E. Denoyer, Fresenius J. Anal. Chem., 1998, **362**, 447.
[30] B. Michalke, *ibid.*, 1995, **351**, 670.
[31] Y. Kang, H. Yamada, K. Kyuma, T. Hattori, Soil Sci. Plant Nutr., 1993, **39**, 331.
[32] C. Casiot, J. Szpunar, R. Łobiński, M. Potin-Gautier, J. Anal. Atom. Spectrom., 1999, **14**, 645.
[33] C. Casiot, V. Vacchina, H. Chassaigne, J. Szpunar, M. Potin-Gautier, R. Łobiński, Anal. Commun., 1999, **36**, 77.
[34] M. Cooke, E. Bruland, Environ. Sci. Technol., 1987, **21**, 1214.
[35] A. D. Ulivo, P. Papoff, J. Anal. Atom. Spectrom., 1986, **1**, 479.
[36] G. Tanzer, K G. Haumann, Atmos. Environ., 1990, **24A**, 3099.
[37] U. Örnemark, J. Pettersson, A. Olin, Talanta, 1992, **39**, 1089.
[38] M. Potin-Gautier, M. Astruc, P. Vermelin, Analusis, 1992, **20**, 73.
[39] G. Kölbl, K. Kalcher, K. Irgolic, Anal. Chim. Acta, 1993, **284**, 301.
[40] M. G. Cobo-Fernandez, M. A. Palacios, D. Chakraborti, P. Queuviller, C. Camara, Fresenius J. Anal. Chem., 1995, **351**, 438.
[41] J. Cai, M. Cabanas, J. L. Fernandez-Turiel, M. Abalos, M. J. Bayona, Anal. Chim. Acta, 1995, **314**, 183.
[42] K. Kölbl, Marine Chem., 1995, **48**, 185.
[43] J. Aller, C. Robles, Analyst, 1998, **123**, 919.
[44] N. Gilon, M. Potin-Gautier, J. Chromatogr., 1996, **732A**, 369.
[45] M. Gonzalez LaFuente, M. Dlasko, M. L. Fernendez-Sanchez, A. Sanz-Medel, J. Anal. Atom. Spectrom., 1998, **13**, 423.
[46] D. Behne, Analyst, 1992, **117**, 555.

Praca wpłynęła do Redakcji 12 marca 1999

WIADOMOŚCI 2000, 54, 1-2
chemiczne PL ISSN 0043-5104

FELIETON NAUKOWY

NOTATKI CHAOTYCZNE
XXVI. RADY SPOD DUŻEGO PALCA

Ignacy Z. Siemion

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Ignacy Z. Siemion, urodzony w 1932 r., ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Moskiewskim w 1955 r. Doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej — 1964. Doktor habilitowany nauk chemicznych — 1968. Profesor nadzwyczajny — 1974, profesor zwyczajny — 1981. Jest kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Własne zainteresowania badawcze: chemia i stereochemia peptydów i białek. Wypromował 19 doktorów chemii, z których trzech się habilitowało. Autor 6 książek, 240 prac oryginalnych i ponad 70 artykułów przeglądowych oraz dotyczących historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych".

Kilka lat temu Noblista J. D. Watson opublikował w „Science" niewielki artykuł, noszący tytuł: *Succeeding in science: some rules of thumb* [1]. Tytuł tej notatki to moje nie nazbyt udane tłumaczenie drugiego członu tytułu publikacji Watsona. Rad spod dużego palca nie traktuje się całkiem poważnie, ot, są to takie sobie twierdzenia typu „pi razy drzwi". Ale tym razem pochodzą one od uczonego, którego pozycja w historii nauki pozostanie i w przyszłości niekwestionowana. Uczony, zastanawiając się nad własną drogą w nauce, stara się ze swych doświadczeń wyłowić jakieś nauki, które mogłyby pomóc początkującym w nauce młodym ludziom osiągnąć sukces. Swoje rady, jak świadczy tytuł artykułu, traktuje z przymrużeniem oka, ale przecież warto poświęcić im chwilę czasu.

Wypowiedź Watsona mieści się w typowym dla piśmiennictwa amerykańskiego nurcie niezliczonych tam poradników życiowych. Można tam znaleźć rady na każdą okoliczność:

„Jak samemu zbudować werandę",
„Jak odróżnić dobre wino od złego wina",
„Jakie imię wybrać dla swego dziecka",
„Jak najlepiej ulokować pieniądze" itd., itd.

Wśród dziwnych książek mojego ojca było np. tłumaczenie wydanej w końcu ubiegłego wieku książki pt. *Sztuka zdobycia majątku.* Mniejsza już o to, że ojcu książka ta wyraźnie nie pomogła, ale leżąc w szufladzie starej komody, została ona dokładnie przeczytana przez myszy. Wygryzły cały środek, tylko twarda okładka została nienaruszona. Dlatego nigdy nie zdołałem posiąść zawartych w tej książce niezawodnych rad.

Rady Watsona są, oczywiście, znacznie poważniejszej natury. Kieruje on je do młodych, ambitnych i inteligentnych ludzi. Takich, którzy mogą sprostać warunkom naukowego myślenia, sformułowanym niegdyś przez A. B. Garretta [2]:

„być poinformowanym,
być zorganizowanym,
być kreatywnym,
być obiektywnym,
być elastycznym".

Posiadanie umysłu o takich cechach, to oczywiście, niezbędy warunek osiągnięcia sukcesu w nauce. Wróćmy jednak do rad J. D. Watsona.

Jako młody student zajmował się on ornitologią. I oto wpadła mu w ręce książka Erwina Schrödingera, w której ten wspaniały fizyk-teoretyk wyłożył swoje poglądy na istotę życia jako zjawiska przyrodniczego. Watson zrozumiał wtedy, że głównym problemem współczesnej biologii jest problem struktury genu, a centralną w biologii nauką — genetyka. Na uniwersytecie w Bloomington znalazł Watson nauczyciela (był nim S. Luria), który umocnił w nim to przekonanie. Były to szczęśliwe w życiu Watsona okoliczności. „Ale, aby osiągnąć sukces w nauce — pisze Watson — potrzebujecie czegoś znacznie większego niż tylko

szczęście. Jest wielu ludzi rozgarniętych, a wśród nich wielu bardzo bystrych, a przecież w życiu do niczego nie dochodzą. Sądzę, że trzeba zespolić inteligencję z gotowością odrzucenia konwenansów, jeśli one blokują ci dalszą drogę. W moim przypadku oznaczało to zaniechanie sposobu postępowania Lurii zanim jeszcze ukończyłem rozprawę doktorską i zacząłem szukać własnej drogi. Oznacza to też, że wiele innych rzeczy trzeba robić nieco inaczej, niż to robi większość ludzi".

Przejdźmy jednak do rad Watsona. „Aby mieć sukces w nauce — czytamy dalej — unikajcie ludzi głupich [...] musicie trzymać się ludzi bardziej bystrych niż wy sami. Dokładnie tak jak w grach towarzyskich, grze w berka, czy w tenisa. Nigdy, nawet jeszcze jako dziecko, nie chciałem bawić się z kimś tak samo kiepskim jak ja. Zwycięstwo nie daje wtedy zadowolenia. W grze naukowej, jak i w życiu, celem najwyższym nie jest zwykłe zwycięstwo, ale zwycięstwo w czymś rzeczywiście trudnym. Inaczej mówiąc, trzeba zrobić coś, co przewyższa wasze możliwości i wybić się na czoło".

Następna rada Watsona głosi, że nie wolno unikać ryzyka. „Czasami — pisze on — ludzie przekonują was, że nie jesteście przygotowani do tego, by podjąć określony temat. Weźmy moją własną karierę. Zoolog Paul Weiss, który wykładał mi o bezkręgowcach, miał niezły umysł, ale brakowało mu wizji. Nie zechciał mi pomóc, kiedy decydował o moim stażu badawczym w Europie. Odebrał mi stypendium, kiedy przeniosłem się z Kopenhagi do Cambridge. Według niego, jako biolog nie byłem przygotowany do prac krystalograficznych. Miał, rzecz jasna, rację. Ale jedyną drogą dokonania istotnego przełomu w genetyce była analiza dyfrakcyjna, pomimo tego że większość ją uprawiających uważała DNA za cel nierealny. Kiedy rzucacie się na wielkie w nauce dzieło, dobrze być, aby na pewno wygrać, kimś niewykwalifikowanym [...] Oczywiście, ignorowanie pouczeń tych, którym się wydaje, że mają prawo kontrolowania waszego losu, może być bolesne. Często oznacza ono odrzucenie waszego mentora, szefa laboratorium, czy szefa wydziału. By pójść, dokąd chcecie iść, musicie być gotowi do rozstania ze swoimi wtórnymi rodzicami. Prawdopodobnie kiedyś odeszliście od prawdziwych rodziców i było to niełatwe, teraz musicie opuścić swoich naukowych herosów".

Przy tym wszystkim — uważa Watson — warto się jednak ubezpieczyć. „Musicie — pisze — być zawsze pewni, że macie asa w rękawie, który wybawi was z kłopotów". W wypadku Watsona takim asem był Max Perutz, a także John Kendrew. Kendrew dał mu mieszkanie we własnym domu, kiedy to Paul Weiss odebrał Watsonowi stypendium.

Kolejna rada Watsona to rada, aby nie robić niczego, co człowieka nudzi, czego się nie lubi. I dlatego trzeba mieć wokół siebie ludzi, którzy mogą nas intelektualnie wesprzeć. Wtedy można poddać swoje pomysły osądowi przyjaciół. Brak takich dyskusji był, zdaniem Watsona, przyczyną niepowodzeń w pracach nad DNA i Rozalindy Franklin, i Linusa Paulinga. Pierwsza nie miała z kim porozmawiać. A Pauling był już zbyt wielki, by z kimkolwiek

rozmawiać. Uczestnictwo w dyskusji naukowej jest więc, zdaniem Watsona, istotnym warunkiem powodzenia w pracy badawczej. „Stąd — kończy nasz Autor — wynika moja ostatnia rada. Jeśli nie możesz sprostać równym sobie, porzuć naukę".

Rady, jakie daje Watson, można by scharakteryzować jako pochwałę przebojowości, ale przebojowości ubezpieczonej. Wprawdzie nawołuje on do odważnej walki o własną pozycję, ale przecież radzi, by za plecami mieć życzliwych protektorów spośród mocnych intelektem uczonych. Dlatego, może wbrew intencjom Autora, jego rady mieszczą się w obrębie znanej prawdy, że wybitni uczniowie wyrastają w pracowniach wybitnych nauczycieli. I właśnie dlatego warto, rozpoczynając swą własną drogę w nauce, wybierać pracownie wybitnych uczonych. Ma to jednak i swoje ujemne strony. Wybitny uczony cierpi na chroniczny brak czasu, który zabierają mu konferencje, podróże, prace redaktorskie itp. Nie jest w stanie bezpośrednio czuwać nad każdym krokiem młodego adepta. Czasem nie jest łatwo nawet dostać się do niego na rozmowę. Opowiadał mi kiedyś znany amerykański chemik peptydowy, Maurycy Manning, że w pracowni V. du Vigneauda, gdzie przebywał, tygodniowe sprawozdania dla szefa były w trzech kolorach. Na białym papierze pisano zwykłe sprawozdania. Na zielonym — gdy się wykryło coś ciekawego. Czerwony zaś kolor oznaczał, że wykryto coś bardzo ważnego i potrzebna jest rozmowa z szefem.

— „Było więc — zauważyłem — bardzo trudno dostać się do szefa?"

— „Ależ nie tak trudno — odpowiedział mój rozmówca — przecież wiesz, że du Vigneaud wprowadził redukcję sodem w ciekłym amoniaku, jako metodę zdjęcia osłon podczas syntezy peptydów. Wszystko, co się zrobiło w ciekłym amoniaku, miało więc rangę wydarzenia bardzo ważnego. Robiłeś coś takiego i wtedy miałeś okazję porozmawiać z szefem o wszystkim innym".

Mimo iż szef — wybitny uczony — jest na ogół trudno osiągalny, warto być w jego pracowni. Bo wokół wybitnego uczonego skupia się grono bardzo zdolnych ludzi i codzienne z nimi kontakty są niezwykle pożyteczne. Ale najważniejsza jest jednak możliwość doszlusowania do ważnej i aktualnej tematyki badawczej. Fakt, że zapaliło się swoje małe światełko obok mocnego światła takiego nauczyciela i jest się współautorem jego publikacji, mocno promuje młodego pracownika nauki w świecie i, jak się to mówi, „robi mu nazwisko". Wielu młodych badaczy umie już zresztą u nas korzystać z zalet takiego sterowania własnym losem i, doprawdy, nie można im tego mieć za złe.

Tutaj dotknęliśmy bardzo istotnej sprawy. Sprawy wynajdywania nośnych, tzn. ciekawych i ważnych problemów badawczych. Ciekawy problem to już prawie połowa sukcesu w nauce. Uczeń czerpie na ogół, zwłaszcza w początkach swej pracy, tematy z pomysłów swego nauczyciela. Ale chce się przecież stanąć wreszcie na własnych nogach!

Ważnym źródłem pomysłów są rozmowy i dyskusje na sympozjach, konferencjach, seminariach. Ale trzeba wiedzieć, że w ogniu takich dyskusji można

temat znaleźć, ale można i stracić. Bo inni uczestnicy dyskusji też przecież polują na pomysły. Wśród badaczy amerykańskich istnieje np. przekonanie, że to, co się ujawnia w dyskusji, staje się własnością ogółu i można z tego wspólnego już dobra korzystać. Dawno temu odkryliśmy z kolegą, K. Nowakiem, że azlaktony, uważane za podstawowe źródło racemizacji podczas syntez peptydów, reagują z hydrazyną bez racemizacji. Bardzo nas to małe odkrycie ucieszyło i opowiedziałem o nim na sympozjum w Budapeszcie. Nim jednak o tym cokolwiek napisaliśmy, jeden z uczestników tego sympozjum ogłosił w JACS artykuł na ten temat. Był szybszy.

Takie doświadczenia trzeba mieć na uwadze. Tym niemniej, konferencje naukowe pozostają ważnym polem poszukiwania nowych i ciekawych tematów. Można tam przecież usłyszeć o problemach czekających na rozwiązanie, a ci, co o nich mówią, wzywają nawet czasami uczestników konferencji do podjęcia trudów ich rozwiązania.

Prace seminaryjne to też niezłe źródło pomysłów badawczych. Oto jak o własnym doktoracie pisał ceniony wrocławski fizyk-teoretyk, Jan Rzewuski:

„Zacząłem myśleć [było to w roku 1945, I. S.] o doktoracie. Nie było nikogo, kto mógłby zasugerować mi jakiś temat. Musiałem sam coś wymyślić. I tu przypadek przyszedł mi z pomocą. Profesor Stefan Pieńkowski prowadził bardzo uroczyste seminarium z fizyki doświadczalnej, na które wszyscy pracownicy na ul. Hożej musieli uczęszczać. Miał on zwyczaj przysyłać swoim pracownikom karteczki następującej treści: »Pan ... zechce w dniu ... zreferować na seminarium z fizyki pracę nad tytułem ... opublikowaną w ...«.

Taka kartka była wyrokiem ostatecznym i nie było odwołania. I ja dostałem kiedyś taką kartkę. Byłem wściekły. Praca, którą otrzymałem, była czysto doświadczalna i dotyczyła jakichś śladów w komorze Wilsona, które na pierwszy rzut oka zupełnie mnie nie interesowały. Ale, jak powiedziałem, nie było odwołania. Musiałem pracę przeczytać i zrozumieć. Chodziło o nowo odkryty efekt tworzenia się par elektron-pozyton w zderzeniu fotonu z elektronem. Był to efekt o wiele słabszy od znanego już efektu tworzenia się par w zderzeniu fotonu z jądrem. Obraz w komorze Wilsona odróżniał się tym, że było widać trzy ślady zamiast dwóch. Dodatkowy ślad pochodził od elektronu odrzutu. Efekt nie był jeszcze opisany matematycznie i pomyślałem sobie, że może to być dobry temat pracy doktorskiej. Zabrałem się do roboty i po pół roku miałem gotową rozprawę doktorską" [3].

(W tym miejscu winienem podziękować redaktorowi „Postępów Fizyki", panu profesorowi A. Sobiczewskiemu za zwrócenie mi uwagi na bardzo ciekawe wspomnienia J. Rzewuskiego i ich udostępnienie.)

Najważniejszą jednak drogą szukania pomysłów badawczych była (i pozostała) lektura publikacji innych badaczy. We wspomnieniach M. Śmiałowskiego znajdujemy np. taki passus dotyczący Włodzimierza Trzebiatowskiego: „Sam kiedyś mi wyznał, że obiera tematykę badań zwykle w oparciu o studia literatury, szczególnie zaś o tablice danych fizykochemicznych; jeśli jakichś

danych brak, to bierze się do uzupełniania. Jest to dość często przez badaczy obierana droga, dla mnie raczej mało ponętna" [4].

Mimo dość kwaśnej oceny takiego sposobu postępowania, jaką daje pamiętnikarz, nie można temu sposobowi odmówić racjonalności i skuteczności. Luki w zapisach danych fizykochemicznych mogą wskazywać, że kryje się tam coś szczególnie ciekawego, czego nie umieli, czy też nie mogli zrobić poprzednicy.

Trzeba czytać i kojarzyć poznawane podczas lektury fakty z tym, co już znamy. To najlepsza droga poszukiwania tematów badawczych.

Drogę taką mogą też wskazać ogólne zalecenia i sformułowania wielkich uczonych. Chemik, poszukujący tematu, staje na rozstajach dróg do trzech wyraźnie zarysowanych obszarów badań. Może się zająć badaniem struktury związków, ich przemianami i reaktywnością bądź ich działaniem biologicznym. W biochemii ten ostatni obszar przybiera postać roli biologicznej. W tym kontekście warto przytoczyć uwagę rzuconą kiedyś przez C. F. Cricka: „if one can't study function, then one should study structure" [5]. Taki wybór istotnie nie może zawieść.

Pomysły, jakie przychodzą nam do głowy, muszą być przez nas, rzecz jasna, krytycznie ocenione, obejrzane ze wszystkich stron. I tutaj powinna nami kierować dewiza K. Poppera: „Nigdy nie traktuj poważnie problemów dotyczących słów i ich znaczeń. Poważnie należy brać problemy faktyczne i stwierdzenia dotyczące faktów: teorie, hipotezy, problemy, dla których stanowią rozwiązanie, oraz problemy, które z nich wynikają" [6].

Dobrze by było, gdyby chemik, który już wie, czym chce się zająć i obmyślił odpowiednie doświadczenia, a teraz przystępuje do prac eksperymentalnych, kierował się wielce zasadną uwagą profesora Columbia University, C. F. Chandlera. Ten uważał, że, aby rozwiązać problem chemiczny, wystarczy przestrzegać dwóch reguł: zmieniać na raz tylko jeden parametr badanego układu i wszystko dokładnie zapisać [7]. Doświadczony chemik od razu widzi, jak zasadne są te reguły. Bo powodowany niecierpliwością młody chemik często zmienia warunki w toku doświadczenia. A potem o jego przebiegu nic sensownego nie może powiedzieć. A zapisanie wszystkiego, co się zaobserwowało? Za moich młodych lat nasi szefowie lubili włączać się do eksperymentu, porywając na przykład otrzymany właśnie preparat „do krystalizacji". Pamiętam rozpacz mojej znajomej, asystentki profesora Leonarda Kuczyńskiego, kiedy ten wprawdzie jej preparat pięknie wykrystalizował, ale nie pamiętał, jak to zrobił. „To była — mówił — taka mieszanina różnych rozpuszczalników". Nie tylko więc młodzi, ale i doświadczeni chemicy popełniają grzechy wobec wymogu dokładnego opisu doświadczenia.

Badania wymagają cierpliwości. To znaczy, że tematu, którym zajęliśmy się, nie można porzucać zbyt szybko. Tutaj warto przytoczyć fragment wspomnień naszego znanego fizykochemika, J. Zawidzkiego, z czasów jego stażu badawczego w laboratorium W. Ostwalda w Lipsku:

„[...] Amerykanie [...] byli pracownikami niesłychanie wytrwałymi i systematycznymi, nie zrażającymi się największym niepowodzeniem. Jako typowy przykład [...] mogę przytoczyć Amerykanina, Dr Huletta. Otrzymał on jako temat pracy eksperymentalnej zbadanie ilościowe wpływu ciśnienia na temperatury topnienia oraz temperatury przemian polimorficznych substancji stałych. Badania były wykonywane za pomocą pompy Cailleteta w cienkich rurkach szklanych, ogrzewanych odpowiednimi cieczami. Początkowo wszystkie rurki pękały już przy ciśnieniach leżących poniżej 100 atmosfer. Wówczas zwrócił on uwagę na sposób umocowania rurek w gilzach metalowych, komunikujących się z pompą. Zmieniając sposób umocowania rurek doszedł do tego, że te same rurki, które początkowo pękały przy ciśnieniu od 50 do 100 atmosfer, wytrzymywały następnie z łatwością ciśnienia dochodzące do 500, a nawet 600 atmosfer. Jednakże rezultat ten został osiągnięty dopiero po 4 do 5-ciomiesięcznych usiłowaniach bezskutecznych. Przy czym nadmienić należy, że przygotowania do każdego doświadczenia zajmowały po kilkanaście godzin czasu, podczas gdy sam pomiar trwał najwyżej godzinę. Przez szereg miesięcy podziwiałem codziennie ten niezwykły spokój i flegmę, z jaką Dr Hulett czynił przygotowania do pomiaru, który się zazwyczaj nie udawał i następnie z tym samym spokojem rozbierał całe urządzenie i przygotowywał do następnego, równie beznadziejnego doświadczenia. Przyznam się, że ten jego spokój i cierpliwość zaimponowały mi" [8].

Nie wiem, jak takie cnoty badawcze wyglądają dziś u młodego pokolenia Amerykanów, ale na pewno potrafią im sprostać Japończycy. Przebywając niegdyś na stażu w pracowni prof. Th. Wielanda w Heidelbergu przyjaźniłem się ze stażystą z Japonii, doktorem E. Munekatą. Profesor Wieland skłonił go, by podjął się syntezy falloidyny, peptydowej toksyny muchomora sromotnikowego, związku o bardzo skomplikowanej budowie. Kilka wcześniejszych prób syntezy, jakie podejmowano w pracowni Wielanda, nie powiodło się. Kiedy Munekata był już bliski końca wieloetapowej syntezy, eksplozja wyparki zniszczyła cały preparat. „Cóż teraz zrobisz?" — zapytałem go wtedy. „Cóż — odpowiedział — trzeba zaraz zaczynać robotę od początku".

Tutaj jednak pojawia się pytanie, jak długo można i trzeba drążyć nie dający pozytywnych wyników temat. Bo czy warto zbyt długo bić głową o ścianę? Elastyczność to jedna z cech naukowego myślenia według Garretta. Ale, z drugiej strony, są przecież przykłady sukcesów osiąganych dzięki wytrwałości. Pamiętam, jak, dawno już temu, staliśmy gromadą młodych adeptów nauki z różnych krajów wokół plastykowego pudełka, zawierającego przesławną szczękę *Homo heidelbergensis*. Uczony, który ją znalazł, poświęcił na poszukiwania kilkanaście lat życia. Wierzył jednak, że w tak pięknej okolicy, jaką jest dolina Neckaru, musieli żyć praludzie, właśnie dla jej piękna. I grzebiąc w miejscowych kopalniach piasku wygrzebał w końcu tę szczękę. Oto przykład głębokiej wiary we własną hipotezę badawczą. Wiary prowadzącej do sukcesu. Oglądając szczękę jeden z moich towarzyszy, matematyk słowacki, westchnął głęboko:

„dlaczego jednak — powiedział — czegoś takiego nikt u nas nie znalazł?" — „Bo zabrakło wam — zażartowałem wtedy — niemieckiej gruntowności". Poważnie jednak mówiąc, nie jestem zdania, by w chemii podobna gruntowność, zwłaszcza dziś, w dobie szalonego wyścigu naukowego, mogła być do zaakceptowania.

To tyle, co mi przychodzi do głowy w związku z poszukiwaniem i realizacją tematów badawczych. Ale muszę też dodać, że są i tacy, którzy twierdzą, że z każdego śmiecia można wydłubać złote ziarno, trzeba tylko dostatecznie długo dłubać.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

[1] J. D Watson, *Succeeding in science: some rules of thumb*, Science, 1993, **261**, 1812–1813.
[2] A. B. Garrett, *The discovery process and creative mind*, J. Chem. Educ., 1964, 479–482.
[3] J. Rzewuski, *Wspomnienia*, Postępy Fizyki, 1999, **50**, 71–72.
[4] M. Śmiałowski, *Wspomnienia*, Warszawa 1995, s. 466.
[5] J. W. R. Schwabe, A. Klug, Nature Struct. Biol., 1994, **1**, 345.
[6] K. Popper, *Nieustanne poszukiwania. Autobiografia intelektualna*, Znak, Kraków 1997, s. 28.
[7] H. Platt, R. A. Baker, J. Chem. Educ., 1931, **8**, 1969.
[8] J. Zawidzki, *Wspomnienia*, Warszawa 1934, s. 148–150.

Do Autorów i Czytelników

Redakcja, analizując materiały dotychczas publikowane i biorąc pod uwagę propozycje Czytelników, widzi możliwość druku na łamach „Wiadomości Chemicznych" interesujących rozpraw habilitacyjnych w formie zwartych monografii.

Prosimy nadsyłać prace tak, aby spełniały wymogi regulaminu dla Autorów.

Zachęcamy Państwa do skorzystania z tej formy publikacji, widząc w tym korzyść obustronną, zarówno dla szerokiego grona Czytelników, jak i Autorów.

Redakcja zastrzega sobie prawo ostatecznej akceptacji rozpraw do druku.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych"

WIADOMOŚCI 2000, 54, 1-2
chemiczne PL ISSN 0043-5104

KRONIKA

XLII ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W RZESZOWIE, 6–10 września 1999 r.

W przedostatnim roku kończącego się XX wieku XLII Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego odbył się w Rzeszowie w dniach 6–10 września. Przewodniczącym Komitetu Organizacyjnego był dr hab. inż. Jan Kalembkiewicz, prof. Politechniki Rzeszowskiej, a Komitetu Naukowego – prof. dr hab. Stanisław Kopacz. Dla środowiska chemików rzeszowskich skupionych na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej było to ogromne i ważne wydarzenie. Rzeszów po raz pierwszy w historii PTCh gościł chemików z całego kraju i z zagranicy, a różnorodność prezentowanej tematyki naukowej wymagała szczególnych przedsięwzięć. Obrady Zjazdu prowadzono w 11 sekcjach naukowych poświęconych chemii analitycznej, chemii nieorganicznej, chemii organicznej, chemii środowiska, chemii i technologii polimerów, dydaktyce chemii, elektrochemii, forum młodych, technologii chemicznej, inżynierii chemicznej, materiałom wysokoenergetycznym. Odbyły się też trzy mikrosympozja: komputery w badaniach i nauczaniu chemii, modelowanie struktury i właściwości polimerów, związki krzemoorganiczne. Obrady naukowe toczyły się w Rzeszowie, a także w ramach sesji wyjazdowej poświęconej związkom krzemoorganicznym – w Nowej Sarzynie.

Udział w Zjeździe wzięło ok. 1000 osób, w tym ok. 60 gości z zagranicy, z Anglii, Austrii, Danii, Czech, Litwy, Rosji, Słowacji, Ukrainy, USA i Włoch. Najliczniej reprezentowane były sekcje chemii nieorganicznej i organicznej, technologii chemicznej i technologii polimerów. Poziom merytoryczny przedstawionych prac, a także prowadzonych dyskusji uczestnicy Zjazdu ocenili bardzo wysoko.

Nieodłącznymi elementami Zjazdu były wystąpienia programowe prezesów PTCh i SITPChem oraz wyróżnienie najwybitniejszych chemików z kraju i z zagranicy członkostwem honorowym i medalami. Prezes PTCh prof. Jerzy Konarski zwrócił uwagę na potrzebę konsolidacji środowiska chemicznego, jego dalszy intensywny rozwój, a także propagowanie i rozwijanie współpracy na arenie krajowej i zagranicznej, prowadzącej do dalszego rozwoju polskiej chemii. Prezes SITPChem mgr inż. Jerzy Kropiwnicki nawiązał natomiast do roli polskiego przemysłu w gospodarce narodowej oraz określił perspektywy jego dalszego rozwoju i rolę inżyniera w tym procesie.

Otwarcie Zjazdu zaszczycili m.in. prezydent miasta Rzeszowa dr inż. Andrzej Szlachta, wicewojewoda podkarpacki Wiesław Różycki, wiceprzewodniczący Zarządu Województwa Podkarpackiego Jan Tomaka, a także prof. Tadeusz Markowski – rektor Politechniki Rzeszowskiej i prof. Włodzimierz Bonusiak – rektor WSP w Rzeszowie. Przemysł reprezentował m.in. dyrektor Zakładów „Organika Sarzyna" w Nowej Sarzynie mgr inż. Władysław Piłat.

Podczas Zjazdu wręczono dyplomy, medale i nagrody. Członkostwo honorowe PTCh otrzymali: prof. Nikołaj Plate z Rosyjskiej Akademii Nauk z Moskwy, prof. Janet Osteryoung z North Carolina State University z USA, prof. Zbigniew Galus z Uniwersytetu Warszawskiego.

Medal im. Kostaneckiego za wybitne osiągnięcia w zakresie chemii organicznej otrzymał prof. Gotfryd Kupryszewski z Uniwersytetu Gdańskiego, Medal im. Zawidzkiego za wybitne osiągnięcia w zakresie chemii fizycznej – prof. Andrzej Ziabicki z Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie, Medal im. Harabaszewskiego za wybitne osiągnięcia w dydaktyce chemii – dr Maria Pietruszewska z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Nagrodę im. B. Znatowicza za najlepszy artykuł w „Wiadomościach Chemicznych" w r. 1998 przyznano dr Marcinowi Molskiemu z UAM w Poznaniu za pracę pt. „Jakie własności cząsteczek dwuatomowych można wyznaczyć z widm rotacyjno-wibracyjnych?".

Odznaki Honorowe PTCh otrzymali: prof. Wiesław Wojnowski z Politechniki Gdańskiej, dr hab. Romuald Piosik, prof. UG z Uniwersytetu Gdańskiego, dr hab. Marek Tkacz z Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie, dr Romuald Grobelny z Uniwersytetu Wrocławskiego. SITPChem przyznało Medal Świętosławskiego dyrektorowi Władysławowi Piłatowi z Zakładów „Organika Sarzyna" oraz Srebrną Odznakę Honorową NOT prof. Mieczysławowi Kucharskiemu, dziekanowi Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej.

Zarówno PTCh, jak i SITPChem wyróżniły najlepsze prace dyplomowe zrealizowane w 1998 r. przez studentów kończących wyższe studia chemiczne. W pierwszym dniu Zjazdu odbyło się także Walne Zgromadzenie członków PTCh, na którym przedstawiono m.in. sprawozdanie za rok ubiegły, sprawozdanie Głównej Komisji Rewizyjnej oraz sprawozdania przedstawicieli Rad

Redakcyjnych „Polish Journal of Chemistry", „Wiadomości Chemicznych" i „Orbitala". Ponadto odbyły się posiedzenia Zarządu Głównego PTCh i SITPChem, posiedzenie wspólne tych zarządów oraz zebranie przewodniczących Oddziałów PTCh.

Rzeszowskiemu Zjazdowi PTCh i SITPChem towarzyszyły dodatkowe imprezy, którymi były m.in.:

– I Ogólnopolskie Seminarium Sprawozdawcze KBN w Zakresie Nauk Chemicznych, w którym wzięli udział m.in. wiceprzewodniczący KBN, profesor Bogdan Marciniec, oraz mgr inż. Krzysztof Szubski, naczelnik Wydziału Nauk Chemicznych, Chemii Technicznej i Inżynierii Procesowej Departamentu Badań KBN,

– Forum Młodych, organizowane po raz pierwszy z udziałem studentów wydziałów chemicznych uczelni z Czech, Słowacji, Ukrainy i Polski,

– prezentacja Rzeszowskiego Ośrodka Chemicznego skupionego na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej pod hasłem „Nauka i Przemysł", impreza także organizowana po raz pierwszy podczas Zjazdu PTCh i SITPChem,

– koncert folklorystyczny „Na rzeszowską nutę", który pomimo piłkarskiego meczu Anglia–Polska cieszył się ok. 700-osobową frekwencją.

Dopełnieniem zjazdowych obrad były wycieczki organizowane do Łańcuta, Leżajska, Nowej Sarzyny i w Bieszczady, a także wystawa sprzętu, aparatury i literatury fachowej prezentowana przez ok. 20 firm.

Organizatorzy Zjazdu dołożyli starań, aby przebieg spotkania odbył się w miłej i spokojnej atmosferze, na co wpływ miała także słoneczna pogoda z bardzo ciepłymi nocami, zachęcająca do spaceru po pięknym osiedlu Politechniki Rzeszowskiej.

Należy także wspomnieć o licznych wywiadach prasowych, radiowych i telewizyjnych, co, przy niewielkiem zainteresowaniu mediów na co dzień sprawami polskiej chemii, było możliwością propagowania i informowania opinii społecznej o dokonaniach naszych uczonych.

Organizatorzy Zjazdu dziękują wszystkim uczestnikom za przyjazd do Rzeszowa, udział w obradach i wniesienie wielu nowych treści do referowanych tematów. Przepraszamy jednocześnie za niedociągnięcia, których przy tak licznym gronie uczestników nie udało się uniknąć. Za rok, zgodnie z zapowiedzią, spotkamy się w centrum Polski, na kolejnym Zjeździe Naukowym PTCh oraz SITPChem w Łodzi.

Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego
Dr hab. inż. Jan Kalembkiewicz, prof. PRz.

Przewodniczący Komitetu Naukowego
Prof. dr hab. Stanisław Kopacz

MIĘDZYNARODOWA KONFERENCJA

„CZYSTOŚĆ ŚRODOWISKA NATURALNEGO W NASZYM MIEŚCIE"

Lwów, 21–24 września 1999 r.

Międzynarodowa konferencja pt. „Czystość środowiska naturalnego w naszym mieście" odbyła się we Lwowie w dniach 21–24 września 1999 r. Organizatorami tej konferencji byli m.in.: Uniwersytet i Politechnika we Lwowie, Towarzystwo Chromatograficzne Ukrainy oraz Zachodnie Centrum Ukraińskiego Oddziału Światowego Laboratorium we Lwowie (ZCUOŚL było organizatorem Warsztatów Badawczych NATO w 1997 r., zob. GP, nr 45–46, s. 17). Przewodniczącym Komitetu Organizacyjnego był dr Modest Gerciuk z Towarzystwa Chromatograficznego Ukrainy.

Do udziału w Konferencji zostali z Polski zaproszeni prof. dr hab. Roman Leboda z Wydziału Chemii UMCS w Lublinie oraz prof. dr hab. Stanisław Kopacz i dr hab. Maria Kopacz z Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej. Prof. S. Kopacz wszedł w skład Komitetu Naukowego tej Konferencji i wygłosił referat pt. „Rozpowszechnienie chromu w środowisku naturalnym i jego analiza" (współautor — dr hab. inż. Jan Kalembkiewicz, prof. PRz). Prof. Maria Kopacz była współautorką pracy pt. „Mieszane fazy stałe do ekstrakcyjno-chromatograficznego określania fenolu i gwajakolu w wodzie pitnej", prezentowanej przez prof. J. I. Korenmana ze współpracownikami z Woroneskiej Państwowej Akademii Technologicznej (Woroneż, Rosja).

W Konferencji, której obrady odbywały się w języku ukraińskim i rosyjskim (oraz poza obradami — w języku polskim), wzięło udział 149 osób z Gruzji, Jugosławii, Polski, Rosji i Ukrainy.

Tematyka Konferencji obejmowała następujące zagadnienia:

— stan środowiska we współczesnych miastach,

— poszukiwanie dróg wiodących do rozwiązania zagadnień związanych z zachowaniem środowiska naturalnego,

— czystość środowiska a zdrowie mieszkańców,

– metody analizy zanieczyszczeń obiektów środowiska,
– techniczne i aparaturowe rozwiązania zagadnień związanych z zanieczyszczeniem środowiska naturalnego.

W trakcie trwania Konferencji odbyło się spotkanie towarzyskie we lwowskim Ratuszu oraz wycieczka po pięknej lwowskiej starówce oraz na Cmentarz Łyczakowski i Cmentarz Orląt Lwowskich.

Stanisław Kopacz

Redakcja „Wiadomości Chemicznych" informuje, że są u nas do nabycia następujące pozycje „Biblioteki Wiadomości Chemicznych":

Nomenklatura steroidów (Zalecenia 1989), tłum. J. W. Morzycki i W. J. Szczepek, cena 3,— zł

J. Połtowicz, T. Młodnicka, *Metaloporfiryny jako katalizatory procesów utleniania*, cena 3,— zł

A. Huczko, P. Byszewski, *Fulereny i nanorurki węglowe*, cena 5,— zł

Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990, red. Z. Stasicka, cena 25,— zł

Z. Kluz, M. Późniczek, *Nomenklatura związków chemicznych. Poradnik dla nauczycieli*, cena 10,— zł

I. Z. Siemion, *Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej*, cena 18,— zł

Bibliografia „Wiadomości Chemicznych" za lata 1988–1997, cena 3,— zł

Podstawowa terminologia stereochemii oraz Słownik podstawowych terminów w nauce o polimerach, red. O. Achmatowicz, B. Szechner i P. Kubisa.

W 2000 r. ukaże się:

Nomenklatura węglowodanów. Zalecenia 1996, tłum. i red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski

Książki wysyłamy na koszt zamawiającego. Zamówienia prosimy kierować pod adresem: Redakcja „Wiadomości Chemicznych", ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław. Opłaty należy wnosić na konto: BHP SA I O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych", Nr 10601679-320000400597.

Do nabycia jest również książka Z. Ruziewicza *Ludzie i dzieła. Studia nad historią chemii na ziemiach polskich*, wyd. Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, cena 10,— zł.

WIADOMOŚCI 2000, 54, 1-2
chemiczne PL ISSN 0043-5104

NOWE WYDAWNICTWA

Andrzej Cygański, **Chemiczne metody analizy ilościowej**, wydanie piąte rozszerzone, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1999

Nowa edycja tego popularnego wśród studentów podręcznika różni się od poprzednich wydań głównie tym, że dołączono dwa nowe rozdziały; „Ekstrakcja" oraz „Wymiana jonowa". Jest to zresztą rozszerzenie ze wszech miar uzasadnione.

Od strony edytorskiej trudno coś książce zarzucić, chociaż znaczna objętość (550 stron) w połączeniu z klejonym grzbietem i miękką, lakierowaną okładką nie wróży podręcznikowi długiego życia w warunkach pracy laboratoryjnej.

Rozdział pierwszy, „Zagadnienia ogólnoanalityczne", obszernie omawia zadania i rolę chemii analitycznej, jej podział, zasady pobierania próbek, przeprowadzanie ich do roztworu, wielkości charakteryzujące metodę analityczną, wprowadza Czytelnika w statystyczne metody interpretacji wyników i zapoznaje Go z podstawowymi pojęciami potrzebnymi w obliczeniach. Szczególnie mogą się tutaj podobać przykłady zastosowania metod analitycznych, zwłaszcza analizy śladowej w kryminalistyce.

Następny rozdział, „Podstawowe czynności pomiarowe w analizie ilościowej", omawia podstawowy sprzęt i jego zastosowanie (wagi, szkło laboratoryjne itp.). Wydaje się jednak, że obszerne omówienie wag periodycznych jest anachronizmem, skoro w praktyce laboratoryjnej takich wag już się nie używa.

W rozdziałach szczegółowych, w odróżnieniu od większości znanych podręczników, jako pierwsze omawiane są równowagi heterogeniczne i analiza wagowa. Ma to metodyczne uzasadnienie, jednak problemy zaczynają się, gdy trzeba np. omówić wpływ pH na rozpuszczalność soli słabych kwasów (s. 165).

Autor konsekwentnie trzyma się założonej konwencji: po części teoretycznej, ilustrowanej przykładami rachunkowymi, następuje część praktyczna (m.in. szczegółowe przepisy wybranych analiz); rozdziały kończą przykładowe zadania i zagadnienia. Szkoda jednak, że po macoszemu potraktowano alkacymetryczne oznaczanie soli (np. NaCl) na kolumnie jonitowej. Odpowiedni rozdział nosi tytuł „Oznaczanie stężenia soli", ale z treści nie wynika wcale, że chodzi właśnie o oznaczenie stężenia, ponadto sam przepis nie jest wystarczająco precyzyjny, żeby móc go zastosować w praktyce. Dlaczego np. roztwór oznaczanej soli ma być wprowadzany do kolumny z rozdzielacza, a nie np. pipetą?

Wydaje się, że książka wymaga starannego przeredagowania w następnych wydaniach. Oto niektóre z zauważonych nieścisłości i niedogodności:

- Rozdz. 2.2.4 „Pomiar masy roztworów mianowanych podczas miareczkowania" jest niezrozumiały dla studenta i należy go albo usunąć, albo rozszerzyć.

• W rozdziale pt. „Mechaniczne zatrzymywanie" (s. 147) nie wyjaśniono, czym się ono różni od uprzednio omówionej okluzji.

• S. 157 i dalsze: wyprowadza się tutaj iloczyn rozpuszczalności z prędkości osadzania i rozpuszczania osadów. Dlaczego wcześniej nie wprowadzono pojęcia równowagi chemicznej oraz stałej równowagi?

• Na s. 159 i dalszych wprowadza się pojęcia siły jonowej, współczynnika aktywności i aktywności jonów. Skoro jednak robi się to w rozdziale poświęconym osadom trudno rozpuszczalnym, pozostawi to u Czytelnika wrażenie, że te wielkości mają zastosowanie tylko w tych zagadnieniach.

• Na s. 165 wprowadza się pojęcie stałej dysocjacji kwasowej (w rozdziale poświęconym wpływowi pH na rozpuszczalność osadów), po czym, w rozdziale 4.3.1, ponownie rozważa się równowagi kwasowo-zasadowe. Takiemu powtórzeniu zapobiegłoby umieszczenie wcześniej osobnego rozdziału poświęconego równowagom chemicznym, o czym wspomniano już wcześniej.

• Autor stosuje pojęcie hydrolizy soli. Nie jest ono potrzebne, jeśli konsekwentnie stosować teorię Brønsteda. Zresztą, gdybym był studentem, z rozdziału 4.3.1 chyba nie zdołałbym zrozumieć, czym są stała i stopień hydrolizy.

• Rozdział 3.4 zaczyna się od słów „Wprowadzenie układu SI w obliczeniach analizy wagowej jest znacznie prostsze niż w obliczeniach analizy miareczkowej...", jednak obliczenia prowadzi się w gramach czy mililitrach, gęstości zaś podaje w g/cm^3. Należałoby przynajmniej wyjaśnić studentom przyczynę takiego stanu rzeczy.

• Nie powinno się już stosować pojęcia „stężenie normalne" i „gramorównoważnik", z czego zresztą Autor zdaje sobie sprawę (*vide* przypis na s. 231), ale ich używa.

• Rozdział 4.3.3: zwykle stosujemy stopień, a nie procent zmiareczkowania.

• Niezbyt fortunnie narysowane wykresy na rys. 4.6 i 4.7 sugerują bardzo małe skoki miareczkowania dla H_3PO_4 miareczkowanego zasadą sodową czy Na_2CO_3 miareczkowanego kwasem solnym, co nie jest prawdą.

• W przepisie na nadmanganometryczne oznaczanie żelaza powtórzono błąd, a raczej nielogiczność znaną także z innych podręczników (np. Jerzy Minczewski, Zygmunt Marczenko, *Chemia analityczna*, wydanie siódme poprawione, tom 2: *Chemiczne metody analizy ilościowej*, PWN, Warszawa 1997). Po co mianowicie próbkę po redukcji cyną przenosić do większej zlewki, skoro można było od razu użyć naczynia o odpowiedniej objętości?

Te i inne uwagi nie umniejszają bynajmniej wartości książki, która stanowi interesujące połączenie w jednym tomie zagadnień praktycznych i teoretycznych. Wprawdzie te ostatnie są szerzej ujęte w popularnym podręczniku pt. *Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*, praca zbiorowa pod red. Z. Galusa, wyd. piąte, PWN, Warszawa 1994, ale zakres materiału i liczba zadań umieszczonych w omawianym dziele są całkowicie wystarczające dla studentów wydziałów chemicznych uniwersytetów i politechnik. Może jestem w tym poglądzie odosobniony, ale podoba mi się, że nie podano rozwiązań zadań (z wyjątkiem zadań przykładowych).

Niewątpliwie warto namówić Autora do starannej rewizji tekstu przed następnym wydaniem. Chodzi tu nie tylko o wymienione usterki, ale przede wszystkim o czytelność niektórych wywodów teoretycznych. Niezależnie od tego uważam, że *Chemiczne metody analizy ilościowej* stanowią cenną pomoc dydaktyczną i warto je zalecać studentom, wykonującym ćwiczenia z ilościowej analizy chemicznej.

Jacek Gliński

Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska, praca zbiorowa pod red. Jacka Namieśnika i Zygmunta Jamrógiewicza, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1998

Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska pod redakcją Jacka Namieśnika i Zygmunta Jamrógiewicza to książka, po którą zapewne sięgnie wielu czytelników. Analityka zanieczyszczeń jest dziedziną bardzo aktualną i ważną, a jej szybki rozwój stymuluje wydawanie

nowych opracowań. Zamiarem Autorów było przybliżenie czytelnikowi zarówno klasycznych, jak i bardziej nowoczesnych metod analitycznych ze szczególnym akcentem na metody chromatograficzne, których prezentacja zajmuje prawie połowę książki.

W części wstępnej opisano praktyczne metody pobierania próbek środowiskowych, ich przechowywania, konserwacji i mineralizacji. Dalej przedstawione są wybrane metody analizy, m.in. spektroskopie UV, IR, NMR, metody elektrochemiczne. Opis metod nie jest jednolity — w niektórych rozdziałach przedstawiono obszerny opis metody i konstrukcję urządzeń pomiarowych a w innych kilka przykładowych zastosowań metody. Zamieszczenie na końcu tego rozdziału listy cytowanych prac (107 pozycji) może stanowić pomoc dla czytelnika w zgłębieniu wybranych i szczególnie interesujących go zagadnień. Najobszerniejszy rozdział traktujący o chromatografii dostarcza wyczerpującej wiedzy o kolumnach, konstrukcji detektorów, sposobach wprowadzania próbek wraz z odpowiednim opisem teoretycznym i licznymi wzorami. Bardzo użyteczne są tablice zawierające syntetyczne zestawienie parametrów dyskutowanych w rozdziale. W dalszej części przedstawiono także nowoczesne metody łączące kilka technik, jak GC-MS, GC-FTIR. Warto zauważyć, że czytelnik znajdzie w książce także wiadomości o stosunkowo nowej technice — ekstrakcji cieczami w stanie nadkrytycznym.

Książkę kończą dwa rozdziały prezentujące zestawy pomiarowe dostępne na rynku. Informacje te mogą być bardzo przydatne w laboratoriach analitycznych i innych placówkach kompletujących zestawy analityczne.

Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska to wydawnictwo specjalistyczne o wysokim poziomie, które może być polecane studentom wyższych lat kierunków związanych z ochroną środowiska. Czytelnik słabo zorientowany w tematyce może mieć trudność z właściwą oceną praktycznej przydatności omawianych metod ze względu na ich obszerny opis, w którym wiele miejsca zajmuje dyskusja ograniczeń stosowalności i analizy błędów. Można jednak z całym przekonaniem polecić tę książkę pracownikom laboratoriów, w których wykonywane są analizy próbek pobieranych ze środowiska.

Anna Trzeciak

S.F.A. Kettle, **Fizyczna chemia nieorganiczna na przykładzie chemii koordynacyjnej**, tłumaczenie z angielskiego J. Kuryłowicz, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999

Książka *Fizyczna chemia nieorganiczna na przykładzie chemii koordynacyjnej* autorstwa S.F.A. Kettle jest tłumaczeniem z angielskiego oryginału *Physical inorganic chemistry. A coordination chemistry approach*, dokonanym przez Jerzego Kuryłowicza.

Jest to książka nowa, a jej angielska wersja została wydana przez Oxford University Press w 1996 r. W tej nowoczesnej publikacji czytelnik znajdzie m.in. wiadomości o nowych ligandach, związkach metaloorganicznych i ostatnich osiągnięciach chemii bionieorganicznej. Zasadniczą część podręcznika stanowi omówienie teorii wiązań w związkach kompleksowych w ujęciu teorii orbitali molekularnych i pola krystalicznego oraz dyskusja właściwości spektroskopowych i magnetycznych. Te ważne i obszerne zagadnienia zostały przedstawione z zachowaniem właściwej proporcji między opisowym wyjaśnieniem zjawisk i właściwości związków a ich opisem na gruncie mechaniki kwantowej. Przesądza to o przystępności książki i jej przydatności zarówno studentom niższych lat, jak i bardziej zaawansowanym.

Obok treści zwykle znajdujących się w podręcznikach fizykochemii nieorganicznej, jak kinetyka reakcji, termodynamika i trwałość związków koordynacyjnych, Autor zamieścił także rozdział prezentujący wybrane metody syntezy kompleksów. Zawarte są tu podstawowe wiadomości o syntezach w fazie gazowej, w środowisku bezwodnym i beztlenowym, z wykorzystaniem reakcji redoks. Wybrane przykłady są przedyskutowane ze wskazaniem, jakie kryteria decydują o wyborze metody syntezy i jak się ją praktycznie realizuje. Pozwala to czytelnikowi uzyskać przynajmniej pod-

stawową wiedzę o współcześnie stosowanych sposobach otrzymywania często bardzo skomplikowanych związków. Warto zauważyć także rozdział poświęcony zastosowaniom metod fizykochemicznych do badań związków koordynacyjnych, traktujący m.in. o spektroskopii fotoelektronów, Mossbauera, NMR, EPR i woltamperometrii cyklicznej.

Książka jest podręcznikiem akademickim godnym polecenia ze względu zarówno na dobór treści, jak i jasność ich przedstawienia. Język jest bardzo dobry z zastosowaniem współczesnej nomenklatury i obowiązującego nazewnictwa. Książkę czyta się z przyjemnością i można ją na pewno polecić zarówno studentom kierunków chemicznych, jak i nauczycielom akademickim.

Anna Trzeciak

WIADOMOŚCI chemiczne 2000, 54,1-2
PL ISSN 0043-5104

INFORMACJE

JUBILEUSZOWY XLIII ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO i STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW i TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Łódź, 10-15 września 2000 r.

Głównym organizatorem Zjazdu jest Uniwersytet Łódzki wraz z całym łódzkim chemicznym środowiskiem naukowym z PAN, PŁ, AM, WAM, Łódzkim Oddziałem PTChem, który powołany został 80 lat temu i Oddziałem SITPChem.

W skład Komitetu Organizacyjnego Zjazdu wchodzą: Romuald Skowroński – przewodniczący, Julian Chojnowski – wiceprzewodniczący, Ryszard Bodalski – przewodniczący Komitetu Naukowego, Bogusław Kryczka – sekretarz oraz członkowie, reprezentujący wymienione wcześniej jednostki.

Ten Jubileuszowy Zjazd jest jednocześnie wyborczym zjazdem władz Towarzystwa. W pierwszym dniu nastąpi uroczyste otwarcie Zjazdu z udziałem zaproszonych gości, a po południu odbędzie się Walne Zgromadzenie Członków PTChem połączone z wyborami władz na następną kadencję. W dniach następnych prowadzone będą naukowe prezentacje w odpowiednich sekcjach i mikrosympozjach.

PRZEWIDZIANE SĄ NASTĘPUJĄCE SEKCJE I MIKROSYMPOZJA:

Sekcje

S1 Chemia Organiczna
Przewodniczący – prof. dr hab. G. Mlostoń

S2 Chemia Fizyczna (Kinetyka, Kataliza, Termodynamika)
Przewodniczący – prof. dr hab. A. Płonka

S3 **Chemia Biologiczna (Bioorganiczna i Medyczna)**
Przewodniczący – dr hab. A. Małkiewicz
S4 **Związki Metaloorganiczne i Koordynacyjne**
Przewodniczący – prof. dr hab. J. Zakrzewski
S5 **Chemia Polimerów**
Przewodniczący – doc. dr hab. A. Duda
S6 **Krystalochemia**
Przewodniczący – prof. dr hab. M. Bukowska-Strzyżewska
S7 **Spektroskopia we Współczesnej Chemii**
Przewodniczący – dr hab. M. Potrzebowski
S8 **Chemia Supramolekularna**
Przewodniczący – prof. dr hab. A. Lipkowski
S9 **Biotechnologia**
Przewodniczący – prof. dr hab. S. Bielecki
S10 **Chemia i Technologia Węgla**
Przewodniczący – prof. dr hab. G. Ceglewska-Stefaniak
S11 **Materiały Wysokoenergetyczne**
Przewodniczący – dr hab. A. Książczak
S12 **Ochrona Środowiska**
Przewodniczący – prof. dr hab. R. Zarzycki
S13 **Dydaktyka Chemii**
Przewodniczący – prof. dr hab. A. Burewicz
S14 **Chemia Radiacyjna (obrady poza Łodzią)**
Przewodniczący – prof. dr hab. J. Mayer

Mikrosympozja

M1 **Fotochemia**
Przewodniczący – prof. dr hab. J. Gębicki
M2 **Elektrochemia**
Przewodniczący – prof. dr hab. H. Sholl
M3 **Chemia i Biochemia Węglowodanów**
Przewodniczący – prof. dr hab. W. Szeja
M4 **Membrany i Procesy Membranowe**
Przewodniczący – prof. dr hab. W. Kamiński
M5 **Chemia Teoretyczna i Komputerowa**
Przewodniczący – prof. dr hab. S. Romanowski
M6 **Forum Młodych**
Przewodniczący – prof. dr hab. P. Paneth
M7 **Historia Chemii**
Przewodniczący – prof. dr hab. R. Mierzecki

Podobnie jak w ubiegłym roku w Rzeszowie w trakcie Zjazdu prezentowane będą wyniki badań uzyskane podczas realizacji wybranych grantów KBN sekcji T 09. Komunikaty te będą przedstawiane w ramach poszczególnych sekcji i mikrosympozjów Zjazdu zgodnie z tematyką realizowanego grantu.

IMPREZY TOWARZYSZĄCE

Podczas trwania Zjazdu przewiduje się prezentację firm związanych z chemią i przemysłem chemicznym. Przygotowano też imprezy towarzyszące: spektakl teatralny, seanse filmowe w słynnej Łódzkiej Szkole Filmowej, program sportowo-rekreacyjny, wieczór towarzyski oraz wycieczkę do Kopalni Węgla Brunatnego w Bełchatowie.

Adres komitetu organizacyjnego Zjazdu PTCh i SITPChem:
Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Łódzkiego,
ul. Narutowicza 68, 90-136 Łódź
tel. (42)6784731; (42)6355802; fax (42)6786583
http://www.fic.uni.lodz.pl/kcho
e-mail: kchemorg@krysia.uni.lodz.pl

IV POLSKIE SYMPOZJUM: PROEKOLOGICZNE PESTYCYDY

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

12-16 czerwca 2000 r., Lądek Zdrój

Komitet Organizacyjny IV Polskiego Sympozjum: Proekologiczne Pestycydy ma zaszczyt zaprosić do wzięcia udziału w spotkaniu, które odbędzie się w dniach 12-16 czerwca 2000 roku w Lądku Zdroju w hotelu „Mir-Jan", ul. Kościuszki 68.

Zadaniem niniejszej Konferencji o charakterze interdyscyplinarnym jest zebranie specjalistów krajowych i zagranicznych oraz doktorantów i studentów (z kierunków chemii, biologii, nauk rolniczych, medycznych, farmaceutycznych lub biotechnologii), prowadzących badania nad syntezą, analizą i właściwościami biologicznymi pestycydów, w tym insektycydów i herbicydów.

Problematyka Sympozjum będzie dotyczyć zagadnień z zakresu allelochemii, aspektów endokrynologii, fizjologii, chemii, biochemii stawonogów oraz roślin. Dotyczyć ona będzie również problemów związanych z bio-ekodegradacją środowiska, analizą pozostałości po pestycydach, zagadnień monitoringu i poszukiwania proekologicznych metod ochrony środowiska, w tym upraw rolniczych, leśnych, ochrony sanitarnej (co ma istotne znaczenie dla pozyskiwania surowców roślinnych w produkcji spożywczej i środków leczniczych) oraz ochrony zabytków przed niszczącym działaniem stawonogów. Celem spotkania jest prezentacja rezultatów badań prowadzonych w tym zakresie w ciągu ostatnich kilku lat oraz badań aktualnie prowadzonych. Równoczesne uczestnictwo grupy doktorantów i studentów, przede wszystkim studiujących na kierunkach ochrony środowiska na wyższych uczelniach, nada temu spotkaniu charakter szkoleniowy najmłodszej generacji naukowców. Należy podkreślić, że organizowane przez nas wcześniej spotkania dotyczące tych zagadnień zaowocowały nawiązaniem współpracy między ośrodkami krajowymi i zagranicznymi. Ponadto przewidujemy zaproszenie specjalistów pokrewnych dziedzin z innych krajów do wygłoszenia wykładów dotyczących tych zagadnień.

ZGŁOSZENIA prosimy przesyłać do dnia 10 kwietnia 2000 roku pod adresem: prof. dr hab. Danuta Konopińska, Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 50-383, ul. F. Joliot-Curie 14, tel. (071)-3204-250, 3204-250 lub 3204-375, fax: (071)-328-23-48.

Przewodnicząca:
Prof. dr hab. Danuta Konopińska

Sekretariat:
D. Lombarska-Śliwińska, M. Kuczer, W. Szeszel-Fedorowicz, I. Woźnica

Komitet Organizacyjny:
D. Konopińska, S. Ignatowicz, H. Kozłowski, J. Łukasiak, R. Olszak, G. Rosiński, W. Sobótka, C. Wawrzeńczyk

Informacje o konferencji znajdują się na stronie internetowej Uniwersytetu Wrocławskiego, Wydziału Chemii: **http://www.chem.uni.wroc.pl**

REGULAMIN DLA AUTORÓW

„Wiadomości Chemiczne" publikują artykuły referatowe, nie oryginalne prace doświadczalne, dotyczące wszystkich dziedzin chemii i nie drukowane przedtem w innych czasopismach. Artykuły publikowane w „Wiadomościach Chemicznych" nie mogą być bez zgody Redakcji drukowane w innych czasopismach. Treść artykułów powinna odpowiadać stanowi wiedzy w chwili pisania artykułu. Piśmiennictwo cytowane powinno uwzględniać najnowsze prace krajowe i zagraniczne z dziedziny, której dotyczy artykuł.

Maszynopisy (wydruki komputerowe) należy nadsyłać do Redakcji w **dwóch egzemplarzach**: oryginał i kopia lub kserokopia pisana jednostronnie, z zachowaniem podwójnej interlinii i marginesu szerokości 5 cm z lewej strony; pierwszy wiersz akapitu należy zaznaczyć wcięciem na 5 uderzeń w klawisz.

Na pierwszej stronie pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz spis rozdziałów. Praca powinna zawierać obszerne streszczenie w języku angielskim (do 2 stron maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście). Na osobnej kartce prosimy o krótką (do 150 wyrazów) notkę z informacją o uprawianej przez Autora tematyce naukowej i przebiegu pracy. Prosimy o podanie tytułu naukowego i miejsca pracy oraz dołączenie aktualnego zdjęcia. Przysłanie tych informacji będziemy traktować jako zgodę na ich publikację.

Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać szczegółów, odsyłając czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego. Maszynopis nie powinien przekraczać 25 stron wraz z tabelami i wykazem piśmiennictwa lub 100 stron, jeśli jest monografią przeznaczoną do druku w „Bibliotece Wiadomości Chemicznych". W wypadku prac wykonywanych za pomocą komputera, proszę zwrócić szczególną uwagę na jakość wydruku i czytelność wzorów. Jeśli nie będą wyraźne, to artykuł **nie będzie przyjęty do Wydawnictwa.** Redakcja prosi o dołączenie dyskietki z tekstem pracy wraz z informacją o używanym edytorze (i jego wersji).

Rysunki (mogą być kolorowe) należy nadsyłać w dwóch egzemplarzach (oryginały i kopie lub kserokopie). Oryginały rysunków muszą mieć taką formę graficzną, by nadawały się do reprodukcji. Na odwrotnej stronie należy podać ołówkiem nazwisko autora i numer rysunku i ten sam numer zaznaczyć w odpowiednim miejscu maszynopisu. Na osobnym arkuszu dołączyć podpisy pod rysunkami. **Wzory chemiczne i schematy reakcji chemicznych, których nie można w prosty sposób napisać na maszynie lub komputerze,** powinny być wpisane ręcznie, w odpowiednich miejscach tekstu. Niezależnie od tego **do pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji.**

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuł.

Piśmiennictwo zestawia się w kolejności cytowania w tekście: powinno ono zawierać kolejno inicjały imion i nazwisko, skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, tom podkreślony i numer pierwszej strony cytowanej pracy. Wykaz skrótów ważniejszych czasopism chemicznych jest podany w „Wiadomościach Chemicznych", 1989, 43, 979. Jeśli część piśmiennictwa zebrana jest w monografiach lub innych wydawnictwach, nie należy podawać szczegółowo wykazu tego piśmiennictwa, lecz cytować odnośne wydawnictwo.

O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny. **Maszynopisy nie odpowiadające podanym warunkom nie będą przez Komitet rozpatrywane.** Artykuły nie zakwalifikowane do druku Redakcja zwraca, zachowując kopię maszynopisu. Autorzy przeprowadzają jedynie korektę tekstu. Po zakwalifikowaniu pracy do druku nie będą uwzględniane żadne poprawki rysunków.

Honoraria za wydrukowane prace są wypłacane wyłącznie tym Autorom, których artykuły zostały zamówione przez Redakcję. Autorzy wydrukowanych prac otrzymują bezpłatnie 20 nadbitek.

DO CZYTELNIKÓW „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH"

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne" zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych" za 2000 r. ustaliliśmy na 60 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 30 zł dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA Biblioteka Główna

Bank Przemysłowo-Handlowy S.A.
I Oddział we Wrocławiu
pl. Powstańców Śl. 9, 53-316 Wrocław
Redakcja „Wiadomości Chemicznych"
Nr 10601679-320000400597

Prenumerata „Wiadomości Chemicznych" dla członków PTCh, połączona z opłatą składek członkowskich, jest znacznie niższa i przedstawia się następująco:

— prenumerata „Wiadomości Chemicznych" na rok 2000 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital", wynosi 60 zł (składka — 50 zł, prenumerata — 10 zł);

— emeryci oraz nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą 25 zł (składka — 15 zł, prenumerata — 10 zł);

— dla studentów, członków PTCh, składka wraz z prenumeratą „Wiadomości Chemicznych" wynosi 18 zł (składka — 8 zł, prenumerata — 10 zł).

Członkowie PTCh, którzy zechcą zaprenumerować „Wiadomości Chemiczne" na podanych tu warunkach, proszeni są o wnoszenie opłat na konto:

PTCh Warszawa, ul. Freta 16
BIG BG SA IV O/Warszawa, Nr 11601120-6594-132

Redakcja „Wiadomości Chemicznych"

WIADOMOŚCI 2000, 54, 1-2
chemiczne PL ISSN 0043-5104

SPIS TREŚCI

Roman F. NALEWAJSKI: Teoria funkcjonałów gęstości: podstawy, realizacja Kohna-Shama i pojęcia dla chemii 1
Andrzej BARAŃSKI: Kwantowochemiczne studia reakcji [2+3] cykloaddycji N-tlenku formyloiminy 53
Ewa Daniela RACZYŃSKA: Wewnętrzna solwatacja a reakcje przeniesienia protonu w fazie gazowej dla związków azotowych 67
Lechosław ŁOMOZIK, Anna GĄSOWSKA: Jony metali jako czynnik ingerujący w oddziaływaniach poliamin z fragmentami kwasów nukleinowych 87
Janusz RACHOŃ: Fosforowe odczynniki nukleofilowe typu >P–O⁻ w reakcjach halofilowej substytucji 105
Andrzej STOLARZEWICZ, Dorota NEUGEBAUER: O metodach syntezy polieterów z monomerów oksiranowych 127
Krystyna PYRZYŃSKA: Związki selenu w środowisku naturalnym 139

Felieton naukowy
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXVI. Rady spod dużego palca 151

Kronika 161

Nowe wydawnictwa 167

Informacje 171

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

Józef HURWIC: Pokłosie obchodów 100-lecia odkryć polonu i radu. Trudności i nieporozumienia związane z odkryciem polonu
Wojciech BARTKOWIAK, Józef LIPIŃSKI: Ciągłe i dyskretne modele rozpuszczalnika w badaniach struktury elektronowej
Arnold JARCZEWSKI: Reakcje przeniesienia protonu od C-kwasów do zasad organicznych w rozpuszczalnikach aprotonowych
Przemysław MASTALERZ: Kłamstwa ekologiczne

Z bieżących prac chemików polskich
Halina ABRAMCZYK: Zastosowanie spektroskopii Ramana w chemii radiacyjnej i w innych dziedzinach badań

Felieton naukowy
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXVII. O zasadzie ograniczonego zaufania

Nowe wydawnictwa

ISBN 83-229-1984-0
9 788322 919842

WICHAP 54 (1-2) (2000) Indeks 38111