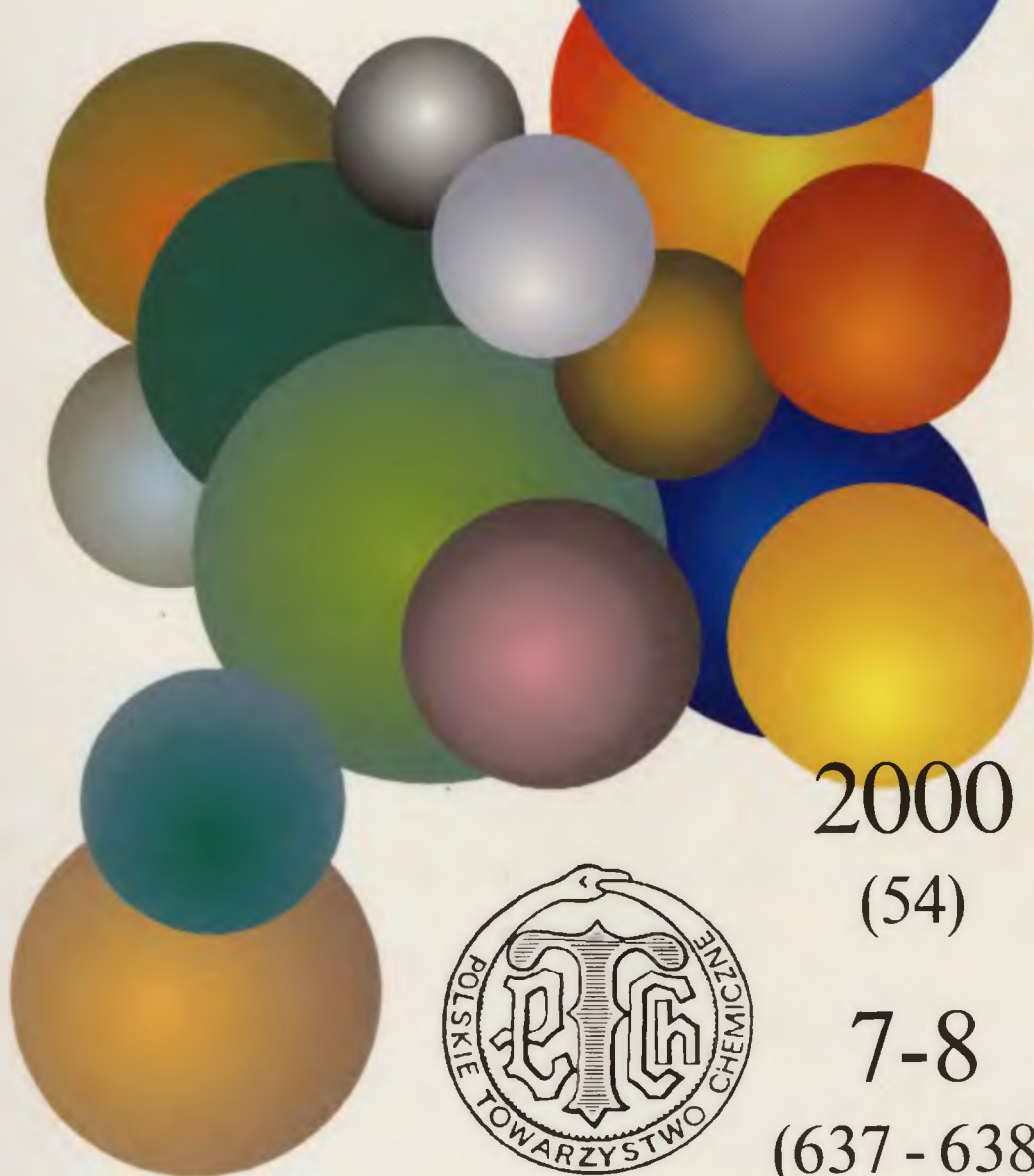


A 1263 II

DI. 3

WIADOMOŚCI *chemiczne*



2000

(54)

7-8

(637 - 638)



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, MIROŚLAW SZAFRAN

Z REDAKCJĄ STALE WSPÓŁPRACUJĄ

HENRYK GALINA (Rzeszów), MAREK K. KALINOWSKI (Warszawa),
BENIAMIN LENARCIK (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 JEZIEWSKI, ADOLF KISZA,
LUDWIK KOMOROWSKI, ZDZISŁAW LATAJKA, PRZEMYSŁAW MASTALERZ,
IGNACY Z. SIEMION, MIROŚLAW 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 83-229-2060-1

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w kwietniu 2000

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.

IŁOŚCIOWE KRYTERIA
AROMATYCZNOŚCI*
QUANTITATIVE CRITERIA
OF AROMATICITY

Michał Ksawery Cyrański, Tadeusz Marek Krygowski

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

*Niniejszy artykuł dedykowany jest
Profesorowi Aleksandrowi Zamojskiemu
z okazji 70. rocznicy urodzin*

Abstract

Wprowadzenie

Indeksy energetyczne

Indeksy oparte na geometrii układów aromatycznych

Indeksy magnetyczne

Kryterium reaktywnościowe

Piśmiennictwo cytowane

* Część druga artykułu „Aromatyczność – podstawowe pojęcie współczesnej chemii organicznej” (Wiad. Chem., 2000, 5–6, 357) – w 25 lat po ukazaniu się pracy „Definicje i kryteria indeksów aromatyczności”, Wiad. Chem., 1975, 29, 113 [1].



Tadeusz Marek Krygowski, urodzony w Poznaniu w 1937 r., jest profesorem zwyczajnym Uniwersytetu Warszawskiego (mgr UAM 1961; dr UW 1969; dr hab. UW 1973; prof. 1983). Od 1964 r. pracuje na Wydziale Chemii UW. Zajmuje się fizykochemią organiczną, w szczególności wpływem środowiska i zmian strukturalnych na właściwości fizykochemiczne układów π -elektronowych oraz problematyką związaną z definicją aromatyczności. Opublikował 170 prac oryginalnych oraz 30 przeglądowych. Był profesorem zaproszonym (*invited professor*) w Kanadzie (Guelph, 1974/75), Francji (Nantes, 1981), Austrii (Linz, 1995),

Izraelu (Be'er-Sheva, 1999), ponadto był zapraszany z wykładami do Kanady, Francji, Japonii, Korei, Indii, Izraela, Austrii, Niemiec, Anglii, Włoch, Szwajcarii, Chile, Czechosłowacji, Jugosławii oraz na Litwę i Ukrainę. Był wiceprezesem (1991–1994) i prezesem (1994–1997) ZG PTCh. Jest członkiem zwyczajnym TNW, reprezentantem Polski w Komisji Fizykochemii Organicznej IUPAC, członkiem rad redakcyjnych *J. Phys. Org. Chem.*, *Chem. Papers*, *Chemical Reactivity*. Jest członkiem Rady Programowej przy Centralnej Komisji Egzaminacyjnej MEN oraz Rady Konsultacyjnej MEN. Nigdy nie należał do żadnej partii politycznej.



Michał K. Cyrański urodził się w Warszawie (1970). W 1994 r. otrzymał stopień magistra chemii (z wyróżnieniem), w 1999 – doktora chemii (z wyróżnieniem) na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W 1997 r. był stypendystą Fundacji na rzecz Nauki Polskiej. W 1998 r. otrzymał wyróżnienie nagrody im. W. Kemuli (PTCh) za cykl prac dotyczących aromatyczności. W 1999 r. otrzymał nagrodę im. W. Kołosa za najlepszą pracę doktorską wykonaną na Wydziale Chemii UW. Od 1998 r. pełni funkcję sekretarza ZG PTCh. Jego główne zainteresowania

naukowe związane są z chemią strukturalną małych układów organicznych, krystalochemią, modelowaniem molekularnym (*ab initio*), strukturalnymi aspektami charakteru aromatycznego układów π -elektronowych oraz definicją aromatyczności. Opublikował 30 prac oryginalnych oraz 3 prace przeglądowe.

ABSTRACT

Aromatic character is manifested in π -electron systems by particular physicochemical properties: an increase of stability, averaging of bond lengths, particular magnetic properties and chemical reactivity preferring retention of the π -electron structure. These properties are used for definitions of quantitative measures of aromaticity (indices of aromaticity) (Tab. 1). In principle they do not always predict the aromatic character in a uniform way. Additionally each of the used criteria is biased by some inadequacies or lack of generality. The energetic criterion defined as resonance energy or aromatic stabilisation energy measures the total aromaticity and strongly depends on the choice of reference states and/or reactions (Tab. 3). The same is true for the magnetic criterion – exaltation of the diamagnetic susceptibility. Geometric parameters seem to be the most general and may be used for estimation of both local and global aromatic character. Each of the criteria may be used providing a proper reference state can be defined. Application of variously defined indices of aromaticity is critically discussed.

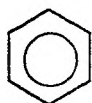
WPROWADZENIE

W celu dokonania ilościowej oceny aromatyczności (charakteru aromatycznego) wykorzystujemy indeksy aromatyczności. Przy ich definicji brane są pod uwagę dwie cechy:

(i) indeksy aromatyczności muszą być bezpośrednio związane z właściwością fizykochemiczną, która jest uznawana za „manifestację” aromatyczności (por. tab. 1). Ilościowa reprezentacja tej właściwości musi być oczywiście wielkością numeryczną osiągalną bezpośrednio eksperymentalnie lub teoretycznie (obliczeniowo);

(ii) w wyniku całkowitego spełnienia wybranego kryterium indeks aromatyczności powinien wskazywać na obecność w danym związku takich cech, które są uważane za główny atrybut aromatyczności.

Aromatyczność traktowana jest powszechnie jako wielkość nadmiarowa – jako odchylenie od schematu addytywności [np. 2]. W związku z tym jakościowe porównania aromatyczności zwykle opierają się na przyjęciu pewnych układów odniesienia. W konsekwencji dodatkowym wymogiem, który powinien spełniać dobry indeks aromatyczności, jest jego normalizacja. W wyniku takiego zabiegu wartości numeryczne wskazują, jak dalece charakter aromatyczny rozważanego układu jest odległy od kryterium pełnej aromatyczności oraz od kryterium niearomatyczności. Za paradygmat aromatyczności uznaje się benzen (I), który ma najsilniej wyrażone właściwości aromatyczne spośród wszystkich węglowodorów benzoidowych (a także jest on układem najlepiej poznanym) [np. 3], choć ostatnio pojawiły się artykuły kwestionujące pogląd, iż związek ten jest układem najbardziej aromatycznym [np. 4–6]. Jako związek niearomatyczny zazwyczaj przyjmuje się układ hipotetycznego cykloheksatrienu (II) (tzw. struktura Kekulégo). Za związki o przeciwnych właściwościach do układów aromatycznych, tzw. antyaromatyczne, uznaje się cyklooktatetraen (III) oraz cyklobutadien (IV) [np. 2].



I



II



III



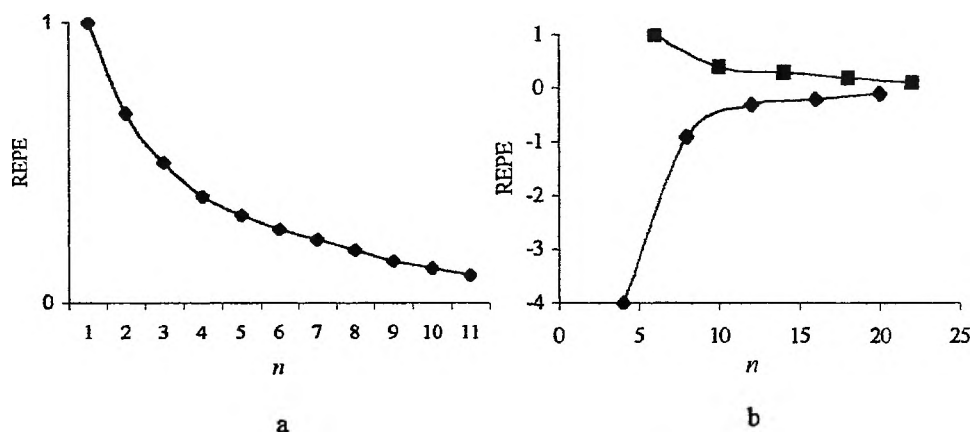
IV

I – benzen, II – struktura benzenu Kekulégo, III – cyklooktatetraen, IV – cyklobutadien

Jako kryteria poprawności przyjmuje się [3, 8], że wartości indeksów aromatyczności w szeregu liniowych poliacenów zmniejszają się w kierunku wzrostu liczby pierścieni, a wartości indeksu aromatyczności anulenów spełniających regułę Hückla monotonicznie maleją, podczas gdy w odniesieniu do anulenów antyaromatycznych wartości indeksu monotonicznie wzrastają ze wzrostem wielkości pierścienia. Na rys. 1 schematycznie przedstawiono te tendencje.

Tabela 1. Niektóre jakościowe kryteria aromatyczności i antyaromatyczności [7]

Właściwość	Aromatyczny	Antyaromatyczny
Struktura chemiczna	Podobna do benzenu	Podobna do cyklooktateenu
Struktura elektronowa	$4N + 2$ elektronów π	$4N$ elektronów π
Aspekty energetyczne:		
Cykliczne sprzężenie	Stabilizacja	Destabilizacja
Delokalizacja	Zwiększona	Zmniejszona
Energia rezonansu	Dodatnia	Ujemna
Różnica HOMO-LUMO	Duża	Mała
Aspekty geometryczne	Wyrównanie długości wiązań	Zróżnicowanie długości wiązań
Właściwości magnetyczne:		
Anizotropia podatności diamagnetycznej	Podwyższona	Mała
Wzbudzenie podatności diamagnetycznej	Duże	Małe
Przesunięcie $^1\text{H NMR}$	Przesunięcie w kierunku niskiego pola	Przesunięcie w kierunku wysokiego pola
Wartości „Nucleus Independent Chemical Shift”	Duże ujemne	Duże dodatnie
Reaktywność:		
Tendencja do zachowania struktury	Podstawienie elektrofilowe	Addycja



Rys. 1. Wykresy zależności indeksu aromatyczności (REPE) od liczby pierścieni dla poliacenów (a), od liczby elektronów π dla anulenów (b) (na podstawie [3]); górna krzywa dotyczy anulenów aromatycznych, dolna – anulenów antyaromatycznych. Znormalizowane wartości REPE w [8] jako HSRE na jeden elektron (por. indeksy energetyczne)

INDEKSY ENERGETYCZNE

Podstawową wielkością określającą trwałość układów aromatycznych jest energia rezonansu (RE). Inną miarą trwałości układu jest też energia stabilizacji lub delokalizacji (por. poniżej). Często — niepoprawnie — terminów tych używa się wymiennie. Oryginalnie RE odnosi się do definicji Paulinga [9]. Wartości RE odnoszą się do części całkowitej energii układu, będącej skutkiem cyklicznej elektronowej delokalizacji wiązań w układzie. Wartości te stanowią pewną wielkość nadmiarową i wyznaczane są jako różnica między energiami realnego układu i odpowiedniego układu odniesienia. Wartości energii rezonansu przyjmowane są jako kryterium aromatyczności i antyaromatyczności. Związki aromatyczne mają znacząco dodatnie wartości, związki antyaromatyczne zaś przyjmują wartości znacząco ujemne. Dla związków niearomatycznych RE przyjmuje wartości zbliżone do zera (por. tab. 1).

Pomimo prostej definicji energia rezonansu nie jest wielkością, którą można w sposób jednoznaczny wyznaczyć [np. 2, 3, 10]. Trudności w jej oszacowaniu wynikają z: (i) wyboru poprawnego i odpowiednio ogólnego stanu referencjalnego, (ii) ograniczonej precyzji i dokładności przyjętych metod wyznaczania energii, (iii) wyprowadzone energie mogą być zaburzone dodatkowymi efektami, takimi jak naprężenie, zmiana hybrydyzacji itp.

Na ogół efekty związane z energią rezonansu szacuje się eksperymentalnie na podstawie reaktywności chemicznej połączeń (w oparciu o wartości ciepła tworzenia lub ciepła atomizacji, ciepła spalania oraz ciepła uwodornienia) bądź drogą obliczeń o różnym stopniu zaawansowania teorii.

Historycznie, pierwsza praca nad wyznaczeniem energii rezonansu (RE) bazowała na wartościach ciepła atomizacji [9]. Wartość RE dla benzenu obliczona jako różnica (1) wynosiła 36 kcal/mol i była prawie identyczna z wielkością wyznaczoną niemal równoległe na podstawie wartości ciepła uwodornienia benzenu [11].

$$RE = -\Delta H_{tw}^0(\text{benzen, gaz}) - [3E(\text{C}=\text{C}) + 3E(\text{C}-\text{C}) + 6E(\text{C}-\text{H})], \quad (1)$$

gdzie ΔH_{tw}^0 oznacza ciepło tworzenia z atomów; $E(\text{C}=\text{C})$ — energię wiązania podwójnego, wyznaczoną na podstawie ciepła tworzenia z atomów dla cząsteczki etenu i energii atomizacji wiązań $\text{C}-\text{H}$ (wyznaczonych na podstawie ciepła tworzenia z atomów dla cząsteczki metanu); $E(\text{C}-\text{C})$ — energię wiązania pojedynczego, wyznaczoną na podstawie ciepła tworzenia z atomów dla cząsteczki etanu i energii atomizacji wiązań $\text{C}-\text{H}$ (wyznaczonych na podstawie ciepła tworzenia z atomów dla cząsteczki metanu); $E(\text{C}-\text{H})$ — energię wiązania $\text{C}-\text{H}$ (wyznaczona w oparciu o ciepło tworzenia z atomów dla cząsteczki metanu).

Pomimo numerycznej zgodności przedstawionych sposobów oceny energii rezonansu w obu przypadkach oszacowanie tej wartości jest obarczone dodatkowymi błędami związanymi ze zmianą hybrydyzacji atomów węgla oraz zmianami energii naprężeń rozpatrywanych układów [2].

Eksperymentalnie wyznaczone wartości energii rezonansu lub wartości uznawane za równoważne nie zawsze są w pełni wiarygodnym źródłem informacji [np. 2, 3, 12] ze względu na to, iż: (i) wyznaczone parametry termodynamiczne opierają się na pewnych przybliżeniach modelu [np. 13], (ii) wyznaczenie ciepł spalania nie zawsze jest możliwe (problemy z ustaleniem produktów spalania układów z heteroatomami), (iii) wyznaczone wartości energii zależą w bardzo dużym stopniu od przeprowadzonego typu reakcji (por. przedstawiony dalej efekt energetyczny reakcji izodesmicznych i homodesmicznych [np. 12, 14]).

W przypadku teoretycznych metod wyznaczania energii rezonansu wyniki zależą w dużym stopniu od wyboru stanu odniesienia oraz od stopnia zaawansowania poziomu obliczeń.

Energię rezonansu w ramach metody HMO (*Hückel Molecular Orbital*) wyznacza się jako różnicę między energią π -elektronową danego układu (obliczoną w ramach metody) a energią układu referencjalnego (traktowanego jako układ nierezonujących wiązań podwójnych, tworzących strukturę Kekulégo) [15]:

$$\text{HRE} = -[E_{\pi} - n_{\text{C}=\text{C}}(2\alpha + 2\beta)], \quad (2)$$

gdzie E_{π} oznacza energię π -elektronową danego układu; $n_{\text{C}=\text{C}}$ – liczbę wiązań podwójnych w strukturze odniesienia; α – wartość całki kulombowskiej, reprezentującą energię elektronu, który znajduje się w polu jonu powstałego w wyniku oddania elektronu π do układu wiązań sprzężonych; β – wartość całki rezonansowej, reprezentującą energię elektronu w polu dwóch sąsiadujących jąder.

Wartości HRE (*Hückel Resonance Energy*) dobrze korelują z wartościami eksperymetalnych energii delokalizacji dla serii węglowodorów benzenoidowych [16], jednak w przypadku anulenów wszystkie poza cyklobutadienem są przewidywane jako aromatyczne [15, 17], co nie jest zgodne z prawdą. Również niestabilny pentalen ma energię rezonansu wyższą ($\text{HRE} = 2,46\beta$) niż benzen ($\text{HRE} = 2,00\beta$) [2]. Z tego powodu HRE nie może stanowić wiarygodnego narzędzia w opisie energii rezonansu.

Dewar, korzystając z założenia o addytywności energii wiązań pojedynczych i podwójnych w układach polienowych [18–20], zaproponował jako strukturę odniesienia układ, w którym energia π -elektronowej cząsteczki odniesienia powinna być sumą energii pochodzącej zarówno od wiązań pojedynczych, jak i podwójnych. Wielkość DRE (*Dewar Resonance Energy*) została zdefiniowana jako różnica między ciepłami atomizacji danego układu π -elektronowego ($\Delta H_a^0(M)$) a klasycznej struktury Kekulégo $\Delta H_a^0(\text{add})$ (obliczonej zgodnie ze schematem addytywności wiązań pojedynczych i podwójnych) [18]

$$\text{DRE} = \Delta H_a^0(M) - \Delta H_a^0(\text{add}), \quad (3)$$

która dla węglowodorów może być przedstawiona jako:

$$\text{DRE} = \Delta H_a^0(M) - (n_1 E_{C-C} + n_2 E_{C=C} + n_3 E_{C-H}), \quad (4)$$

gdzie n_1 , n_2 , n_3 są liczbami odpowiednich rodzajów wiązań.

Dla benzenu wartość DRE (wzór (4)) w zależności od poziomu obliczeń wynosi 26 kcal/mol (3-21G) lub 23 kcal/mol (6-31G*) [21]. Wartości DRE bardzo dobrze korelują z tzw. indeksem stabilności (SI), który dla węglowodorów benzenoidowych jest zdefiniowany następująco [22]:

$$SI = K^{2/N}, \quad (5)$$

gdzie K jest liczbą struktur Kekulégo; N jest liczbą atomów węgla.

W oparciu o filozofię podejścia Dewara Hess i Schaad [23] sklasyfikowali wiązania w acyklicznych polienach na osiem typów w zależności od ich topologicznego usytuowania i w ramach metody HMO wyznaczyli ich energie. Ich wartości dla poszczególnych typów zestawiono w tab. 2.

Tabela 2. Obliczone metodą HMO π -elektronowe energie wiązań w zależności od otoczenia, w jakim się one znajdują [23]

Typ wiązania	E_π (Hess, Schaad) [β]	Typ wiązania	E_π (Hess, Schaad) [β]
H ₂ C=CH	2,0000	C=C	2,1716
HC=CH	2,0699	HC-CH	0,4660
H ₂ C=C	2,0000	HC-C	0,4362
HC=C	2,1083	C-C	0,4358

Hess i Schaad wykazali, iż zastosowanie tej klasyfikacji wiązań lepiej oddaje addytywność ich energii w polienach niż podejście Dewara [23-24]. Wyrażenie na energię rezonansu HSRE (*Hess-Schaad Resonance Energy*) jest następujące:

$$\text{HSRE} = E_\pi - \sum_i n_i E_i, \quad (6)$$

gdzie E_π oznacza energię π -elektronową danego układu (obliczoną w ramach HMO); E_i – energię dla i -tego typu wiązania (tab. 2); n_i – liczbę wiązań i -tego typu.

Wartości HSRE obliczono dla bardzo dużej liczby związków organicznych, włączając w to układy heterocykliczne [np. 23-29]. Dla benzenu wartość HSRE wynosi 0,39 β . Mimo zastosowania prostej metody – HMO – poprawne na ogół wyniki, jakie daje metoda HSRE w przewidywaniu aromatyczności, udowodniły słuszność koncepcji wyboru stanu odniesienia, opartego na klasyfikacji wiązań według ich topologicznego położenia.

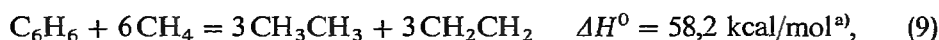
Znane są również inne metody teoretycznego wyznaczenia energii rezonansu oparte na modelach wynikających z teorii grafów lub topologii, takie jak topologiczna energia rezonansu (TRE, oparta na formalizmie HMO – równ. (7)) [30, 31] czy model sprzężonych pierścieni (*Conjugated Circuit Model*) [32–34]. Mimo że nie uwzględniają one wielu subtelności, ujawniają trendy w zmienności energii rezonansu dla szerokich grup związków aromatycznych (antyaromatycznych). Szczególnie użyteczne wydają się przede wszystkim w przypadku dużych układów [35–37], m.in. fulerenów [37].

$$\text{TRE} = \sum_{j=1}^N g_j (x_j - x_j^{\text{ac}}), \quad (7)$$

gdzie x_j oznacza wartość energii (w jednostkach β) odpowiadającej energii j -tego orbitalu molekularnego; x_j^{ac} – wartość energii (w jednostkach β) odpowiadającej energii j -tego orbitalu molekularnego, obliczoną dla acyklicznej struktury odniesienia; $g_j = 0, 1$ lub 2 odpowiednio dla niezajętego, w połowie zajętego oraz całkowicie zajętego orbitalu π .

W ostatnich latach dzięki gwałtownemu wzrostowi możliwości obliczeniowych przy użyciu zaawansowanych metod chemii kwantowej [np. 38] stało się możliwe precyzyjne wyznaczenie energii stabilizacji układów aromatycznych, z wykorzystaniem reakcji izodesmicznych lub homodesmicznych.

W reakcjach izodesmicznych liczba formalnych wiązań pojedynczych i podwójnych jest taka sama w substratach i produktach [39, 40]. Oszacowanie efektów energetycznych zależy jednak w bardzo dużym stopniu od typu rozważanej reakcji [12, 41]:

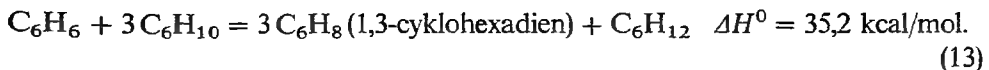


Wartości energii stabilizacji oszacowane w ten sposób mogą być zaburzone dodatkowymi efektami, takimi jak napężenie, zmiana hybrydyzacji itp.

W reakcjach homodesmicznych rodzaje wiązań są rozróżniane w sposób bardziej subtelny – w substratach i produktach występuje: (i) taka sama liczba każdego z występujących typów wiązań, np. $\text{C}_{sp^3}-\text{C}_{sp^3}$, $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^3}$, $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$, $\text{C}_{sp^2}=\text{C}_{sp^2}$ itd., (ii) taka sama liczba atomów, np. C_{sp^3} , C_{sp^2} , związanych z jednym, dwoma lub trzema atomami wodorów (lub niezwiązanymi z żadnym z atomów wodoru) [40, 42, 43]. W ten sposób wkład energii pochodzący od różnicy między typami hybrydyzacji poszczególnych atomów, także między typami wiązań, np. $\text{C}_{(sp^n)}-\text{H}$ w produktach i reagentach, jest

^{a)} Wartość obliczona w bazie HF/6-31G*//HF/6-31G* [49]; wartość eksperymentalna wynosi 64,3 kcal/mol [49].

zredukowany do minimum. Jednak wartości energii stabilizacji obliczone w zależności od rodzaju rozpatrywanej reakcji również mogą się znacząco różnić [12, 21]:



Wartości energii stabilizacji zależą nie tylko od typu reakcji (w zależności od schematu reakcji ΔH^0 może wynosić od 74,7 kcal/mol [44] do 20,3 kcal/mol [45]), ale także od użytego poziomu zaawansowania teorii, uwzględnienia korelacji elektronowej, a przede wszystkim wyboru prawidłowej struktury odniesienia. Jeżeli w równ. (11) użyć jako struktury odniesienia układu butadienu skróconego o 90°, to energia stabilizacji benzenu wzrośnie do 42,7 kcal/mol [48]. Układy odniesienia powinny być w najbardziej stabilnych konformacjach. W tab. 3 przedstawione zostały przykładowe wartości energii

Tabela 3. Wartości energii stabilizacji dla benzenu [7]

Poziom teorii ⁽¹⁾	Schemat reakcji	Energia stabilizacji [kcal/mol]	Lit.
MP2/RHF/SBK(d)	9	74,7	[44]
RHF/SBK(d)	9	61,4	[44]
MP2/6-31G//6-31G*	9	67,2	[49]
HF/6-31G*	9	58,2	[49]
MP4SDTQ/6-31G**/MP2(full)/6-31G**	11	23,9	[45]
MP4/6-31G + 5D	11	24,3	[50]
MP3/6-31G + 5D	11	23,4	[50]
RMP2/6-311G**	11	28,0	[46]
RMP2/6-311G*	11	28,7	[46]
RMP2/6-311G*	11	28,9	[46]
B3LYP/6-311 + G**	11	23,3	[7]
B3LYP/6-311 + G**	11 ⁽²⁾	34,1	[51]
6-31G** (SCF)	11	24,8	[46]
6-31G* (SCF)	11	24,7	[46]
MP4SDTQ/6-31G**/MP2(full)/6-31G**	12	20,3	[45]
6-31G* (SCF)	12	23,4	[21]

⁽¹⁾ Akronimy wg [53-55].

⁽²⁾ Obliczone dla *cis*-butadienu.

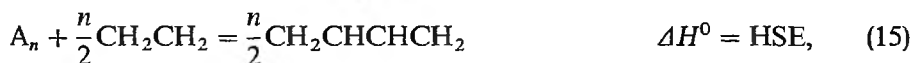
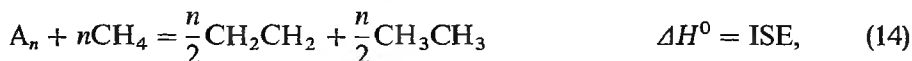
^{a)} Wartość obliczona w bazie 6-31G* (SCF) [46]; wartość eksperymentalna wynosi 21,6 kcal/mol [47].

^{b)} Wartość obliczona w bazie 6-31G* (SCF) [21].

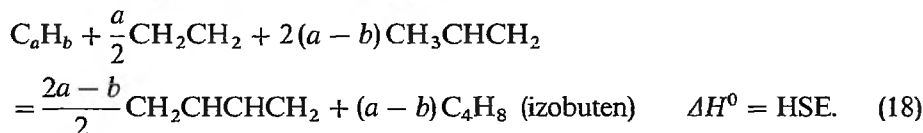
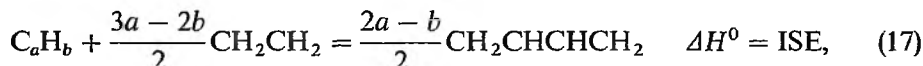
stabilizacji dla benzenu, obliczone wg wybranych schematów reakcji w zależności od zastosowanego poziomu obliczeń.

W przypadku układów policyklicznych lub zawierających heteroatomy określenie jednoznacznej modelowej reakcji homodesmicznej (kluczowej dla uzyskania porównywalnych wyników) może być poważnym problemem [14]. Niemniej jednak reakcje izodesmiczne i homodesmiczne mogą stanowić ważne źródło informacji o energii stabilizacji układów aromatycznych. Ostatnio Schleyer w sposób bardzo konsystentny obliczył wartości energii stabilizacji dla serii pięcioczłonowych układów heterocyklicznych [52].

Dla anulenów A_n uogólnione, najczęściej spotykane schematy reakcji izodesmicznych (ISE) oraz homodesmicznych (HSE) przyjmują postać [21]:



a dla węglowodorów benzenoidowych C_aH_b [40]:



W przypadku benzenu zarówno równ. (17), jak i (18) przedstawia tę samą reakcję homodesmiczną (por. wzór (11)).

W celu uzyskania wiarygodnych informacji dotyczących aromatyczności danego układu konieczne jest posługiwanie się względnymi wartościami energii uzyskanymi w ramach jednego schematu obliczeń. Modele oparte na obliczeniach kwantowochemicznych dają mniej lub bardziej dokładne wartości energii rezonansu dla wybranych układów. Zaletą modeli opartych na topologii jest

Tabela 4. Wartości energii rezonansu obliczone wg różnych modeli (na podstawie [2, 40]). ISE zdefiniowane na podstawie wzoru (17); HSE na podstawie wzoru (18)

Typ modelu	Benzen	Naftalen	Antracen
HRE [β]	2,000	3,683	5,314
DRE [eV]	0,869	1,323	1,600
HSRE [β]	0,390	0,550	0,658
TRE [β]	0,276	0,390	0,476
ISE [kcal/mol]	21,6 [47]	33,500	42,800
HSE [kcal/mol]	21,6 [47]	30,300	36,600

dostępność dla szerokiego spektrum związków. Czasami zdarza się brak jednoznaczności w ocenie aromatyczności przy wykorzystaniu różnych modeli, co staje się często inspiracją do dalszych badań [np. 51]. W tab. 4 przedstawiono dla porównania wartości energii rezonansu obliczone według różnych modeli teoretycznych dla trzech węglowodorów benzenoidowych: benzenu, naftalenu i antracenu.

INDEKSY OPARTE NA GEOMETRII UKŁADÓW AROMATYCZNYCH

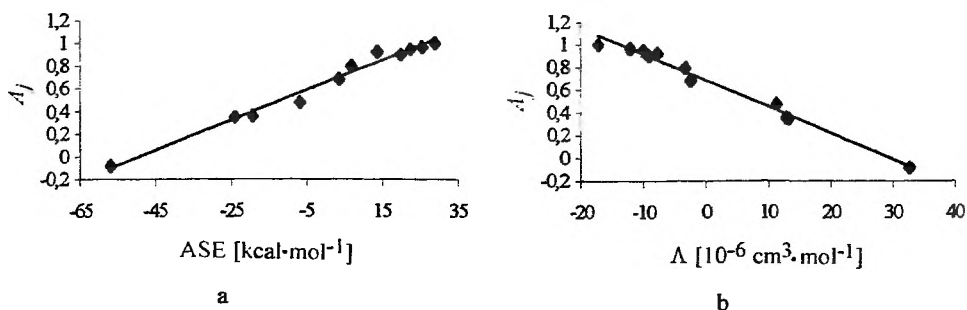
Precyzyjne dane o strukturze geometrycznej układów π -elektronowych mogą być bardzo ważnym źródłem informacji o ich charakterze aromatycznym. Dzięki ogromnemu rozwojowi technik dyfrakcyjnych, głównie rentgenowskiej analizy strukturalnej, w drugiej połowie XX w. liczba rozwiązanych obecnie (1999) struktur związków organicznych wynosi ponad 200 000 [56], a przeważająca ich część zawiera fragmenty związków aromatycznych. Dodatkowe poważne uzupełnienie tych danych stanowić mogą zoptymalizowane parametry strukturalne uzyskane w wyniku zastosowania zaawansowanych technik obliczeniowych chemii kwantowej [np. 38].

Pierwszą ilościową próbę oceny aromatyczności na podstawie kryterium geometrycznego podjęli w 1967 roku Julg i François [57]. Jako miarę aromatyczności zaproponowali oni funkcję wariancji peryferyjnych długości wiązań w rozważanym układzie:

$$A_J = 1 - \frac{225}{n} \sum \left(1 - \frac{R_r}{R}\right)^2, \quad (19)$$

gdzie n oznacza liczbę wiązań C—C w rozważanym układzie; R_r — eksperymentalną długość wiązania C—C; R — średnią długość wiązania.

Sumowanie przebiega po wszystkich peryferyjnych długościach wiązań C—C, a wartość 225 jest czynnikiem normalizacyjnym, dającym $A_J = 0,00$ dla struktury Kekulégo benzenu, w której wiązania pojedyncze i podwójne są takie jak w butadienie-1,3. Dla układu, w którym wszystkie długości wiązań są równe, indeks A_J przyjmuje wartość równą 1. Indeks ten ma trzy podstawowe wady: (i) można go używać tylko do układów monocyklicznych lub obwiedni układów wielopierścieniowych, (ii) jego zastosowanie ogranicza się tylko do układów karbocyklicznych, (iii) nie różnicuje układów (w których brak jest alternacji) w zależności od średniej długości wiązania. Mimo tych mankamentów indeks A_J był używany do oceny aromatyczności karbocyklicznych układów wielopierścieniowych [np. 58], a nawet ostatnio do oceny aromatyczności pięcioczłonowych układów heterocyklicznych (bez uwzględnienia wiązań C—heteroatom) [52]. Dobre korelacje tych wartości (A_J dla fragmentów C—C; rys. 2) z indeksami energetycznymi i magnetycznymi zostały uznane za manifestację jednowymiarowości zjawiska aromatyczności [52, 59].



Rys. 2. Wykresy zależności A_j względem ASE (*Aromatic Stabilisation Energy*) (a) oraz względem egzaltacji podatności magnetycznej Λ (b). Współczynniki korelacji w obu przypadkach $r = 0,99$ [52, 59]

Rozszerzeniem koncepcyjnym idei Julga i François na układy z heteroatomami był opublikowany w 1985 r. przez Birda model I_6 dla układów sześcioczłonowych oraz I_5 dla układów pięcioczłonowych [60, 61]. Charakter aromatyczny zależy od wariancji rzędów wiązań N , których wartości uzyskuje się przez zastosowanie relacji Gordy'ego [62] wiążącej długość wiązania z jej rzędem (20):

$$N = a/R^2 - b, \quad (20)$$

gdzie a oraz b są wielkościami empirycznymi.

Wartości stałych a oraz b dla wybranych rodzajów wiązań można znaleźć w pracy Birda [60].

Indeks aromatyczności I zdefiniowany został następująco (21):

$$I = 100(1 - V/V_k), \quad (21)$$

gdzie

$$V = \frac{100}{\bar{N}} \sqrt{\frac{\sum (N - \bar{N})^2}{n}}. \quad (22)$$

Przy czym N oznacza rząd wiązania (zdefiniowany przez równ. (20)); \bar{N} – średnią arytmetyczną rzędu wiązania; n – liczbę wiązań; V_k – stałą normalizującą równ. (21), która przyjmuje wartość 33,5 dla pierścieni sześcioczłonowych oraz 35 w przypadku pierścieni pięcioczłonowych.

Model Birda został wielokrotnie zastosowany do oceny charakteru aromatycznego układów karbo- i heterocyklicznych np. [60, 61, 63–74]. Wartości I_5 oraz I_6 dla wybranych układów przedstawione zostały w tab. 5. Benzen i wszystkie cykliczne układy π -elektronowe z równymi wartościami rzędów wiązań (niezależnie od ich wartości) wykazują charakter aromatyczny w 100%. Wady oceny opartej na kryterium wariancji były zauważone przez Juga [75],

Tabela 5. Wartości I_5 i I_6 dla wybranych układów [60, 61]

Układ chemiczny	Indeks I_5	Układ chemiczny	Indeks I_6
Furan	43	Pirydyna	85,7
Isoksazol	47	Fosforyna	74,1
Pirol	59	Arsenina	66,9
Imidazol	64	Kation piryliowy	65,8
Tiazol	64	Pirydazyna	78,9
Tiofen	66	Pirimidyna	84,3
Tetrazol	72	Pirazyna	88,8
Pirazol	73	1,3,5-Tiazyna	100,0
1,2,4-Triazol	81	1,2,4,5-Tetrazyna	97,8

a ostatnio poddane zostały bardziej kompleksowej krytyce przez Krygowskiego i Cyrańskiego [74, 76].

Równoległe do Birda, Pozharskii [77, 78] zaproponował jako ilościową miarę aromatyczności statystyczne uśrednienie różnic między wszystkimi rzędami wiązań w układzie (włączając również wiązania o takim samym rzędzie):

$$\Delta\bar{N} = \sum \frac{|\Delta N|}{C_n^2}, \quad (23)$$

gdzie N oznacza rząd wiązania, wyznaczany wg relacji Gordy'ego (wzór (20)); C_n^2 – liczbę dwuelementowych kombinacji bez powtórzeń zbioru n -elementowego; n – liczbę wiązań (rzędów wiązań).

Zdaniem Pozharskiego [77, 78] indeks $\Delta\bar{N}$ dobrze określa aromatyczność, cechuje go zgodność z danymi eksperymentalnymi, pozwala na określenie aromatyczności również fragmentu cząsteczki, a także porównywanie aromatyczności różnych grup związków heterocyklicznych. Podobnie jednak jak indeks Birda, indeks $\Delta\bar{N}$ w niektórych przypadkach przecenia aromatyczność układów π -elektronowych z równymi wartościami rzędów wiązań.

Nawiązując do idei Pozharskiego, jako miarę aromatyczności zaproponowano również [69, 79, 80] wielkość określającą stopień zróżnicowania długości sąsiednich wiązań: indeks BAC (skrót pochodzi od *Bond Alternation Coefficient*) (24):

$$\text{BAC} = \sqrt{\sum_n (R_n - R_{n+1})^2}, \quad (24)$$

gdzie R_n oznacza długość n -tego wiązania; R_{n+1} – długość wiązania sąsiadującego z n -tym.

Wielkość określoną równ. (24) można zinterpretować jako długość wektora. Im większe jest zróżnicowanie sąsiadujących długości wiązań, tym większa jest również długość wektora, co oczywiście oznacza zmniejszenie charakteru aromatycznego układu. Podobnie jak indeks A_J , indeks BAC może być zastosowany z małymi wyjątkami tylko do układów karbocyklicznych. Wielo-

krotnie uzyskiwano bardzo dobre korelacje między indeksem BAC (BAC^n) a indeksem I_5 lub I_6 [np. 69, 70, 81].

Znaczną poprawę oceny aromatyczności uzyskano w ramach modelu HOMA (skrót pochodzi od *Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*). Podstawą tego modelu było stwierdzenie [82, 83], iż w równowagowej strukturze molekuly o charakterze idealnie aromatycznym wiązania przyjmują długość optymalną R_{opt} . Wartość ta realizowana jest przez układ, gdy energia związana z wydłużeniem typowego wiązania podwójnego oraz skróceniem typowego wiązania pojedynczego jest minimalna. W ramach modelu oscylatora harmonicznego R_{opt} przyjmuje postać:

$$R_{opt} = \frac{R(s) + wR(d)}{1 + w}, \quad (25)$$

gdzie $R(s)$ oznacza długość wiązania pojedynczego; $R(d)$ – długość wiązania podwójnego; w – stosunek stałych siłowych drgań rozciągających wiązań podwójnego i pojedynczego $w = \frac{k(C=C)}{k(C-C)}$.

Jako miarę charakteru aromatycznego zaproponowano sumę kwadratów odchyżeń długości wiązań układu rzeczywistego od długości optymalnej charakterystycznej dla układu czysto aromatycznego:

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum (R_{opt} - R_i)^2, \quad (26)$$

gdzie n oznacza liczbę wiązań branych pod uwagę; α – współczynnik normalizacyjny określony tak, aby HOMA = 0 dla hipotetycznej struktury Kekulégo oraz 1 dla struktury ze wszystkimi długościami wiązań równymi długości optymalnej R_{opt} ; R_i – długość i -tego wiązania.

W ogólnej postaci indeks ten można zapisać następująco [83]:

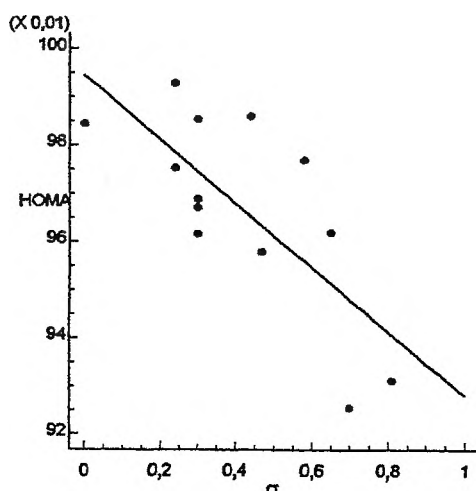
$$HOMA = 1 - \{ \alpha(CC) \sum [R(CC)_{opt} - R_i]^2 + \alpha(CX) \sum [R(CX)_{opt} - R_i]^2 + \alpha(CY) \sum [R(CY)_{opt} - R_i]^2 + \alpha(XY) \sum [R(XY)_{opt} - R_i]^2 \} / n. \quad (27)$$

Wartości R_{opt} oraz α wyznaczone dla wybranych typów wiązań przedstawione zostały w tab. 6.

Tabela 6. Parametry modelu HOMA [83]

Typ wiązania	$R(s)$	$R(d)$	R_{opt}	α
CC	1,467	1,349	1,388	257,70
CN	1,465	1,269	1,334	93,52
CO	1,367	1,217	1,265	157,38
CP	1,814	1,640	1,698	118,91
CS	1,807	1,611	1,677	94,09
NN	1,420	1,254	1,309	130,33
NO	1,415	1,164	1,248	57,21

Istotną zaletą indeksu HOMA w porównaniu z prezentowanymi poprzednio indeksami jest prawidłowe przewidywanie aromatyczności w przypadku pierścieni z małą alternacją długości wiązań, ale zarazem z dużą wartością średniej długości wiązania, np. dla tzw. pustych pierścieni w węglowodorach benzenoidowych wg klasyfikacji Clara [84] i innych układów. Dla grupy 13 *para*-podstawionych pochodnych aniliny wykazano dobre korelacje modelu z wartościami stałych podstawnikowych Hammetta σ_p [70], co może świadczyć o odzwierciedleniu aromatyczności w reaktywności tych układów. Zależność ta przedstawiona została na rys. 3. Znane są również zastosowania modelu jako parametru pomocniczego do wyjaśnienia biologicznych aspektów reaktywności pewnych układów π -elektronowych [np. 85–87].



Rys. 3. Zależność HOMA względem stałych podstawnikowych σ . Współczynnik korelacji $r = 0,79$ [70]

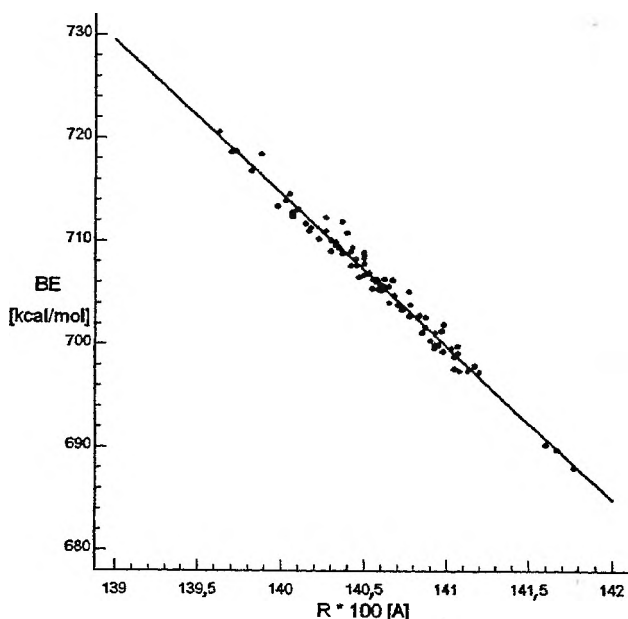
Ostatnio w sposób analityczny dokonano podziału indeksu HOMA na dwie składowe [72, 81, 88]:

$$\begin{aligned} \text{HOMA} &= 1 - \frac{\alpha}{n} \sum (R_{\text{opt}} - R_i)^2 \\ &= 1 - \left[\alpha (R_{\text{opt}} - R_{\text{av}})^2 + \frac{\alpha}{n} \sum (R_{\text{av}} - R_i)^2 \right] = 1 - \text{EN} - \text{GEO}, \quad (28) \end{aligned}$$

gdzie R_{av} oznacza średnią długość wiązania: $R_{\text{av}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i$; pozostałe oznaczenia jak w przypadku równ. (26).

Składowa $\frac{\alpha}{n} \sum (R_{\text{av}} - R_i)^2$ reprezentuje część dearomatyzacji układu związaną z alternacją długości wiązań (lokalizacją wiązań podwójnych), dlatego określona została jako *geometryczny* wkład do dearomatyzacji (GEO). Indeks GEO bardzo dobrze koreluje z innymi indeksami geometrycznymi, takimi jak

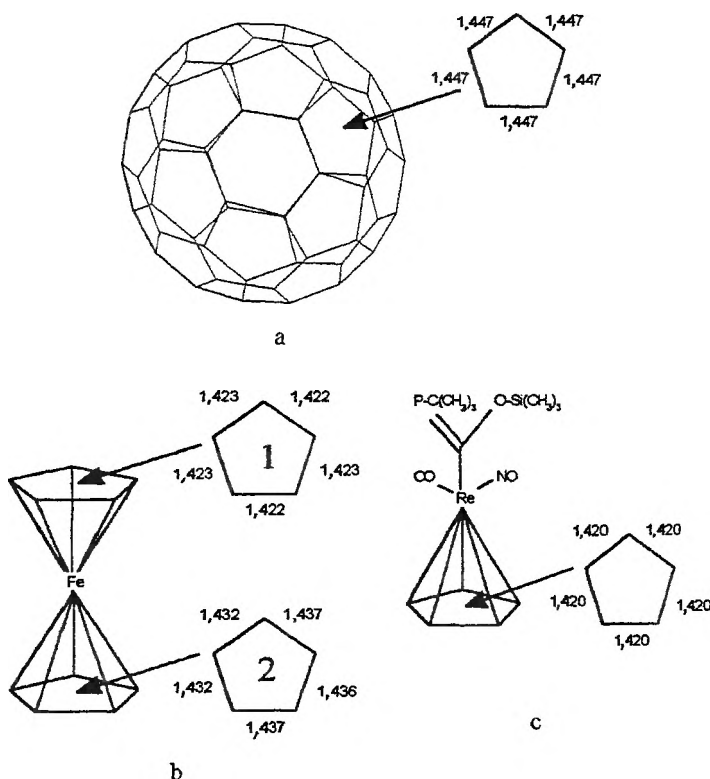
I_6 (równ. (21)) oraz BAC (równ. (24)) [81]. Drugi czynnik: $\alpha(R_{\text{opt}} - R_{\text{av}})$ zależy bezpośrednio od różnicy między średnią długością CC w pierścieniu a wartością optymalną. Im krótsze jest wiązanie, tym jego energia jest większa. Rys. 4 ukazuje zależność energii wiązania BE (określonej wzorem (32)) [69] dla wiązań C—C w 90 kompleksach i solach tetracyjanochinodimetanu (TCNQ) od średniej długości wiązania w tych układach. W związku z tym drugi czynnik występujący w równ. (28) określony został jako *energetyczny* wkład do dearomatyzacji (EN). Bardzo niskie wartości współczynników korelacji dla zależności EN względem GEO wykazują, iż te dwa wkłady są niezależne [81].



Rys. 4. Liniowa zależność energii wiązania [kcal/mol] pierścienia w kompleksach TCNQ od średniej długości wiązania [Å] (współczynnik korelacji $r = -0,989$ dla $n = 90$) [81]

Za jedną z najbardziej fundamentalnych cech związków aromatycznych uważane jest wyrównanie długości wiązań w pierścieniu. Wszystkie znane i uznane indeksy aromatyczności (poza indeksem HOMA) oparte na eksperymentalnych długościach wiązań są zdefiniowane w oparciu tylko o ten jeden czynnik, określający charakter aromatyczny (por. indeksy A_J , I_6 , BAC). Dzięki przedstawionej formalnej separacji indeksu HOMA, równ. (28), można wskazać również na drugą składową, powodującą obniżenie aromatyczności (EN), która w pewnych przypadkach może być czynnikiem o kluczowym znaczeniu. Należy jednak zaznaczyć, iż z punktu widzenia energii całkowitej układu również alternacja długości wiązań, podobnie jak każde inne zaburzenie struktury optymalnej (np. zmiana długości C—H), powoduje wzrost energii układu [np. 74]. Wzrost energii związany z ekspansją (kompresją) długości wiązań jest jednak wyraźnie większy w porównaniu ze wzrostem energii związanym z ich alternacją.

W pięcioczołowym pierścieniu fulerenu C_{60} wszystkie długości wiązań są równe 1,447 Å [89] (rys. 5). Zarówno indeks I_5 , jak i A_J (jak również BAC czy $\Delta\bar{N}$) wskazują na bardzo wysoki charakter aromatyczny tego fragmentu molekularnego. Indeks HOMA wykazuje zbliżony do niearomatycznego charakter pierścienia (HOMA = 0,103). Oczywiście niska wartość indeksu HOMA jest zdeterminowana wartością EN = 0,897 (GEO = 0,000).



Rys. 5. Wybrane parametry strukturalne (w Å) cząsteczek: fulerenu C_{60} (a); ferrocenu (b); (E)-1-*t*-Butylo-2-(karbonylo- η^5 -cyklopentadienilo)-nitrozylorenu)-2-trimetylosiloksy-(O)-1-fosfaetanu (c)

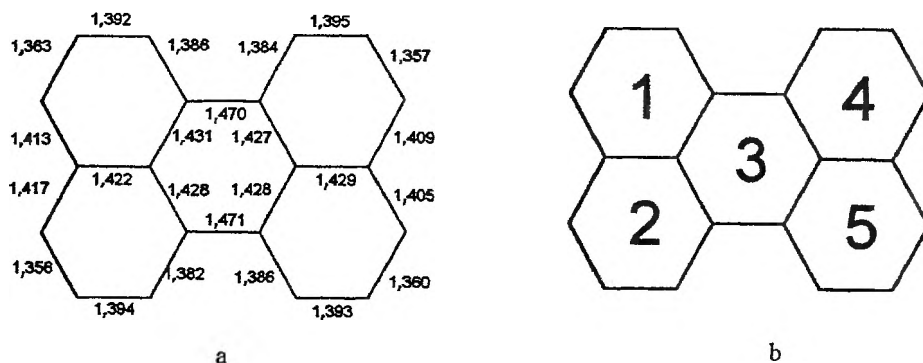
Ten sam efekt występuje w przypadku pierścienia pięcioczołowego w (E)-1-*t*-Butylo-2-(karbonylo- η^5 -cyklopentadienilo)-nitrozylorenu)-2-trimetylosiloksy-(O)-1-fosfaetanu [90] czy w przypadku pierścieni cyklopentadienylowych w ferrocenie [91]. W żadnym z tych przedstawionych przypadków indeksy oparte na wariacji długości wiązań nie różnicują w sposób istotny aromatyczności tych układów: we wszystkich przypadkach pierścienie mają taką samą wartość indeksu I_5 czy A_J , odpowiednio: 100% ($\pm 1,9\%$) czy 1,0 ($\pm 0,001$). Bez wątpliwa jednak aromatyczność tych układów różni się w sposób zasadniczy. Aromatyczność pierścienia pięcioczołowego w fu-

lerenie C_{60} jest niska – niższa niż pierścienia sześciocznego, który charakteryzuje się dużą alternacją długości wiązań. Ten wniosek zgodny jest z wynikami obliczeń wartości prądu pierścieniowego oraz pomiarami wielkości podatności diamagnetycznej [92–94]. Z kolei aromatyczność pierścieni cyklopentadienylowych jest znacznie wyższa [np. 52, 79, 80]. Indeks HOMA, dzięki zróżnicowanym wartościom EN, bardzo wyraźnie wskazuje na te tendencje (tab. 7) [76].

Tabela 7. Wartości indeksów aromatyczności dla pierścieni pięciocłonowych fulerenu C_{60} , dwóch pierścieni cyklopentadienylowych w układzie ferrocenu, dla kompleksu renu i wapnia [76]

Związek	HOMA	EN	GEO	BAC _n	I_5	A_J
Fuleren C_{60} (pierścień pięcicłonowy)	0,103	0,897	0,000	1,00	100	1,00
Ferrocen (1)	0,691	0,308	0,000	0,993	99,6	1,00
(2)	0,434	0,564	0,001	0,975	98,1	0,999
Kompleks renu	0,736	0,264	0,000	1,00	100	1,00
Kompleks wapnia	0,986	0,001	0,013	0,929	94,5	0,994

Podobna sytuacja występuje w przypadku węglowodorów benzenoidowych z tzw. pustymi pierścieniami wg klasyfikacji Clara [84]. Za przykład może służyć cząsteczka perylenu [76, 95] (rys. 6).



Rys. 6. Cząsteczka perylenu: długości wiązań w Å (a); numeracja pierścieni (b)

Pomimo iż centralny pierścień powinien być niearomatyczny albo słabo aromatyczny, wartość indeksu I_6 wskazuje na jego wyższą aromatyczność (83,0) w stosunku do pierścieni zewnętrznych (średnia wartość I_6 wynosi 79,2). Podobnie jest w przypadku indeksu A_J . Indeks HOMA (również dzięki składowej EN) bardzo wyraźnie odzwierciedla różnicę aromatyczności tych dwóch chemicznie różnych rodzajów pierścieni (tab. 8).

Tabela 8. Indeksy aromatyczności dla indywidualnych pierścieni perylenu [76] (małe różnice w wartościach indeksów aromatyczności dla pierścieni 1,2,4,5 wynikają z faktu, iż w sieci kryształu cząsteczka perylenu znajduje się w położeniu ogólnym)

Pierścień	HOMA	EN	GEO	BAC _n	I ₆	A _J
1	0,816	0,045	0,139	0,742	80,3	0,938
2	0,798	0,036	0,165	0,701	78,4	0,926
3	0,133	0,765	0,101	0,709	83,0	0,957
4	0,799	0,038	0,162	0,721	78,6	0,928
5	0,812	0,038	0,150	0,743	79,6	0,933

Dzięki zastosowaniu liczby wiązaniowej Paulinga stało się również możliwe rozszerzenie indeksu HOMA z uwzględnieniem separacji na dwie składowe: energetyczną i geometryczną (wzór (28)) dla układów z heteroatomami [72].

Istotną zaletą modelu HOMA jest możliwość oceny charakteru aromatycznego zarówno globalnego, jak i lokalnego praktycznie każdego cyklicznego układu π -elektronowego, którego precyzyjnie wyznaczona geometria jest znana, włączając w to układy *quasi*-aromatyczne [96, 97] czy nieorganiczne pochodne borazyny [98].

Długości wiązań C—C można także wykorzystać do oszacowania ich energii. W konsekwencji możliwe jest uzyskanie wartości energii szkieletu składającego się z tych wiązań. Energię wiązania można w prosty sposób uzyskać, znając wartość liczby wiązaniowej, przez wykorzystanie prostej zależności empirycznej [99]:

$$E(n) = E(1) \cdot n^p, \quad (29)$$

gdzie $E(1)$ jest energią wiązania pojedynczego; $E(n)$ — energią wiązania o liczbie wiązaniowej n ; n — liczbą wiązaniową.

Wyznaczenie liczby wiązania jest możliwe, jeśli zna się wartość długości wiązania na podstawie zależności Paulinga [100]

$$R(n) - R(1) = -c \ln(n), \quad (30)$$

gdzie $R(1)$ oznacza długość wiązania o liczbie wiązaniowej 1 (wiązanie pojedyncze); $R(n)$ — długość wiązania o liczbie wiązaniowej n ; c — stałą empiryczną.

W wyniku połączenia równ. (29) oraz (30) uzyskujemy wyrażenie bezpośrednio wiążące energię wiązania z jego długością [69, 101]. Po znormalizowaniu tego równania, przy użyciu parametrów charakteryzujących wiązanie pojedyncze i podwójne, wyrażenie to dla wiązań C—C (w kcal/mol) przyjmuje postać [69]

$$E(n) = 87,99 \exp \{2,255 [1,533 - R(n)]\}. \quad (31)$$

Stosując wyrażenie (31) do geometrii 9 węglowodorów benzenoidowych, uzyskano bardzo dobrą zgodność eksperymentalnych ciepł tworzenia z atomów (HtFfA) z teoretycznie obliczonymi (tab. 9).

Tabela 9. Porównanie ciepł tworzenia z atomów [kcal/mol] dla węglowodorów benzenoidowych, obliczonych na podstawie wyrażenia (31), przyjmując energię wiązania CH jako wartość stałą z wartościami eksperymentalnymi [102] (na podstawie [69])

Związek	Oszacowana wartość ΔH_{tw}^0	Eksperymentalna wartość ΔH_{tw}^0
Benzen	1320,6	1320,6
Naftalen	2100,8	2093,8
Antracen	2868,4	2863,9
Fenantren	2861,8	2869,5
Tetracen	3592,4	3638,8
Chryzen	3664,4	3643,9
Trifenylen	3647,3	3641,2
3,4-benzofenantren	3646,6	3638,8
Piren	3227,8	3207,7

Oszacowany błąd dla obliczonych wartości ciepł tworzenia przy użyciu równ. (31) nie przekroczył 1% [69]. Na tej podstawie indeks BE (*Bond Energy*), będący prostą sumą energii wszystkich wiązań C—C (równ. (32)) rozważanego fragmentu (lub całego układu), uznany został za indeks energetyczny, ponieważ w konsekwencji jego zastosowania uzyskuje się wartość energii:

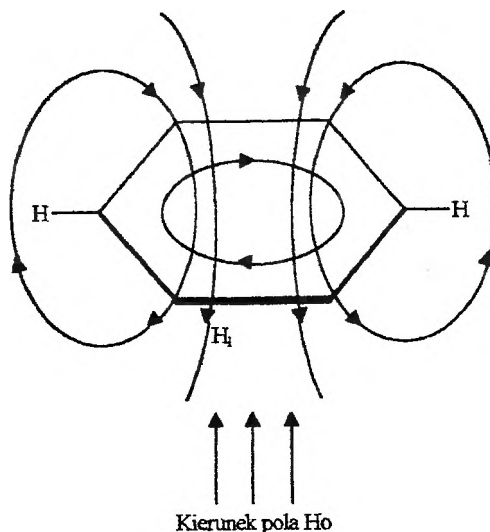
$$BE = \sum_{i=1}^N E(n). \quad (32)$$

Innymi bardzo prostymi indeksami aromaticzności opartymi na eksperymentalnych długościach wiązań są RC [103] oraz LB [69]. Filozofia obu tych indeksów opiera się na stwierdzeniu, iż wielkość π -elektronowego prądu kołowego wzbudzonego w pierścieniu pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego powinna być zdeterminowana przez najsłabsze ogniwo takiego pierścienia. Za takie ogniwo Jug przyjął wiązanie o najmniejszym rzędzie wiązania (RC). Ponieważ rząd wiązania jest odwrotnie proporcjonalny do jego długości, zaproponowano [69], aby miarę aromaticznego charakteru typu „magnetycznego” określić wartością najdłuższego wiązania rozważanego pierścienia (LB). Ze względu na możliwość potencjalnie dużego obciążenia błędem eksperymentalnym długości pojedynczego wiązania (a w konsekwencji rzędu tego wiązania) indeks ten nie może być zbyt wiarygodnym źródłem informacji o aromaticzności. Mimo to wykazano [75], iż indeks RC dobrze koreluje z indeksami magnetycznymi, takimi jak podatność diamagnetyczna czy egzaltacja podatności magnetycznej.

INDEKSY MAGNETYCZNE

Ilościowa ocena aromatyczności przy wykorzystaniu kryteriów magnetycznych najczęściej jest dokonywana na podstawie wielkości podatności diamagnetycznej oraz wartości przesunięcia chemicznego w widmie ^1H NMR.

Najczęściej stosowaną metodą oceny aromatyczności cząsteczek przy wykorzystaniu kryteriów magnetycznych [12] są wartości przesunięcia protonów w widmie magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR. Przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne H_0 (rys. 7) indukuje powstanie π -elektronowego prądu kołowego w układzie, co wywołuje powstanie wewnętrznego pola magnetycznego H_1 , którego linie sił w części wewnętrznej pierścienia są skierowane przeciwnie, w części zewnętrznej zaś – zgodnie z liniami sił zewnętrznego pola H_0 .



Rys. 7. Ekranowanie protonów przez międzyatomowe prądy diamagnetyczne w przypadku benzenu (na podstawie [104])

Ten efekt powoduje, iż zewnętrzne protony są odsłaniane – sygnały pojawiają się w obszarze o niższej wartości pola, a w przypadku większych anulenów aromatycznych wewnętrzne protony są przesłaniane. Dla anulenów antyaromatycznych efekt jest odwrotny. W przeszłości zastosowanie kryterium przesunięcia chemicznego było efektywnym narzędziem do analizy aromatyczności anulenów i układów pokrewnych [105–107]. Wartości przesunięć chemicznych dla wybranych anulenów przedstawiono w tab. 10.

Schleyer ostro krytykuje używanie wartości przesunięć chemicznych ^1H NMR do ilościowej oceny aromatyczności [12]. Według niego różnica ok. 2 ppm między wartością przesunięcia chemicznego dla protonów w benzenie (7,26 ppm) a odpowiednią wartością dla etylenu (5,28 ppm) jest wiel-

Tabela 10. Wartości przesunięć chemicznych ^1H NMR dla wybranych anulenów i ich jonów (δ , ppm) wg [2, 108]

Układy aromatyczne			Układy antyaromatyczne		
Anulen lub jego jon	Zewnętrzne protony	Wewnętrzne protony	Anulen lub jego jon	Zewnętrzne protony	Wewnętrzne protony
[6]	7,37	—	[8]	5,68	—
[14]	7,6	0	[12]	5,91	7,86
[18]	9,28	-2,99	[16]	5,40	10,43
[22]	8,50 do 9,65	-0,4 do -1,2	[20]	4,1 do 6,6	10,9 do 13,9
[12] ⁻²	6,23	-4,6	[18] ⁻²	-1,13	28,1
	6,98				29,5
[16] ⁻²	7,45	-8,17			
	8,83				

kością zbyt małą, aby mogła ona stanowić efektywne ilościowe kryterium aromatyczności. Również w przypadku związków heteroaromatycznych ze względu na dodatkowy lokalny efekt związany z niejednorodnością rozkładu gęstości elektronowej oraz anizotropowym wpływem heteroatomu względne wartości aromatyczności oparte na kryterium wartości przesunięcia chemicznego mogą prowadzić do błędnych wniosków [109]; np. dla pirolu sygnały protonów leżą w zakresie wyższego pola ($\delta(2\text{H}) = 6,68$, $\delta(3\text{H}) = 6,22$) niż dla furanu ($\delta(2\text{H}) = 7,42$, $\delta(3\text{H}) = 6,37$), co świadczyć mogłoby o tym, iż furan jest bardziej aromatyczny niż pirol. Nie jest to zgodne z innymi, bardziej wiarygodnymi danymi (np. energia stabilizacji ASE dla pirolu wynosi 25,5 kcal/mol, podczas gdy dla furanu 19,8 kcal/mol [52]).

Podatność magnetyczną można przedstawić w następującej postaci:

$$\chi = \frac{1}{3}(\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc}), \quad (33)$$

gdzie χ_{aa} , χ_{bb} , χ_{cc} są diagonalnymi elementami tensora podatności magnetycznej.

Wartości tensora podatności magnetycznej można uzyskać zarówno na drodze eksperymentalnej, np. w spektroskopii mikrofalowej Zeemana o wysokiej rozdzielczości [np. 110] czy z pomiarów dokonywanych dla monokryształów, których struktura krystaliczna jest znana, a orientacja molekuł nie kompensuje ich anizotropii [np. 111], jak i w wyniku zastosowania zaawansowanych technik chemii kwantowej przy użyciu metod IGLO [38, 112] lub GIAO [38, 113–115].

Bazując na wartości podatności magnetycznej, możemy brać pod uwagę dwa użyteczne kryteria oceny charakteru aromatycznego: (i) anizotropię podatności diamagnetycznej oraz (ii) egzaltację podatności diamagnetycznej.

Wielkość anizotropii podatności magnetycznej definiuje się następująco:

$$\Delta\chi = \chi_{cc} - \frac{1}{2}(\chi_{aa} + \chi_{bb}), \quad (34)$$

gdzie c jest kierunkiem prostopadłym do płaszczyzny pierścienia.

Bezpośrednie zastosowanie wartości $\Delta\chi$ do ilościowej oceny aromatyczności nie jest sprawą prostą, ponieważ jej wartość określa nie tylko wielkość kołowego prądu pierścienia, ale również zawiera ona informacje o lokalnych udziałach anizotropii wiązań typu π , anizotropię podatności magnetycznej wiązań typu σ C—C i C—H oraz anizotropię spowodowaną lokalnymi prądami paramagnetycznymi [2, 116]. W związku z tym wartość $\Delta\chi$ można podzielić na dwa wkłady, z których tylko wielkość $\Delta\chi^{\text{nie-lokalna}}$ może być wiarygodnym źródłem informacji o aromatyczności [117]:

$$\Delta\chi = \Delta\chi^{\text{lokalna}} + \Delta\chi^{\text{nie-lokalna}}. \quad (35)$$

Wielkość podatności diamagnetycznej $\Delta\chi^{\text{nie-lokalna}}$ jest uzyskiwana w wyniku porównania zmierzonej (lub teoretycznie obliczonej) wielkości podatności magnetycznej $\Delta\chi$ z wartością odniesienia obliczoną za pomocą schematów addytywności dla układu hipotetycznej struktury zlokalizowanych wiązań.

Innym wygodnym kryterium oceny aromatyczności jest egzaltacja podatności diamagnetycznej Λ [118]. Z podobnych powodów jak $\Delta\chi$, wielkość egzaltacji podatności diamagnetycznej Λ jest zdefiniowana na podstawie wartości odniesienia. Wyrażenie na egzaltację podatności diamagnetycznej Λ określa się następująco:

$$\Lambda = \chi_M - \chi_{M'}, \quad (36)$$

gdzie χ_M oznacza molową podatność magnetyczną dla danego układu; $\chi_{M'}$ — molową podatność magnetyczną obliczoną ze schematu addytywności (np. Pascala [119, 120]) dla odpowiedniego polienu.

Związki aromatyczne mają ujemne wartości zarówno $\Delta\chi$, jak i Λ , podczas gdy dla związków antyaromatycznych $\Delta\chi$ oraz Λ przyjmują wartości dodatnie [12]. W tab. 11 przedstawione zostały wartości $\Delta\chi$ oraz Λ dla kilku układów aromatycznych i antyaromatycznych.

Według Schleyera wielkość egzaltacji podatności diamagnetycznej Λ jest parametrem najlepiej opisującym aromatyczność [4, 12, 52, 59]. Niektórzy autorzy [np. 109] twierdzą jednak, iż wielkość Λ nie zawsze poprawnie różnicuje aromatyczność różnych związków heterocyklicznych. Jak łatwo można się również zorientować na podstawie tab. 11 wielkości Λ są bardzo silnie zależne od wielkości rozpatrywanego układu [4]. Propozycję normalizacji indeksu Λ [121] przedstawiono w postaci:

$$\varrho = k \frac{n\Lambda}{S^2}, \quad (37)$$

gdzie n oznacza liczbę elektronów π ; S — powierzchnię pierścienia; k — współczynnik skali określony w taki sposób, aby dla benzenu $\varrho = 1$. Jednak nawet w takiej postaci indeks ten nie zawsze poprawnie opisuje aromatyczność [np. 2].

Tabela 11. Wartości anizotropii podatności magnetycznej oraz egzaltacji podatności diamagnetycznej (w ppm cm³/mol) wg [2, 4, 12]

Związek	$A\chi$		A		
Benzen	-59,7 ^{a)}	(-62,9) ^{d)}	-13,7	(-15,1) ^{b)}	(-13,4) ^{d)}
Naftalen	-119,9 ^{a)}	(-130,3) ^{e)}	-30,5	(-31,1) ^{e)}	(-28,2) ^{e)}
Antracen	-182,4 ^{a)}		-48,6	(-49,1) ^{e)}	(-49,8) ^{e)}
Pirydyna	-57,2		-13,4	(-18,3) ^{e)}	
Pirol	-42,4	(-41,8) ^{d)}	-10,2	(-14,5) ^{e)}	(-12,1) ^{d)}
Furan	-38,7		-8,9	(-13,9) ^{e)}	(-9,1) ^{d)}
Tiofen	-50,1		-13,0	(-17,8) ^{e)}	(-10,0) ^{d)}
Azulen	-144,0 ^{e)}		-29,6	(-36,0) ^{e)}	(-42,9) ^{e)}
Cyklobutadien	+28,7 ^{d)}		+18,0 ^{d)}		
Cyklooktatetraen	+146,3 ^{d)}		+60,4 ^{d)}		
Pentalen	+12,8 ^{e)}		+30,9 ^{e)}		

^{a)} Na podstawie pomiarów dla monokryształów; pozostałe metodą spektroskopii mikrofalowej;

^{b)} przy użyciu parametrów wg [120];

^{c)} przy użyciu stałych Pascala [119];

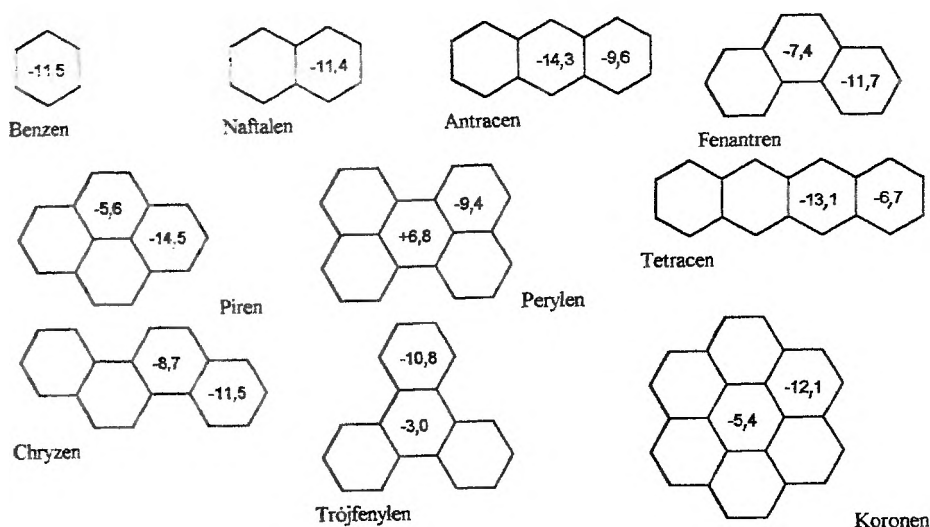
^{d)} obliczone metodą IGLO/II/MP2/6-31G*;

^{e)} obliczone metodą IGLO/DZ/B3LYP/6-31G*.

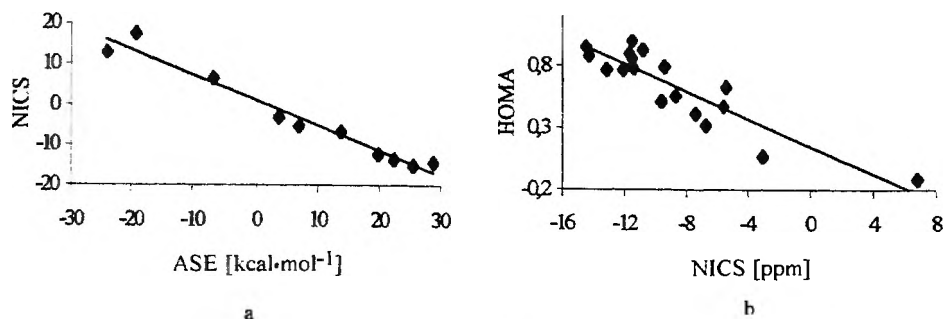
Ostatnio Schleyer zaproponował model NICS (skrót pochodzi od *Nucleus Independent Chemical Shift*) [4] jako nowy indeks aromatyczności (antyaromatyczności), który jest zdefiniowany jako ujemna wartość absolutnego przesunięcia chemicznego obliczonego w centrum pierścienia (nieważona średnia współrzędnych atomów ciężkich) lub w innym interesującym fragmencie układu [np. 122]. Wartości numeryczne tego indeksu uzyskuje się dzięki zastosowaniu dostępnych, zaawansowanych programów chemii kwantowej, np. Gaussian 94 [38]. Ujemna wartość indeksu świadczy o aromatyczności układu, dodatnie wartości zaś o jego antyaromatyczności. Podobnie jak inne indeksy magnetyczne indeks NICS zależy od wielkości rozpatrywanego układu (choć w znacznie mniejszym stopniu niż A [4, 123]). Niepoprawnie ocenia on aromatyczność anionu cyklopentadienyloвого (NICS = -14,3) w porównaniu z kationem cykloheptatrienylowym (NICS = -7,6), które zawierają taką samą liczbę elektronów π [4, 7]. Nie różnicuje również w sposób wyraźny aromatyczności benzenu (NICS = -9,7) i jego struktury Kekulégo (NICS = -7,5) [7], a także przecenia aromatyczność centralnych pierścieni w acenach [6]. W przypadku serii szesnastu pięcioczłonowych układów z heteroatomami wykazano brak korelacji między NICS a A (współczynnik korelacji 0,282) [124]. Wartości NICS dla wybranych węglowodorów benzenoidowych zawarte zostały w tab. 12.

Mimo przedstawionych tutaj pewnych niedoskonałości indeks NICS jest nowym, bardzo ciekawym modelem teoretycznym umożliwiającym ocenę aromatyczności bardzo wielu układów [np. 4, 73, 122, 123], włączając w to rów-

Tabela 12. Wartości NICS [ppm] dla wybranych węglowodorów benzenoidowych wg Schleyera [6]. Obliczone w HF 6-31G* B3LYP 6-31G*



niez pierścienie nieorganiczne [51]. W przeciwieństwie do innych indeksów magnetycznych, tj. $\Delta\chi$ oraz A , model NICS nie wymaga poprawek inkrementacyjnych. Dużą zaletą indeksu jest możliwość oceny aromatyczności pojedynczych pierścieni w układach policyklicznych. W przypadku rozważania aromatyczności układów strukturalnie zbliżonych do siebie można oczekiwać dobrych wyników, np. w przypadku serii dziesięciu pięcioczłonowych układów z heteroatomami C_4H_4X uzyskano bardzo dobrą zależność NICS względem ASE (współczynnik korelacji wynosił 0,966) [4], choć dla rozszerzonej próbki (łącznie z układami z większą liczbą heteroatomów) tego typu zależność nie była obserwowana (współczynnik korelacji wynosił 0,557) [124]. Dobrą zależność między wartościami NICS a HOMA [82, 83] uzyskano dla 18 pierścieni benzenowych w węglowodorach benzenoidowych [6]. Obie zależności przedstawiono na rys. 8. Zastoso-

Rys. 8. Wykresy zależności (a) NICS vs. ASE (*Aromatic Stabilisation Energy*), współczynnik korelacji $r = -0.966$ ($n = 10$) [4]; (b) HOMA vs. NICS, współczynnik korelacji $r = -0.896$ ($n = 18$) [6]

wanie indeksu NICS do analizy globalnego i lokalnego charakteru aromatycznego układów porfiryńowych [122] doprowadziło do zbieżnych wniosków z wynikami modelu HOMA. Dobrą jakościową zbieżność uzyskano dla indeksu NICS i indeksu I_5 w przypadku analizy aromatyczności pochodnych pentalenu [71]. Dla fulerenu C_{60} wartość NICS obliczona w centrum molekuly dała prawie taką samą wartość jak δ ^3He obliczona na takim samym poziomie teorii [125, 126]. Eksperymentalnie i teoretycznie obliczone wartości δ ^3He są również ostatnio wykorzystywane jako indeks aromatyczności głównie w przypadku fulerenów i ich pochodnych [125]. Za inny indeks aromatyczności mogą służyć również wartości δ Li^+ [123, 127].

KRYTERIUM REAKTYWNOŚCIOWE

Kryterium reaktywnościowe, które historycznie było jedną z najwcześniejszych właściwości odróżniających związki aromatyczne od ich analogów olefinowych, nie może być w pełni wiarygodnym źródłem dla określenia aromatyczności. Charakterystyczną cechą układów aromatycznych jest tendencja do odtwarzania elektronowego stanu wyjściowego [128]. Niestety, cecha ta nie zawsze może być wyrażona ilościowo w sposób prosty i precyzyjny, dlatego też stanowi kryterium raczej jakościowe niż ilościowe. Uważa się, że miarą aromatyczności jest reaktywność układów w reakcji podstawienia oraz bierność w przypadku reakcji addycji [np. 129–131]. Niektórzy autorzy uważają, że znacznie lepszym kryterium oceny aromatyczności jest stosunek produktów reakcji jako wynik konkurencji między podstawieniem a addycją [132–134]. Jednak część węglowodorów benzenoidowych (np. fenantren, antracen, a także wyższe aceny) łatwiej ulega reakcji addycji niż podstawienia [np. 135]. W przypadku fulerenów, np. C_{60} , podstawienie jest niemożliwe, podczas gdy reakcje addycji są znane [np. 12]. Generalnie, reaktywność chemiczna zależy od wielu czynników, wśród których stabilizacja aromatyczna struktury stanu podstawowego nie musi być wielkością dominującą. Termodynamiczna stabilność związków aromatycznych nie zawsze koreluje ze stabilnością kinetyczną, choć zależność tego typu była obserwowana dla węglowodorów benzenoidowych [136, 137].

Potencjalna reaktywność układów heteroaromatycznych może być ogólnie rozpatrywana na podstawie klasyfikacji układów na π -nadmiarowe i π -deficytowe [138]. W układach π -nadmiarowych liczba elektronów π , tworzących wspólny orbital, przewyższa liczbę atomów tworzących układ aromatyczny (np. pirol i jego izoelektronowe analogi). Układy te są podatne na reakcje podstawienia elektrofilowego [np. 109]. W układach π -deficytowych liczba elektronów π , tworzących wspólny orbital, jest równa liczbie atomów tworzących układ aromatyczny, przy czym heteroatom jest bardziej elektroujemny od atomu węgla (np. pirydyna i jej izoelektronowe analogi). Układy te są

podatne na reakcje podstawienia nukleofilowego [np. 109]. Istnieją również struktury pośrednie, np. azole, które mimo formalnej π -nadmiarowości ładunku nie wykazują wyraźnie cech związanych z nadmiarem lub niedomiarem elektronów π .

Jeden ze sposobów oceny π -nadmiarowości i π -deficytowości układów aromatycznych polega na wykorzystaniu metody polarografii [np. 109]. π -Nadmiarowe związki heterocykliczne tym łatwiej ulegają utlenieniu, im wyższa jest energia poziomu HOMO (skrót od *Highest Occupied Molecular Orbital*), z kolei układy π -deficytowe zdolne są do redukcji, przy czym zachodzi ona tym łatwiej, im niższą energię ma poziom orbitalny LUMO (skrót *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Do głębszej analizy własności poszczególnych atomów tworzących pierścien potrzebna jest jednak znajomość rozkładu gęstości π -elektronowej, którą można uzyskać przy zastosowaniu zaawansowanych programów obliczeniowych chemii kwantowej [np. 38].

Za jedno z kryteriów stabilności układów aromatycznych często uznawana jest różnica energii między poziomami HOMO a LUMO [np. 139, 140] (por. tab. 1). Ilościową miarą aromatyczności opartą na tym kryterium jest indeks względnej twardości η_r [141], który jest zdefiniowany jako różnica między wartością absolutnej twardości dla danej cząsteczki (η) i wartości dla niecyklicznej struktury odniesienia (η_a) (równ. (38))

$$\eta_r = \eta - \eta_a. \quad (38)$$

Absolutna twardość została zdefiniowana następująco [141, 142]:

$$\eta = (e_{\text{LUMO}} - e_{\text{HOMO}})/2. \quad (39)$$

Duża wartość absolutnej twardości η (określona wartością różnicy energii między poziomami HOMO a LUMO) jest miarą termodynamicznej stabilności układu [143]. Dla serii węglowodorów benzenoidowych [141, 142] oraz $[4N+2]$ anulenów [144] wykazano dobrą zależność między wartościami energii rezonansu a wartościami względnej twardości (lub różnicy energii między poziomami HOMO a LUMO). Ostatnio Bird, korzystając ze wzoru Komorowskiego [145, 146] ($\eta = 19,6 R_D^{-1/3}$, gdzie R_D oznacza refrakcję molową), wykazał istnienie dobrych korelacji między wartościami absolutnej twardości η a energią rezonansu [65, 147] oraz geometrycznym indeksem aromatyczności I [60, 66, 147] dla serii 40 układów karbo- i heterocyklicznych, wykazując model η jako wygodny indeks aromatyczności [148].

Podziękowania

Autorzy wyrażają wdzięczność prof. dr hab. Janinie Karolak-Wojciechowskiej (Politechnika Łódzka) oraz prof. dr. hab. Zbigniewowi Czarnockiemu (Uniwersytet Warszawski) za przedyskutowanie licznych problemów poruszanych podczas przygotowywania niniejszej pracy.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T. M. Krygowski, *Wiad. Chem.*, 1975, **29**, 113.
- [2] V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Ya. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity, Electronic and Structural Aspects*, J. Wiley & Sons, New York 1994.
- [3] T. M. Krygowski, J. Kruszewski, *Ilościowe kryteria aromatyczności*, Prace Naukowe Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej Politechniki Wrocławskiej, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1978.
- [4] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6317.
- [5] H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, **35**, 2383.
- [6] S. T. Howard, T. M. Krygowski, *Can. J. Chem.*, 1997, **75**, 1174.
- [7] T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, Z. Czarnocki, G. Häfelinger, A. R. Katritzky, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 1783.
- [8] J. Kruszewski, T. M. Krygowski, *Soc. Sci. Lodz. Acta Chim.*, 1973, **18**, 165.
- [9] L. Pauling, J. Sherman, *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 606.
- [10] Z. Zhou, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1992, **2**, 243.
- [11] G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 146.
- [12] P. v. R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.*, 1996, **68**, 209.
- [13] J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- [14] A. R. Katritzky, M. Karelson, S. Sild, T. M. Krygowski, K. Jug, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 5228.
- [15] A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York 1961.
- [16] W. Kołos, *Chemia kwantowa*, PWN, Warszawa 1976.
- [17] D. Levis, D. Peters, *Facts and Theories of Aromaticity*, Macmillan, London 1975.
- [18] M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 692.
- [19] M. J. S. Dewar, C. deLlano, *ibid.*, 1969, **91**, 789.
- [20] M. J. S. Dewar, A. J. Harget, N. Trinajstić, *ibid.*, 1969, **91**, 6321.
- [21] B. A. Hess, L. J. Schaad, *ibid.*, 1983, **105**, 7500.
- [22] J. Cioslowski, *Int. J. Quant. Chem.*, 1987, **31**, 581.
- [23] B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 305.
- [24] B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Educ.*, 1974, **51**, 640.
- [25] B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2413.
- [26] B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 3058.
- [27] B. A. Hess, L. J. Schaad, C. W. Holyoke, *Tetrahedron*, 1972, **28**, 3657.
- [28] B. A. Hess, L. J. Schaad, C. W. Holyoke, *ibid.*, 1972, **28**, 5299.
- [29] B. A. Hess, L. J. Schaad, *ibid.*, 1975, **31**, 295.
- [30] I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 1692.
- [31] N. Trinajstić, *Chemical Graph Theory: Introduction and Fundamentals*, D. Bonchev, D. H. Rouvray (red.), Abacus Press/Gordon and Breach Science Publ., New York 1991.
- [32] M. Randić, *Chem. Phys. Lett.*, 1976, **38**, 68.
- [33] M. Randić, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 444.
- [34] M. Randić, D. Plavšić, N. Trinajstić, *J. Mol. Struct.*, 1989, **185**, 249.
- [35] D. J. Klein, T. G. Schmalz, G. E. Hite, W. A. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 1301.
- [36] M. Randić, S. Nikolić, N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta*, 1987, **60**, 595.
- [37] J. I. Aihara, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1994, **324**, 1.
- [38] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheesman, T. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman,

- J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian 94; Gaussian Inc. Pittsburg PA, 1995.
- [39] W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4869.
- [40] P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Brett, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1976, **11**, 1222.
- [41] P. George, C. W. Bock, M. Trachtman, *J. Chem. Educ.*, 1984, **61**, 225.
- [42] W. J. Hehre, R. T. McIver, Jr., J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 7162.
- [43] P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Brett, *Theor. Chim. Acta*, 1975, **38**, 121.
- [44] N. Matsunaga, T. R. Cundari, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, *ibid.*, 1992, **83**, 57.
- [45] P. v. R. Schleyer, M. N. Glukhovtsev, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **198**, 547.
- [46] R. L. Disch, J. M. Schulman, *ibid.*, 1988, **152**, 402.
- [47] P. George, C. W. Bock, M. Trachtman, *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 5667.
- [48] P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Brett, *Tetrahedron*, 1976, **32**, 1357.
- [49] C. W. Bock, P. George, M. Trachtman, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 1467.
- [50] R. C. Haddon, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 289.
- [51] P. v. R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *ibid.*, 1997, **119**, 12699.
- [52] P. v. R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **34**, 337.
- [53] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 939.
- [54] M. M. Francl, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3654.
- [55] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *ibid.*, 1984, **80**, 3265.
- [56] F. H. Allen, J. E. Davies, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. McRae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1991, **31**, 187.
- [57] A. Julg, Ph. François, *Theor. Chim. Acta*, 1967, **7**, 249.
- [58] J. Kruszewski, *Soc. Sci. Lodz. Acta Chim.*, 1970, **16**, 77.
- [59] P. v. R. Schleyer, Materiały konferencyjne z 8th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Braunschweig, RFN, 1995, 7.
- [60] C. W. Bird, *Tetrahedron*, 1985, **41**, 1409.
- [61] C. W. Bird, *ibid.*, 1986, **42**, 89.
- [62] W. J. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 305.
- [63] C. W. Bird, *Tetrahedron*, 1987, **43**, 4725.
- [64] C. W. Bird, *ibid.*, 1990, **46**, 5697.
- [65] C. W. Bird, *ibid.*, 1992, **48**, 335.
- [66] C. W. Bird, *ibid.*, 1992, **48**, 1992.
- [67] C. W. Bird, *ibid.*, 1992, **48**, 7857.
- [68] C. W. Bird, *ibid.*, 1993, **49**, 8441.
- [69] T. M. Krygowski, A. Ciesielski, C. W. Bird, A. Kotschy, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1995, **35**, 203.
- [70] M. Cyrański, T. M. Krygowski, *Pol. J. Chem.*, 1995, **69**, 1088.
- [71] G. Subramanian, P. v. R. Schleyer, H. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, **35**, 2638.
- [72] T. M. Krygowski, M. Cyrański, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 10255.
- [73] T. M. Krygowski, R. Anulewicz, M. K. Cyrański, A. Puchała, D. Rasała, *ibid.*, 1998, **54**, 12295.
- [74] M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, C. W. Bird, *ibid.*, 1998, **54**, 9711.

- [75] K. Jug, A. Köster, *J. Phys. Org. Chem.*, 1991, **4**, 163.
- [76] T. M. Krygowski, M. Cyrański, *Aromatic Character of Carbocyclic π -Electron Systems Deduced from Molecular Geometry*, Advances in Molecular Structure Research, I. Hargittai, M. Hargittai (red.), vol. 3, 227, JAI Press, 1997.
- [77] A. F. Pozharskii, *Khim. Geterotsykl. Soed.*, 1985, 867.
- [78] A. F. Pozharskii, *Theoretical Principles of Heterocyclic Chemistry*, Khimia, Moscow 1985.
- [79] T. M. Krygowski, A. Ciesielski, M. Cyrański, *Chem. Papers (Bratislava)*, 1995, **49(3)**, 128.
- [80] T. M. Krygowski, A. Ciesielski, M. Cyrański, *J. Mol. Struct.*, 1996, **374**, 277.
- [81] T. M. Krygowski, M. Cyrański, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 1713.
- [82] J. Kruszewski, T. M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 3842.
- [83] T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1993, **33**, 70.
- [84] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, London 1972.
- [85] A. Mrozek, *Badania strukturalne pochodnych 1,3,4-tiadiazoli i pochodnych akrydyny jako podstawa analizy struktura–reaktywność*, rozprawa doktorska w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej, Łódź, 1997.
- [86] A. Jarmuła, R. Anulewicz, A. Leś, M. K. Cyrański, L. Adamowicz, M. Bretner, K. Felczak, T. Kulikowski, T. M. Krygowski, W. Rode, *Biochim. Biophys. Acta*, 1998, **1382**, 277.
- [87] A. Jarmuła, M. K. Cyrański, A. Leś, T. M. Krygowski, W. Rode, *Pol. J. Chem.* 1998, **72**, 1958.
- [88] M. K. Cyrański, *Ocena charakteru aromatycznego układów π -elektronowych z uwzględnieniem separacji wkładu energetycznego i geometrycznego*, rozprawa doktorska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 1998.
- [89] H.-B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Liu, Y. Lu, M. M. Kappes, *J. Iber. Angew. Chem. Int. Ed.*, 1992, **31**, 640.
- [90] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, M. Polk, *Organometallics*, 1986, **5**, 1098.
- [91] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Cryst.*, 1982, **B38**, 1741.
- [92] V. Elser, R. C. Haddon, *Nature*, 1987, **325**, 792.
- [93] A. Pasquarello, M. Schalter, R. Haddon, *Science*, 1992, **257**, 1660.
- [94] M. Prato, T. Suzuki, F. Wudl, V. Lucchini, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 7876.
- [95] T. M. Krygowski, A. Ciesielski, B. Świrski, P. Leszczyński, *Pol. J. Chem.*, 1994, **68**, 2097.
- [96] T. M. Krygowski, B. Stępień, R. Anulewicz-Ostrowska, T. Dziembowska, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 5457.
- [97] T. M. Krygowski, B. Stępień, R. Anulewicz-Ostrowska, M. K. Cyrański, S. J. Grabowski, Z. Rozwadowski, T. Dziembowska, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1999.
- [98] I. D. Madura, T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 14913.
- [99] H. S. Johnston, C. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 2544.
- [100] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 542.
- [101] T. M. Krygowski, M. K. Kalinowski, I. Turowska-Tyrk, P. C. Hilbert, P. Milart, A. Silvestro, R. D. Topsom, S. Daehne, *Struct. Chem.*, 1991, **2**, 71.
- [102] J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermodynamical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London 1986.
- [103] K. Jug, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 1344.
- [104] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992.
- [105] D. J. Wilson, V. Boekelheide, W. Jr. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 6302.
- [106] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca 1969.
- [107] F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.*, 1972, **28**, 331.

- [108] D. Lloyd, *Non-Benzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds*, Elsevier, Amsterdam 1984.
- [109] J. Młochowski, *Chemia związków heterocyklicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994.
- [110] W. H. Flygare, *Chem. Rev.*, 1974, **74**, 653.
- [111] A. A. Bother-By, J. A. Pople, *Rev. Phys. Chem.*, 1965, **16**, 43.
- [112] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.*, 1980, **19**, 193.
- [113] F. London, *J. Phys. Radium*, 1937, **8**, 397.
- [114] R. Ditchfield, *Mol. Phys.*, 1974, **27**, 789.
- [115] K. Woliński, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 8251.
- [116] L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, Benjamin, New York 1966.
- [117] T. G. Schmalz, C. L. Norris, W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 7961.
- [118] H. J. Dauben, J. D. Wilson, J. L. Laity, *ibid.*, 1968, **90**, 811.
- [119] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience, New York 1956.
- [120] W. Haberdietzl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1966, **5**, 288.
- [121] B. Maoche, J. Gayoso, O. Ouameralli, *Rev. Roum. Chim.*, 1984, **29**, 613.
- [122] M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, M. Wisiorowski, N. J. R. v. E. Hommes, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 177; *Angew. Chemie*, 1998, **110**, 187.
- [123] H. Jiao, P. v. R. Schleyer, Y. Mo, M. A. McAllister, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 7075.
- [124] M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, S. Sild, S. N. Denisenko, A. R. Katritzky, wysłane do druku.
- [125] M. Buhl, W. Thiel, H. Jiao, P. v. R. Schleyer, M. Saunders, F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **116**, 7429.
- [126] M. Buhl, C. van Wullen, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **247**, 63.
- [127] H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *Aromaticity: Evidence from Magnetic Criteria*, AIP Conference Proceedings 330, E. C. C. I. Computational Chemistry; F. Bernadi, J.-L. Rivail (red.), American Institute of Physics, Woodbury, New York 1995.
- [128] D. Lloyd, D. R. Marshall, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1972, **11**, 404.
- [129] S. Clementi, P. P. Forsythe, C. D. Johnson, A. R. Katritzky, B. Terem, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1974, 399.
- [130] T. Ohmae, K. Nishikawa, K. Deguchi, S. Aono, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1981, **54**, 2857.
- [131] L. R. Nudy, C. Schieber, F. R. Longo, V. S. Agarwala, *Heterocycles*, 1987, **26**, 1797.
- [132] W. T. Dixon, *J. Chem. Soc.*, 1970, **B4**, 612.
- [133] J. Kruszewski, T. M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 319.
- [134] J. M. Bofill, J. Gastels, S. Olivella, A. Sole, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 5149.
- [135] P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley Inc., New York 1986.
- [136] W. C. Herndon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 817.
- [137] D. Biermann, W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 3163, 3173.
- [138] A. Albert, *Heterocyclic Chemistry. An Introduction*, University of London, The Athlone Press, 1968.
- [139] C. Mihart, M. Mracec, Z. Simon, *Rev. Roum. Chim.*, 1983, **28**, 3.
- [140] C. Minot, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 6380.
- [141] Z. Zhou, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 7371.
- [142] Z. Zhou, R. G. Parr, J. F. Garst, *Tetrahedron Lett.*, 1988, **29**, 4843.
- [143] R. G. Pearson, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 1423.
- [144] R. C. Haddon, T. Fukunaga, *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 1191.
- [145] L. Komorowski, *Chem. Phys.*, 1987, **114**, 55.
- [146] L. Komorowski, *Structure and Bonding*, 1993, **80**, 45.
- [147] C. W. Bird, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 9945.
- [148] C. W. Bird, *ibid.*, 1997, **53**, 3319.

HOMOGENICZNE UWODORNIENIE ARENÓW

HOMOGENEOUS HYDROGENATION OF ARENES

Andrzej F. Borowski

*Zakład Karbochemii Polskiej Akademii Nauk
ul. Sowińskiego 5, 44-121 Gliwice*

Abstract

Wstęp

Problem homogeniczności roztworów

Katalizatory karbonylkowe

Katalizatory typu Zieglera–Natty

Katalizatory rodowe

 Kompleksy rodu z kwasami aminokarboksyłowymi

 Inne kompleksy rodu

Kompleksy zawierające skoordynowane areny

Allilowe kompleksy kobaltu

Anionowe i obojętne hydrydofosfinowe kompleksy rutenu

Kompleksy diwodorowe

Kompleksy niobu i tantalu

Układy dwufazowe

Podsumowanie

Skróty stosowane w pracy

Piśmiennictwo cytowane



Dr inż. Andrzej F. Borowski po ukończeniu studiów na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej w 1972 r. rozpoczął pracę w Zakładzie Petro- i Karbochemii PAN w Gliwicach. Jako stypendysta British Council (1976/77) odbył 10-miesięczny staż naukowy w Imperial College of Science and Technology w Londynie pod kierownictwem prof. Sir Geoffreya Wilkinsona. W 1984 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego i podjął pracę w Instytucie Ciężkiej Syntezy

Organicznej w Blachowni Śląskiej. W latach 1986/87 przebywał na rocznym stażu (post-doctoral Fellowship) w University of St. Andrews w St. Andrews (Szkocja), pracując pod kierownictwem prof. D. J. Cole-Hamiltona. Od 1990 r. pracuje na stanowisku adiunkta w Zakładzie Karbochemii PAN. W latach 1994/95 przebywał na rocznym stażu naukowym w Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS w Tuluzie, gdzie pracował pod kierownictwem prof. B. Chaudret.

Zainteresowania badawcze: synteza, badania struktury oraz własności katalitycznych kompleksów metali w reakcjach uwodornienia związków nienasyconych, hydroformylowania i silylowania alkenów.

ABSTRACT

Catalytic activity of soluble metal complexes in homogeneous hydrogenation of aromatic hydrocarbons has been reviewed based on 86 articles.

The catalysts of different structural types (e.g. metal carbonyls, complexes containing coordinated arenes, allyls, dihydrogen ligands) as well as some complexes of the early transition metals (Nb, Ta) are catalytically active in reduction of aromatic rings of mono- and polynuclear aromatic hydrocarbons. Where available, mechanisms of hydrogenation reactions have been presented. Most of the proposed mechanisms involve coordination of arene in an η^4 -mode. Exemplarily, benzene hydrogenation requires coordination of the substrate as η^6 , η^4 or η^2 -arene. Transition $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ leads to a noncoplanar C_6 skeleton and a highly disturbed aromatic system lowers the aromatic resonance stabilization energy (bent arene) and provides a driving force for arene ring hydrogenation.

From among studied complexes the highest activity in benzene hydrogenation has been observed in the presence of $[\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2]$ in homogeneous systems [28] and in the presence of a water-soluble complex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Rh}_2\text{Cl}_4]$ [53] used in two-phase system [53]. $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Cl})\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]\text{Cl}$ [39] turned out to be the most active naphthalene hydrogenation catalyst, while the best results in anthracene reduction have been obtained using the dihydrogen complex $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ [48].

Some aspects of homogeneity control of arene hydrogenation reactions catalysed by metal complexes are discussed.

WSTĘP

Definicja aromatyczności była długo przedmiotem żywych dyskusji. Zgodnie z regułą Hückla, opartą na teorii orbitali molekularnych, w pełni cyklicznie sprzężony system jest stabilizowany przez delokalizację i ma charakter aromatyczny tylko wtedy, gdy liczba elektronów π w pierścieniu wynosi $4n + 2$ ($n = 0$, liczba całkowita) [1]. Jackman i Elvidge [2a] zdefiniowali aromatyczność jako konsekwencję delokalizacji elektronów π w układach cyklicznych, wyrażającą się: a) uśrednieniem długości wiązań między atomami węgla (pomiędzy skrajnymi wartościami dla alkanów ok. 1,54 Å i alkenów ok. 1,34 Å), b) zwiększoną stabilnością (miarą wzrostu trwałości cząsteczki, wynikającej z delokalizacji elektronów, jest energia rezonansu), c) obecnością pewnych właściwości magnetycznych (obserwowanych np. w widmach NMR). Według najbardziej ogólnej definicji aromatyczność jest „zestawem właściwości związanych ze sprzężeniem cyklicznym” [2b].

Ostatnio próbę zdefiniowania aromatyczności podjęli Howard i Krygowski [3], którzy, uwzględniając zjawisko uśrednienia długości wiązań węgiel-węgiel i tzw. efektu prądu pierścieniowego, w ilościowym określeniu aromatyczności wzięli pod uwagę „obecność charakterystycznego rozmieszczenia elektronów w krytycznych punktach pierścienia”. Tak obliczone wskaźniki (tzw. *ring critical point index*) oparte są bezpośrednio na rozkładzie ładunku w cząsteczce i opisują indywidualną aromatyczność każdego pierścienia w dużej cząsteczce arenu. Mogą więc być bardziej przydatne do opisu stanów energetycznych cząsteczki arenu niż jeden indeks obliczony dla całego związku (np. różnica energii między orbitalami kanonicznymi HOMO-LUMO dla całej cząsteczki [4]).

Aromatyczność jest tą cechą węglowodorów aromatycznych, która powoduje, że w porównaniu z alkenami i dienami ich uwodornienie wymaga pokonania większej bariery energetycznej związanej z większą delokalizacją elektronów π . Usunięcie rezonansowej aromatycznej energii stabilizacji obniża energię aktywacji i umożliwia łatwiejsze uwodornienie pierścieni aromatycznych, w czym użyteczne mogą być katalizatory reakcji uwodornienia, w tym niektóre rozpuszczalne kompleksy metali.

Pomimo że katalizatory homogenicznego uwodornienia arenów są znane od 1950 r. [5], poświęcono im niewiele uwagi ze względu na dużą efektywność katalizatorów heterogenicznych. Np. w praktyce przemysłowej benzen uwodorniany jest do cykloheksanu w fazie ciekłej na katalizatorze niklowym lub Pt-Li/Al₂O₃ (170–230 °C, 20–40 bar H₂), a także w fazie gazowej w obecności niklu osadzonego na nośniku (400–600 °C, 30 bar H₂) [6].

Przez ostatnie 30 lat zastosowanie kompleksów metali w uwodornieniu arenów stymulowane było badaniami nad uwodornieniem arenów stanowiących modele składników produktów upłynniania węgla. Wcześniejsze prace skoncentrowane były na określeniu aktywności katalitycznej katalizatorów

rozpuszczalnych, a niektóre uzyskane wówczas wyniki dawały pewien pogląd na mechanizm reakcji uwodornienia. Artykuły przeglądowe na temat homogenicznego uwodornienia arenów opublikowali: Muetterties i wsp. (kompleksy allilowe kobaltu i ich rodowe analogi) [7], Pruchnik i wsp. [8] oraz Rothwell (aryloksylowe związki Nb i Ta) [9]. Tematyka ta stanowi również treść rozdziałów w monografiach poświęconych różnym aspektom katalizy homogenicznej [10].

PROBLEM HOMOGENICZNOŚCI ROZTWORÓW

Jednym z ważnych problemów, który w badaniach nad uwodornieniem arenów w latach 70. nie był należycie dostrzegany, jest możliwość powstawania koloidów metali w roztworach uważanych za „homogeniczne”. Częsteczki koloidalne mogą być aktywne katalitycznie i mogą odpowiadać za wiele reakcji katalitycznych, w tym również za te prowadzone w atmosferze redukcyjnej z użyciem kompleksów metali na niskich stopniach utlenienia [11].

Koloidy są z natury nietrwałe, gdyż reprezentują układy o wysokiej energii swobodnej. Rozproszone cząstki mogą znajdować się w stanie zawieszenia tak długo, aż utworzone w wyniku zderzeń ich większe skupiska staną się zbyt ciężkie, aby mogły być unoszone dzięki energii kinetycznej (ruchy Browna). W wyniku tych procesów, zwanych koagulacją lub flokulacją, w początkowo przejrzystej dla oka nieuzbrojonego zawiesinie pojawia się widoczny osad.

W przypadku reakcji katalizowanych rozpuszczalnymi kompleksami metali do stwierdzenia homogeniczności roztworów nie wystarcza subiektywna ocena ich klarowności. Podobnie stwierdzenie, że „wytrącony osad metaliczny nie jest aktywny katalitycznie” nie jest jednoznaczne z tym, że za właściwości katalityczne odpowiadają homogeniczne roztwory związków tych metali. Możliwe są takie układy, w których nieaktywny katalitycznie związek kompleksowy (roztwór homogeniczny) rozpada się na aktywny katalitycznie metal w formie niestabilnego koloidu, rozpadającego się z wytrąceniem nieaktywnego katalitycznie osadu metalicznego.

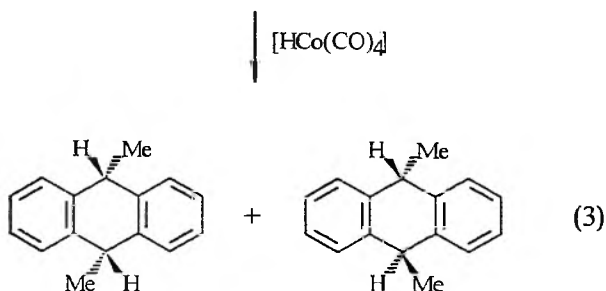
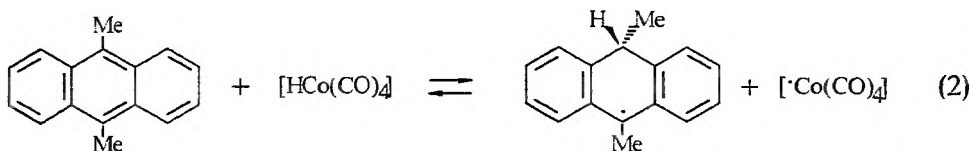
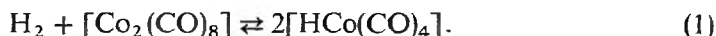
Dlatego też homogeniczność procesów uwodornienia w obecności rozpuszczalnych kompleksów metali należy sprawdzić. Jedną z najczęściej stosowanych metod jest wykonanie testów porównawczych aktywności katalitycznej dwóch próbek, z których jedna zawiera dodatek rtęci metalicznej [12]. W przypadku powstawania koloidu cząstki metalu usuwane są z układu wskutek reakcji z rtęcią z utworzeniem amalgamatu, co powoduje spadek aktywności katalitycznej. W przypadku reakcji prawdziwie homogenicznych nie obserwuje się spadku aktywności katalitycznej próbki zawierającej rtęć w porównaniu z próbką bez jej dodatku.

Drugą bezpośrednią techniką oceny homogeniczności roztworów jest dynamiczne rozproszenie światła przez cząstki koloidu [13]. Umożliwia ona charakterystykę cząstek rozpraszających światło na podstawie ich współczynnika dyfuzji, a więc ich wielkości.

KATALIZATORY KARBONYLKOWE

Badając uwodornienie węglowodorów poliaromatycznych w warunkach reakcji hydroformylowania (130–200 °C, 50 bar CO/H₂) w obecności [Co₂(CO)₈], Friedman i Wender stwierdzili, że areny liniowe (np. antracen) są bardziej reaktywne niż ich nieliniowe analogi (np. fenantren) [14].

Mechanizmy reakcji uwodornienia w obecności karbonylków kobaltu zostały wyjaśnione przez kilka grup badaczy [15] i zakładają utworzenie [HCo(CO)₄] (równ. (1)) i następnie addycję rodnika wodorkowego do struktury aromatycznej z utworzeniem rodnika węglowego (równ. (2) i (3)):



Rodnik ten odszczepia woderek z innej cząsteczki wodorku kobaltu, tworząc dihydro pochodną (równ. (2) i (3)). Mechanizm wolnorodnikowy tego typu reakcji katalizowanych [HMn(CO)₅] [16] i [HCo(CO)₄] [15a] potwierdza uwodornienie 9,10-dimetyloantracenu, w wyniku którego powstaje mieszanina *cis* i *trans* produktów uwodornienia (stos. ~1:1) zawierających po jednym atomie wodoru wyłącznie przy węglach 9 i 10.

KATALIZATORY TYPU ZIEGLERA-NATTY

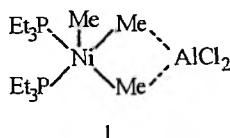
Uwodornienie pierścieni aromatycznych (150–200 °C, 75 bar H₂) zachodzi również w obecności katalizatorów typu Zieglera–Natty [17]. Lapporte i wsp. [17a] do uwodornienia benzenu, ksylenów i naftalenu stosowali kompleksy otrzymane w wyniku redukcji trietyloglinem soli chromu, żelaza, kobaltu, niklu

i miedzi. Aktywność katalityczna tych kompleksów maleje w kolejności: $Ni > Co > Fe > Cr > Cu$. Podobnie, mieszanina $[Co(2\text{-etyloheksanolan})_2]$ z nadmiarem związków alkiloglinu redukuje ksyleny do dimetylocykloheksanów, przy czym w mechanizmie przeważa addycja wodoru w pozycji *cis*, gdyż izomer ten występuje w dwukrotnej przewadze nad izomerem *trans* [17e].

Poważnym problemem spotykanym przy stosowaniu prostych systemów Zieglera jest niestabilność utworzonych *in situ* katalizatorów rozpuszczalnych. Niedogodność tę udało się pokonać w jedynym skomercjalizowanym procesie homogenicznego uwodornienia benzenu do cykloheksanu ($155^\circ C$, 10 bar H_2) [18]. Aktywny katalityczny system otrzymuje się przez zmieszanie oktanolanów niklu i cynku z trietyloglinem (Al:Ni = 4,2). Pomimo to, że katalizatory otrzymywane są z czułych na wilgoć związków metaloorganicznych, same tolerują obecność grup hydroksylowych w uwodornianych substratach (np. w przypadku redukcji $Me_2C(-C_6H_4-OH)_2$).

Natura katalizatorów typu Zieglera nie jest w pełni wyjaśniona. W reakcji $AlEt_3$ z solami Co lub Ni otrzymuje się ciemnobrązowe homogeniczne roztwory (test z zastosowaniem ultrawirówki), które przynajmniej w przypadku niklu nie są ani piroforyczne, ani paramagnetyczne. Prawdopodobnie roztwory zawierają wodorki metali lub związki alkilowe stabilizowane przez koordynację z glinem.

Modelowy system katalityczny powstały w wyniku reakcji $[NiCl_2(PEt_3)_2]$ z $Al_2Me_3Cl_2$ w temp. $-40^\circ C$ scharakteryzowano metodą EXAFS [19]. W roztworach stwierdzono obecność wielu związków, lecz uśredniona struktura (ang. *average structure*) **1** została opisana następująco:



Stosunkowo stabilne katalizatory otrzymuje się w reakcji $AlEt_3$ z $[Co(acac)_2]$ w obecności tributylfosfiny [20]. System ten katalizuje uwodornienie benzenu do cykloheksanu i styrenu do etylocykloheksanu w łagodnych warunkach ($30^\circ C$, 1,5 bar H_2). Wprawdzie w mieszaninie reakcyjnej wykryto obecność paramagnetycznego kobaltu(0), lecz wydaje się prawdopodobne, że te katalizatory mogą działać podobnie jak badane przez Muettertiesa i wsp. allilowe kompleksy kobaltu [18] (zob. rozdz.: „Allilowe kompleksy kobaltu”).

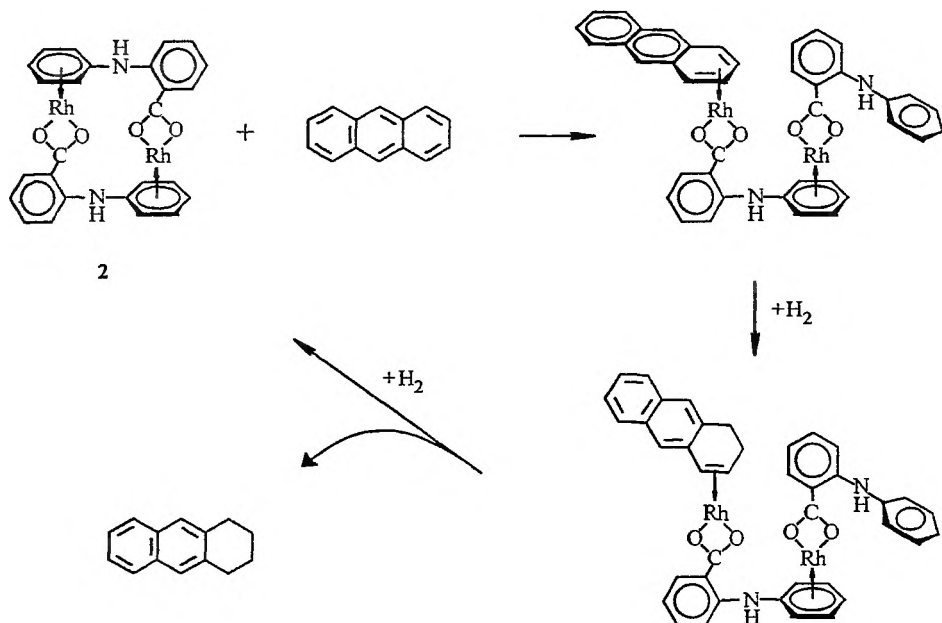
KATALIZATORY RODOWE

KOMPLEKSY RODU Z KWASAMI AMINOKARBOKSYLOWYMI

W połowie lat 60. Khidekel' i wsp. opisali własności kompleksów rodu(I) z ligandami zawierającymi jednocześnie grupę karboksylową i pierścień fenyłowy [21a-f]. Kompleksy anionowe o wzorze: $H[Rh_2A_2Cl]$, gdzie A jest anionem

kwasy fenylooctowego, *N*-fenyloantranilowego (*N*-FAH) lub *L*-tyrozyny, katalizują uwodornienie alkenów, alkinów i arenów w roztworach DMF. Jednakże zarówno homogeniczność brązowych roztworów katalitycznych, jak i budowa samych katalizatorów, w tym najaktywniejszego i najwszechstronniej zbadanego kompleksu $H[Rh_2(N-FA)_2Cl]$ (**2**), budzą zastrzeżenia innych autorów [22–24].

W katalizowanych kompleksem **2** reakcjach uwodornienia (20 °C, 1 atm. H_2) szeregu arenów stwierdzono duże początkowe szybkości reakcji, malejące w szeregu: antracen > fluoren > fluoranten > fenantren > naftalen > piren > > chryzen > benzen, który odpowiada kolejności wzrostu energii delokalizacji podwójnego wiązania 1,2 w tych związkach [21e]. Produktami uwodornienia benzenu jest cykloheksan, a naftalenu – tetralina i dekalina. Według proponowanego mechanizmu (rys. 1) uwodornienie antracenu przebiega przez kolejne przyłączenie dwóch cząsteczek H_2 , a głównym produktem tej reakcji jest THA.



Rys. 1. Proponowany mechanizm reakcji uwodornienia antracenu katalizowanej $H[Rh_2(N-FA)_2Cl]$ [21e]

Przyłączenie pierwszej cząsteczki diwodoru do cząsteczki związku policyklicznego związane jest prawdopodobnie z utworzeniem struktury π -allilowej i jest etapem ograniczającym szybkość reakcji. Uwodornienie drugiego wiązania powinno przebiegać z dużą szybkością.

Niestety, w żadnej z cytowanych tu prac [21a–f] dotyczących redukcji arenów w obecności aminokarboksylowych kompleksów rodu autorzy nie po-

dają informacji dotyczących trwałości kompleksów w warunkach reakcji ani nawet orientacyjnych stopni przemiany poszczególnych arenów, co utrudnia porównanie ich właściwości z właściwościami innych układów katalitycznych. W opisie patentowym [25] podano jedynie informację, że wydajność tetraliny w reakcji katalizowanej kompleksem **2** jest bardzo niska ($0,19 \cdot 10^{-2}$ c/godz.) ze względu na rozkład katalizatora z wytrąceniem nieaktywnego katalitycznie osadu metalicznego.

Stabilność kompleksu **2** może zostać zwiększona przez zastosowanie układów dwufazowych: cykloheksan/DMF lub cykloheksan/DMA, w których katalizator pozostaje w fazie polarnej. W warunkach otoczenia konwersja naftalenu do tetraliny wynosi 65% i może wzrosnąć do 100% po podwyższeniu ciśnienia wodoru do 50 barów [25].

Właściwości katalityczne aminokarboksylowych kompleksów rodzaju o stechiometrii zbliżonej do tej, jaką stwierdzono dla **2**, badała Rajca ze wsp. [26]. Kompleksy rodzaju z kwasami: antranilowym, *N*-fenyloantranilowym, asparaginowym i *L*-tyrozyną katalizują z dużymi szybkościami początkowymi reakcje uwodornienia benzenu oraz arenów o pierścieniach skondensowanych. Nie znaleziono jednak korelacji między nimi a energią stabilizacji układów aromatycznych [26a, d]. Uwodornienie arenów – poza benzenem – prowadziło głównie do otrzymania tetrahydropochodnych. Brak produktów częściowego uwodornienia benzenu autorka tłumaczy znacznie większą szybkość ich redukcji w porównaniu z benzenem oraz możliwością zachodzenia reakcji dysproporcjonowania prowadzących do powstawania benzenu i cykloheksanu. Brak charakterystyki strukturalnej kompleksów utrudnia zrozumienie mechanizmu zachodzących reakcji.

INNE KOMPLEKSY RODU

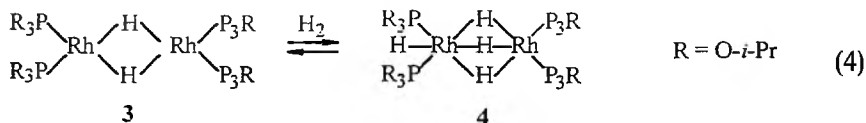
W reakcji RhCl_3 lub niektórych kompleksów rodzaju(I) z poliamidem-548 Rasadkina i wsp. [27] otrzymali kompleksy, w których stabilizacja niskiego stopnia utlenienia metalu była możliwa dzięki utworzeniu mocnego wiązania koordynacyjnego z grupą peptydową poliamidu. Ponieważ w zależności od temperatury i czasu syntezy powstają związki o różnym składzie chemicznym, aktywność katalityczna opisanych związków jest różna i zależy od liczby grup peptydowych przypadających na gramoatom rodzaju. W niższych temperaturach ($7\text{--}25^\circ\text{C}$) w wodnych roztworach chlorku rodowego przeważa kompleks $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$, z którego w wyniku reakcji z poliamidem powstaje związek o stechiometrii: $[\text{RhCl}_3\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2]^0$, gdzie N jest poliamidem koordynującym przez grupę peptydową. W temperaturach wyższych niż 80°C wraz z tworzeniem kompleksów i procesami hydrolizy zachodzi redukcja Rh(III) do Rh(I). Utworzonym w tych warunkach kompleksom przypisano wzory: $[\text{RhCl}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})]^-$ lub $[\text{RhCl}_2\text{N}(\text{OH})]^{2-}$. Pod wpływem wodoru kompleksy

otrzymane w niższych temperaturach mają tworzyć jakieś formy wodorkowe, których istnienia nie potwierdzono żadnymi metodami spektroskopowymi.

Kompleksy rodu z poliamidem-548 w roztworach etanolowych katalizują uwodornienie benzenu do cykloheksanu (74%), a także redukcję grupy nitrowej w nitrobenzenie; nie zaobserwowano redukcji pierścienia fenyłowego aniliny.

Maitlis i wsp. [28] zastosowali dimeryczny kompleks $[\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2]$ z dodatkiem trietyloaminy (spełniającej rolę zasady wiążącej HCl uwolniony w procesie heterolitycznego rozszczepienia diwodoru) do uwodornienia benzenu i jego pochodnych. W roztworach 2-propanolu uwodorniono (50 °C, 50 atm. H_2) benzen do cykloheksanu w 225 cyklach katalitycznych lub w 400 cyklach, gdy w reakcjach uwodornienia benzenu nie stosowano dodatkowego rozpuszczalnika. Kompleksy: $[\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Br}_2\}_2]$, $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_2\text{HCl}_3]$ wykazują zbliżoną aktywność, analogi irydowe natomiast są znacznie mniej aktywne. W uwodornieniu jedno-, dwu- i trójpodstawionych pochodnych benzenu stwierdzono wysoką stereoselektywność reakcji do *cis*-wodoropochodnych. Antracen redukuje się do THA (70%), OHA (22%) i perhydroantracenu (3%).

Allilorodowe, fosfitowe analogi katalizatora kobaltowego (zob. „Allilowe kompleksy kobaltu”) katalizują uwodornienie benzenu do cykloheksanu, lecz są zbyt mało stabilne w obecności wodoru na skutek gwałtownej hydrolyzy wiązania allil-rod, aby można było uzyskać znaczny stopień przemiany arenów [29, 30]. Jednakże dimer wodorkowy **3** powstały w reakcji $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\{\text{P}(\text{O-}i\text{-Pr})_3\}_2]$ z wodorem jest prekursorem katalizatora reakcji uwodornienia arenów.



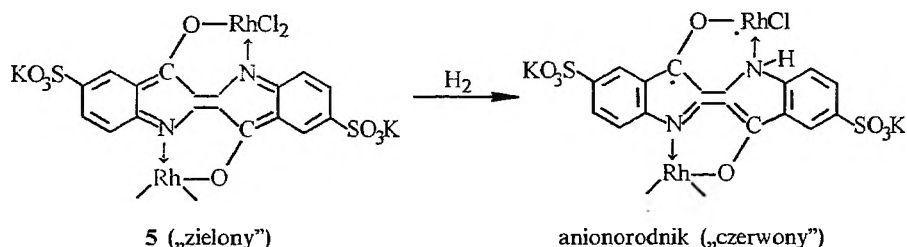
W atmosferze wodoru zachodzi oksydacyjna addycja cząsteczki diwodoru do dwurdzeniowego kompleksu $d^8\text{-}d^8$ (równ. (4)), nie prowadząca do fragmentacji na związki monordzeniowe – przynajmniej w schemacie reakcji, który uznaje się za dominujący [30] – lecz do powstania stosunkowo trwałego dwurdzeniowego kompleksu **4**, który może być właściwym katalizatorem redukcji arenów. Autorzy nie wykluczają jednak możliwości powstania równocześnie z kompleksem **4**, któremu przypisuje się niezwykłą aktywność w uwodornieniu alkenów, również niewielkiej ilości (niewykrywalnej spektroskopowo) monordzeniowego związku $[\text{RhH}_3\{\text{P}(\text{O-}i\text{-Pr})_3\}_2]$, mogącego stanowić aktywną katalityczną formę w bardzo wolnej reakcji katalitycznego uwodornienia arenów.

W obecności kompleksu **3** jako prekursora katalizatora (20 °C, 1 atm. H_2) zachodzi bardzo wolne uwodornienie alkilobenzenów (0,17–1,5 c/dzień). W przy-

padku *o*-ksylenu uzyskuje się 67% izomeru *trans* i 33% izomeru *cis*, a dla *p*-ksylenu po 9% obu izomerów. W odróżnieniu od allilowych kompleksów kobaltu, katalizator rodowy nie jest stereoselektywny. Katalizator **4** jest natomiast w pełni chemoselektywny względem alkenów przypuszczalnie dlatego, że katalizuje uwodornienie tych węglowodorów z szybkościami ok. 10^5 razy większymi niż szybkości uwodornienia arenów. W tych warunkach nie powstają więc cyklohekseny.

Na znaczny zakres wymiany H/D wskazuje obecność deuteru, zarówno w niewwodornionym arenie, jak i w produktach jego uwodornienia (d_x -cykloheksany). Inaczej więc niż w przypadku allilowych kompleksów kobaltu [31, 32], aren może koordynować do rodu, wymieniać H na D i opuszczać sferę koordynacyjną metalu jako częściowo deuterowany aren. W metylowych pochodnych benzenu największy zakres wymiany H/D obserwuje się dla grup alkilowych.

Kompleks rodu z indygodisulfonianem potasu (**5**), aktywny w reakcjach uwodornienia i hydroformylowania alkenów [33] oraz grup nitrowych [34], okazał się również aktywnym katalizatorem uwodornienia arenów prowadzonego w układach homogenicznych i dwufazowych (kompleks rozpuszczony w MeOH, substrat w *n*-heksanie) w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym [35]. W pracy nie podano żadnych szczegółów dotyczących budowy **5** ani mechanizmu reakcji uwodornienia arenów. We wcześniejszych pracach Khidekel' i wsp. [34] podają, że wyjściowy kompleks **5** („zielony”) pod wpływem wodoru przekształca się w anionorodnik („czerwony”) nie zawierający ligandów wodorkowych:



Uwodornienie nitrobenzenu zachodzi na skutek przeniesienia jednego elektronu z pierścienia indygodisulfonianu bezpośrednio do pierścienia aromatycznego nitrobenzenu. Wydaje się prawdopodobne, że podobny mechanizm może funkcjonować również w przypadku uwodornienia pierścieni aromatycznych.

Kompleks **5** umożliwia w układach homogenicznych całkowite uwodornienie benzenu, naftalenu i szeregu monoalkilobenzenów oraz częściowe uwodornienie dialkilobenzenów z szybkością kilku c/godz. W reakcjach uwodornienia alkilobenzenów stwierdzono zależność szybkości reakcji od długości

i liczby podstawników alkilowych. W konkurencyjnych reakcjach uwodornienia benzenu i 1-decenu, furanu lub chinoliny uwodornieniu ulegają oba substraty, z tym że w pierwszej kolejności substraty inne niż benzen. Obecność tiofenu dezaktywuje katalizator całkowicie. W układach dwufazowych istotnym czynnikiem wpływającym na szybkość reakcji jest wzajemny stosunek rozpuszczalników; w czystym *n*-heksanie uwodornienie arenów nie zachodzi.

Znaczne zwiększenie aktywności osiąga się przez podwyższenie ciśnienia wodoru. Natomiast podwyższenie temperatury powyżej 40°C powoduje rozkład katalizatora i wyraźne obniżenie szybkości reakcji. Uwodornienie benzenu katalizowane kompleksem **5** w roztworze alkoholu metylowego jest reakcją pierwszego rzędu względem substratu, katalizatora i wodoru.

Ziółkowski i wsp. przedstawili własności katalityczne $[\text{Rh}(\text{acac})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]$ w reakcjach uwodornienia alkenów i związków aromatycznych w temp. 80°C i pod ciśn. początkowym 10 atm. H_2 [36]. W obecności tego kompleksu uzyskano selektywne uwodornienie benzenu do cykloheksanu (25,3%), toluenu do metylocykloheksanu (2,3%) i pirydyny do piperydyny (10%). Stwierdzono inhibujący wpływ dodatku fosfitu na aktywność katalityczną kompleksu oraz dodatni wpływ wody atmosferycznej. W reakcjach konkurencyjnych arenu z *n*-alkenem lub cykloheksadienem aren ulega nieznacznemu uwodornieniu, przy równoczesnej całkowitej redukcji alkenu lub dienu. Praca nie zawiera informacji dotyczących stabilności katalizatora w warunkach reakcji uwodornienia.

KOMPLEKSY ZAWIERAJĄCE SKOORDYNOWANE ARENY

Ze względu na to, że koordynacja arenu jest nieodzownym i zasadniczym etapem cyklu katalitycznego z jego udziałem, niektórzy badacze zastosowali kompleksy Ti, Cr, Mo, W, Ru, Co, Rh i Ni, w których ligand arenowy (metylowe pochodne benzenu) jest ligandem 6-elektronowym (η^6). Muetterties i wsp. stwierdzili, że w większości przypadków kompleksy te są nieaktywne lub rozkładają się w warunkach reakcji (20–150°C) [37]. Inne zostały opisane przez Bennetta [38, 39] i Klabunde [40, 41] jako związki wykazujące aktywność katalityczną w uwodornieniu arenów.

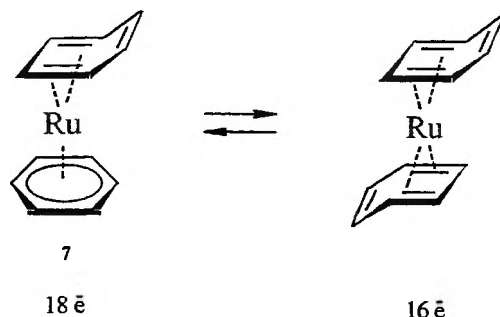
Kompleks Ru zawierający heksametylobenzen: $[\text{RuClH}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{PPh}_3)]$ (**6**) [38] uwodornia benzen (50°C, 50 atm. H_2) z szybkością równą 48 c/godz. i w przeciwieństwie do kompleksu dimerycznego $[\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2]$ jest aktywny bez dodatku zasady, chociaż system składający się z $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{PPh}_3)]$, Et_3N i PrOH wykazuje tę samą aktywność co kompleks **6**. W produktach reakcji nie obserwuje się obecności produktów częściowego uwodornienia benzenu, co pozwala autorom na stwierdzenie, że „benzen pozostaje mocno skompleksowany do aktywnego związku pośredniego w trakcie wszystkich etapów reakcji uwodornienia”. W przypadku dwu-

podstawionych pochodnych benzenu stwierdzono wysoką *cis*-stereoselektywność, a w przypadku antracenu przewagę tetrahydropochodnej (70%) nad OHA (22%) i perhydroantracenenem (3%).

Opisany tu układ katalityczny nie jest w pełni homogeniczny, gdyż kompleks **6** powoli rozkłada się w warunkach reakcji, dając niewielką ilość katalitycznie nieaktywnego czarnego osadu. Autorzy twierdzą, że „ponieważ medium reakcyjne jest klarowne, to reakcja jest homogeniczna”. W świetle późniejszych doświadczeń innych badaczy taka ocena homogeniczności roztworów katalitycznych może budzić wątpliwości (por. rozdz. „Problem homogeniczności roztworów”).

Jednym z najlepiej poznanych katalizatorów homogenicznego uwodornienia arenów jest kompleks rutenu(0) zawierający jeden ligand C_6Me_6 skoordynowany w sposób η^6 i drugi w sposób η^4 . W temperaturze 80–90 °C i pod ciśnieniem 1–3 atm. H_2 kompleks $[(\eta^6-C_6Me_6)Ru(\eta^4-C_6Me_6)]$ (**7**) jest długo żyjącym katalizatorem uwodornienia arenów z szybkością ~ 5 c/godz. [37, 42]. Najbardziej charakterystyczną cechą tego układu jest powstawanie znacznych ilości cykloheksenu (5%), a w szczególności dimetylocykloheksenów (40–55%) w przypadku uwodornienia *o*- i *p*-ksylenu [42b]. Przypuszcza się, że niektóre cząsteczki dimetylocykloheksenów opuszczają sferę koordynacyjną metalu, zanim zostaną całkowicie uwodornione, co tłumaczy również małą stereoselektywność reakcji uwodornienia ksylenów do dimetylocykloheksenów (10–18%).

Przypisywany kompleksowi **7** mechanizm uwodornienia arenów uwzględnia zmianę sposobu koordynacji liganda z η^6 (kompleks 18-elektronowy) do formy η^4 (kompleks 16-elektronowy) (rys. 2).



Rys. 2. Zmiana sposobu koordynacji liganda z η^6 -aren na η^4 -aren pozwala na wprowadzenie zredukowanego arenu w sferę koordynacyjną metalu [37]

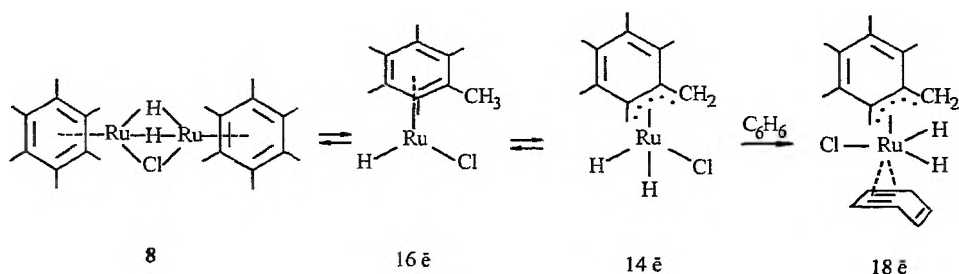
Kompleks η^4 aktywuje cząsteczkę diwodoru, tworząc diwodorek:



Najwolniejszym etapem reakcji jest przypuszczalnie wymiana jednego z ligandów C_6Me_6 na substrat (aren).

Dimeryczny kompleks $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Cl})\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]\text{Cl}$ (**8**) [39], nie zawierający ligandów fosfinowych, jest bardziej stabilny i bardziej aktywny niż wcześniej opisany $[\text{RuHCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{PPh}_3)]$ (**6**). W warunkach porównywalnych do tych stosowanych dla kompleksu $[\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2]$ [25a] (50 °C, 50 atm. H_2) dimeryczny kompleks rutenu **8** katalizuje uwodornienie benzenu z pięciokrotnie większą szybkością (246 c/godz.) niż kompleks **6**. Monohalogenowe pochodne benzenu uwodorniane są znacznie trudniej i obserwuje się dehalogenację pierścieni aromatycznych.

Wprawdzie mechanizm reakcji nie został dokładnie ustalony, lecz zakłada się w nim rozkład dimeru z utworzeniem 16-elektronowego monomeru (rys. 3). Na podstawie stwierdzonej obecności deuteru w grupie metylowej liganda arenowego postuluje się utworzenie 14-elektronowego związku przejściowego, powstałego w wyniku oksydacyjnej addycji jednej z grup metylowych i zawierającego wiązanie η^3 -allilowe. Związek ten może skoordynować cząsteczkę benzenu jako ligand 4-elektronowy (η^4) i utworzyć kompleks 18-elektronowy. Przeniesienie wodorków powoduje powstanie cykloheksadienu, który ulega dalszemu uwodornieniu do cykloheksanu.



Rys. 3. Przypuszczalne etapy reakcji kompleksu **8** z benzenem, prowadzącej do koordynacji cząsteczek arenu w sposób η^4 -aren

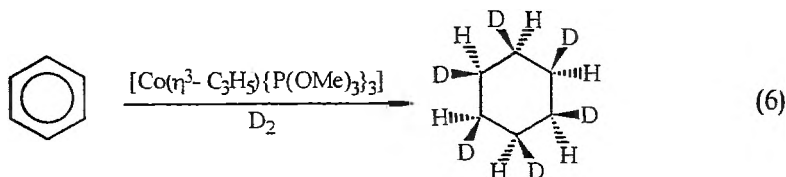
Kationowe, difosfinowe kompleksy rodu zawierające ligandy arenowe wykazują słabe własności katalityczne w reakcjach uwodornienia węglowodorów aromatycznych (50–75 °C 1 atm. H_2) [43]. Naftalen uwodornia się do tetraliny, lecz katalizator rozkłada się po 2–3 cyklach. Z antracenu i niektórych jego pochodnych otrzymuje się 1,2,3,4-tetrahydropochodne. Szybkość powstawania OHA jest kilkadziesiąt razy mniejsza niż szybkość uwodornienia antracenu do tetrahydroantracenu. Benzen praktycznie nie ulega redukcji w obecności odpowiadającego mu kompleksu $[\text{Rh}(\text{diphos})(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$.

W proponowanym mechanizmie reakcji pierwszy etap (oksydacyjna addycja H_2 do $[\text{Rh}(\text{diphos})(\text{aren})]^+$) wymaga przyjęcia przez kompleks konfiguracji 16-elektronowej z arenem skoordynowanym w sposób η^4 . Taką konfigurację stosunkowo łatwo przyjmuje antracen ze względu na dość niską energię lokalizacji (1,16 β) przy przejściu od konfiguracji „antracen” do konfiguracji

„dien + naftalen”. Odpowiednio wyższe energie lokalizacji dla naftalenu (1,21β) i benzenu (1,53β) są przypuszczalnie przyczyną niższej reaktywności tych arenów w reakcjach uwodornienia.

ALLILOWE KOMPLEKSY KOBALTU

Najwszechstronniej zbadanymi katalizatorami uwodornienia arenów (20 °C i atm. H₂) są 18-elektronowe fosfitowe kompleksy Co zawierające ligand allilowy skoordynowany w sposób trihapto: [Co(η³-CH₂=CH-CH₂){P(OR)₃]₃, gdzie R = Me, Et, *i*-Pr. Unikatową cechą tego systemu jest jego stereospecyficzność, wyrażająca się powstawaniem wyłącznie izomeru *cis*, np. *cis*-dimetyloheksanu w reakcji uwodornienia ksylenu i *cis*-C₆D₆H₆ (95%) w reakcji uwodornienia C₆D₆ [31, 32] (równ. (6)).

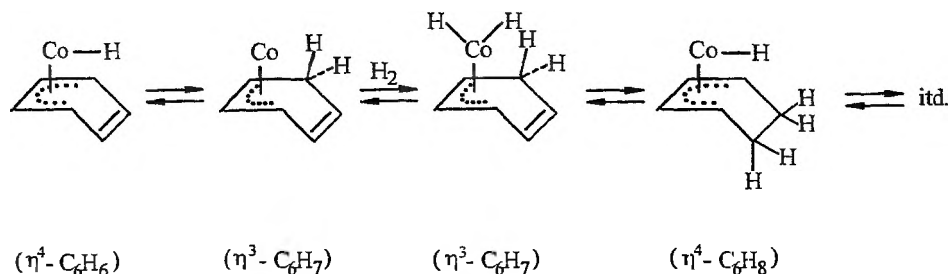


Ta cecha określa stereochemiczny charakter etapów addycji wszystkich atomów wodoru, wskazując na to, że są one przyłączane z tej samej strony pierścienia aromatycznego, oraz dowodzi, że w procesie redukcji nie następuje uwolnienie cykloheksanu. Aktywność katalityczna kompleksów wzrasta wraz ze wzrostem objętości podstawników w ligandach fosfitowych, lecz równocześnie powoduje to obniżenie stabilności katalizatora. Wadą systemu są więc małe szybkości reakcji oraz to, że ulega łatwiej dezaktywacji na skutek przeniesienia wodorku do grupy allilowej z utworzeniem propenu i monowodorku [CoH{P(OR)₃]₃.

Inną, niespotykaną w innych systemach katalitycznych cechą jest zdolność tych allilowych kompleksów kobaltu do skoordynowania i uwodornienia arenów z podobnymi szybkościami jak alkenów w mieszaninach alken-benzen [32, 44]. W bezpośrednich reakcjach konkurencyjnych 1-heksen uwodorniał się nieco szybciej, a cykloheksen nieco wolniej niż benzen. Jednocześnie, inaczej niż w redukcji samych arenów, w przypadku uwodornienia mieszanin alken-benzen powstają cyklohekseny. Obserwacje te, wraz z wcześniej stwierdzonym brakiem cykloheksenów w produktach uwodornienia czystych arenów [31] sugerują, że w odróżnieniu od arenów alkeny są zdolne do usunięcia skoordynowanego cykloheksenu ze sfery koordynacyjnej kobaltu. Dieny inhibują całkowicie reakcje uwodornienia arenów w obecności omawianych kompleksów kobaltu.

Postulowany we wcześniejszych pracach mechanizm reakcji uwodornienia arenów zakładał istnienie dynamicznego procesu odwracalnej transformacji

liganda allilowego z konfiguracji η^3 w konfigurację η^1 [38, 44]. Umożliwiło to koordynację arenu najpierw w formie η^2 , a po dysocjacji drugiego liganda fosfitowego – jako η^4 -aren. Jednakże w późniejszych pracach zakłada się całkowite usunięcie liganda allilowego ze sfery koordynacyjnej Co na skutek uwodornienia allilu do propanu i powstania 14-elektronowego kompleksu wodorkowego $[\text{CoH}\{\text{P}(\text{OR})_3\}_2]$ [45]. Kompleks ten koordynuje benzen w formie liganda czteroelektronowego z utworzeniem $[\text{CoH}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6)\{\text{P}(\text{OR})_3\}_2]$. Następuje seria addycji wodorków z tej samej strony pierścienia aromatycznego i oksydacyjnych addycji kolejnych cząsteczek H_2 do metalu, w wyniku czego powstają kolejne kompleksy zawierające częściowo uwodornione areny (skoordynowane kolejno w sposób: $\eta^4 - \eta^3 - \eta^3 - \eta^4 - \eta^3 - \eta^3 - \eta^2 - \eta^1$) (schemat 1).

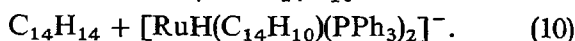
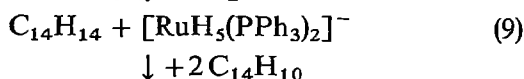
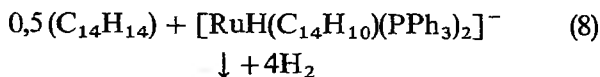
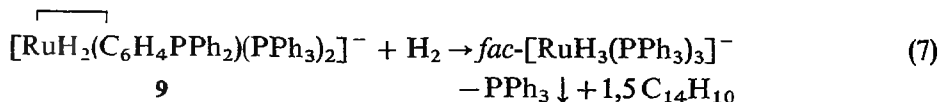


Schemat 1. Mechanizm uwodornienia benzenu katalizowanego $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]$ [45]

Ostatni kompleks $[\text{CoH}_2(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_{11})\{\text{P}(\text{OR})_3\}_2]$ przyłącza wodorek, uwalnia *cis*-cykloheksan i regeneruje $[\text{CoH}\{\text{P}(\text{OR})_3\}_2]$, który rozpoczyna nowy cykl katalityczny.

ANIONOWE I OBOJĘTNE HYDRYDOFOSFINOWE KOMPLEKSY RUTENU

Opisany przez Halperna i wsp. [46] kompleks anionowy **9** reaguje z diwodorem z utworzeniem *fac*- $[\text{RuH}_3(\text{PPh}_3)_3]^-$, który w reakcji stechiometrycznej przyłącza antracen, ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) dając kompleks arenowy i tetrahydroantracen ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}$) (równ. (7) i (8)):



Kompleks arenowy przyłącza diwodór z utworzeniem $[\text{RuH}_5(\text{PPh}_3)_2]^-$ (równ. (8) i (9)), który z kolei reaguje ze stechiometryczną ilością (1:2) antracenu, dając $[\text{RuH}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]^-$ i tetrahydroantracenu (równ. (9) i (10)).

Badania kinetyczne wskazują na to, że szybkość reakcji uwodornienia antracenu katalizowanej kompleksem **9** jest pierwszego rzędu względem rutenu i antracenu oraz zerowego względem diwodoru. Wszystkie trzy kompleksy anionowe (równ. (7)–(9)) okazały się prekursorami katalizatorów uwodornienia antracenu z podobnymi do **9** szybkościami, co sugerowało wspólny mechanizm reakcji. Biorąc pod uwagę równ. (7)–(10), prawdopodobne jest, że w warunkach reakcji katalizacyjnej kompleks **9** przekształca się nieodwracalnie w kompleksy wskazane w równ. (7)–(9), a sam nie bierze udziału w cyklu katalitycznym.

KOMPLEKSY DIWODOROWE

Diwodorowy kompleks $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ (**10**) oraz wspomniany już kompleks anionowy *fac*- $[\text{RuH}_3(\text{PPh}_3)_3]^-$ badano również w reakcji uwodornienia 9-metyloantracenu [47]. Wyznaczone dla kompleksu **10** równanie kinetyczne reakcji uwodornienia antracenu jest podobne do równania reakcji uwodornienia katalizowanej kompleksem anionowym.

W łagodnych warunkach (55 °C, 4 atm. H_2) 9-metyloantracenu redukuje się w obecności **10** do mieszaniny 1,2,3,4-tetra-(THA') i 1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro pochodnej (OHA'), przy czym THA' jest pięciokrotnie więcej niż OHA' w trakcie całego procesu. Obserwacja ta sugeruje, że wolny THA' nie jest produktem pośrednim w reakcji tworzenia OHA', a raczej to, że reakcje powstawania obu produktów przebiegają równolegle. Proponowany mechanizm uwodornienia zakłada powstanie wolnego miejsca koordynacyjnego na skutek dysocjacji diwodoru, a nie liganda fosfinowego. Badania porównawcze z uprzednio badanym kompleksem anionowym *fac*- $[\text{RuH}_3(\text{PPh}_3)_3]^-$ [46b] wykazały dwukrotnie wyższą aktywność kompleksu diwodorowego i 6-krotnie większą zawartość OHA' (~17%) w produktach reakcji katalizowanej przez kompleks **10**. Szczegóły reakcji uwodornienia katalizowanej kompleksem **10** pozostają jeszcze do wyjaśnienia.

Bis(diwodorowy) kompleks $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ (**11**) jest prekursorem homogenicznego katalizatora uwodornienia naftalenu i antracenu [48, 49] w łagodnych warunkach (80 °C, 3 bar H_2). Naftalen uwodorniany jest w roztworach cykloheksanu do tetraliny (0,54 c/godz.), a antracenu do mieszaniny THA (12,5 c/godz.) i OHA. Inaczej niż w przypadku reakcji katalizowanej kompleksem **10**, gdzie tworzenie tetra- i oktahydro pochodnych jest reakcją równoległą, powstawanie OHA katalizowane kompleksem **11** jest reakcją następczą.

Wydzielony w wyniku reakcji antracenu z **11** kompleks arenowy $[\text{RuH}_2(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\text{PCy}_3)_2]$ wykazuje podobną jak **11** aktywność katalityczną

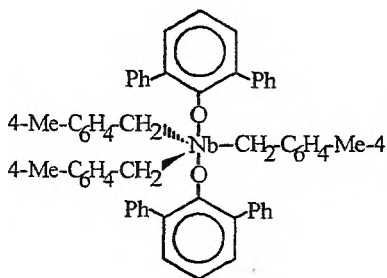
w reakcji uwodornienia antracenu i jest postulowany jako forma przejściowa w cyklu katalicznym.

Pochodne benzenu (toluen, duren, chlorobenzen), a także tetralina, fenantren i 9,10-dihydroantracenu nie ulegają redukcji. W przypadku 9,10-dihydroantracenu może to być spowodowane względami sterycznymi (hybrydyzacja sp^3 węgla C-9 i C-10 powoduje, że trójpierścieniowa cząsteczka nie jest płaska) lub może być związane z wysoką energią rezonansu izolowanych pierścieni aromatycznych, podobnie jak w przypadku tetraliny.

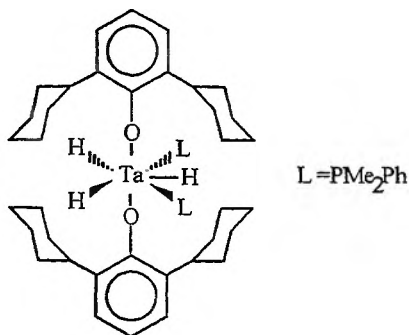
Podwyższenie ciśnienia wodoru do 20 barów powoduje nieoczekiwanie znaczne obniżenie stopnia przemiany badanych arenów, co autorzy tłumaczą zmniejszoną dostępnością wolnych miejsc koordynacyjnych dla dużych cząsteczek arenów w obecności większej liczby małych cząsteczek diwodoru.

KOMPLEKSY NIOBU I TANTALU

Kompleksy niobu i tantalu zawierające ligandy aryloksylowe wykazują właściwości katalityczne w reakcjach uwodornienia (80°C , 83 bar H_2) zarówno węglowodorów aromatycznych [9, 50a], jak i arylofosfin [9, 50c]. Niektóre z tych kompleksów wykazały również zdolność do selektywnego wewnątrzcząsteczkowego uwodornienia pierścienia fenylowego w tlenkach arylowych [49b, 51].



12



13

Związek niobu(V) zawierający tris(4-metylobenzyl), $[\text{Nb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Ph}_{2-2,6})_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-4\text{Me})_3]$ (12), jest prekursorem katalizatora reakcji uwodornienia benzenu oraz szeregu węglowodorów poliaromatycznych. C_6D_6 ulega 10% konwersji do $\text{C}_6\text{D}_6\text{H}_6$ w ciągu 24 godz. (1,4 c/godz.). Antracenu uwodornia się całkowicie do OHA w ciągu 24 godz., fenantren nieco wolniej (90% konw.) do mieszaniny 9,10-dihydro- (22%) i 1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydrofenantrenu (78%). W naftalenie uwodornieniu ulegają oba pierścienie, z tym że udowodnienie drugiego pierścienia jest o rząd wielkości wolniejsze niż udowodnienie pierw-

szego. W monometylowych pochodnych naftalenu redukcji ulegają tylko pierścienie nie podstawione, a w acenaftylenie uwodornia się podwójne wiązanie oraz jeden z pierścieni aromatycznych.

Kompleks tantal(V), $[\text{TaH}_3(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cy}_{2-2,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (13), testowano w reakcji uwodornienia naftalenu i antracenu, w obu wypadkach uzyskując uwodornienie tylko jednego pierścienia. W konkurencyjnych reakcjach uwodornienia naftalenu w benzenie powstaje tetralina oraz śladowe ilości cykloheksanu, co świadczy o bardzo małej szybkości reakcji uwodornienia benzenu.

Oba kompleksy niobu i tantal(V) wykazują nie tylko znaczną chemoselektywność, ale są bardzo stereoselektywne, umożliwiając wprowadzenie atomów wodoru z jednej strony płaszczyzny pierścienia w naftalenie, acenaftylenie i antracenie.

Alternatywny do 12 system katalityczny powstaje przy zmieszaniu chlorowych prekursorów $[\text{Nb}(\text{OAr})_3\text{Cl}_3]$ i $[\text{Nb}(\text{OAr})_2\text{Cl}_3]$ ($\text{ArO} =$ fenolan 2,6-dizopropylowy-, 2,6-difenylo- lub 2,3,5,6-tetrafenyloowy) z 2–3 równoważnikami $n\text{-BuLi}$ i wprowadzeniu wodoru do układu. System ten wykazuje niemal identyczną regio- i stereoselektywność jak system oparty na trihydrydowym kompleksie tantal(V) 13.

W opisie mechanizmu uwodornienia benzenu Rothwell sugeruje utworzenie w pierwszym etapie kompleksu cykloheksa-1-3-dienowego. W zależności od rodzaju ligandów otaczających metal, dien albo uwodorniany jest stopniowo poprzez cykloheksen do cykloheksanu (dla $[\text{Nb}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-}i\text{-Pr}_{2-2,6})_3(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$), albo powstały z dienu cykloheksen eliminowany jest ze sfery koordynacyjnej metalu przed całkowitym uwodornieniem (tak jak w przypadku $[\text{NbCl}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-}i\text{-Pr}_{2-2,6})_2(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$) [9].

Oba kompleksy 12 i 13 wykazują aktywność katalityczną w reakcji uwodornienia mono- i bis-arylofosfin do odpowiednich cykloheksylopo pochodnych z wydajnością 85–99% [9, 50c]. Mechanizm tych reakcji nie jest dobrze poznany. W przypadku kompleksu niobu (12) następuje hydrogenoliza wszystkich wiązań $\text{Nb}-\text{C}$ z utworzeniem p -ksylenu, a w ligandzie oksofenylowym uwodornieniu ulegają dwa pierścienie arenowe grup fenylowych. Całkowite uwodornienie pierścieni fenylowych w arylofosfinach wymaga zerwania wiązania $\text{Nb}-\text{P}$ w różnych etapach reakcji. Nie jest jasna rola, jaką odgrywają produkty reakcji – cykloheksylofosfiny. Mając własności bardziej zasadowe od substratów, mogą koordynować mocniej niż arylofosfiny i inhibować reakcje ich uwodornienia.

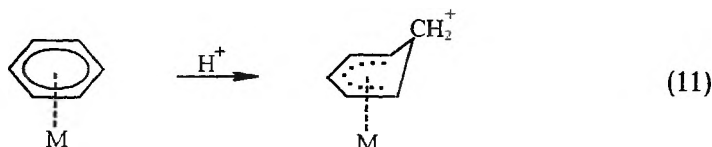
UKŁADY DWUFAZOWE

Produkty uwodornienia związków nienasyconych próbowano również uzyskać w ciekłych systemach dwufazowych, w których katalizator znajduje się w jednej fazie, a substraty i produkty – w drugiej. W takich układach kataliza-

tor rozpuszczony jest najczęściej w fazie wodnej, a substraty i produkty w niemieszających się z wodą rozpuszczalnikach organicznych.

Uwodornienie arenów w wodnych roztworach kwasu siarkowego i fosforowego w obecności kompleksów rodu z dodatkiem różnych fosfin (30 °C, ciśn. 1 atm.) badali Pruchnik i wsp. [52]. Reakcje uwodornienia nie zachodziły w obecności tych samych kompleksów, gdy nie stosowano kwaśnych roztworów.

Najwyższe szybkości redukcji benzenu do cykloheksanu (5–12 c/godz.) stwierdzono dla 1,5 M roztworów H_2SO_4 zawierających $[RhCl_2(2-Me-all)]_x/PR_3$ (1:2), gdzie R = Ph, pyl. Najważniejszym etapem reakcji jest przypuszczalnie protonowanie skoordynowanego benzenu powodujące przekształcenie kompleksu π -arenowego w π -dienylowy, co powoduje znaczne obniżenie energii rezonansu pierścienia i związane z tym obniżenie energii aktywacji reakcji uwodornienia:



Szybkości uwodornienia arenów o pierścieniach skondensowanych rozpuszczonych w fazie organicznej (heksan) były kilkakrotnie (naftalen) lub kilkunastokrotnie (antracen) niższe od szybkości uwodornienia benzenu w tych samych warunkach.

Katalityczne uwodornienie benzenu i jego różnych pochodnych badano w obecności dwurdzeniowego kompleksu $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4]$ (**14**) w wodnych roztworach [53]. W układach dwufazowych otrzymuje się pochodne cykloheksanu z różnymi szybkościami (20–2000 c/godz.), zależnymi od rodzaju substratu, przy czym szybkość reakcji maleje wraz z liczbą i wielkością podstawników w pierścieniu. Po zakończeniu reakcji roztwór wodny zawiera dwa czterordzeniowe kationy: $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$ i $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$, które badane wcześniej [54] okazały się mniej aktywne niż kompleks **14** w reakcjach uwodornienia różnych pochodnych benzenu w tych samych warunkach (90 °C, 60 bar H_2). Przypuszcza się, że związek przejściowy $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ (**15**), zidentyfikowany za pomocą spektroskopii $^1\text{H-NMR}$ w warunkach reakcji katalizowanej kompleksem **14**, jest również aktywny w procesie uwodornienia arenów. W oddzielnym doświadczeniu prowadzonym w warunkach standardowych kompleks **15** okazał się o 65% bardziej aktywny niż **14** w procesie uwodornienia pierścienia aromatycznego w toluenie.

Bardzo selektywną redukcję arenów mono- [55a, b] i policyklicznych (naftalen, acenaftylen, fluoren, antracen, fenantren, benzo[a]antracen, piren, fluoren, benzo[c]fenantren i niektóre ich pochodne) uzyskano w łagodnych warunkach (30 °C, 1 atm. H_2) w obecności solwatowanej pary jonowej $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_3]^+[\text{RhCl}_4]^-$ powstałej z RhCl_3 (w $H_2\text{O}$) i chlorku metylo-

trioktyloamoniowego (Aliquat[®]-336) [55]. W benzenie i jego alkilowych pochodnych uwodornieniu (konw. 13–51%) ulega pierścień aromatyczny. Wiązanie podwójne w acenaftylenie ulega nasyceniu przed uwodornieniem pierścieni aromatycznych. W liniowych węglowodorach aromatycznych uwodornieniu ulegają tylko pierścienie zewnętrzne. Wiązania między węglami C-9 a C-10 w fenantrenie oraz C-4 a C-5 w pireninie są jedynymi, które ulegają uwodornieniu. Benzo[a]antracen uwodornia się wyłącznie do 7,8,9,10-tetrahydropochodnej, a benzo[c]fenantren najpierw do 5,6-dihydrobenzo[c]fenantrenu, a przy długotrwałej redukcji do dodekahydropochodnej (trzy z czterech pierścieni ulegają uwodornieniu). Podstawniki chlorowe i bromowe ulegają hydrolicy, jeśli są przyłączone do reagujących pierścieni, lecz gdy znajdują się przy pozostałych pierścieniach, pozostają nienaruszone.

Dla systemów dwufazowych, w których katalizator lub reagenty są nietrwałe w wodnych roztworach, alternatywą może być układ, w którym katalizator rozpuszcza się w tzw. „cieczy jonowej” (ang. *ionic liquid*), np. [bmim][BF₄] ([bmim]⁺ = kation 1-butylo-3-metyloimidazolowy). Rozpuszczalnego w wodzie i w [bmim][BF₄] klastera jonowego [H₄Ru₄(η⁶-C₆H₆)]₂[BF₄]₂ (**16**) użyto jako prekursora katalizatora reakcji porównawczego uwodornienia benzenu, toluenu i izopropylbenzenu w 90 °C i pod ciśn. 60 atm. H₂ [55]. Aktywności katalityczne kompleksu **16** – wyrażone w c/godz. – jego roztworów wodnych i roztworów **16** w cieczy jonowej były zbliżone dla wszystkich trzech arenów i wynosiły przykładowo: 352 (benzen/woda) i 364 (benzen/ciecz jonowa).

Aktywność katalityczna układu **16**/[bmim][BF₄] jest o połowę wyższa od obserwowanej dla kompleksu **8** w układzie jednofazowym. Dodatkową zaletą tego systemu dwufazowego jest łatwość rozdzielania – przez zwykłe odparowanie pod próżnią – reagentów i produktów reakcji od cieczy jonowej zawierającej katalizator.

PODSUMOWANIE

Koordinacja arenu jest koniecznym i decydującym etapem reakcji uwodornienia katalizowanego kompleksami metali. Przyłączenie liganda arenowego może następować przez podstawienie jednego z ligandów wyjściowego kompleksu. Częśćczka arenu musi być początkowo skoordynowana do metalu w formie η⁶, η⁴ lub η². Spośród tych trzech klas strukturalnych, koordinacja η⁴-aren wiąże się przypuszczalnie z największym obniżeniem energii rezonansu pierścienia aromatycznego. W wielu z proponowanych mechanizmów reakcji uwodornienia benzenu postuluje się najpierw koordynację η⁶-aren, a następnie jej zmianę na η⁴-aren. Powoduje to obniżenie rezonansowej aromatycznej energii stabilizacji z utworzeniem „zgiętego arenu” i stanowi siłę napędową dalszego uwodornienia pierścienia.

Spośród kompleksów katalizujących uwodornienie benzenu najwyższe aktywności wykazały [{Rh(η⁵-C₅Me₅)Cl₂}]₂ (400 c/godz.) oraz **8** (246 c/godz.).

Kilkakrotnie wyższą aktywność (2000 c/godz.) w podobnych warunkach ciśnienia i temperatury stwierdzono dla kompleksu **14** użytego w układach dwufazowych (benzen, wodny roztwór katalizatora).

W reakcjach uwodornienia naftalenu najwyższą aktywność (12 c/godz.) wykazał kompleks **8**, który jest dwukrotnie bardziej aktywny niż drugi z najaktywniejszych — system $[(C_8H_{17})_3NCH_3]^+[RhCl_4]^-$ — badany w układzie dwufazowym. Pozostałe kompleksy wykazują znacznie mniejszą aktywność (< 1 c/godz.).

Najlepsze efekty w uwodornieniu antracenu do THA (12,5 c/godz.) i OHA uzyskano w obecności kompleksu **11**. Kompleks karbonylkowy $[Co_2(CO)_8]$ umożliwia uwodornienie antracenu do DHA z szybkością 19 c/godz. Mechanizm reakcji uwodornienia jest inny w obu przypadkach.

Porównanie aktywności katalizatorów stosowanych w reakcjach uwodornienia różnych arenów sprawia trudności ze względu na różnorodność warunków, w jakich badano te reakcje. W reakcjach uwodornienia benzenu na ogół nie używano dodatkowego rozpuszczalnika, co zapewniało stały kontakt cząsteczek substratu z metalem. Natomiast w reakcjach uwodornienia węglowodorów poliaromatycznych konieczne było stosowanie rozpuszczalnika, co powodowało przeważnie zmniejszenie stosunku substrat:metal i zmniejszało stężenie substratu w roztworze.

W warunkach reakcji uwodornienia kompleksy dwurdzeniowe lub kompleksy zawierające więcej niż dwa atomy metalu mogą rozpadać się na cząsteczki monordzeniowe, jak w przypadku **8**, lub pozostawać w formie kompleksów wielordzeniowych (np. $[H_4Ru_4(\eta^6-C_6H_6)_4]^{2+}$) przez cały cykl reakcji.

SKRÓTY STOSOWANE W PRACY

acac	— acetyloacetonian
all	— allil
c	— cykl katalityczny = liczba moli substratu przekształcona przez jeden mol katalizatora
diphos	— 1,2-bis(difenylofosfino)etan
DHA	— 9,10-dihydroantracen
DMA	— <i>N,N</i> -dimetyloacetamid, MeCONMe ₂
DMF	— <i>N,N</i> -dimetyloformamid, HCONMe ₂
EXAFS	— ang. <i>extended X-ray absorption fine structure</i>
OHA	— 1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydroantracen
<i>i</i> -Pr	— izopropyl, (CH ₃) ₂ CH
pyl	— 2-pirydył
THA	— 1,2,3,4-tetrahydroantracen

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. March, *Advanced Organic Chemistry. Mechanism and Structure*, 4rd ed., John Wiley and Sons, New York 1992, s. 51.
 [2] a) L. M. Jackman, J. A. Elvidge, *J. Chem. Soc.*, 1961, 859, przez [3]; b) F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.*, 1964, 7, 363, przez [3].

- [3] S. T. Howard, T. M. Krygowski, *Can. J. Chem.*, 1997, **75**, 1174.
- [4] a) Z. X. Zhou, R. G. Parr, J. F. Garst, *Tetrahedron Lett.*, 1988, **29**, 4843;
b) Z. X. Zhou, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 7371.
- [5] I. Wender, R. Levina, M. Orchin, *ibid.*, 1950, **72**, 4375.
- [6] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 2nd ed., VCH, Weinheim 1993.
- [7] a) E. L. Muetterties, J. R. Bleecke, *Account Chem. Res.*, 1979, **12**, 324;
b) E. L. Muetterties, *Inorg. Chim. Acta*, 1981, **50**, 1.
- [8] F. Pruchnik, A. Litewka, *Wiad. Chem.*, 1982, **36**, 525.
- [9] I. P. Rothwell, *Chem. Commun.*, 1997, 1331.
- [10] a) R. H. Fish, [w:] *Aspects of Homogeneous Catalysis*, vol. 7, R. Ugo (red.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1990.
b) P. A. Chaloner, M. A. Esteruelas, F. Joó, L. A. Oro, *Homogeneous Hydrogenation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1994.
- [11] a) L. N. Lewis, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 2693.
b) L. N. Lewis, *Catalysis by Colloids*, [w:] *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*, R. D. Adams, F. A. Cotton (red.), Wiley-VCH Inc., 1998, s. 373.
c) J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 618.
- [12] a) D. R. Anton, H. Crabtree, *Organometallics*, 1983, **2**, 855;
b) D. Morton, D. J. Cole-Hamilton, I. D. Utuk, M. Paneque-Sosa, M. López-Poweda, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1989, 489.
- [13] R. H. Crabtree, M. F. Mellea, J. M. Mihelcic, J. M. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 107.
- [14] S. Friedman, S. Metlin, A. Svodi, I. Wender, *J. Org. Chem.*, 1959, **24**, 1287.
- [15] a) H. M. Feder, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 7186;
b) T. A. Weil, S. Friedman, I. Wender, *J. Org. Chem.*, 1974, **39**, 48;
c) P. D. Taylor, M. J. Orchin, *ibid.*, 1972, **37**, 3913.
- [16] R. Sweany, S. C. Butler, J. Halpern, *J. Organomet. Chem.*, 1981, **213**, 487.
- [17] a) S. J. Lapporte, W. R. Schuett, *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 1947;
b) W. R. Kroll, N. J. Linden, *Pat. USA* 3412174;
c) G. Bresson, R. Broggi, *Chim. Ind. (Milan)*, 1968, **50**, 1194;
d) E. Angelescu, C. Nicolau, Z. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 3910;
e) G. Lipovich, F. K. Schmidt, I. V. Kalechits, *Kinetika i Kataliz*, 1967, **8**, 812.
- [18] G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1992.
- [19] J. M. Corker, J. Evans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1104.
- [20] F. K. Schmidt, Y. S. Levkovskii, V. V. Saraev, N. M. Ryutina, O. L. Kosinski, T. Bakunina, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1977, **7**, 445.
- [21] a) V. A. Avilov, O. N. Jeremienko, O. N. Jefimow, A. G. Owczarenko, M. L. Khidekel', P. S. Czekrij, *Pat. ZSRR* 215200;
b) M. L. Khidekel', O. N. Jefimow, O. N. Jeremienko, A. G. Owczarenko, *Pat. ZSRR* 271501;
c) V. A. Avilov, Yu. G. Borod'ko, V. B. Panov, M. L. Khidekel', P. S. Chekrii, *Kinet. Catal. (USSR)*, 1968, **9**, 582;
d) N. V. Borunova, L. Kh. Friedlin, M. L. Khidekel', S. S. Danieleva, V. A. Avilov, P. S. Chekrii, *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.*, 1968, 432;
e) O. N. Efimov, O. N. Eremenko, A. G. Ovcharenko, M. L. Khidekel', P. S. Chekrii, *ibid.*, 1969, 778;
f) V. A. Avilov, O. N. Jeremienko, O. N. Jefimow, A. G. Owczarenko, M. L. Khidekel', P. S. Czekrij, *Pat. ZSRR* 207879.
- [22] E. L. Muetterties, F. J. Hirsekorn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 4063.
- [23] B. C. Y. Hui, W. K. Teo, G. L. Rempel, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 757.
- [24] A. F. Borowski, *Transition Met. Chem.*, 1983, **8**, 266.

- [25] W. W. Abalajewa, M. L. Khidekel', W. Kisielow, A. Marzec, I. Pajorska-Rajca, Pat. PRL 222628, Pat. ZSRR 2891906/04.
- [26] a) I. Pajorska-Rajca, Praca doktorska, Zakład Petro- i Karbochemii PAN, Gliwice, 1978;
b) I. Rajca, A. F. Borowski, A. Rajca, Proc. Symp. Rhodium Homog. Catal., Veszprém, 1978, s. 58;
c) I. Rajca, A. F. Borowski, A. Marzec, Erdöl u. Kohle, 1982, 35, 36;
d) I. Rajca, Polish J. Chem., 1981, 55, 775;
e) I. Rajca, V. V. Abalayeva, A. F. Borowski, Fuel, 1981, 61, 1292.
- [27] E. N. Rasadkina, D. Rozdestvenskaya, I. V. Kalechits, Kinet. Catal. (USRR), 1976, 17, 799.
- [28] a) M. J. Russel, C. White, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 427.
b) P. M. Maitlis, Proc. Symp. Rhodium Homog. Catal., Veszprém, 1978, s. 53.
- [29] V. W. Day, M. F. Fredrich, G. S. Reddy, A. J. Sivak, W. R. Pretzer, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 8091.
- [30] A. J. Sivak, E. L. Muetterties, *ibid.*, 1979, 101, 4878.
- [31] M. C. Rakowski, F. J. Hirsekorn, L. S. Stuhl, E. L. Muetterties, Inorg. Chem., 1976, 15, 2379.
- [32] L. S. Stuhl, M. Rakowski Du Bois, F. J. Hirsekorn, J. R. Bleeke, A. E. Stevens, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 2405.
- [33] a) V. A. Avilov, E. G. Czepajkin, M. L. Khidekel', Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim., 1974, 2559.
b) Yu. A. Sakharowskii, M. B. Rozenkevich, A. S. Lobach, E. G. Chepaikin, M. L. Khidekel', React. Kinet. Catal. Lett., 1978, 8, 249.
- [34] E. G. Chepaikin, M. L. Khidekel', J. Mol. Catal., 1978, 4, 103.
- [35] I. Rajca, A. F. Borowski, Chem. Stosowana, 1983, 27, 347.
- [36] D. Pięta, A. M. Trzeciak, J. J. Ziótkowski, J. Mol. Catal., 1983, 18, 193.
- [37] E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, Account Chem. Res., 1979, 12, 324.
- [38] M. A. Bennett, T.-N. Huang, A. K. Smith, T. W. Turney, J. C. S. Chem. Comm., 1978, 582.
- [39] a) M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Turney, *ibid.*, 1979, 312;
b) M. A. Bennett, Chemtech, 1980, 444.
- [40] K. J. Klabunde, B. B. Anderson, M. Bader, L. J. Radonovich, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 1313.
- [41] E. L. Muetterties, H. Schaeffer, R. I. Mink, M. Y. Darensbourg, M. Millar, T. Groshens, K. J. Klabunde, Inorg. Chem., 1979, 100, 883.
- [42] a) M. Y. Darensbourg, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 7425;
b) J. W. Johnson, E. L. Muetterties, *ibid.*, 1977, 99, 7395.
- [43] C. R. Landis, J. Halpern, Organometallics, 1983, 2, 840.
- [44] F. J. Hirsekorn, M. C. Rakowski, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 237.
- [45] J. R. Bleeke, E. L. Muetterties, *ibid.*, 1981, 103, 556.
- [46] a) J. Halpern, Pure Appl. Chem., 1987, 59, 173;
b) R. Wilczynski, W. A. Fordyce, J. Halpern, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 2066;
c) W. A. Fordyce, R. Wilczynski, J. Halpern, J. Organomet. Chem., 1985, 296, 115.
- [47] D. E. Linn, J. Halpern, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 2969.
- [48] A. F. Borowski, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, Proc. 11th Internat. Symp. Homog. Catal., St. Andrews, 1998, P 64.
- [49] A. F. Borowski, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, przygotowywana do druku.
- [50] a) J. S. Yu, B. C. Ankianiec, M. T. Nguyen, I. P. Rothwell, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 1927;
b) B. C. Ankianiec, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *ibid.*, 1991, 113, 4710.
c) J. S. Yu, I. P. Rothwell, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 632.

- [51] a) B. D. Staffey, R. W. Chesnut, J. L. Kerschner, P. J. Pellechia, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 378;
b) B. D. Steffey, I. P. Rothwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 213.
- [52] F. P. Pruchnik, M. Zuber, K. Wajda-Hermanowicz, A. Litewka-Kobyłka, G. Kluczevska-Patrzałek, *Pol. J. Chem.*, 1989, **63**, 631.
- [53] E. G. Fidalgo, L. Passeraud, G. Süß-Fink, *J. Mol. Catal. A*, 1998, **132**, 5.
- [54] L. Passeraud, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **539**, 163.
- [55] a) J. Blum, I. Amer, A. Zoran, Y. Sasson, *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 4139.
b) J. Blum, I. Amer, K. P. C. Vollhardt, H. Schwarz, H. Höhne, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 2804.
c) I. Amer, H. Amer, R. Ascher, J. Blum, Y. Sasson, K. P. C. Vollhardt, *J. Mol. Catal.*, 1987, **39**, 185.
- [56] P. J. Dyson, D. J. Ellis, D. G. Parker, T. Welton, *Chem. Commun.*, 1999, 25.

Praca wpłynęła do Redakcji 3 grudnia 1999

**DEPOZYTY WĘGLOWE NA KATALIZATORACH
I METODY ICH BADANIA**

**CARBONACEOUS DEPOSITS
AND THEIR INVESTIGATIONS
BY VARIOUS TECHNIQUES**

**Jacek Góralski, Jacek Grams,
Iwona Ludomirska, Tadeusz Paryjczak,
Izabela Rzeźnicka**

*Institut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej
ul. Żwirki 36, 90-924 Łódź*

Abstract

Wstęp

Metody badania depozytu węglowego

1. Badania struktury
2. Badania lokalizacji
3. Badania reaktywności
4. Ustalanie składu chemicznego

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Tadeusz Paryjczak. 1956 r. — mgr inż. chemik, Politechnika Łódzka; 1963 — dr PŁ; 1970 — dr hab. PŁ; 1976 — prof. nadzw. PŁ; 1985 — prof. zwycz. PŁ; od 1975 r. dyrektor Instytutu Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej; dziekan Wydziału Chemicznego PŁ w latach 1975–1981, 1984–1990, 1993–1999, członek Centralnej Komisji ds. Tytułów i Stopni Naukowych w latach 1991–1993 i od 2000 r.; członek Zespołu KBN od 1997 r., kierownik Zespołu Naukowego Adsorpcji i Katalizy, autor lub współautor ponad 200 publikacji, w tym monografii *Gas Chromatography in Adsorption and Cata-*

lysis, promotor 21 prac doktorskich.

Dr Jacek Góralski ukończył wydział Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Łódzkiego w 1972 r., adiunkt w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej PŁ. Specjalność: adsorpcja i kataliza.



Mgr inż. Jacek Grams ukończył Wydział Chemiczny PŁ 1997 r.; doktorant w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej PŁ. Specjalność: adsorpcja i kataliza.

Dr inż. Iwona Ludomirska ukończyła Wydział Chemiczny PŁ w 1970 r.; adiunkt w Instytucie Chemii Ogólnej PŁ. Specjalność: chemia ogólna.

Mgr inż. Izabela Rzeźnicka ukończyła Wydział Chemiczny PŁ w 1997 r.; doktorantka w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej PŁ. Specjalność: adsorpcja i kataliza.

ABSTRACT

The reaction of organic compounds on solid catalysts can be accompanied by the formation of heavy by-products which can form a carbonaceous deposit on the surface and cause deactivation. Coke is an intractable, poorly defined material, changing in nature and composition with almost all possible reaction variables [1–14].

Transmission electron microscopy (TEM) can be used to present coke directly (Fig. 1) [17–26], while electron loss spectroscopy (EELS) [27] and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [22, 29, 30] can provide analytical and structural information (Fig. 2). X-ray diffraction method (XRD) [31, 32] as well as ^{129}Xe NMR are the techniques which can provide information on the location of the coke [44–50].

Coke produces a decrease in catalytic activity by two mechanisms: active site suppression or pore blocking. The loss of sorption capacity of coked catalysts (Fig. 3) can help us to find out which deactivation mode has occurred [31, 37–42].

The technique of temperature programmed oxidation (TPO) with either evolved gas (Fig. 6) or gravimetric analysis (TGA) is often employed to investigate coke deposition on catalysts. Details of the proximity of coke to metal and non-metal sites or the nature of coke are then inferred from the position of peaks in the resultant TPO profiles [21, 52–70]. The shape of these profiles can be affected by coke particle size and morphology [71, 72].

In recent years, ^{13}C NMR in conjunction with proton cross-polarization (CP) and magic-angle spinning (MAS) has emerged as a powerful tool for studying the nature of coke formed during hydrocarbon conversion over catalysts [15, 29, 45, 48, 79, 81]. ^{13}C NMR has the unique ability to directly determine the distribution of aromatic, aliphatic and other carbon types present (Fig. 7) [45]. IR spectroscopy has also been used to obtain information about the nature of the species present in the coke deposited on different zeolites (rys. 8) [31, 37, 79, 84, 85] as well as on other catalysts [86]. The selective removal and transformation of carbonaceous compounds during reactivation were examined by means of IR combined with GC, TGA and NMR spectroscopy [45].

WSTĘP

Reakcjom katalitycznym związków organicznych, zachodzącym w obecności stałych katalizatorów, towarzyszy powstawanie depozytów węglowych. Depozyty węglowe, powstałe w wyniku reakcji odwodornienia, polimeryzacji lub rozpadu związków organicznych, mogą zawierać wielkocząsteczkowe związki aromatyczne, związki alifatyczne, a także węgiel pierwiastkowy. Stosunek węgla do wodoru, H/C, dla depozytów węglowych zmienia się od wartości równej dwa do bliskiej zera. Depozyty różnią się także morfologią i stopniem uporządkowania.

Ilość i rozmieszczenie depozytu na powierzchni katalizatora zależą od rodzaju katalizatora [1–6], reagentów i produktów reakcji [7, 8], czasu reakcji [5, 9, 10], temperatury [2, 5, 11] oraz stężenia wodoru w gazie nośnym [2, 5, 12–14].

Wiele prac poświęcono mechanizmowi powstawania depozytów węglowych [12, 15, 16]. Trudności z określeniem tego mechanizmu wynikają z faktu, że identyfikacja dotyczy procesu złożonego, który może przebiegać na kilka różnych sposobów, z udziałem różnych połączeń przejściowych i według różnych mechanizmów.

Powstawanie depozytów węglowych jest jedną z najczęstszych przyczyn dezaktywacji katalizatorów. W warunkach przemysłowych dezaktywacja katalizatora powoduje znaczne straty ekonomiczne związane z koniecznością regeneracji lub kosztami nowego katalizatora.

Aktywność katalityczną można przywrócić, usuwając depozyty węglowe. Jedną z najczęściej stosowanych metod jest utlenienie depozytów w atmosferze azot/powietrze. Proces ten należy prowadzić bardzo ostrożnie, ponieważ nadmierny wzrost temperatury podczas regeneracji może doprowadzić do spiekania się katalizatorów oraz do innych reakcji niekontrolowanych [9]. W tej sytuacji szczególnie istotne jest maksymalne ograniczanie procesu zawęglania katalizatorów i prowadzenie regeneracji w warunkach optymalnych, a to z kolei będzie w pełni możliwe, gdy procesy te zostaną dobrze poznane.

W badaniach zawęglonych katalizatorów wykorzystuje się różnorodne techniki analityczne: badania sorpcyjne i mikroskopowe, analizę grawimetryczną i rentgenowską, różnorodne techniki temperaturowo programowane oraz spektroskopowe. W pracy dokonano przeglądu metod stosowanych w celu ustalenia mechanizmu powstawania depozytów węglowych, poznania ich budowy oraz rozmieszczenia na powierzchni katalizatora.

METODY BADANIA DEPOZYTU WĘGLOWEGO

1. BADANIA STRUKTURY

Badania dotyczące struktury depozytu węglowego wymagają użycia wielu technik pomiarowych. Za pomocą mikroskopii elektronowej (TEM) można bezpośrednio uzyskać obraz depozytu i w pewnym stopniu określić jego budo-

wę w skali makro, podczas gdy badania dyfraktograficzne (XDR) oraz spektroskopowe (XPS, EELS) dostarczają informacji bardziej szczegółowych.

W celu zbadania wpływu temperatury reakcji i składu katalizatora (Fe-Co i Fe-Ni) na morfologię depozytu węglowego powstającego podczas rozkładu mieszaniny tlenku węgla i metanu zastosowano technikę TEM [17]. Stwierdzono, że depozyt otaczający ziarna katalizatora miał postać amorficzną bądź włókien węglowych (gdy reakcję prowadzono w niższych temperaturach) albo krystalizował w strukturze grafitu (gdy reakcję prowadzono w temperaturze powyżej 700 °C).

Baird i in. [18], porównując obraz depozytu węglowego, stwierdzili, że budowa włókien węglowych zależy od szybkości osadzania się depozytu, przy czym im szybszemu rozkładowi ulegały węglowodory nienasycone, tym niższy był stopień uporządkowania narastającego depozytu.

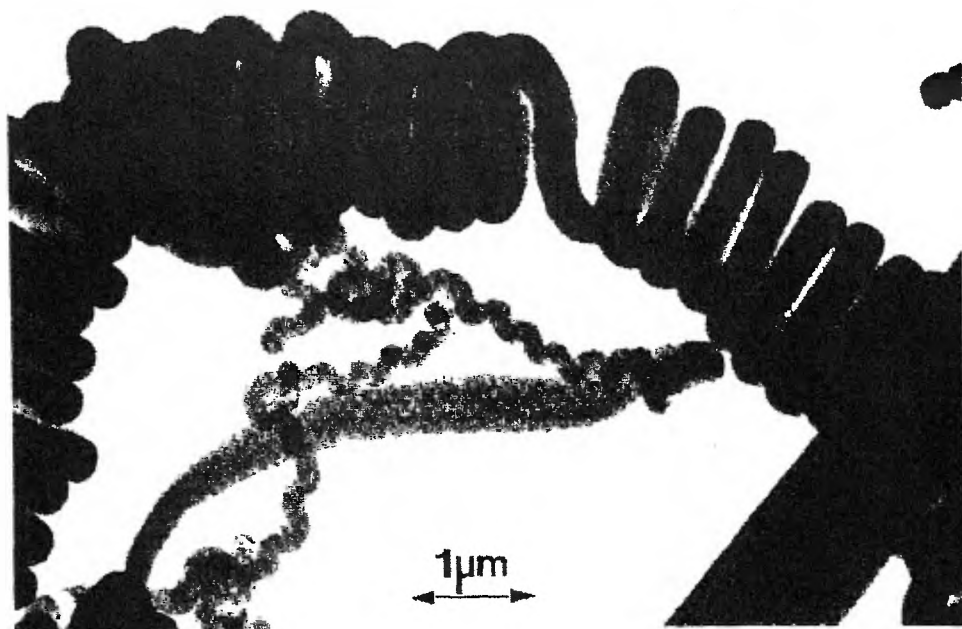
Badania TEM depozytów węglowych, osadzonych na sproszkowanych stopach Fe-Ni w różnych temperaturach, ujawniły obecność włókien węglowych, których postać liniowa lub spiralna zależała od składu katalizatora; włókna te szczególnie licznie występowały wówczas, gdy temperatura rozkładu etanu prowadzonego w obecności tego katalizatora wynosiła 815 °C. Inna postać depozytu pojawiała się w 865 °C. Był to depozyt o strukturze grafitu, który „kapsułkował” cząstki metalu [19].

Park i in. [20], badając depozyt węglowy powstający w katalizatorach Fe-Ni w reakcji mieszaniny CO/H₂, stwierdzili, że im większa jest zawartość Ni w katalizatorze, tym mniejszy jest stopień krystaliczności depozytu. Na czystym Fe depozyt narastał w postaci „wąsów”, w których cząstka katalizatora była usytuowana na końcu włókna węglowego. Badania TEM wykazały, że „wąsy” składają się z grafitowych płytek, ułożonych jedna nad drugą, w kierunku prostopadłym do osi włókien, w sposób przypominający talię kart. Depozyt węglowy osadzony na katalizatorze zawierającym 90% Fe i 10% Ni miał strukturę „jodełki”, w której płytki grafitowe układały się pod kątem do osi włókna.

Wykorzystując technikę TEM, badano wpływ dodatku Cu na budowę włókien węglowych narastających na katalizatorze Fe podczas rozkładu etylenu w 600 °C (rys. 1) [2, 21]. Depozyt powstający na bimetalicznym katalizatorze zawierającym małe ilości Cu składał się z płytek grafitowych ułożonych w kierunku równoległym do osi włókna. Gdy zawartość Cu w katalizatorze zwiększała się, depozyt przyjmował strukturę „jodełki”.

Rodriguez i in. [22] badali wpływ ZnO na proces zawęglania katalizatora NiO/Al₂O₃ podczas uwodorniania etynu. Badania mikroskopowe wykazały, że depozyt powstający na katalizatorze Ni-Al miał postać amorficzną, a w przypadku katalizatora Ni-Zn-Al narastał w postaci włókien węglowych.

Szczegółowy obraz mechanizmu narastania włókien węglowych podali Baker i in. [23], którzy bezpośrednio obserwowali ten proces za pomocą mikroskopu elektronowego. Według zaproponowanego przez nich mechanizmu



Rys. 1. Obraz włókna węglowego powstającego na katalizatorze Fe-Cu podczas rozkładu etylenu, uzyskany techniką TEM [2]

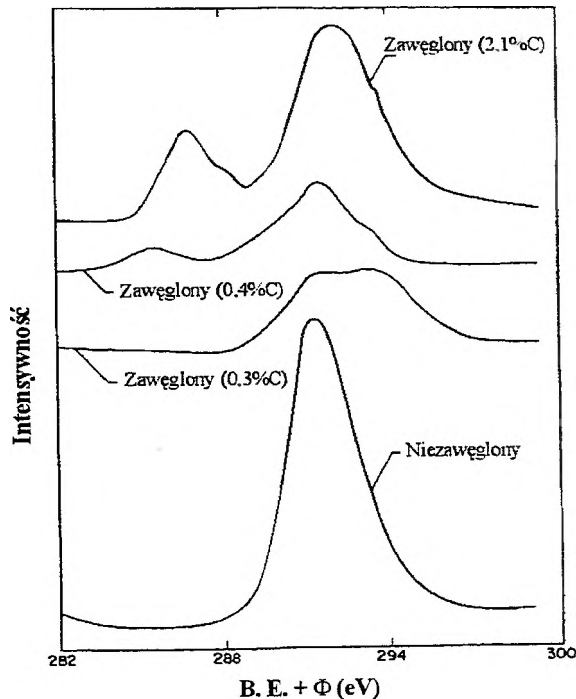
zaadsorbowany węglowódor ulega dysocjacji na powierzchni ziaren metalu, następnie powstałe w wyniku dysocjacji połączenia węglowe dyfundują i osadzają się w postaci włókien. Proces ten nie zakłóca aktywności katalitycznej, która stosunkowo długo pozostaje na tym samym poziomie. Na tej podstawie autorzy doszli do wniosku, że niektóre z płaszczyzn krystalograficznych ziaren metalu są zdolne do chemisorpcji węglowodorów ulegających dysocjacji, ale nie są odpowiednie dla narastania depozytu węglowego i odwrotnie. Mechanizm ten został uzupełniony przez Yanga i Chena [24], którzy, stosując technikę dyfrakcji elektronowej, wykazali, że w przypadku Ni płaszczyznami najbardziej odpowiednimi do osadzania się depozytu o strukturze grafitu są płaszczyzny (111) oraz (311). Autorzy uważają, że cylindryczna budowa włókien węglowych była wynikiem układania się płaszczyzn grafitu równolegle do osi włókien, chociaż przedstawiono [25] też dowody istnienia włókien depozytu, w których płaszczyzny grafitu były ułożone pod kątem do osi włókien.

Za pomocą mikroskopu elektronowego obserwowano zewnętrzną powierzchnię katalizatora ZSM-5 podczas konwersji metanolu w temperaturze 300–400 °C. Stwierdzono, że przy niskim poziomie zawęglenia depozyt narastał w postaci płytek zawierających aromatyczne związki węgla. Płytki te początkowo układały się prostopadle do powierzchni zeolitu. W miarę jak rosła grubość warstwy depozytu płytki zaczynały układać się równolegle do powierzchni zeolitu, a gdy masa depozytu przekroczyła 6% masy katalizatora, depo-

zyt zaczął blokować wejścia do porów zeolitu [26]. Obserwacje te potwierdzono stosując technikę EELS (spektroskopia strat energii elektronów). Zbadano depozyt powstający w wyniku krakingu *n*-heptanu na zeolicie H-ZSM-5 w 450 °C [27]. Widmo EELS depozytu osadzonego na powierzchni zewnętrznej katalizatora wykazało obecność związków poliaromatycznych i było całkowicie różne od widma grafitu.

Przy badaniu struktury depozytu powstającego na zeolitach H-ZSM5 podczas krakingu heksadekanu w 350 °C i pod ciśnieniem 20 atm. Holmes i in. [28] za pomocą mikroskopu elektronowego wykazali, że depozyt osadzony na powierzchni zewnętrznej katalizatora ma strukturę grafitu. Natomiast depozyt osadzony w porach zeolitu nie miał takiej struktury.

Widma XPS (rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa) niezawęglonego i zawęglonego katalizatora Pt-H-ZSM5/Al₂O₃ przedstawiono na rys. 2 [29]. Widmo C(1s) dla niezawęglonego katalizatora ma jeden ostry pik, spowodowany obecnością śladowych ilości związków węgla w spektrometrze. Widma otrzymane dla katalizatorów zawęglonych wykazują obecność szerokich maksimów z „garbami”. Porównanie widm C(1s) dla katalizatorów zawęglonych w różnym stopniu potwierdza istnienie różnych rodzajów depozytu węglowego, którego budowa zależy od stopnia zawęglenia katalizatora.



Rys. 2. Widmo C(1s) zawęglonego katalizatora Pt-H-ZSM-5/Al₂O₃ [29]

Badania XPS depozytu węglowego powstałego na zeolicie H-ZSM5 podczas konwersji metanolu w węglowodory w 370 °C [30] wykazały, że początkowo depozyt narasta wewnątrz porów katalizatora, blokując zlokalizowane tam centra aktywne, co powoduje szybki spadek stężenia tych centrów przy względnie niskim poziomie zawęglania. Proces osadzania się depozytu na powierzchni zewnętrznej katalizatora rozpoczął się, gdy depozyt stanowił około 7% masy katalizatora, a zdecydowanie dominował, gdy ilość osadu przekraczała 14%.

Dzięki analizie XPS wykorzystywanej do oznaczenia stopnia redukcji powierzchni niklu w układach Ni-Al oraz Ni-Zn-Al było możliwe rozróżnienie procesów zawęglania od procesów zatrutowania katalizatorów stosowanych w reakcji hydrogenizacji etynu [22].

Fakt, że depozyt osadza się w porach katalizatora potwierdzają dyfraktogramy XRD zeolitów H-ZSM-5 zawęglonych podczas reakcji mieszaniny aceton/butanol w 400 °C [31]. Wiadomo, że zeolity ZSM-5 po zaokludowaniu jonów ulegają transformacji strukturalnej, co wpływa na położenie i intensywność sygnałów dyfraktogramu. Analiza dyfraktogramów potwierdza, że depozyt węglowy wywołuje ten sam efekt co zaokludowany jon. Prowadzi to do wniosku, że przynajmniej część depozytu osadza się wewnątrz kanałów zeolitu.

Wpływ depozytu węglowego na strukturę NiMoO_4 , katalizatora stosowanego w reakcji odwodorniania butanu, badano za pomocą XRD [32]. W temperaturze pokojowej katalizator miał strukturę α (oktaedryczna koordynacja Mo). Zawęglanie katalizatora prowadziło do rozpadu NiMo_4 na NiO oraz MoO_3 . Częściowe usunięcie depozytu węglowego (pozostaje ok. 7%) spowodowało, że w dyfraktogramie pojawiły się charakterystyczne sygnały struktury α , MoO_3 , NiO oraz struktury β (oktaedryczna koordynacja Mo), zazwyczaj niestabilnej. Depozyt węglowy stabilizuje zatem fazę β , co zwiększa aktywność i selektywność katalizatora w stosunku do reakcji powstawania butadienu. W dyfraktogramach nie stwierdzono obecności sygnałów charakterystycznych dla krystalicznego depozytu węglowego.

W analizie dyfraktogramów krystalicznych depozytów węglowych zawierających węgiel pierwiastkowy istotną pomoc może stanowić praca Jasieńki i in. [33], którzy szczegółowo opracowali rentgenograficzne metody badania struktury węgla.

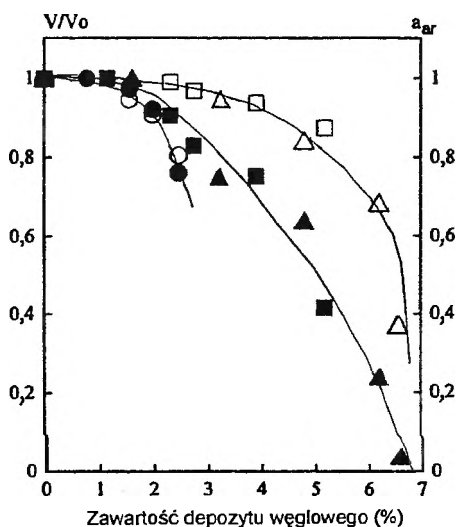
W badaniach depozytów węglowych wykorzystuje się także metody fizyczne stosowane w badaniach powierzchni kryształów: dyfrakcję elektronów niskoenergetycznych (LEED) [34] oraz spektroskopię strat energii elektronów (EELS) [35]. Obraz depozytu węglowego osadzonego na powierzchni katalizatorów zawierających MoO_3 , stosowanych w selektywnym utlenianiu izobutenu, uzyskano również za pomocą techniki mikroskopowej AFM (*atomic force microscopy*) [36].

2. BADANIA LOKALIZACJI

Depozyt węglowy wywołuje spadek aktywności katalizatorów przez zmniejszenie liczby centrów aktywnych lub blokowanie dostępu do porów. Oba sposoby dezaktywacji mogą zachodzić równolegle, chociaż zazwyczaj przeważa jeden z tych mechanizmów. Utrata zdolności sorpcyjnej przez katalizatory zawęglone pomaga w ustaleniu lokalizacji depozytu, a tym samym mechanizmu dezaktywacji [37, 38].

Guisnet i in. [39] uważają, że stopień utraty zdolności sorpcyjnych katalizatora zależy od ilości depozytu i jego lokalizacji. W sytuacji, w której osadzający się depozyt wypełnia pory katalizatora, stosunek objętości zajętej przez depozyt (V_c) do objętości niedostępnej dla adsorbentu (V_{na}) powinien mieć wartość bliską 1. Gdy zawęglanie prowadzi do zablokowania wejścia do porów, w których jednak nie ma depozytu, stosunek V_c/V_{na} będzie mniejszy niż 1. Najwyższa wartość V_c/V_{na} odpowiadać będzie sytuacji, gdy depozyt osadzony na zewnętrznej powierzchni katalizatora całkowicie blokuje dostęp do jego struktury wewnętrznej.

Lucas i in. [31] oznaczyli zdolność sorpcyjną katalizatorów zeolitowych zawęglonych podczas konwersji mieszanin aceton/*n*-butanol w węglowodory, stosując dwa sorбаты: *n*-butan i azot. Spadek zdolności sorpcji katalizatorów w odniesieniu do *n*-butanu oraz zmianę aktywności katalizatorów w zależności od ilości depozytu przedstawiono na rys. 3. Zdolność sorpcyjną wyrażono jako stosunek objętości dostępnych dla sorbatu dla katalizatora zawęglonego (V) i niezawęglonego (V_0). Miarą aktywności a_{ar} jest stosunek wydajności powsta-



Rys. 3. Zdolność sorpcji *n*-butanu (znaki czarne) oraz aktywność katalizatorów (znaki białe): Δ – H-ZSM-5(P); \square – H-ZSM-5(H); \circ – H-ZSM-5(S); [31]

wania węglowodorów aromatycznych po pewnym czasie reakcji do wydajności początkowej. Dla niskiego poziomu zawęglenia obie krzywe są identyczne. To sugeruje, że początkowo dezaktywacja następuje w wyniku pokrywania depozytem centrów kwasowych znajdujących się w przekrojach kanałów, co nie przeszkadza w wędrówce *n*-butanu przez kanały i wypełnianiu przez niego objętości nie zajętej przez depozyt. Przy większym zawęgleniu (> 2%) depozyt najprawdopodobniej osadza się na centrach zewnętrznych lub narasta w pobliżu wejścia do kanałów zeolitu, powodując ich zablokowanie i gwałtowny spadek zdolności sorpcyjnych. Wnioski te są zgodne z danymi uzyskanymi z pomiarów IR, dotyczącymi chemicznego charakteru depozytu i jego zmian w czasie reakcji. Osadzanie się bowiem dużych objętościowo połączeń aromatycznych wokół przekrojów kanałów blokuje dostęp do struktury wewnętrznej, czego wyrazem jest spadek aktywności katalizatorów.

Zdolności sorpcyjne w odniesieniu do azotu można wyrazić jako funkcję ilości depozytu:

$$S + kC = V_0, \quad (1)$$

gdzie *S* to objętość dostępna dla azotu, *C* – objętość zajęta przez depozyt, *V*₀ – objętość pusta katalizatora.

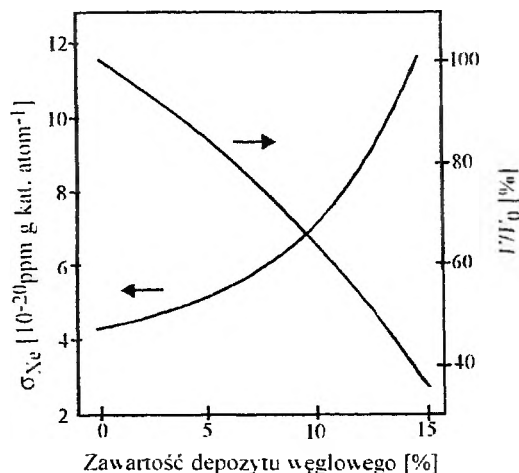
Bibby i in. [40] podali możliwą lokalizację depozytu węglowego oraz związek między tą lokalizacją a wartością współczynnika *k*.

Stosując badania sorpcyjne, Nui i Hofman [41] wykazali, że powstawanie depozytu zależy od stosunku liczby centrów Brönsteda i centrów kwasowych Lewisa, a także od budowy porów zeolitu. Mc Lellan i in. [42] przeprowadzili badania zeolitów zawęglonych podczas konwersji metanolu. Na podstawie badań sorpcyjnych (chemisorpcja pirydyny i amoniaku) stwierdzili, że liczba centrów kwasowych zeolitów początkowo malała w miarę wzrostu ilości depozytu węglowego. Gdy ilość depozytu stanowiła 10% masy katalizatora, chemisorpcja pirydyny uległa całkowitemu zahamowaniu. Autorzy sądzą, że początkowo depozyt osadza się w kanałach zeolitów, blokując pewną liczbę centrów kwasowych; na dalszym etapie dezaktywacji depozyt blokuje częściowo dostęp do kanałów i pirydyna, mająca dużą cząsteczkę, nie może dotrzeć do zlokalizowanych w kanałach wolnych jeszcze centrów kwasowych, które są ciągle dostępne dla mniejszej cząsteczki amoniaku.

Pomiary objętości porów dostępnej dla sorbatu dla zeolitu ZSM-5 zawęglonego podczas konwersji 1-heksenu wykazały, że nielotne substancje osadzające się w temperaturze 120–320 °C rozmieszczone są głównie wewnątrz kanałów zeolitu. W temperaturze powyżej 320 °C substancje te migrują w kierunku powierzchni zewnętrznej, gdzie ulegają odwodornieniu/kondensacji, tworząc związki poliaromatyczne [43]. Wyniki te są zgodne z badaniami Kargera i in. [44], którzy wykazali, że depozyt węglowy osadził się na centrach mających własności sorpcyjne w odniesieniu do pirydyny, tzn. centrach kwasowych. Badania sorpcyjne wykorzystano również do kontrolowania przebiegu procesu regeneracji zawęglonych katalizatorów [45].

Dezaktywacja katalizatorów pod wpływem depozytu węglowego, będąca wynikiem blokady kanałów, przejawia się również ubytkiem objętości dostępnych dla ksenonu podczas pomiarów NMR. Technikę ^{129}Xe NMR zastosowano w badaniach lokalizacji depozytu na zeolitach podczas zawęglania i regeneracji tych katalizatorów [44, 46]. Ito i in. [47], wykorzystując technikę ^{129}Xe NMR, stwierdzili, że depozyt powstały na zeolitach HY podczas krakingu *n*-heksanu i propylenu osadza się zarówno w porach zeolitu, jak i na jego powierzchni zewnętrznej. Techniki ^{129}Xe , ^{27}Al oraz ^{13}C NMR wykorzystano również w badaniach składu i lokalizacji depozytu węglowego powstającego na zeolitach USY i ZSM-5 [48].

Na rys. 4 przedstawiono zmianę przesunięcia chemicznego, σ_{Xe} ^{129}Xe NMR oraz względną zmianę objętości swobodnej w zależności od ilości depo-



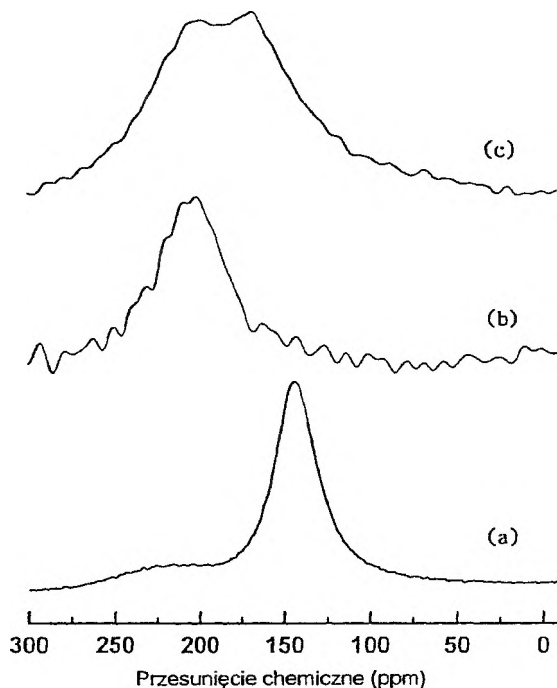
Rys. 4. Zmiana przesunięcia chemicznego, σ_{Xe} , oraz odpowiadającego mu V/V_0 jako funkcja zawartości depozytu węglowego dla katalizatora H-ZSM-5 [45]

zytu węglowego dla katalizatora H-ZSM-5. Względę zmianę objętości swobodnej dostępnej dla Xe można wyrazić jako:

$$V/V_0 = (\sigma_{\text{Xe}})_{\text{świeży}} / (\sigma_{\text{Xe}})_{\text{zawęgl.}} \quad (2)$$

gdzie V oraz V_0 to objętości swobodne, odpowiednio dla próbki zawęglonej i świeżej. Zależności te dostarczają również informacji o przebiegu procesu regeneracji katalizatora. Potwierdzają one wnioski wyciągnięte na podstawie badań sorpcyjnych, z których wynika, że podczas początkowych etapów regeneracji katalizatora następuje gwałtowny wzrost objętości swobodnej zeolitu, będący wynikiem usuwania depozytu znajdującego się wewnątrz porów. Podczas dalszych etapów regeneracji objętość ta rośnie znacznie wolniej, co świadczy, że depozyt osadzony na powierzchni zewnętrznej zeolitów usuwany jest mniej efektywnie.

Na rys. 5 przedstawiono widmo ^{129}Xe NMR modernitu zawęglonego w różnych warunkach prowadzenia reakcji [49]. Katalizator ten wykorzystywano w warunkach niskiej konwersji, gdy zachodzi tylko reakcja dyspropor-



Rys. 5. Widmo ^{129}Xe NMR ($p_{\text{Xe}} = 100$ Torr) dla H-modernitu: (a) świeżego oraz zawęglonego przy (b) niskim i (c) wysokim stopniu konwersji [49]

cyjności etylobenzenu, a powstający depozyt, jak ustalono, zawiera pochodne alkilowe związków aromatycznych, oraz w warunkach wysokiej konwersji, gdy oprócz głównej reakcji dysproporcjonacji zachodzą również reakcje uboczne, takie jak krawing, a depozyt węglowy zawiera związki poliaromatyczne. W widmie, dla przypadku wysokiej konwersji, stwierdzono obecność dwóch sygnałów (174 i 205 ppm); w widmie charakterystycznym dla niskiej konwersji pojawił się tylko jeden sygnał. Świadczy to, że zawęglanie w warunkach niskiej konwersji jest bardziej jednorodne, a depozyt osadza się na centrach w kanałach zeolitu, podczas gdy w warunkach wysokiej konwersji związki poliaromatyczne kondensują w pobliżu kanałów lub wejścia do komór zeolitów.

Tsiao i in. [50] zastosowali technikę ^{129}Xe NMR w badaniach depozytu osadzonego na zeolitach ZSM-5 podczas krawingu 2-butenu. Dzięki tej technice autorzy udowodnili, że protonizacja zeolitu ma wpływ na sposób zawęglania katalizatora. Świadczy to, że podczas początkowego etapu reakcji depozyt, w sposób preferencyjny, narasta na centrach kwasowych katalizatora.

Do badania zmian zachodzących w centrach adsorpcji i strukturze porów zeolitu wykorzystano również technikę ^2H NMR [51]. Stwierdzono, że centra właściwe dla adsorpcji zdeuteryzowanego benzenu ulegają różnym zmianom, zależnie od rodzaju reakcji powodującej zawęglanie katalizatora. W przypadku reakcji odwadniania etanolu depozyt preferencyjnie osadzał się na jednym lub dwóch rodzajach centrów adsorpcji, właściwych dla struktury świeżego zeolitu, powodując, początkowo powolny, spadek jego zdolności adsorpcyjnych. Oznaki blokowania porów pojawiły się po 15 godzinach reakcji. W przypadku dezaktywacji pod wpływem krakingu *n*-heksanu wykazano, że centra adsorpcji benzenu mają energię aktywacji podobną do tej, jaką obserwuje się podczas adsorpcji benzenu na graficie, co oznacza, że depozyt całkowicie blokuje dostęp do centrów adsorpcji zeolitu.

3. BADANIA REAKTYWNOŚCI

Reaktywność depozytów węglowych oraz zmiany, którym ulegają pod wpływem temperatury, badano wykorzystując techniki temperaturowo programowane, takie jak: temperaturowo programowane utlenienie (TPO), temperaturowo programowane uwodornienie (TPH), temperaturowo programowana desorpcja (TPD) oraz inne temperaturowo programowane reakcje chemiczne, w połączeniu z analizą gazów [52].

Podczas najczęściej stosowanego TPO zawęglony katalizator poddaje się działaniu mieszaniny O_2 /gaz obojętny, a ilość utlenionych związków zawierających węgiel oznacza się na podstawie zużycia tlenu [53–55] lub ilości powstającego CO_2 [54–58]. W przypadku oznaczania ilości zużytego tlenu nie można obliczyć ilości tlenu wykorzystanego na przemianę wodoru zawartego w depozycie w wodę; z tego względu lepiej oznaczać ilość powstającego dwutlenku węgla. Prowadzenie TPO w obecności katalizatora Pd/SiO₂ zapewnia całkowite utlenienie CO do CO₂ [59]. Metodę TPO stosuje się w połączeniu z różnymi technikami oznaczania CO₂:

- za pomocą detektorów wykorzystujących przewodnictwo cieplne [53],
- za pomocą spektrometru masowego [55, 60],
- metodą termicznej analizy różnicowej (DTA) [61],
- metodą termicznej analizy grawimetrycznej (TG) [62].

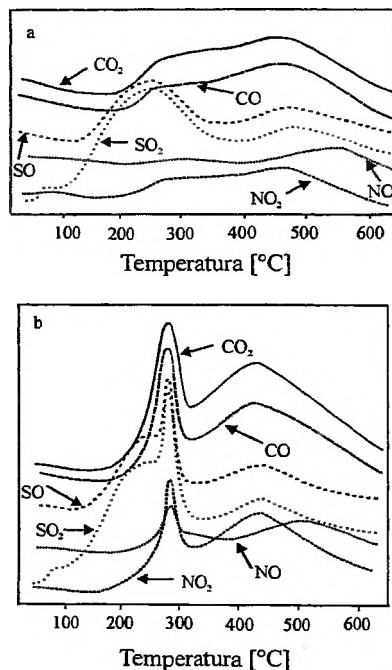
Każdą z wymienionych metod można stosować z pewnymi ograniczeniami [56]. Oznaczanie CO₂ za pomocą detektorów cieplnych wymaga wstępnego oddzielenia CO₂ od O₂ w kolumnie chromatograficznej, nie jest to zatem metoda analizy ciągłej. Szybkie wykonanie analizy umożliwia natomiast zastosowanie spektrometru masowego. Z kolei podczas termicznej analizy różnicowej metal, siarka i inne zanieczyszczenia powodują powstawanie sygnału. Ponadto trudno jest tą metodą określić kinetyczne parametry procesu utleniania depozytu. Podczas termicznej analizy grawimetrycznej kinetyka utleniania

depozytu węglowego jest w znacznym stopniu uzależniona od dyfuzji tlenu. Czulość tej techniki jest ograniczona, gdyż ubytek masy nie zawsze jest tylko wynikiem spalania depozytu węglowego; może być również spowodowany powstawaniem różnych tlenków metalu, dehydroksylacją podłoża oraz utlenianiem siarki.

Fung i in. [56] polecają metodę prostą, o wysokiej czulości, umożliwiającą ciągłą rejestrację szybkości utleniania depozytu węglowego, która sprowadza się do konwersji CO_2 w CH_4 . Jako katalizatorów użyto metali grupy VIII B, z których najwyższą aktywnością odznaczały się ruten i rod naniesione na zeolity. W przypadku katalizatorów przemysłowych cały depozyt można oznaczać grawimetrycznie, a następnie rozróżnić depozyt osadzony na nośniku od depozytu osadzonego na metalu za pomocą TPO, gdyż depozyt osadzony na metalu będzie utleniał się pierwszy.

Techniki temperaturowo programowane wykorzystano do scharakteryzowania depozytów węglowych powstających w różnych układach katalitycznych, takich jak: katalizatory reformingu węglowodorów – Pt, Pt-Re, Pt-Ir [53, 61, 63–66], zeolity [58], katalizatory niklowe [67, 68].

Na podstawie położenia maksimów na krzywej TPO można wyciągnąć wnioski dotyczące budowy i reaktywności depozytów węglowych [69], a także oznaczyć stosunek H/C [53]. Wykresy przedstawione na rys. 6 [68] ilustrują



Rys. 6. Profile różnych produktów gazowych podczas TPO depozytów węglowych powstałych na katalizatorach zawęglanych w ciągu: (a) 1h, (b) 24h [68]

przebieg powstawania produktów gazowych podczas TPO zawęglonego katalizatora Ni-Mo/Al₂O₃. Produkty reakcji utlenienia depozytu świadczą, że w jego skład wchodzi C, H, S oraz N. Bardziej reaktywna część depozytu ulega utlenieniu we względnie niskiej temperaturze (280 °C), pozostały depozyt jest silnie związany z katalizatorem i jego usunięcie wymaga utlenienia w wyższej temperaturze (470 °C).

Goula i in. [60], stosując techniki TPO oraz TPH, zbadali depozyt węglowy osadzony na powierzchni katalizatora Ni/CaO-Al₂O₃ podczas reakcji reformingu mieszaniny ¹³CH₄/CO₂/He w 750 °C. Wykazali oni, że względne ilości związków wchodzących w skład depozytu, pochodzących od CH₄ albo CO₂, a także ich reaktywność, w odniesieniu do reakcji utleniania i uwodorniania, zależą od składu podłoża (stosunek CaO/Al₂O₃).

Technikę TPO wykorzystuje się również do oznaczeń ilościowych. Przykładem może być ilościowe oznaczenie depozytu węglowego powstającego na zeolitach podczas utleniania benzenu [70]. Przy założeniu, że im więcej węgla o strukturze grafitu będzie zawierał depozyt, tym trudniej będzie on ulegać utlenieniu, TPO zastosowano w badaniach krystaliczności depozytów węglowych [71].

Mc Carty i in. [72], stosując technikę reakcji temperaturowo programowanych, stwierdzili obecność kilku postaci depozytu na zdezaktywowanych katalizatorach niklowych, przy czym większość depozytu stanowiły włókna węglowe oraz warstwy grafitu.

Przebieg procesu utleniania włókien węglowych powstałych podczas katalitycznego rozkładu etylenu na katalizatorze Fe-Cu świadczy, że im większa jest zawartość Cu w katalizatorze, tym bardziej reaktywny jest osadzony na nim depozyt [21]. Włókna węglowe powstałe na katalizatorze o stosunkowo niedużej zawartości Cu (Fe:Cu = 7:3) były najmniej reaktywne, charakteryzowały się najwyższą temperaturą gazyfikacji, miały zatem największy stopień krystaliczności.

Wykorzystując TPO, można badać wpływ czasu trwania reakcji oraz temperatury na strukturę depozytów węglowych [21]. Badając wpływ czasu zawęglania katalizatora Pt/Al₂O₃ pod wpływem cyklopentanu w 400 °C, Duprez i in. [67] zidentyfikowali trzy maksima na krzywych TPO. W miarę wzrostu temperatury reakcji depozyt stawał się mniej reaktywny, tj. pierwsze maksimum (270–320 °C) zanikało, gdy temperatura reakcji wzrastała do 480 °C. Podobnie, położenie maksimów na krzywej TPO przesunęło się w stronę wyższych temperatur w miarę wzrostu czasu reakcji, co świadczy o zmianach w reaktywności depozytów.

Za pomocą TPO scharakteryzowano depozyt węglowy powstający w różnych temperaturach podczas izomeryzacji *o*-ksylenu na modernicie [73]. Stwierdzono, że szybkość utleniania depozytu zależy od gęstości centrów kwasowych modernitu, przy czym im niższa jest gęstość centrów kwasowych, tym wyższa jest temperatura spalania depozytu. Przebieg TPO depozytów węglowych

lowych osadzonych na katalizatorach Pd/ x -Al₂O₃ podczas reakcji hydrogenacji acetyleny potwierdził wpływ preparatyki katalizatora na reaktywność depozytów [74].

Obecność substancji dodatkowych, zarówno w fazie gazowej, jak i w składzie katalizatora, od wielu lat stanowi przedmiot licznych badań. W badaniach tych niezwykle użyteczna jest technika TPO. Stosując TPO, zbadano proces zawęglania bimetalicznych katalizatorów Pt-Re/Al₂O₃ oraz Pt-Ir/Al₂O₃ pod wpływem cyklopentanu w 440 °C [53]. Stwierdzono, że dodatek Re lub Ir do Pt zmniejsza ilość depozytu utleniającego w niskiej temperaturze, a związki wchodzące w skład depozytu są bardziej odwodornione. Na podstawie wykresów TPO depozytów węglowych powstałych w katalizatorach Pt oraz Pt-Re w wyniku reformingu *n*-heptanu stwierdzono, że ilość depozytu osadzonego w tych samych warunkach reakcji zależy od składu katalizatora; istotne różnice zaobserwowano także podczas utleniania tych depozytów [65]. Lieske i in. [4] oraz Lin i in. [57] w oparciu o charakter wykresów TPO sugerują, że węglowodory wchodzące w skład depozytu silniej wiążą się z powierzchnią Pt/Al₂O₃ niż Pt-Sn/Al₂O₃.

Wykresy TPO wykorzystano również do uzyskania informacji o kinetyce utleniania depozytów istotnych dla prawidłowego prowadzenia procesu regeneracji katalizatorów [75]. Zmiany zachodzące w depozytach podczas utleniającej regeneracji katalizatorów CoMo i NiCoMo, zawęglonych pod wpływem 1,5-heksadienu, śledzono za pomocą TPO i TPH [76]. Querini i Fung [77] zbadali proces usuwania depozytu węglowego z katalizatorów Pt/Al₂O₃, Pt-Re/Al₂O₃ oraz Pt-Re-S/Al₂O₃. Autorzy zastosowali technikę temperaturowo programowaną, z udziałem gazu obojętnego – helu (TPHe), oraz TPO. Stwierdzili, że 5–6% depozytu nie udało się usunąć, co przypisano powiązaniu składników depozytu z grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni Al₂O₃.

Techniki temperaturowo programowane stosuje się często w połączeniu z analizą termogravimetryczną. Na podstawie wyników tej analizy można określić ilość depozytu węglowego znajdującego się na katalizatorze i jego reaktywność. Wykonano analizę termiczną (TG i DTG) dla katalizatora Pt-H-ZSM-5/Al₂O₃ niezawęglonego oraz zawęglonego w różnym stopniu [29]. We wszystkich przypadkach krzywa DTG wykazywała maksimum dla 100 °C, spowodowane desorpcją wody związanej fizycznie, oraz drugie maksimum, mniejsze od pierwszego, dla wyższej temperatury, będące wynikiem utlenienia depozytu znajdującego się na katalizatorze. Dla katalizatora zawierającego 0,4% depozytu węglowego maksimum DTG występowało w 466 °C, podczas gdy dla katalizatora o zawartości depozytu wynoszącej 2,1% w temperaturze 550 °C. Zatem usuwanie depozytu z katalizatora o wyższym poziomie zawęglenia następowało w temperaturze wyższej. Świadczy to, że budowa i lokalizacja depozytu węglowego zależy od stopnia zawęglenia katalizatora.

Badania DTG przebiegu utleniania depozytu węglowego osadzonego na NiMoO₄ podczas odwodornienia *n*-butanu wskazują wyraźnie na istnienie zale-

żności między czasem zawęglania a budową depozytu [32]. Stwierdzono, że wprawdzie całkowita ilość depozytu tylko nieznacznie zwiększa się ze wzrostem czasu ekspozycji, ale jego budowa chemiczna ulega wyraźnym zmianom. Podczas pierwszych 10–15 minut trwania reakcji powstają duże ilości osadu, który ulega utlenieniu w 525 °C. Depozyt powstający podczas następnych etapów reakcji jest bardziej reaktywny, ulega utlenieniu w niższej temperaturze. Ilość depozytu usuwalnego w temperaturach poniżej 470 °C wzrasta z 20% dla katalizatora zawęglonego podczas 10 minut reakcji do 40% w przypadku dłuższych czasów zawęglania. Ten ostatni rodzaj depozytu charakteryzuje się zatem słabszymi wiązaniami C—C i wyższą zawartością wodoru, co zwiększa jego reaktywność.

Do przeciwnych wniosków doszli Sotelo i in. [37]. Porównując charakter krzywych DTG, stwierdzili, że maksimum odpowiadające utlenianiu depozytu węglowego osadzonego na katalizatorze ZSM-5 podczas reakcji alkilowania toluenu przesuwają się wraz z przedłużeniem czasu reakcji w kierunku wyższych temperatur; jednocześnie znacznie maleje wartość H/C depozytu. Świadczy to, że im dłuższy jest czas reakcji, tym więcej związków aromatycznych zawiera depozyt. Podobny efekt zaobserwowali także inni autorzy podczas różnych reakcji katalizowanych przez zeolity [31, 78, 79].

Pradhan i in. [49] wykonali termogramy zeolitów zawęglonych podczas reakcji dysproporcjonacji etylobenzenu dla wysokiego i niskiego stopnia konwersji. W termogramach tych wyróżnili odpowiednio dwa i trzy zakresy. Zakres I (< 185 °C), na obu termogramach, odpowiadał ubytkowi wody, podczas gdy zakresy II i III odpowiadały procesowi usuwania depozytu. Usuwanie depozytu charakterystycznego dla niskiego poziomu konwersji następowało w szerokim zakresie temperatur, co świadczy o niejednorodnym składzie i lokalizacji tego depozytu. Depozyt, który desorbował w niższym zakresie temperatur (185–340 °C), określono mianem „miękkiego”, natomiast związki desorbujące w wyższych temperaturach (340–700 °C) uznano za tzw. depozyt „twardy”.

Porównano termogramy zawęglonego zeolitu H-ZSM-5, reaktywowanego w atmosferze różnych gazów [45]. Stwierdzono, że ilości depozytu usuniętego w obecności H₂ są większe niż w obecności N₂, zatem wodór okazał się bardziej efektywny. W obu przypadkach nie udało się całkowicie usunąć depozytu nawet w temperaturze 900 °C. Natomiast reaktywację katalizatora w atmosferze powietrza można prowadzić w znacznie niższej temperaturze. Świadczy to, że proces usuwania depozytu rozpoczyna się od utlenienia związków o niewielkim ciężarze cząsteczkowym.

4. USTALANIE SKŁADU CHEMICZNEGO

Powstawanie depozytów węglowych podczas konwersji węglowodorów można zilustrować następującym schematem [80]:

alkany → alkeny → oligomery → nafteny → związki aromatyczne →
→ depozyt węglowy.

Dokładne określenie składu chemicznego depozytów węglowych jest utrudnione ze względu na różnorodność obecnych w nim składników. W badaniach tych bardzo przydatne są techniki ^{13}C NMR oraz IR.

Groten i in. [15], śledząc proces powstawania depozytu na zeolicie podczas konwersji 1-heksenu w 305°C , zidentyfikowali w widmie ^{13}C NMR sygnały odpowiadające układom alifatycznym i aromatycznym. Charakter widma zmieniał się zależnie od ilości depozytu.

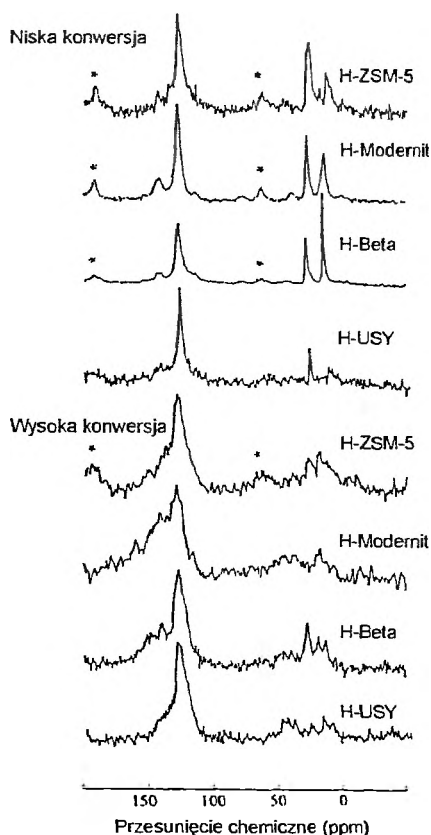
Stosując technikę ^{13}C NMR, Lui i in. [48] przeprowadzili analizę depozytu węglowego powstającego podczas fluidalnego krakingu katalitycznego *n*-heksadekanu oraz depozytu osadzonego na katalizatorach wykorzystywanych w rafineriach. Chociaż w obu przypadkach w depozycie przeważały związki aromatyczne, wykazano, że rodzaj surowca wyraźnie wpływa na skład depozytu.

W celu określenia mechanizmu narastania depozytu na H-modernicie wykorzystano eten wzbogacony w ^{13}C [79]. Przyjęto, że po adsorpcji w temperaturze otoczenia eten polimeryzował, tworząc liniowe i rozgałęzione alkany, które następnie poddano krakingowi, ogrzewając do 227°C . W widmie ^{13}C NMR zidentyfikowano sygnały odpowiadające węglom alkilowym, allilowym i aromatycznym. Ponadto w miarę wzrostu temperatury, w widmach IR zanikały sygnały przypisane alkanom, a pojawiały się sygnały właściwe dla polialkenów i układów poliaromatycznych, stanowiących tzw. depozyt wysokotemperaturowy.

Za pomocą ^{13}C NMR scharakteryzowano depozyty węglowe osadzone na katalizatorach Ni-Mo i Co-Mo/ γ - Al_2O_3 [81]. Stwierdzono, że rodzaj surowca i warunki procesu wpływają na tzw. aromatyczność depozytu (udział związków aromatycznych w całym depozycie) w zakresie od 0,38 do 0,91.

Badania te potwierdzili Snape i in. [82], wykorzystując technikę ^{13}C NMR w odniesieniu do katalizatorów wykorzystywanych podczas fluidalnego krakingu katalitycznego. Szczegółową analizę widma ^{13}C NMR depozytu powstałego na zeolicie H-ZSM-5 podczas krakingu kumenu w 400°C podali Choudhary i in. [29].

Technikę ^{13}C CP-MAS NMR wykorzystano do badania procesów zawęglania i dezaktywacji zeolitów podczas dysproporcjonacji etylobenzenu [45]. Skład depozytu badano w warunkach niskiej (5–15%) i wysokiej (25–45%) konwersji (rys. 7). Poszczególne grupy sygnałów w widmie dla niskiej konwersji przypisano węglom alifatycznym (0–50 ppm) i aromatycznym (110–150 ppm). Szczegółowa analiza sygnałów w widmie NMR dowiodła, że depozyt tworzący się w tych warunkach zawiera przede wszystkim nie przekształcony reagent i względnie małe ilości alkilowych pochodnych związków aromatycznych. Natomiast depozyt powstający w warunkach wysokiej konwersji charakteryzują sygnały w zakresie 120–150 ppm. Przypisano je obecności nie podstawionych węgli aromatycznych (120–130 ppm), mostków węglowych pomiędzy pierścieniami aromatycznymi (135–140 ppm) oraz podstawionych węgli aromatycz-



Rys. 7. Widmo ^{13}C CP-MAS NMR depozytów znajdujących się na zeolitach zawęglonych w różnych warunkach reakcji [45]

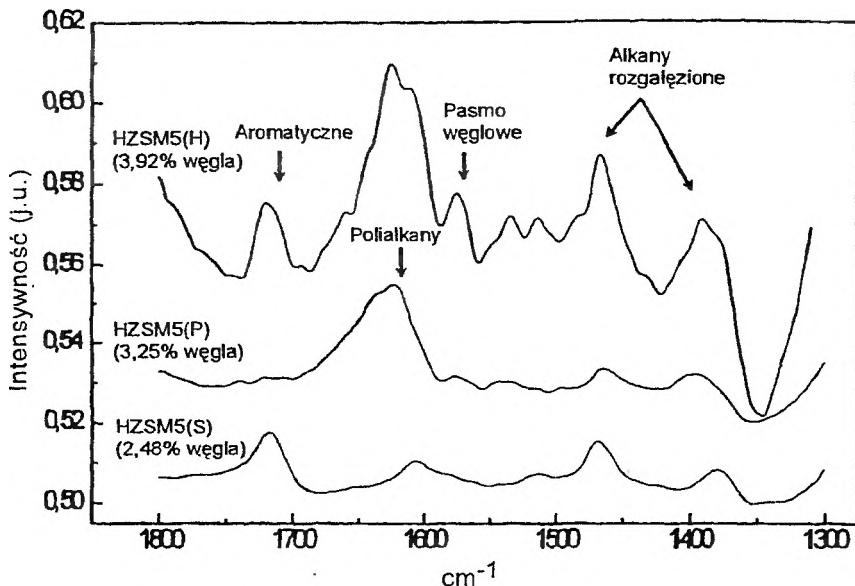
nych (140–150 ppm). Analiza wartości przesunięcia chemicznego dowodzi, że w depozycie obecne są alkilowe pochodne poliaromatyczne. Informacje te świadczą, że reakcja krakingu przebiega jedynie przy wysokiej konwersji; prowadzi to do powstawania związków poliaromatycznych, stanowiących depozyt. Z drugiej strony, przy niskiej konwersji w skład depozytu wchodzi nie przekształcony substrat oraz produkty reakcji.

Zbadano wpływ rodzaju gazu nośnego (N_2 , H_2 , He, CO_2) na powstawanie depozytu na katalizatorze zeolitowym podczas dysproporcji kumenu, stosując technikę polaryzacji krzyżowej ^{13}C NMR. Na podstawie widm ^{13}C CP NMR zidentyfikowano główne składniki depozytu, porównano zdolności gazów nośnych (poza CO_2) do usuwania połączeń będących prekursorami depozytu oraz zaproponowano mechanizm reakcji dysproporcjonacji kumenu [83].

Technikę ^{13}C CP-MAS NMR wykorzystano również podczas procesu regeneracji zawęglonego katalizatora [49]. Brak sygnałów w zakresie alifatycznym w widmach częściowo zregenerowanego katalizatora świadczy, że proces

regeneracji przebiega prawdopodobnie przez utlenienie grup alkilowych połączonych z aromatycznymi atomami węgla. Zmniejszanie się sygnału z zakresu aromatycznego, pod wpływem sukcesywnej regeneracji, wskazuje na obecność związków poliaromatycznych w depozycie, co obserwowali również inni autorzy [48, 83].

Skład depozytu powstałego podczas różnych reakcji na zeolitach analizowano za pomocą spektroskopii IR [31, 37, 79, 84, 85]. Na rys. 8 przedstawiono



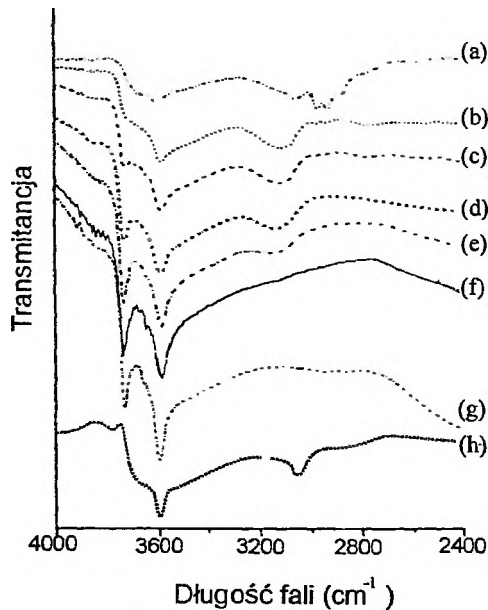
Rys. 8. Widmo IR zawęglonych katalizatorów [31]

widma IR z zakresu 1800–1300 cm^{-1} dla trzech katalizatorów zeolitowych o podobnym stopniu zawęglenia [31]. W widmie depozytu znajdującego się na katalizatorze H-ZSM-5(P) pojawia się ok. 1600–1650 cm^{-1} szeroki sygnał, przypisany alkenom. Widoczne jest również pasmo sygnałów w zakresie 1350–1470 cm^{-1} , charakterystyczne dla rozgałęzionych alkanów. Zaobserwowano też pasmo przypisywane związkom parafinowym w zakresie 2800–3000 cm^{-1} (nie zamieszczone na rysunku). Tak zwane pasmo węglowe zazwyczaj pojawia się przy 1585 cm^{-1} i wskazuje na obecność polialkenów i/lub związków aromatycznych. W widmie depozytu znajdującego się na katalizatorach H-ZSM-5(S) i H-ZSM-5(H) widoczny jest sygnał w zakresie 1700–1750 cm^{-1} , związany prawdopodobnie z obecnością związków aromatycznych. W przypadku katalizatora H-ZMS-5(H) zidentyfikowano również „pasmo węglowe” o dużej intensywności; dla depozytu znajdującego się na katalizatorze H-ZSM-5(S) pasmo to jest przesunięte do 1600 cm^{-1} . Dane te świadczą, że

depozyty węglowe znajdujące się na katalizatorach H-ZSM-5(S) i H-ZSM-5(H) zawierają przewagę związków aromatycznych, natomiast w depozycie osadzonym na katalizatorze H-ZSM-5(P) przeważają związki poliolefinowe. Sotello i in. [37] stwierdzili, że intensywność „pasma węglowego” jest proporcjonalna do ilości depozytu.

Prowadzone *in situ* badania IR depozytu powstającego na $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pod wpływem acetyleny w 250°C wykazały obecność związków zawierających grupę karboksylową [86]. Świadczyły o tym sygnały dla 1580 i 1460 cm^{-1} . Stwierdzono, że dodatek Sn do Al_2O_3 powoduje zmniejszenie się intensywności tego pasma, jak również całkowitej ilości powstającego depozytu węglowego.

Za pomocą IR kontrolowano przebieg procesu regeneracji zawęglonych zeolitów [45]. Widma IR zawęglonych i częściowo zregenerowanych zeolitów przedstawiono na rys. 9. Pasma w zakresie $3000\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, przypisane związkom aromatycznym, stopniowo, pod wpływem regeneracji, zmniejsza swoją



Rys. 9. Widma IR zeolitów H-ZSM-5: (a) zawęglony i nieregenerowany, (b)–(f) zawęglony i regenerowany w atmosferze powietrza przez: 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 i 6,0 h, (g) świeży, (h) zawęglony, regenerowany w atmosferze wodoru przez 6,0 h [45]

intensywność. Natomiast pasmo związane z obecnością związków alifatycznych ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) zanika całkowicie po 0,2 h regeneracji. Podobnie jak to podkreślano na podstawie wyników badań ^{13}C NMR, widma IR potwierdzają, że proces utleniania depozytu rozpoczyna się od utleniania grup alkilowych połączonych z pierścieniami poliaromatycznymi.

UWAGI KOŃCOWE

W badaniach depozytów węglowych wykorzystuje się wiele powszechnie stosowanych technik analitycznych. Niektóre z nich (XRD, XPS, badania sorpcyjne, $^{129}\text{XeNMR}$) umożliwiają uzyskanie bezpośredniego obrazu depozytu (TEM) oraz określenie jego lokalizacji. Techniki te pozwoliły na rozróżnienie procesów narastania depozytu, zachodzących poprzez blokadę centrów aktywnych lub dostępu do porów katalizatora, oraz umożliwiły ustalenie czynników, które wpływają na lokalizację depozytów.

Reaktywność depozytów węglowych porównuje się, stosując różnorodne techniki temperaturowo programowane, a szczególnie TPO, często w połączeniu z analizą termogravimetryczną (DTA, TG). Dzięki tym technikom możliwe jest badanie wpływu warunków reakcji i składu katalizatora na reaktywność depozytów, a także kontrola procesu regeneracji katalizatorów zawęglonych.

Techniki ^{13}C NMR oraz IR, które można stosować również w warunkach *in situ*, pozwalają na określenie składu chemicznego depozytów oraz śledzenie zmian tego składu w funkcji czasu reakcji.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. F. H. Wielers, G. W. Koerbrugge, J. W. Gens, *J. Catal.*, 1990, **121**, 375.
- [2] N. Krishnankutty, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *ibid.*, 1996, **158**, 217.
- [3] J. Beltramini, D. L. Trimm, *Appl. Catal.*, 1987, **31**, 113.
- [4] H. Lieske, A. Sarkany, J. Woelter, *ibid.*, 1987, **30**, 69.
- [5] M. Larson, M. Hulten, E. Blekkan, B. Anderson, *J. Catal.*, 1996, **164**, 44.
- [6] D. M. Bibby, R. F. Howe, G. D. Mc Lellan, *Appl. Catal.*, 1992, **93**, 1.
- [7] D. E. Walsh, L. D. Rollmann, *J. Catal.*, 1977, **49**, 369.
- [8] E. Walsh, L. D. Rollmann, *ibid.*, 1979, **56**, 195.
- [9] J. R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today*, 1997, **37**, 225.
- [10] J. A. Pena, A. Mouzon, J. Santamaria, *J. Catal.*, 1990, **142**, 59.
- [11] C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro, P. Magnoux, M. Guisnet, *ibid.*, 1990, **172**, 436.
- [12] G. C. Bond, *Appl. Catal.*, 1997, **149**, 3.
- [13] A. Sarkany, *Catal. Today*, 1989, **5**, 173.
- [14] Y. Nishiyama, Y. Tamai, *J. Catal.*, 1976, **45**, 1.
- [15] W. A. Groten, B. W. Wojciechowski, B. K. Hunter, *ibid.*, 1990, **125**, 311.
- [16] R. Mann, *Catal. Today*, 1997, **37**, 331.
- [17] M. Audier, A. Oberlin, M. Coulou, J. Bonnetain, *Carbon*, 1981, **19**, 217.
- [18] T. Baird, J. R. Fryer, B. Grant, *ibid.*, 1974, **12**, 591.
- [19] N. M. Rodriguez, M. S. Kim, F. Fortin, J. Mochida, R. T. Baker, *Appl. Catal.*, 1997, **148**, 265.
- [20] C. Park, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *J. Catal.*, 1997, **169**, 212.
- [21] N. Krishnankutty, C. Park, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *Catal. Today*, 1997, **37**, 295.
- [22] J. C. Rodriguez, E. Romeo, J. L. G. Fierro, J. Santamaria, A. Monzon, *ibid.*, 1997, **37**, 255.
- [23] R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite, *J. Catal.*, 1972, **26**, 51.

- [24] R. T. Yang, J. P. Chen, *ibid.*, 1989, 115, 52.
- [25] E. Boelleard, P. K. De Bokx, A. J. H. M. Kock, J. W. Gens, *ibid.*, 1985, 96, 481.
- [26] T. Behrsing, H. Jaeger, J. V. Sanders, *Appl. Catal.*, 1989, 54, 289.
- [27] P. Gallezot, C. Lecharq, N. Guisnet, P. Magnoux, *J. Catal.*, 1988, 114, 100.
- [28] S. M. Holmes, A. Garforth, B. Mounders, J. Dwyer, *Appl. Catal.*, 1997, 151, 355.
- [29] V. R. Choudhary, S. Mayadevi, D. A. Akolekar, *J. Catal.*, 1993, 144, 16.
- [30] B. A. Sexton, A. E. Hughes, D. M. Bibby, *ibid.*, 1988, 54, 289.
- [31] A. De Lucas, P. Canizares, A. Duran, A. Carrero, *Appl. Catal.*, 1997, 156, 299.
- [32] F. J. Moldonado-Hodar, L. M. Madeira, M. F. Portela, *J. Catal.*, 1996, 164, 399.
- [33] S. Jasieńko, J. Pielaszek, *Metody rentgenowskie badania struktury węgla*, Wyd. Fundacji im. W. Świątosławskiego, Warszawa, 1993.
- [34] S. M. Davis, F. Zaera, G. A. Samorjai, *J. Catal.*, 1982, 77, 439.
- [35] P. Gallezot, C. Leclercq, J. Barbier, P. Marecoott, *ibid.*, 1989, 116, 164.
- [36] E. M. Gaigneaux, P. Ruiz, E. E. Wolf, B. Delmon, *ibid.*, 1997, 172, 247.
- [37] J. L. Sotelo, M. A. Uguina, J. L. Valverde, D. P. Sarano, *Appl. Catal.*, 1994, 114, 273.
- [38] S. Miguard, P. Cartraud, P. Magnoux, M. Guisnet, *J. Catal.*, 1989, 117, 503.
- [39] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal.*, 1989, 54, 1.
- [40] D. M. Bibby, N. B. Millestone, J. E. Patterson, L. P. Aldridge, *J. Catal.*, 1986, 97, 493.
- [41] F. Nui, H. Hofman, *Appl. Catal.*, 1995, 128, 107.
- [42] G. D. Mc Lellan, R. F. Howe, L. M. Parker, D. M. Bibby, *J. Catal.*, 1986, 99, 486.
- [43] J. R. Anderson, Y. F. Chang, R. J. Western, *ibid.*, 1989, 118, 466.
- [44] J. Karger, H. Pfeiffer, J. Caro, M. Bulov, H. Schlodder, M. Mostowicz, J. Volter, *Appl. Catal.*, 1987, 29, 21.
- [45] S. J. Jong, A. R. Pradhan, J. F. Wu, T. C. Tsai, S. B. Lui, *J. Catal.*, 1998, 174, 210.
- [46] J. L. Bonardet, M. C. Barrage, J. Fraissard, *J. Mol. Catal.*, 1995, 96, 123.
- [47] T. Ito, J. L. Bonardet, M. C. Barrage, J. Fraissard, J. B. Nagy, C. Andre, Z. Gabelica, E. G. Derouane, *Appl. Catal.*, 1998, 55, 43.
- [48] S. B. Lui, S. Prasad, J. F. Wu, L. J. Ma, T. C. Yang, J. T. Chiou, J. Y. Chang, T. C. Tsai, *J. Catal.*, 1993, 142, 664.
- [49] A. R. Pradhan, J. F. Wu, J. Jong, W. H. Chen, T. C. Tsai, S. B. Lui, *Appl. Catal.*, 1997, 159, 187.
- [50] C. Tsiao, C. Dybowski, A. M. Gaffney, J. A. Sofranko, *J. Catal.*, 1991, 128, 520.
- [51] K. Y. Cheah, P. Alexander, L. F. Gladden, *Appl. Catal.*, 1997, 148, 387.
- [52] T. Paryjczak, M. I. Szykowska, *Zeszyty Naukowe PŁ*, 1998, 46, 5.
- [53] J. Barbier, E. Churin, P. Marecot, *J. Catal.* 1990, 126, 228.
- [54] T. C. Basso, Z. Zhang, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal.*, 1991, 79, 227.
- [55] S. M. Augustine, G. N. Almeddin, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, 1989, 115, 217.
- [56] S. C. Fung, C. A. Querini, *ibid.*, 1992, 138, 240.
- [57] L. Lin, T. Zhang, J. Zhang, Z. Xu, *Appl. Catal.*, 1990, 67, 11.
- [58] P. Magnoux, M. Guisnet, *ibid.*, 1998, 38, 341.
- [59] G. C. Bond, C. R. Dias, M. F. Portela, *J. Catal.*, 1995, 156, 295.
- [60] M. A. Goula, A. A. Lemonidou, A. M. Efstathiou, *ibid.*, 1996, 161, 626.
- [61] J. M. Parera, R. J. Verdorone, C. J. Pieck, E. M. Traffano, *Appl. Catal.*, 1986, 23, 15.
- [62] J. Biswass, P. G. Gray, D. D. Do, *ibid.*, 1987, 32, 249.
- [63] C. A. Querini, N. S. Figoli, J. M. Parera, *ibid.*, 1989, 52, 249.
- [64] N. S. Figoli, J. N. Beltramini, E. E. Martinelli, M. R. Sad, J. M. Parera, *ibid.*, 1983, 5, 19.
- [65] C. A. Querini, S. C. Fung *J. Catal.*, 1993, 141, 389.
- [66] J. Barbier, *Appl. Catal.*, 1990, 23, 225.
- [67] D. Duprez, M. Hadj-Aissa, J. Barbier, *ibid.*, 1989, 49, 67.
- [68] M. Marafi, A. Stanislaus, *ibid.*, 1997, 159, 259.
- [69] C. A. Querini, S. C. Fung, *ibid.*, 1994, 117, 53.

- [70] L. Becker, H. Forster, *ibid.*, 1997, 153, 31.
- [71] W. T. Owens, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 5048.
- [72] J. G. Mc Carty, H. Wise, *J. Catal.*, 1979, 57, 406.
- [73] C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro, P. Magnoux, M. Guisnet, *ibid.*, 1997, 172, 436.
- [74] M. Larsson, J. Jansson, S. Asplund, *ibid.*, 1998, 179, 49.
- [75] Chao'n Li, Cam Le Minh, T. C. Brown, *ibid.*, 1998, 179, 275.
- [76] Eun-Suok Oh, Yong-Chul Park, Ju-Chul Lee, Hyun-ku Rhee, *ibid.*, 1997, 172, 314.
- [77] A. Querini, S. C. Fung, *Catal. Today*, 1997, 37, 277.
- [78] C. L. Koon, D. R. Acharya, R. Hughes, *J. Catal.*, 1990, 126, 306.
- [79] J. P. Lange, A. Gutze, J. Allegeier, H. G. Karga, *Appl. Catal.*, 1988, 45, 345.
- [80] E. G. Derouane, B. Imelik, G. Goudurier Y. Ben Taarity, J. C. Vedrine, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1985, 20, 221.
- [81] N. O. Egiebor, M. R. Gray, N. Cyr, *Appl. Catal.*, 1989, 55, 81.
- [82] C. E. Snape, B. J. McGhee, S. C. Martin, J. M. Anderson, *Catal. Today*, 1997, 37, 285.
- [83] W. H. Chen, A. Pradhan, S. J. Jong, T. Y. Lee, J. Wang, T. C. Tsai, B. Lui, *J. Catal.*, 1996, 163, 436.
- [84] M. A. Ugina, D. P. Serano, R. Van Gricken, S. Wenos, *Appl. Catal.*, 1993, 99, 97.
- [85] D. Eisenbach, E. Gallei, *J. Catal.*, 1979, 56, 377.
- [86] J. Datka, Z. Sarbak, R. P. Eischens, *ibid.*, 1994, 145, 544.

Praca wpłynęła do Redakcji 12 października 1999

SELEKCJA KWASÓW NUKLEINOWYCH *IN VITRO*

IN VITRO SELECTION OF NUCLEIC ACIDS

Barbara Nawrot

*Zakład Chemii Bioorganicznej,
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź*

Abstract

Wprowadzenie

1. Selekcja kwasów nukleinowych *in vitro*
 - 1.1. Etapy metody SELEX
 - 1.2. Synteza biblioteki kwasów nukleinowych
 - 1.3. Metody selekcji oligonukleotydów o zdefiniowanych właściwościach fizycznych (aptamerów)
 - 1.4. Amplifikacja wyselekcjonowanych cząsteczek
 - 1.5. Określanie struktury wyselekcjonowanych aptamerów i rybozymów
2. Aptamery oligonukleotydowe dla białek
3. Aptamery niskocząsteczkowych związków organicznych
4. Katalityczne RNA – rybozimy
5. Katalityczne DNA

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. Barbara Nawrot, od roku 1997 adiunkt w Zakładzie Chemii Bioorganicznej, CBMiM PAN w Łodzi, w zespole prof. dr. hab. W. J. Steca. W latach 1975–1995 zatrudniona na stanowisku pracownika naukowego w Instytucie Chemii Organicznej Politechniki Łódzkiej. Główny nurt zainteresowań naukowych – chemia i biochemia kwasów nukleinowych, ze szczególnym uwzględnieniem oddziaływań między kwasami nukleinowymi a białkami. Ostatnie prace dotyczą syntezy różnego rodzaju pochodnych DNA i RNA, użytecznych w poszukiwaniu efektywnych in-

hibitorów procesów patogennych i nowych terapeutyków.

ABSTRACT

In vitro selection of nucleic acids (Systematic Evolution of Ligands by Exponential Enrichment – SELEX) is the selection technique which, from the library of randomised or degenerated RNA or DNA molecules, allows the isolation of nucleic acids with expected biochemical properties [1–4]. Repeated cycles of selection and amplification have been used to isolate sequences of nucleic acids (aptamers) that bind with high affinity specific molecular targets – proteins [2] or low molecular weight ligands [3]. This method allows also to isolate a number of nucleic acids with catalytic activity and thus to generate new ribozymes [5–9] and deoxyribozymes [10]. SELEX is a useful tool of molecular biology and bioorganic chemistry for developing new therapeutic agents [11], as well as for the insight in to function of RNA in molecular evolution [12, 13] and RNA World hypothesis [14, 15].

WPROWADZENIE

Selekcja kwasów nukleinowych *in vitro*, zwana także metodą SELEX od angielskiej nazwy *Systematic Evolution of Ligands by Exponential Enrichment* [2], zaliczana jest do metod chemii kombinatorycznej, w których z puli substancji pokrewnych „wyławiany” jest związek o określonych właściwościach fizycznych lub chemicznych [16]. Rozwój metody SELEX nastąpił na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych, dzięki opracowaniu automatyzowanej, chemicznej syntezy kwasów nukleinowych oraz technik enzymatycznych umożliwiających amplifikację cząsteczek DNA i RNA [2–4]. W metodzie SELEX z olbrzymiej puli, dochodzącej nawet do 10^{15} sekwencyjnie różnych syntetycznych oligonukleotydów, wyselekcjonować można populację kwasów nukleinowych wiążących specyficznie różnego rodzaju cząsteczki docelowe (ang. *targets*), takie jak białka, kofaktory enzymów, aminokwasy, nukleotydy czy antybiotyki. Metoda SELEX stwarza także możliwości selekcji kwasów nukleinowych o określonych właściwościach katalitycznych, tzw. nowych rybozymów [5]. Podobnie jak wszystkie metody chemii kombinatorycznej, metoda selekcji *in vitro* jest powszechnie stosowana w poszukiwaniu nowych leków, inhibitorów białek, nowych katalizatorów, sond użytecznych w badaniach oddziaływań kwas nukleinowy–białko oraz innych biologicznie ważnych połączeń [71].

Niniejsza praca zawiera opis metody SELEX oraz przykłady jej zastosowań do poszukiwania (i) aptamerów białek, (ii) aptamerów małych cząsteczek organicznych oraz (iii) kwasów nukleinowych o właściwościach katalitycznych (nowych rybozymów i deoksyrybozymów).

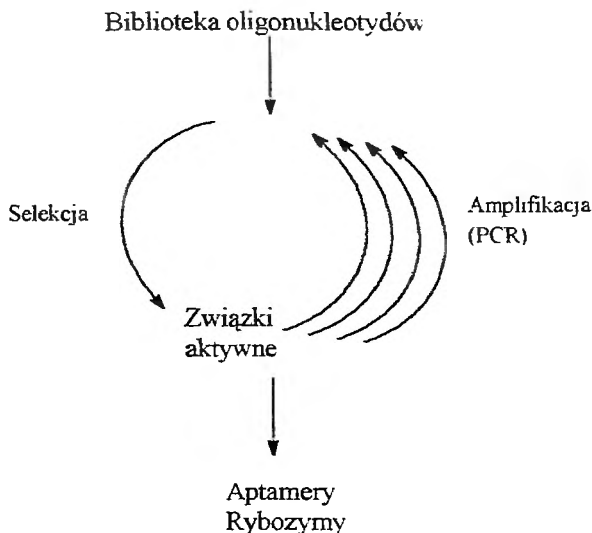
1. SELEKCJA KWASÓW NUKLEINOWYCH *IN VITRO*

1.1. ETAPY METODY SELEX

Metoda selekcji kwasów nukleinowych *in vitro* polega na:

1. syntezie puli wyjściowej oligonukleotydów – tzw. biblioteki,
2. selekcji oligonukleotydów wykazujących powinowactwo do cząsteczki docelowej lub wykazujących pożądane właściwości katalityczne (selekcja cząsteczek aktywnych),
3. amplifikacji częściowo wzbogaconej biblioteki związków aktywnych metodami enzymatycznymi.

Każde kolejne powtórzenie etapu selekcji i amplifikacji nazywane jest **cyklem selekcji**, a wyselekcjonowane związki – **aptamerami** lub **rybozymami** (rys. 1). Aptamer (z łaciny *aptus* – dopasować) jest zdefiniowany jako wyselekcjonowany z biblioteki cząsteczek RNA lub DNA oligonukleotydowy ligand dopasowany kształtem do cząsteczki docelowej, przy czym kształt cząsteczki stanowi



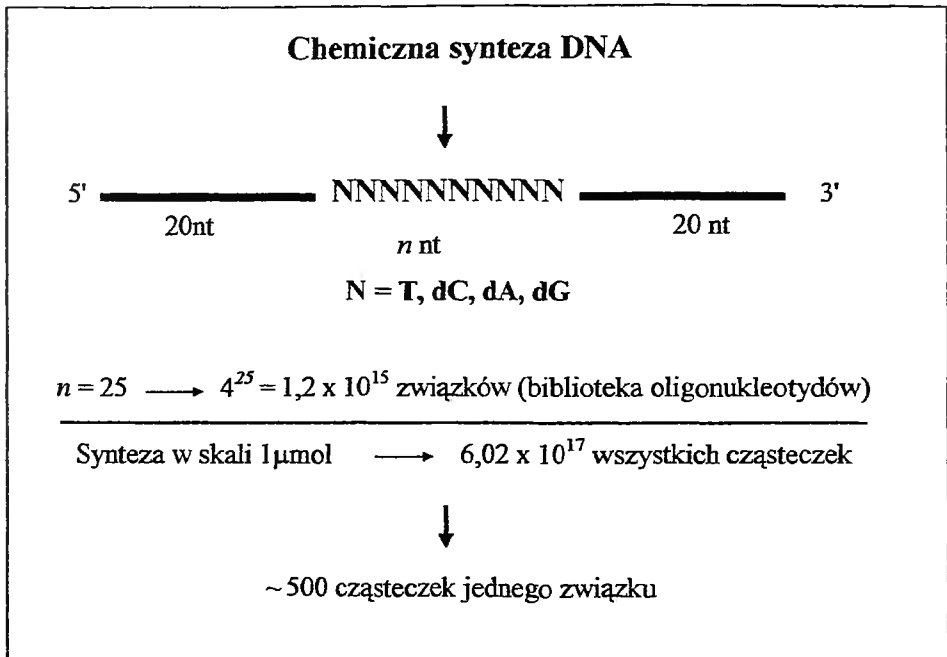
Rys. 1. Schemat selekcji kwasów nukleinowych *in vitro*. Z biblioteki sekwencyjnie zróżnicowanych oligonukleotydów izolowane są cząsteczki aktywne, wykazujące powinowactwo do cząsteczki docelowej, lub charakteryzujące się określonymi właściwościami chemicznymi. W etapie amplifikacji następuje zwielokrotnienie puli związków aktywnych. Jest to pełny cykl selekcji. Kilkakrotne powtórzenie tego cyklu prowadzi do wyodrębnienia nieznacznie zróżnicowanych sekwencyjnie aptamerów lub oligonukleotydów o właściwościach katalitycznych (rybozymów lub deoksyrybozymów)

sumę wszystkich właściwości molekularnych i dynamicznych danej cząsteczki, mających wpływ na oddziaływania z inną cząsteczką. Są to wiązania wodorowe, siły van der Waalsa oraz oddziaływania hydrofobowe i elektrostatyczne [18].

1.2. SYNTEZA BIBLIOTEKI KWASÓW NUKLEINOWYCH

Biblioteki kombinatoryczne związków organicznych tworzone są zwykle metodą syntezy równoległej, pozwalającej na przypisanie poszczególnym składnikom puli ich struktury chemicznej [16], natomiast biblioteki kwasów nukleinowych wykorzystywane w metodzie SELEX tworzone są w postaci mieszaniny oligonukleotydów o tej samej liczbie nukleotydów (nt) i zróżnicowanej sekwencji. Ze względu na prostszą i tańszą zautomatyzowaną chemiczną syntezę DNA, w porównaniu z RNA, przygotowuje się pulę oligodeoksyrybonukleotydów. Bibliotekę RNA tworzy się przez przepisanie (transkrypcję) sekwencji DNA za pomocą polimerazy RNA. Przygotowanie biblioteki DNA metodą zautomatyzowanej syntezy na podłożu polimerowym rozpoczyna się od syntezy 3'-końcowego oligonukleotydu o długości 20–25 nt, o zdefiniowanej sekwencji, następnie na dobudowywaniu kolejnych nukleotydów z wykorzystaniem mieszaniny równomolowych ilości monomerów T, dA, dG oraz dC i wreszcie na dobu-

dowaniu zdefiniowanej sekwencji 20–25 nt na 5'-końcu oligonukleotydu. Oba terminalne fragmenty oligonukleotydów są komplementarne do sekwencji rozpoznawanych przez enzymy procesu amplifikacji i są jednakowe dla wszystkich składników biblioteki, a zróżnicowanie obejmuje jedynie centralną część sekwencji oligonukleotydu. W ten sposób tworzona jest pula oligonukleotydów sekwencyjnie zróżnicowanych (ang. *randomized*). Liczba wytworzonych związków jest zależna wykładniczo od liczby nukleotydów n w części sekwencyjnie zróżnicowanej i wynosi 4^n różnych połączeń. Synteza biblioteki oligonukleotydów zawierających 25-nukleotydową sekwencję zróżnicowaną daje $4^{25} \cong 1,2 \times 10^{15}$ różnych związków. Jeśli taka synteza wykonana jest w skali 1 μ ola, oznacza to, że maksymalnie w danej próbce znajduje się $6,02 \times 10^{17}$ cząsteczek (co wynika z liczby cząsteczek Avogadro $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Z rachunku wynika, iż w tak sekwencyjnie zróżnicowanej bibliotece zawarte jest co najwyżej 500 cząsteczek poszczególnego oligonukleotydu o zdefiniowanej sekwencji. Mamy więc do czynienia z biblioteką, która może zawierać pojedyncze cząsteczki danego związku chemicznego.



Rys. 2. Synteza biblioteki DNA. Do zdefiniowanego sekwencyjnie 3'-końcowego oligonukleotydu o długości 20–25 nukleotydów (nt) dobudowuje się kolejne nukleotydy N, z wykorzystaniem mieszaniny równomolowych ilości monomerów T, dA, dG i dC, oraz 20–25-nt oligonukleotyd o zdefiniowanej sekwencji. Zatem zróżnicowanie sekwencyjne obejmuje jedynie centralną część oligonukleotydu (NNNN...). Liczba wytworzonych związków wynosi 4^n . Gdy $n = 25$, synteza chemiczna prowadzi do wytworzenia 4^{25} , a więc około $1,2 \times 10^{15}$ różnych związków, a wykonana w skali 1 μ ola daje ogółem $6,02 \times 10^{17}$ cząsteczek, w tym co najwyżej 500 cząsteczek poszczególnego oligonukleotydu o zdefiniowanej sekwencji

1.3. METODY SELEKCJI OLIGONUKLEOTYDÓW O ZDEFINIOWANYCH WŁAŚCIWOŚCIACH FIZYCZNYCH (APTAMERÓW)

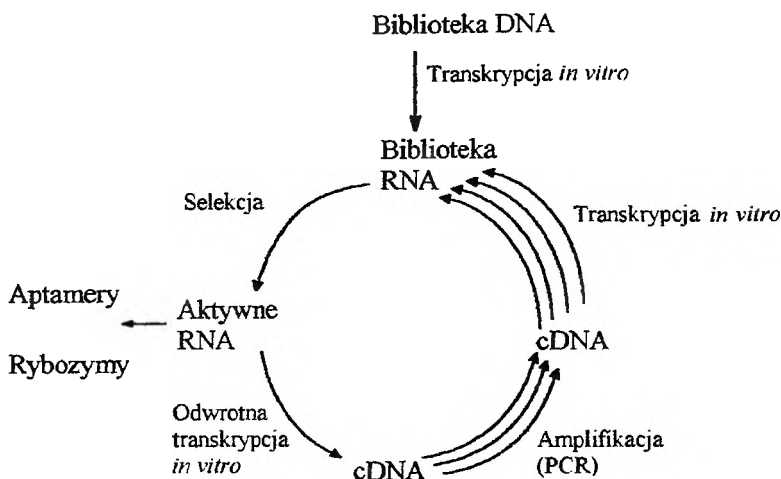
Istotą procesu selekcji jest efektywny rozdział cząsteczek aktywnych, wykazujących powinowactwo do cząsteczki docelowej. Każda metoda konwencjonalnie używana do wyodrębniania kompleksów kwasów nukleinowych z innymi biomolekułami może być zaadaptowana w procesie selekcji *in vitro*. Powszechnie stosuje się więc chromatografię powinowactwa, wydzielanie kompleksów na filtrach nitrocelulozowych lub elektroforezę żelową. Aby ustrzec się przed selekcją cząsteczek niespecyficznie wiążących się z podłożem, wstępnie wydziela się takie cząsteczki, a pozostałą pulę związków poddaje się selekcji właściwej. Aktywne cząsteczki – aptamery lub ich kompleksy z cząsteczką docelową – oddzielane są od cząsteczek nieaktywnych i poddawane procesowi amplifikacji. Zwykle przeprowadza się kilka do kilkunastu cykli selekcji, aż do osiągnięcia puli oligonukleotydów o nieznacznym zróżnicowaniu sekwencyjnym, wykazującej silne powinowactwo do cząsteczki docelowej. Stosowane są również metody enzymatyczne wzbogacania częściowo wyselekcjonowanej puli związków o dodatkowe sekwencje przypadkowe (ang. *mutagenesis*) [5]. Procesy te mają na celu zwiększenie biblioteki związków dostępnych do dalszych cykli selekcji i według niektórych autorów są istotą procesu ewolucji *in vitro* [1].

1.4. AMPLIFIKACJA WYSELEKCJONOWANYCH CZĄSTECZEK

Metodą stosowaną powszechnie do amplifikacji cząsteczek DNA jest reakcja łańcuchowa polimerazy (PCR, od angielskiej nazwy *Polymerase Chain Reaction* [19]). Metoda ta polega na enzymatycznym „namnożeniu” danej puli oligodeoksyrybonukleotydów. W pierwszym etapie reakcji PCR przeprowadzana jest hybrydyzacja oligonukleotydu starterowego do 3'-końca amplifikowanej cząsteczki DNA. W drugim etapie, za pomocą termostabilnej polimerazy DNA, dobudowywana jest nić komplementarna. Tak powstały dwuniciowy DNA jest termicznie denaturowany do pojedynczych nici i teraz każda z nici DNA służy jako matryca dla kolejnej reakcji polimeryzacji. Po dodaniu oligonukleotydów komplementarnych do obu końców matrycy (starterów) proces elongacji jest powtarzany. Wszystkie nowo zsyntezowane cząsteczki DNA służą jako matryce w kolejnych cyklach reakcji PCR, a więc teoretycznie po n cyklach sekwencja zostaje powielona 2^n razy. I tak np. 20-krotne powtórzenie reakcji PCR, zajmujące mniej niż 1 godzinę, dostarcza ok. miliona kopii wyjściowej puli oligonukleotydów. Szczegółowe omówienie techniki amplifikacji DNA metodą PCR znajduje się w artykule przeglądowym [20].

Amplifikacja cząsteczek RNA jest bardziej skomplikowana i wymaga w pierwszym etapie przepisania sekwencji RNA na komplementarne sekwencje

DNA. Proces ten zwany jest odwrotną transkrypcją *in vitro* i katalizowany jest za pomocą odwrotnej transkryptazy. Ostatnim etapem procesu amplifikacji jest przepisanie sekwencji cząsteczek DNA na cząsteczki RNA. Transkrypcja *in vitro* zachodzi za pomocą polimerazy RNA i prowadzi do otrzymania z każdej matrycy DNA od stu do tysiąca cząsteczek RNA. Tak więc pula związków zwiększa się 10^8 – 10^9 razy. W ten sposób amplifikacja nawet pojedynczych cząsteczek DNA czy RNA prowadzi do znacznego wzrostu ilości materiału dostępnego do dalszych cykli selekcji (rys. 3).



Rys. 3. Schemat selekcji cząsteczek RNA. Chemicznie wytworzona biblioteka DNA jest przepisana enzymatycznie (transkrypcja *in vitro*) na pulę komplementarnych RNA. Selekcja oligorybonukleotydów wiążących do cząsteczki docelowej lub wykazujących określone właściwości chemiczne prowadzi do otrzymania puli cząsteczek aktywnych. Amplifikacja aktywnych cząsteczek RNA wymaga przepisania sekwencji RNA na komplementarne sekwencje DNA (cDNA, odwrotna transkrypcja *in vitro*), amplifikacji cząsteczek DNA (w procesie PCR) i ponownie enzymatycznej syntezy RNA na matrycy DNA (transkrypcja *in vitro*). Ten cykl selekcji powtórzony kilkakrotnie prowadzi do wyodrębnienia aptamerów lub oligorybonukleotydów o właściwościach katalitycznych (rybozymów)

15. OKREŚLANIE STRUKTURY WYSELEKCJONOWANYCH APTAMERÓW I RYBOZYMÓW

Końcowym etapem procesu selekcji *in vitro* jest określenie sekwencji oligonukleotydów. Jedną z najwcześniej zastosowanych metod sekwencjonowania DNA była metoda Maxama–Gilberta, polegająca na chemicznej degradacji specyficznych wiązań fosfodiesterowych w cząsteczce DNA, zawierającej znacznik radioaktywny na 5'-końcu, i identyfikacji powstałych w wyniku degradacji radioaktywnych fragmentów. Powszechne zastosowanie ma metoda enzymatyczna kontrolowanej syntezy komplementarnej nici DNA, polegająca na zasto-

sowaniu w reakcji enzymatycznej polimeryzacji oprócz trifosforanów czterech podstawowych deoksyrybonukleozydów także ich 2',3'-dideoksyanalogów (metoda Sangera lub metoda dideoksy). Szczegółowe omówienie metod sekwencjonowania DNA znajduje się w artykule przeglądowym [21]. W ostatnich latach rozwinęła się metoda sekwencjonowania DNA polegająca na hybrydyzacji badanego oligonukleotydu, znakowanego znacznikiem fluorescencyjnym, do komplementarnego oligonukleotydu zawartego w kombinatorycznej bibliotece DNA umieszczonej na tzw. kostce DNA (ang. *DNA chips*) [90].

Do badań struktury przestrzennej oligonukleotydów wykorzystana jest głównie technika jedno- i dwuwymiarowego magnetycznego rezonansu homo- i heterojądrowego (NMR) [55, 59, 91], wraz z metodami modelowania molekularnego, oraz metody krystalograficzne. Zbadano strukturę przestrzenną wielu aptamerów, również w kompleksach z wiążącymi je białkami lub innymi ligandami. Badania te pozwalają poznać naturę oddziaływań między kwasami nukleinowymi a wiążącymi je biomolekułami.

2. APTAMERY OLIGONUKLEOTYDOWE DLA BIAŁEK

Z wykonanych w ciągu minionej dekady ponad trzystu eksperymentów selekcji kwasów nukleinowych *in vitro* blisko połowę stanowią poszukiwania aktywnych aptamerów dla cząsteczek białek [92]. Prowadzone są badania z wykorzystaniem zarówno białek naturalnie wiążących się z kwasami nukleinowymi (białka wirusowe [22, 23], białka regulatorowe [25–27], białka procesów transkrypcji [93] i translacji [33, 34, 84] czy też białka błon komórkowych [32]), jak i tych, które w swoim cyklu funkcyjnym nie oddziałują z cząsteczkami DNA i RNA (np. α -trombina [28] czy β -galaktozydaza [60]). W wielu przypadkach wyselekcjonowane aptamery oligonukleotydowe zmieniają aktywność wiążących je białek [22, 23, 28]. Ma to ogromne znaczenie w poszukiwaniu zarówno nowych terapeutyków, inhibitorów procesów metabolicznych, jak i wszelkiego rodzaju sond oligonukleotydowych i związków o znaczeniu diagnostycznym.

Znaczna część eksperymentów poświęcona jest poszukiwaniom aptamerów RNA i DNA zdolnych do selektywnego hamowania aktywności białek wirusowych (tab. 1). I tak w zespole Golda [22, 23] wyselekcjonowano oligonukleotydy RNA i DNA wykazujące silne powinowactwo do odwrotnej transkryptazy wirusa HIV-1 (HIV-1 RT). Obie grupy aptamerycznych kwasów nukleinowych cechowała zdolność do specyficznego hamowania aktywności polimerazowej tego białka i stanowią one alternatywne inhibitory nowych szczepów wirusa HIV-1, odpornych na konwencjonalną terapię lekami typu AZT czy ddC [24]. Również inne białka wirusowe HIV-1, takie jak białka regulatorowe *tat* [25] i *rev* [26] oraz białko *gag* [27], były cząsteczkami docelowymi dla selekcji aptamerycznych oligonukleotydów – aktywnych inhibitorów pro-

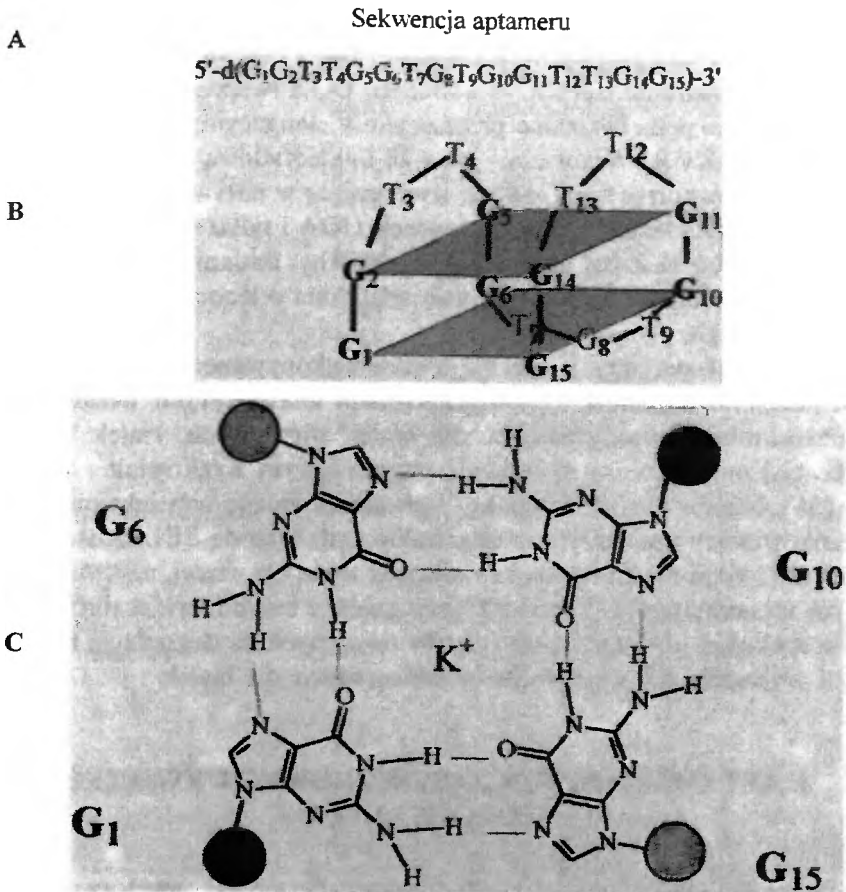
Tabela 1. Wybrane przykłady selekcji *in vitro* aptamerów RNA i DNA wiążących białka

Cząsteczka docelowa białka	Ilość cykli selekcji	Aptamer	Charakterystyka wiązania	Piśmiennictwo
Odwrotna transkryptaza wirusa HIV-1	9	RNA	Pseudowęzeł $K_d = 20$ nM	[22]
Odwrotna transkryptaza wirusa HIV-1	15	DNA	$K_d = 1$ nM, $K_i = 0,3$ nM	[23]
Białko <i>tat</i> HIV-1	11	RNA	Struktura podobna do <i>TAR RNA</i>	[25]
Białko <i>rev</i> HIV-1	4	RNA	Struktura podobna do <i>RBE RNA</i>	[26]
Białko <i>gag</i> HIV-1	8	RNA	Trzon-pętla $K_d = 1-10$ nM	[27]
Trombina	5	DNA	Tetrapleks zawierający dwie tetrazy G	[28]
Białka membranowe czerwonych ciałek krwi	25	DNA	Aptamer kilku białek $K_d = 1,2-20,0$ nM	[32]
Syntetaza izoleucylo-tRNA	7	DNA	Aptamer hydrolizujący Val-AMP	[84]
Czynnik elongacyjny Tu	9	RNA	Domena α -sarcyny	[33]
Czynnik elongacyjny <i>SelB</i>	4	RNA	Aptamer typu trzon-pętla, wiążący <i>SelB</i> , nie zawierający kodonu Stop UAG	[34]

cesu replikacji retrowirusa HIV-1. W badaniach nad efektywnym lekiem antykoagulacyjnym krwi, inhibitorem trombiny, wyselekcjonowano aptameryczny 15-merowy oligonukleotyd DNA spowalniający aż siedmiokrotnie czas krzepnięcia krwi [28]. Ciekawa jest struktura tego aptameru [11, 29] określona dla oligonukleotydu w stanie wolnym [NMR] i w kompleksie z trombiną (struktura krystalograficzna, rys. 4) [30]. Jednociowy oligonukleotyd o sekwencji 5'-d(GGT TGG TGT GGT TGG)-3' związa się w czteroniciową strukturę typu tetrapleks, zawierającą dwie tetrazy G i trzy krótkie pętle. Tego typu struktury tetrapleksowe zidentyfikowano również w końcowych sekwencjach chromosomów (telomerach) [31].

Ostatnio wykazano, iż metoda SELEX jest użyteczna w selekcji aptamerycznych oligonukleotydów wiążących się do mieszaniny białek. Cząsteczkami docelowymi były w tym przypadku białka membranowe czerwonych ciałek krwi [32]. W 25 cyklach selekcji z puli 10^{13} cząsteczek jednociowych DNA wyselekcjonowano oligonukleotydy zawierające dwa powtarzające się helikalne dwuniciowe motywy strukturalne. Aptamery te wykazywały powinowactwo ($K_d = 1,2-20,0$ nM) do kilku białek membranowych.

W tab. 1 cytowane są także przykłady selekcji aptamerycznych oligonukleotydów wiążących się z białkami funkcjonalnymi procesu translacji. I tak np. wykazano istnienie 61-nukleotydowego DNA (odmiennego sekwencyjnie od transferowego RNA^{le}) odpowiedzialnego za reakcję hydrolizy waliny z jej kompleksu z syntetazą tRNA specyficzną dla izoleucyny. Wyselekcjonowany aptamer DNA jest więc odpowiedzialny za „edytowanie” reakcji aminoacylowania transferowego RNA. Selekcja aptamerycznego RNA dla czynnika elon-



Rys. 4. Struktura aptameru DNA dla trombiny. (A) 15-nt sekwencja aptameru DNA. (B) Przeszrenna struktura aptameru. Tetrapleks (ang. *tetraplex*) zawiera dwie tetrady G i trzy krótkie pętle. (C) Schemat wiązań wodorowych typu Hoogsteena w tetradach G [30]

gacyjnego Tu wykazała, iż oddziaływanie oligonukleotydu o strukturze α -sarcyny jest istotne dla funkcjonalnej roli EF-Tu w rybosomalnym procesie biosyntezy białka [33].

Metoda selekcji *in vitro* stwarza także możliwości badania procesów ewolucji molekularnej, w tym poszukiwania sekwencyjnie różnych kwasów nukleinowych o tych samych cechach fenotypowych. Praca Kluga i wsp. [34] jest przykładem poszukiwania efektywnego aptamerycznego RNA, zdolnego do wiązania białka *SelB* i aktywującego syntezę dehydrogenazy mrówczanowej zawierającej selenocysteinę. Ten niestandardowy aminokwas włączany jest do sekwencji dehydrogenazy mrówczanowej przez alternatywne użycie kodonu stop (UGA). Kodon UGA znajduje się w pobliżu fragmentu mRNA o strukturze trzon-pętla (ang. *hairpin*) [35]. Warunkiem koniecznym włączenia se-

lenocysteiny do łańcucha peptydowego jest równoczesne wiązanie się kompleksu: czynnik elongacyjny *SelB*/aminoacylowany tRNA (*SelB***Sec*-tRNA^{Sec}) z dwoma fragmentami mRNA – kodonem UGA (wiązanie przez tRNA) i ze strukturą trzon–pętla (wiązanie przez czynnik elongacyjny *SelB*). Wyselekcjonowane aptamery RNA zawierały stałą 16-nukleotydową sekwencję o charakterystycznej strukturze typu *hairpin*, występującą w natywnym mRNA. Żaden z aptamerów nie zawierał jednak sekwencji UGA i tylko jeden aptamer wklonowany do genu *lacZ* był funkcjonalnie aktywny. Badania te pozwoliły bliżej poznać funkcję białka *SelB* w procesie włączania selenocysteiny do łańcucha polipeptydowego.

Obecnie eksperymenty selekcji *in vitro* wykonywane są rutynowo w celu identyfikacji funkcjonalnie aktywnych kwasów nukleinowych. Dalsze przykłady zastosowania metody SELEX dla białek wirusowych, białek krwi i dla przeciwciał omówione są w artykule przeglądowym Krakowiak i Koziołkiewicz [36]. Istnieje pogląd, że dla każdego białka można wyselekcjonować specyficznym wiążący aptameryczny oligonukleotyd. Metoda SELEX stała się narzędziem biologii molekularnej i ewolucji *in vitro*. Co więcej, użycie modyfikowanych monomerów [37] bądź też koniugatów z innymi związkami [38] zwiększyło spektrum dostępnych aptamerów odpornych na degradację nukleolityczną i wykazujących zwiększone powinowactwo do białek.

3. APTAMERY NISKOCZĄSTECZKOWYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Pionierem selekcji oligonukleotydów specyficznie wiążących związki o niskiej masie cząsteczkowej był Jack Szostak [3]. W ciągu minionych dziesięciu lat w kilkunastu laboratoriach, głównie amerykańskich i niemieckich, przeprowadzono kilkadziesiąt eksperymentów tego typu selekcji kwasów nukleinowych. Ligandami dla tych badań były m.in. aminokwasy [39–42], nukleozydy i nukleotydy [43–45], antybiotyki [46, 47], kofaktory enzymów [48, 49] oraz barwniki organiczne [3] (tab. 2). Ze względu na większą różnorodność strukturalną RNA poszukiwano głównie aptamerów kwasów *rybonukleinowych*. Jedynie sporadyczne doniesienia literaturowe dotyczą selekcji cząsteczek DNA [44, 50]. Eksperymenty SELEX wykazały istnienie stereospecyficznych aptamerów RNA dla chiralnych aminokwasów. Aptamer D-tryptofanu ($K_d = 18 \mu\text{M}$) wiąże 1000-krotnie słabiej L-tryptofan ($K_d \geq 12 \text{ mM}$) [39], a aptamer L-argininy ($K_d = 330 \text{ nM}$) wykazuje znacznie mniejsze powinowactwo do D-argininy ($K_d = 4,0 \text{ mM}$) [41]. Wyizolowanie specyficznych aptamerów RNA dla L-argininy [42], L-waliny [40] i L-izoleucyny [53] pozwoliło sformułować hipotezę *Direct RNA Template* (DRT) [15]. Według tej hipotezy RNA ze swoimi specyficznymi sekwencjami, zdolnymi do wiązania poszczególnych aminokwasów,

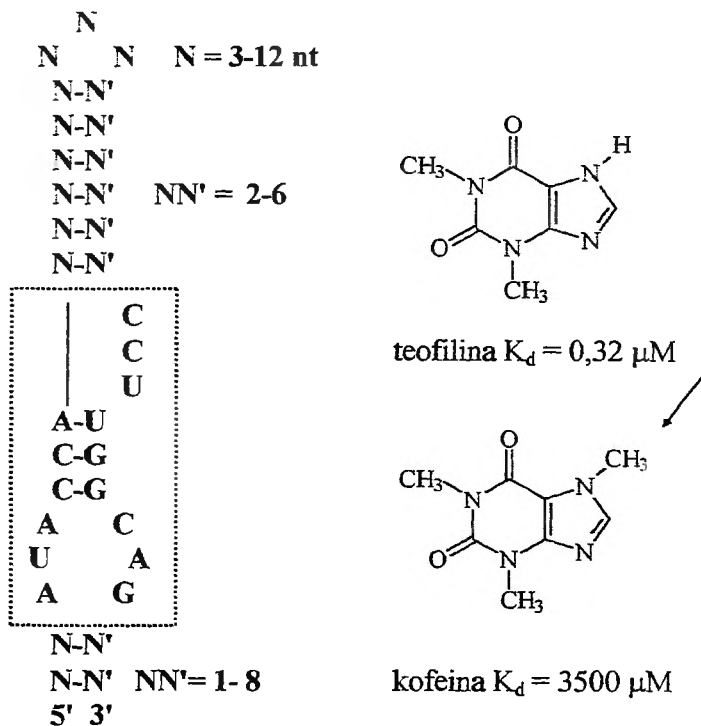
Tabela 2. Przykłady selekcji aptamerów RNA i DNA dla niskocząsteczkowych związków organicznych

Cząsteczka docelowa	Aptamer	Charakterystyka wiązania	Piśmienictwo
Barwniki organiczne	RNA	$K_d < 500,0 \mu\text{M}$	[3]
D-Tryptofan	RNA	$K_d = 18,0 \mu\text{M}$	[39]
L-Tryptofan		$K_d = 12,0 \text{mM}$	
ATP	RNA	$K_d = 1,0 \mu\text{M}$	[43]
Guanozyna	RNA	$K_d = 32,0 \mu\text{M}$	[85]
Mononukleotydy flawiny	RNA		[86]
Teofilina	RNA	$K_d = 0,2\text{--}0,8 \mu\text{M}$	[54]
L-Walina	RNA	$K_d = 12,0 \text{mM}$	[40]
Cyjanokobalamina	RNA	$K_d = 88,0 \text{nM}$	[49]
L-Arginina	RNA	$K_d = 330,0 \text{nM}$	[41]
D-Arginina		$K_d = 4,0 \text{mM}$	
L-cytrulina		$K_d = 65,0 \mu\text{M}$	
Antybiotyki aminoglikozydowe	RNA		[47]
tobramycyna		$K_d = 0,7 \text{nM}$	
gentamycyna C		$K_d = 7,8 \mu\text{M}$	
neomycyna B		$K_d = 1,3 \mu\text{M}$	
erytromycyna		$K_d = 923,0 \mu\text{M}$	
S-Adenozyłometionina	RNA	Struktura aptameru identyczna ze strukturą aptameru RNA dla ATP	[48]
Ksantyna,	RNA	$K_d = 3,3 \mu\text{M}$	[45]
Guanina		$K_d = 1,3 \mu\text{M}$	
L-izoleucyna	RNA	$K_d = 200,0\text{--}500,0 \mu\text{M}$	[53]
Porfiryny	DNA	$K_d = 0,5\text{--}4,9 \mu\text{M}$	[50]
ATP	DNA	$K_d = 6,0 \mu\text{M}$	[44]

mógł stanowić matrycę dla syntezy pierwszych polipeptydów w Świecie RNA [51, 52].

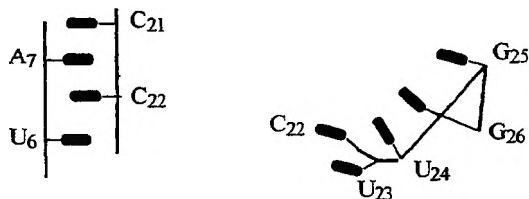
Przykładem możliwości metody SELEX jest selekcja aptamerów dla teofiliny (rys. 5) [54].

Teofilina jest naturalnym alkaloidem o szkielecie ksantyny i chemicznie jest podobna do kofeiny. Jediną strukturalną różnicą jest dodatkowa grupa metylowa w pozycji N-7 kofeiny. W 8 cyklach selekcji względem kowalencyjnie związanej z agarozą teofiliny z puli 10^{14} cząsteczek RNA o 40-nt sekwencji zróżnicowanej otrzymano kilkanaście różnych aptamerów RNA zawierających stały element strukturalny typu pętla–trzon–pętla (rys. 5). Ten motyw strukturalny tworzy „kieszę” wiążącą dla alkaloidu z siecią międzycząsteczkowych wiązań wodorowych i oddziaływań warstwowych. W badaniach struktury aptamerów dla teofiliny metodą NMR wykryto interesujące typy oddziaływań w cząsteczce RNA – motyw suwaka zasadowego (ang. *base zipper motive*) oraz motyw asocjacji warstwowej zasad w kolejności 1-3-2 (rys. 6) [55]. Wykazano, że powinowactwo wyselekcjonowanego aptameru o sekwencji



Rys. 5. Struktura II-rzędowa aptamerów RNA dla teofiliny. Motyw strukturalny typu pętla-trzon-pętla (w zaznaczonym polu) stanowi „kieszę” wiążącą dla alkaloidu. Powinowactwo aptameru o sekwencji 5'-AAGUG AUACCA GCAUCGUCUUGAUGC CCUUGGCAG CACUUCA-3' (nukleotydy kieszeni wiążącej podkreślone) jest 10 tysięcy razy większe do teofiliny niż do różniącej się jedną grupą metylową kofeiny [54, 55]

Motyw suwaka zasadowego	Asocjacja warstwowa 1-3-2 (U ₂₄ -G ₂₆ -G ₂₅)
-------------------------------	--



Rys. 6. Motywy strukturalne aptameru RNA dla teofiliny. Motyw suwaka zasadowego (*base zipper motive*) zawiera zasocjowane warstwowo nukleotydy kieszeni wiążącej U₆, C₂₂, A₇ i C₂₁, a fragment aptameru o sekwencji U₂₄G₂₅G₂₆ asocjuje warstwowo w kolejności 1-3-2 (U₂₄-G₂₆-G₂₅) [55]

5'-AAGUGAUACCAGCAUCGUCUUGAUGCCCUUGGCAGCACUUCA-3' jest 10 tysięcy razy większe do teofiliny niż do różniącej się jedną grupą metylową kofeiny.

Struktury aptamerów RNA dla niskocząsteczkowych ligandów, takich jak teofilina [55], ATP [56, 57], L-arginina [58], L-cytrulina [58], ujawniają niezwykle zdolności cząsteczek RNA do tworzenia różnorodnych struktur przestrzennych zawierających niekanoniczne pary zasad, zniekształcenia szkieletu fosforanowego oraz niezwykle asocjacje warstwowe [59]. Jak stwierdził Gold, wyselekcjonowane oligonukleotydy mają zdolność przyjmowania struktury zapewniającej efektywne i specyficzne wiązanie do cząsteczki docelowej [60].

4. KATALITYCZNE RNA – RYBOZYMY

Rybozomy są cząsteczkami RNA zdolnymi do hydrolizy i ligacji specyficznych wiązań fosfodiesterowych [61]. Odkrycie samoskładających się (ang. *self-splicing*) rybozymów z orzęska *Tetrahymena thermophila* stanowiło przełom w rozumieniu funkcji kwasów rybonukleinowych w procesie ewolucji molekularnej i zapoczątkowało formułowanie hipotezy Świata RNA [62]. Według tej hipotezy RNA odgrywa rolę zarówno matrycy genetycznej, jak i efektywnego katalizatora procesów syntezy i replikacji [51]. Odkrycie naturalnych rybozymów i opracowanie metody amplifikacji RNA doprowadziły bardzo szybko do użycia metody selekcji *in vitro* w celu identyfikacji cząsteczek RNA wykazujących nowe właściwości katalityczne. Z bibliotek RNA, tworzonych przez zmiany sekwencyjne występujących w przyrodzie rybozymów lub przez chemiczną syntezę puli sekwencyjnie zróżnicowanych cząsteczek RNA, selekcjonowano aktywne RNA mające właściwości katalityczne hydrolizy lub zawiązywania wiązań fosfor-tlen [4, 12], węgiel-tlen [67], węgiel-azot [14, 68, 69] i węgiel-węgiel [64, 89].

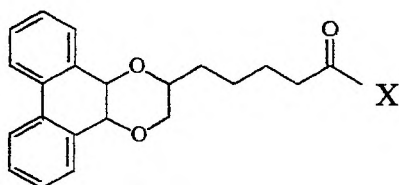
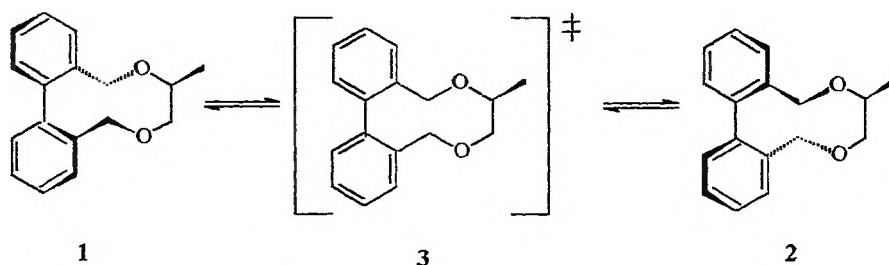
W tab. 3 wymienione są reprezentatywne przykłady selekcji nowych rybozymów. I tak np. Joyce wykazał, że istnieją warianty rybozymu zaliczanego do intronów grupy I [87], zwiększające 1000-krotnie szybkość hydrolizy wiązania amidowego w chimerach DNA-peptyd lub dwóch fragmentach DNA połączonych wiązaniem amidowym [63], oraz takie, które wykazują zdolność specyficznej transestryfikacji wiązania fosfodiesterowego w DNA [4]. Metoda SELEX pozwoliła rozszerzyć spektrum reakcji katalizowanych przez cząsteczki RNA o takie przemiany, jak reakcja Dielsa-Aldera [64, 89], metalacja porfiryn [65, 66], synteza nukleotydów [14], fosforylacja polinukleotydów [5] oraz reakcje aminoacylowania [67] i zawiązywania wiązania peptydowego [68, 69]. Stosując jako cząsteczkę docelową analog stanu przejściowego z puli 10^{13} cząsteczek RNA o długości 128 nukleotydów w ośmiu cyklach selekcji, wyselekcjonowano katalityczny RNA o stałej 25-nt sekwencji, przyspieszający reakcję izomeryzacji

Tabela 3. Przykłady selekcji *in vitro* oligorybonukleotydów o właściwościach katalitycznych (nowych rybozymów)

Właściwości katalityczne wyselekcjonowanego RNA	Białka wykazujące analogiczne właściwości katalityczne	Piśmiennictwo
Hydroliza wiązania fosfodiesterowego w jednoniciowym DNA i zawiązywanie wiązania P-O pomiędzy 3'-OH i 5'-pDA	Nukleaza, Ligaza	[4]
Zawiązywanie wiązania fosfodiesterowego między 3'OH a 5'-pppN	Ligaza	[12]
Fosforylacja polinukleotydu (3'-OH)	Kinaza nukleotydowa	[5]
Izomeryzacja szkieletu bifenylu	Izomeraza	[70]
Kataliza reakcji Dielsa-Aldera	Diels-Alderaza	[64, 89]
Aminoacylowanie Phe-AMP (2'/3'-OH)	Syntetaza aa-tRNA	[67]
Hydroliza wiązania amidowego w DNA-CONH-DNA lub DNA-peptyd	Proteaza	[63]
Metalacja porfiryn	Ferrocchelataza	[65, 66]
Zawiązywanie wiązania peptydowego	Transferaza peptydowa	[68, 69]
Synteza nukleotydów pirymidynowych (zawiązywanie wiązania glikozydowego)	Transferaza fosforybozylowa	[14]

diastereoizomerycznych związków 1,1'-bifenylowych (rys. 7) blisko sto razy [70].

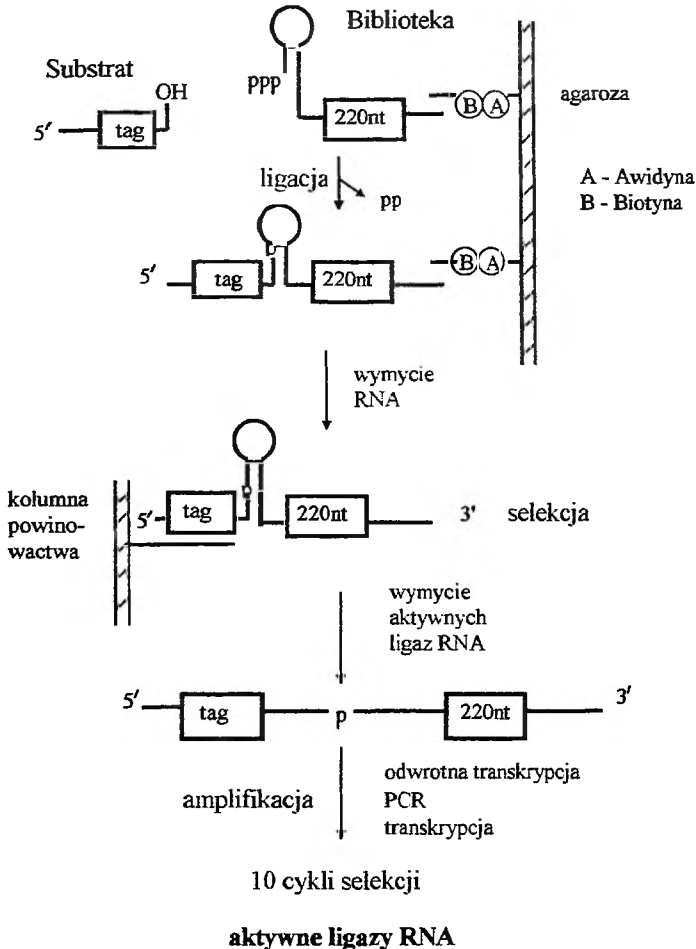
Jednym z najbardziej interesujących eksperymentów selekcji *in vitro* w aspekcie hipotezy Świata RNA było zidentyfikowanie rybozymu o właściwościach ligazy RNA [12]. W eksperymencie tym pulę 10^{15} różnych cząsteczek



4X = łącznik alkilowy-arażoza

Rys. 7. Izomeryzacja diastereoizomerycznego 1,1'-podstawionego bifenylu 1 do produktu 2 przez płaski stan przejściowy 3. Analog stanu przejściowego 4, kowalencyjnie związany z aragozą, stanowi cząsteczkę docelową w procesie selekcji *in vitro* rybozymu katalizującego reakcję izomeryzacji [70]

RNA, o 220-nt sekwencji zróżnicowanej, zawierającej na 5'-końcu resztę trifosforanu, poddano ligacji z substratem RNA zawierającym wolną grupę 3'-OH (rys. 8). Po 4., 6. i 7. cyklu selekcji aktywne cząsteczki RNA poddano częściowej mutagenie (do 6%), zwiększając różnorodność sekwencyjną puli cząsteczek. Po 10 cyklach selekcji otrzymano rybozomy zdolne do przyspieszania reakcji ligacji 7 milionów razy. Wynik ten ilustruje możliwości cząsteczek RNA w katalizowaniu reakcji, które mogły zachodzić w świecie prebiotycznym i prowa-



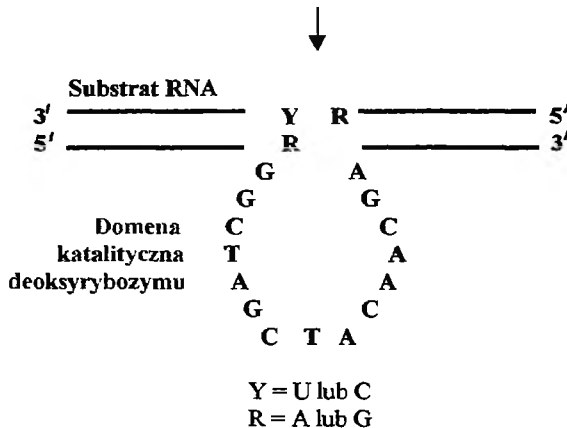
Rys. 8. Schemat selekcji katalitycznych RNA o właściwościach ligazy. Pulę oligorybonukleotydów, o 220-nt sekwencji zróżnicowanej, umieszczono na kolumnie agarozowej i inkubowano z oligonukleotydem zawierającym na 5'-końcu sekwencję tag. Oligonukleotydy wymyte z kolumny agarozowej i zawierające sekwencję tag wyizolowano na kolumnie powinowactwa. Pulę aktywnych ligaz, wymytą z kolumny powinowactwa, poddano amplifikacji. Po 10 cyklach selekcji otrzymano aktywne ligazy zdolne do przyspieszania reakcji zawiązywania wiązania fosfodiesterowego 7 milionów razy [12]

dzić do replikacji RNA, syntezy aminoacylo-RNA oraz syntezy polipeptydów na matrycy RNA.

Poznanie zarówno struktury wyizolowanych RNA, jak i ich właściwości katalitycznych stwarza także drogę do tworzenia cząsteczek RNA zdolnych do katalizy skomplikowanych przemian chemicznych [7, 8]. Co więcej, wprowadzone ostatnio techniczne ulepszenia metody SELEX (ang. *serial transfer procedures*) pozwalają selekcjonować katalityczne RNA w sposób ciągły (300 cykli selekcji w ciągu 52 godzin) i tym samym gromadzić „kultury laboratoryjne” enzymów RNA [71, 72].

5. KATALITYCZNE DNA

Specyficzne sekwencyjnie jednoniciowe DNA mogą przyjmować struktury przestrzenne zdolne do selektywnego wiązania różnego typu cząsteczek, np. trombiny [28] czy ATP [44]. Te obserwacje zainspirowały badaczy do poszukiwania cząsteczek DNA wykazujących określone właściwości katalityczne, tzw. deoksyrybozymów. Pierwsze doniesienia dotyczyły hydrolizy wiązania fosfodiesterowego w substratach RNA w obecności jonów metali Pb^{+2} [10] lub Mg^{+2} [73], z szybkością 10^5 razy większą niż w reakcjach niekatalizowanych. Joyce wyselekcjonował 31-nt sekwencję DNA, która hydrolizuje w symulowanych warunkach fizjologicznych wiązanie P—O w prawie każdym substracie RNA, rozpoznając substrat przez tworzenie par Watsona—Cricka [74, 75]. Parametry reakcji (stała szybkość reakcji w danym pH i obecność kofaktora) świadczą o deprotonacji grupy 2'-OH w obecności jonów metalu i w konsekwencji do hydrolizy wiązania internukleotydowego. Enzym deoksyrybonukleotydowy zawiera 15-nt domenę katalityczną i dwie 8-nt domeny rozpoznania substratu RNA (rys. 9).



Rys. 9. Sekwencja domeny katalitycznej deoksyrybozymu zdolnego do hydrolizy wiązania fosfodiesterowego w cząsteczce RNA pomiędzy 5'-R-Y-3', gdzie R = A lub G, a Y = U lub C [74, 75]

Takie deoksyrybozomy użyto do zakończonej sukcesem degradacji syntetycznych RNA, kodujących białka wirusa HIV-1 [76]. W tab. 4 podane są przykłady selekcji katalitycznych DNA. Ostatnio wykazano istnienie sekwencji DNA zdolnych do hydrolizy wiązania diestrowego chimerycznych oligonukleotydów w miejscu wprowadzenia pojedynczej jednostki rybonukleotydowej, otoczonej fragmentami deoksyrybonukleotydowymi w obecności lub bez kationów dwuwartościowych [77]. Wyselekcjonowano także DNA, którego aktywność zależała od obecności jonów wapnia Ca^{+2} [78]. Ten katalityczny DNA przyspieszał reakcję hydrolizy wiązania fosforanowego chimery DNA-RNA około 1000 razy, podobnie jak rybozomy o strukturze głowy młotka (ang. *hammerhead*) [88] lub o strukturze typu trzon-pętla [77].

Tabela 4. Przykłady selekcji *in vitro* oligodeoksyrybonukleotydów o właściwościach katalitycznych (deoksyrybozymów)

Właściwości katalityczne wyselekcjonowanego RNA	Białka wykazujące analogiczne właściwości katalityczne	Piśmien- nictwo
Hydroliza wiązania fosfodiestrowego w RNA (Pb^{+2})	Rybonukleaza	[10]
Hydroliza wiązania fosfodiestrowego w RNA (Mg^{+2})	Rybonukleaza	[73]
Zawiązywanie wiązania fosfodiestrowego DNA-DNA ($\text{Zn}^{+2}/\text{Cu}^{+2}$)	Ligaza	[82]
Melatacja porfiryń	Ferrocchelataza	[66]
Hydroliza wiązania P—N w amidofosforanach DNA	Fosforamidaza	[80]
Hydroliza wiązania fosfodiestrowego w RNA (Mg^{+2})	Rybonukleaza	[74]
Hydroliza wiązania fosfodiestrowego w chimerycz- nych RNA/DNA ($\text{Mg}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$)	Nukleaza	[77, 78]
Hydroliza wiązania fosfodiestrowego w DNA (Cu^{+2})	Nukleaza (enzymy restrykcyjne)	[81]

Znaleziono także sekwencję DNA mającą właściwości hydrolizy własnego szkieletu fosforanowego [79] lub amidofosforanowego [80] bądź szkieletu DNA nici komplementarnej [81]. Zastosowana tutaj strategia hybrydyzacji do form dupleksowych lub trypleksowych pozwoliła na specyficzną degradację wybranego wiązania fosfodiestrowego. Autorzy porównują funkcję wyselekcjonowanych deoksyrybozymów do funkcji enzymów restrykcyjnych. Spektrum aktywności katalitycznych DNA poszerzono także o zdolności ligacji dwóch fragmentów DNA [82]. Wyselekcjonowano także 47-nt sekwencję DNA, zdolną w obecności jonów Zn^{+2} lub Cu^{+2} do zawiązywania nowego wiązania fosfodiestrowego między oligonukleotydem zawierającym 3'-terminalną grupę fosfoimidazolidową a 5'-terminalną grupą hydroksylową sekwencji DNA zawierającej domenę katalityczną [82].

Te przykłady świadczą dobitnie o możliwościach selekcji *in vitro* w identyfikacji szerokiego spektrum sekwencji DNA, cechujących się określonymi właściwościami katalitycznymi. Odkrycie katalizatorów DNA ma szczególnie duże znaczenie w aspekcie względnie łatwej dostępności syntetycznych oligo-

nukleotydów DNA i ich wysokiej trwałości w porównaniu z innymi biopolimerami. Należy oczekiwać, że te cechy zwiększą aplikacyjność katalitycznych DNA jako potencjalnych terapeutyków oraz katalizatorów użytecznych w procesach chemicznych i biologicznych, a także w szerszej pojętych procesach technologicznych [83].

PODSUMOWANIE

Selekcja *in vitro* (SELEX) jest techniką pozwalającą z dużej puli sekwencyjnie zróżnicowanych cząsteczek jednoniciowych RNA lub DNA izolować oligonukleotydy wykazujące określone właściwości fizyczne lub chemiczne. Dostępne techniki enzymatycznej amplifikacji kwasów nukleinowych (reakcja PCR, transkrypcja *in vitro* i odwrotna transkrypcja *in vitro*) umożliwiają wielokrotne powtarzanie procesu selekcji wobec cząsteczek docelowych, takich jak białka czy niskocząsteczkowe związki organiczne. Wynikiem tego procesu jest izolowanie aptamerów DNA i RNA, wiążących specyficznie do białek i innych niskocząsteczkowych ligandów, oraz kwasów nukleinowych o właściwościach katalitycznych. Metoda SELEX jest użytecznym narzędziem biologii molekularnej, diagnostyki, medycyny molekularnej i chemii bioorganicznej.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G. F. Joyce, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 1994, 4, 331.
- [2] C. Tuerk, L. Gold, *Science*, 1990, 249, 505.
- [3] A. D. Ellington, J. W. Szostak, *Nature*, 1990, 346, 818.
- [4] D. L. Robertson, G. F. Joyce, *ibid.*, 1990, 344, 467.
- [5] J. R. Lorsch, J. W. Szostak, *ibid.*, 1994, 371, 31.
- [6] E. H. Eklund, J. W. Szostak, D. P. Bartel, *Science*, 1995, 269, 364.
- [7] L. Jaeger, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 1997, 3, 324.
- [8] T. Pan, *ibid.*, 1997, 1, 17.
- [9] P. Burgstaller, M. Famulok, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 1189.
- [10] R. R. Breaker, G. F. Joyce, *Chem. Biol.*, 1994, 1[4], 223.
- [11] K. Y. Wang, S. McCardy, R. G. Shea, S. Swaminathan, P. H. Bolton, *Biochemistry*, 1993, 32, 1899.
- [12] D. P. Bartel, J. W. Szostak, *Science*, 1993, 261, 1411.
- [13] L. E. Orgel, *Trends Biochem. Sci.*, 1998, 491.
- [14] P. J. Unrau, D. P. Bartel, *Nature*, 1998, 395, 260.
- [15] M. Yarus, *J. Mol. Evol.*, 1998, 47, 109.
- [16] L. A. Thompson, J. A. Ellman, *Chem. Rev.*, 1996, 96, 555.
- [17] J. M. Burke, A. Berzal-Herranz, *FASEB J.*, 1993, 7, 106.
- [18] D. J. Kenan, D. E. Tsai, J. D. Keene, *Trends Biochem. Sci.*, 1994, 19, 57.
- [19] R. K. Saiki, D. H. Gelfand, S. Stoffel, S. J. Scharf, R. Hugih, K. B. Mullis, H. A. Erlich, *Science*, 1988, 239, 487.
- [20] M. Jungerman, R. Slomski, *Post. Bioch.*, 1990, 36, 14.
- [21] J. Wrzesiński, W. Krzyżosiak, *ibid.*, 1990, 36, 21.

- [22] C. Tuerk, S. MacDougal, L. Gold, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1992, **89**, 6988.
- [23] D. J. Schneider, J. Feigon, Z. Hostomsky, L. Gold, *Biochemistry*, 1995, **34**, 9599.
- [24] H. Chen, D. G. McBroom, Y. Zhu, L. Gold, T. W. North, *ibid.*, 1996, **35**, 6923.
- [25] R. Yamamoto, S. Toyota, P. Viljanen, K. Machida, S. Nishikawa, K. Murakami, K. Taira, P. K. Kumar, *Nucleic Acids Symp. Ser.*, 1995, **34**, 145.
- [26] L. Giver, D. Bartel, M. Zapp, G. B. Takle, A. D. Ellington, *Nucleic Acids Res.* 1993, **21**, 5509.
- [27] M. A. Lochrie, S. Waugh, D. G. J. Pratt, J. Clever, T. G. Parslow, B. Polisky, *ibid.*, 1997, **25**, 2902.
- [28] L. C. Bock, L. C. Griffin, J. A. Latham, E. H. Vermaas, J. J. Toole, *Nature*, 1992, **355**, 564.
- [29] R. F. Macaya, P. Schultze, F. W. Smith, J. A. Roe, J. Feigon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1993, **90**, 3745.
- [30] K. Padmanabhan, K. P. Padmanabhan, J. D. Ferrara, J. E. Sadler, A. Tulinsky, *J. Biol. Chem.*, 1993, **268**, 17651.
- [31] E. H. Blackburn, *Trends Biochem. Sci.*, 1991, **16**, 378.
- [32] K. N. Morris, K. B. Jensen, C. M. Julin, M. Weil, L. Gold, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1998, **95**, 2902.
- [33] V. Hornung, H.-P. Hofmann, M. Sprinzl, *Biochemistry*, 1998, **37**, 7260.
- [34] S. J. Klug, A. Hüttenhofer, M. Kromayer, M. Famulok, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1997, **94**, 6676.
- [35] F. Zinoni, J. Heider, A. Böck, *ibid.*, 1990, **87**, 4660.
- [36] A. Krakowiak, M. Koziolkiewicz, *Post. Bioch.*, 1998, **44**, 306.
- [37] Y. Lin, D. Nieuwlandt, A. Magallanez, B. Feistner, S. D. Jayasena, *Nucleic Acids Res.*, 1996, **24**, 3407.
- [38] K. A. Davis, B. Abrams, Y. Lin, S. D. Jayasena, *ibid.*, 1996, **24**, 702.
- [39] M. Famulok, J. W. Szostak, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3990.
- [40] I. Majerfeld, M. Yarus, *Nature Struct. Biol.*, 1994, **1**, 287.
- [41] A. Geiger, P. Burgstaller, H. von der Eltz, A. Roeder, M. Famulok, *Nucleic Acids Res.*, 1996, **24**, 1029.
- [42] M. Famulok, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 1698.
- [43] M. Sassanfar, J. W. Szostak, *Nature*, 1993, **364**, 550.
- [44] D. E. Huizenga, J. W. Szostak, *Biochemistry*, 1995, **34**, 656.
- [45] D. Kiga, Y. Futamura, K. Sakamoto, S. Yokoyama, *Nucleic Acids Res.*, 1998, **26**, 1755.
- [46] M. G. Wallis, U. von Ahsen, R. Schroeder, M. Famulok, *Chem. Biol.*, 1995, **2**, 543.
- [47] Y. W. Wang, J. Killian, H. Hamasaki, R. F. Rando, *Biochemistry*, 1996, **35**, 12338.
- [48] D. H. Burke, L. Gold, *Nucleic Acids Res.*, 1997, **25**, 2020.
- [49] J. R. Lorsch, J. W. Szostak, *Biochemistry*, 1994, **33**, 973.
- [50] Y. Li, R. Geyer, D. Sen, *ibid.*, 1996, **35**, 6911.
- [51] G. F. Joyce, *Nature*, 1989, **338**, 217.
- [52] D. Söll, *The RNA World*, R. F. Gesteland, J. F. Atkins (red.), 1993, s. 157.
- [53] I. Majerfeld, M. Yarus, *RNA*, 1998, **4**, 471.
- [54] R. D. Jenison, S. C. Gill, A. Pardi, B. Polisky, *Science*, 1994, **263**, 1425.
- [55] G. R. Zimmermann, R. D. Jenison, C. L. Wick, J. P. Simorre, A. Pardi, *Nature Struct. Biol.*, 1997, **4**, 644.
- [56] F. Jiang, R. A. Kumar, R. A. Jones, D. J. Patel, *Nature*, 1996, **382**, 183.
- [57] T. Dieckmann, E. Suzuki, G. K. Nakamura, J. Feigon, *RNA*, 1996, **2**, 628.
- [58] Y. Yang, M. Kochoyan, P. Burgstaller, E. Westhof, M. Famulok, *Science*, 1996, **272**, 1343.
- [59] M. Egli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 480.
- [60] L. Gold, D. Brown, Y. Y. He, T. Shtatland, B. S. Singer, Y. Wu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1997, **94**, 59.

- [61] T. R. Cech, *Science*, 1987, **236**, 1532.
- [62] L. E. Orgel, *Scient. Am.*, 1994, **271**, 76.
- [63] X. D. Dai, A. D. Mesmaeker, G. F. Joyce, *Science*, 1995, **267**, 237.
- [64] T. M. Tarasow, S. L. Tarasow, B. E. Eaton, *Nature*, 1997, **389**, 54.
- [65] M. M. Conn, J. R. Prudent, P. G. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7012.
- [66] Y. Li, D. Sen, *Nat. Struct. Biol.*, 1996, **3**, 743.
- [67] M. Illangasekare, G. Sanchez, T. Nickles, M. Yarus, *Science*, 1995, **267**, 643.
- [68] P. Lohse, J. W. Szostak, *Nature*, 1996, **381**, 442.
- [69] B. Zhang, T. R. Cech, *Chem. Biol.*, 1998, **10**, 539.
- [70] J. R. Prudent, T. Uno, P. G. Schultz, *Science*, 1994, **264**, 1924.
- [71] M. C. Wright, G. F. Joyce, *ibid.*, 1997, **276**, 614.
- [72] M. P. Robertson, A. D. Ellington, *Curr. Biol.*, 1997, **7**, R376.
- [73] R. R. Breaker, G. F. Joyce, *Chem. Biol.*, 1995, **2**, 655.
- [74] S. W. Santoro, G. F. Joyce, *Biochemistry*, 1997, **94**, 4262.
- [75] S. W. Santoro, G. F. Joyce, *ibid.*, 1998, **37**, 13330.
- [76] T. Kuwabara, M. Warashina, T. Tanabe, K. Tani, S. Asano, K. Taira, *Nucleic Acids Res.*, 1997, **25**, 3074.
- [77] D. Faulhammer, M. Famulok, *J. Mol. Biol.*, 1997, **269**, 188.
- [78] D. Faulhammer, M. Famulok, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 2837.
- [79] N. Carmi, L. A. Shultz, R. R. Breaker, *Chem. Biol.*, 1996, **3**, 1039.
- [80] J. Burmeister, G. Kiedrowski, A. D. Ellington, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1321.
- [81] N. Carmi, R. B. Shameelah, R. R. Breaker, *Biochemistry*, 1998, **95**, 2233.
- [82] B. Cuenoud, J. W. Szostak, *Nature*, 1995, **375**, 611.
- [83] M. Warashina, T. Kuwabara, Y. Nakamatsu, K. Taira, *Chem. Biol.*, 1999, **6**, 237.
- [84] S. P. Hale, P. Schimmel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1996, **93**, 2755.
- [85] G. J. Connell, M. Yarus, *Science*, 1994, **264**, 1137.
- [86] P. Burgstaller, M. Famulok, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 1084.
- [87] S. A. Shub, *Curr. Opin. Genet. Dev.*, 1991, **1**, 478.
- [88] J. H. Yang, J. P. Perreault, D. Labuda, N. Usman, R. Cedergren, *Biochemistry*, 1990, **29**, 11156.
- [89] B. Seeling, A. Jäschke, *Chem. Biol.*, 1999, **6**, 167.
- [90] M. Chee, R. Yang, E. Hubbell, A. Berno, X. C. Huang, D. Stern, J. Winkler, D. J. Lockhart, M. S. Morris, S. P. Fodor, *Science*, 1996, **274**, 610.
- [91] S. R. Mirmira, I. Tinoco, Jr., *Biochemistry*, 1996, **35**, 7664.
- [92] Baza danych *Medline*, National Library of Medicine, National Institutes of Health, USA, luty 2000.
- [93] L. L. Lebruska, L. J. Maher 3rd, *Biochemistry*, 1999, **38**, 3168.

**MIKROCYSTYNY SINIC
W ZBIORNIKACH WODNYCH**
MICROCYSTINS IN WATER RESERVOIRS

Piotr Gajdek

*Zakład Fizjologii i Biologii Rozwoju Roślin, Instytut Biologii Molekularnej,
Uniwersytet Jagielloński
al. Mickiewicza 3, 31-120 Kraków*

Abstract

Wstęp – toksyny sinic

Pobieranie próbek wody

Ekstrakcja toksyn z komórek sinic

Oczyszczanie i zagęszczanie (wzbogacanie) próbki

Rozdział i identyfikacja toksyn

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane



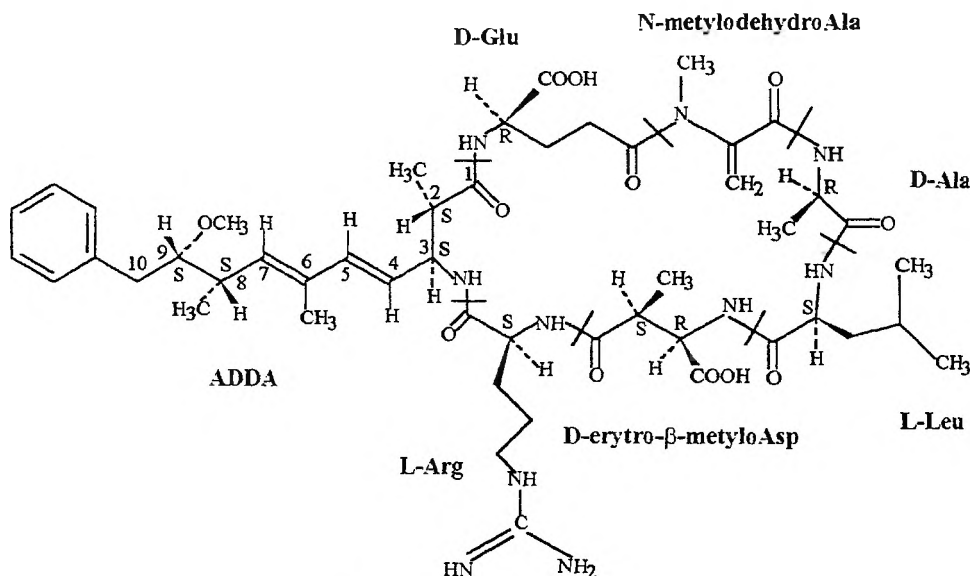
Dr Piotr Gajdek urodził się 29 czerwca 1969 r. w Krakowie. W 1993 r. ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Jego praca magisterska dotyczyła procesów przeniesienia elektronu w rozpuszczalnikach polarnych. W latach 1993–1998 był doktorantem w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. W czasie studiów doktoranckich, od listopada 1994 do czerwca 1995 r., przebywał w Perugii we Włoszech jako stypendysta rządu włoskiego, gdzie pod kierownictwem prof. Ugo Mazzucato zajmował się procesami fotofizycznymi i fotoizomeryzacją pochodnych *trans*-stilbenu zawierających siarkę. Praca doktorska dotycząca widm wzbudzenia fluorescencji pochodnych aniliny została wykonana pod kierownictwem prof. dr. hab. Jana Najbara i obroniona w lutym 1998 r. Od października 1998 r. pracuje jako asystent w Zakładzie Fizjologii i Biologii Rozwoju Roślin Uniwersytetu Jagiellońskiego, gdzie zajmuje się problematyką toksyn sinic. Autor siedmiu publikacji, trzech posterów i czterech referatów, wygłoszonych m.in. w Holandii i we Włoszech.

ABSTRACT

Many species of cyanobacteria forming blooms in eutrophic waters produce toxins. They are cytotoxins, neurotoxins, hepatotoxins and dermatotoxins [1–10]. The hepatotoxins can be divided into microcystins and nodularins, cyclic hepta- and pentapeptides respectively. About 60 microcystins have been characterized and the most common is microcystin-LR (Fig. 1), but their chemical structure may be also different [3, 4, 9, 12]. Since a long time cyanobacterial toxins have been the reason of lethal poisonings of wild and domestic animals and health problems of humans in different regions of the world [1, 2, 5, 6, 9, 13]. In 1996 in Brazil about 60 haemodialysis patients died after getting a lethal microcystin dose intravenously [14, 15]. The most frequent signs of poisoning are anorexia, general weakness, diarrhoea and vomiting [5]. Microcystins repeatedly uptaken by organisms in trace amounts contribute to the development of cancer as a result of their inhibition of protein phosphatase 1 and 2A [17]. There are epidemiological data indicating high rates of cancer in China due to long term exposure to cyanobacterial toxins in water [20]. World Health Organization proposed 1 microgram per litre as a guideline value for maximum acceptable level of microcystin-LR or its equivalents in drinking water [13]. Microcystins are chemically very stable and cannot be decomposed by acid, alkaline or boiling. In field conditions their degradation is minimal [21]. They are also difficult to decompose in water treatment processes. Conventional water treatment methods are not sufficient, while activated carbon filtration or ozonation makes them more effective [23], but still trace amounts of microcystins pass the full-scale treatment [22]. Many methods of degradation or chemical modification of microcystins have been devised. Unfortunately, despite large body of research work cyanobacterial toxins are still dangerous, especially in drinking water reservoirs [21]. In Poland, the cyanobacterial blooms in drinking water reservoirs constitute a serious problem, especially for large agglomerations. For instance in summer 1993 in Sulejowski reservoir being a drinking water source for the city of Łódź the microcystin content in a cyanobacterial bloom was in the range of 40–117 $\mu\text{g/g}$ dry mass of phytoplankton [6], reaching in the following years the value of 427 $\mu\text{g/g}$ dry mass of phytoplankton, which was in the years 1995 and 1996 on the average 5.7 $\mu\text{g/L}$ [9]. In the samples gathered in 1996 in Jeziorsko and Zalew Włocławski the average microcystin content was around 300 $\mu\text{g/g}$ dry mass of phytoplankton [9, 10]. The presence of cyanobacterial toxins in Polish lakes and water reservoirs establishes new problems for Polish waterworks and laboratories dealing with water quality analysis [9]. This article contains many hints on construction of experimental set-ups for the determination of cyanobacterial toxins in water reservoirs, in particular sampling methods [24], choice of filters for separation of cyanobacterial cells [31], parameters in sample enrichment by means of solid-phase extraction [33, 35, 37] and analysis with high performance liquid chromatography [31, 35, 42], detection methods [44–46, 50], etc.

WSTĘP – TOKSYNY SINIC

Detergenty i nawozy sztuczne wywołują eutrofizację mórz i wód śródlądowych, czego następstwem jest bujny rozwój organizmów żywych, m.in. fitoplanktonu. Wiele gatunków sinic (*cyanobacteria* – *blue-green algae*) tworzących zakwity w eutroficznych wodach, zarówno morskich, jak i słodkich, syntetyzuje toksyny jako metabolity wtórne. Są to cytotoksyny, neurotoksyny, hepatotoksyny oraz dermatotoksyny [1–10]. Do hepatotoksyn (toksyn wątrobowych) zaliczane są cykliczne hepta- i pentapeptydy, odpowiednio mikrocystyny i nodularyny. Mikrocystyny, o których traktuje niniejszy artykuł, są syntetyzowane przez gatunki morskie, słodkowodne, a nawet lądowe [11] z rzędów *Chroococcales* (*Microcystis*), *Nostocales* (*Oscillatoria*, *Anabaena*, *Nostoc*) oraz *Stigonematales* (*Hapalosiphon*). Obecnie scharakteryzowano ok. 60 wytworzonych przez sinice mikrocystyn, z których najpowszechniej występującą jest mikrocystyna-LR (rys. 1).



Rys. 1. Mikrocystyna-LR

Inne naturalnie występujące mikrocystyny różnią się głównie obecnością innych L-aminokwasów (m.in. alaniny, tyrozyny, N-metyloseryny, fenyloalaniny, tryptofanu) w miejscach L-leucyny i L-argininy, a także stopniem umetylowania (kwas β-metyloasparaginowy bywa zastąpiony przez kwas D-asparaginowy, a N-metylodehydroalanina przez dehydroalaninę), czasem występuje inny izomer geometryczny przy szóstym węglu w ADDA albo kwas glutaminowy jest zestyfikowany [3, 4, 9, 12].

Toksyny sinic powodują już od dawna letalne zatrucia zwierząt domowych i dziko żyjących, a także problemy zdrowotne u ludzi w różnych miej-

scach na świecie [1, 2, 5, 6, 9, 13]. Zannotowano przypadek śmiertelnego zatrucia ludzi – w 1996 r. ok. 60 pacjentów poddano hospitalizacji w centrum hemodializy w Brazylii, ponieważ toksyny dostawały się bezpośrednio do krwiobiegu podczas wykonywania dializy przy użyciu wody zawierającej mikrocytyny [14, 15]. Dawka letalna LD_{50} (śmierć 50% testowanych myszy przy iniekcji dootrzewnowej) wynosi dla mikrocytyny-LR ok. 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ wagi ciała [3], czyli według tego kryterium jest ok. 200 razy mniejsza niż dla cyjanku sodu [6, 7]. Toksyna dostaje się do krwi na skutek działania przenośników żółciowych, a następnie jest transportowana do hepatocytów (komórek wątroby). Na skutek zmian w filamentach pośrednich i mikrofilamentach następuje zniszczenie wewnętrznej struktury wątroby, krwotok wewnątrzwątrobowy, a następnie śmierć. Najczęściej spotykane objawy zatrucia mikrocytynami to anoreksja, ogólne osłabienie, biegunka oraz wymioty [5]. Ostatnio pojawiły się doniesienia, że w przypadku zatrucia mikrocytynami można podawać rifampicynę [16].

Mikrocytyny przyjmowane przez organizmy wielokrotnie w ilościach śladowych są przyczyną nowotworów na skutek hamowania aktywności fosfataz proteinowych typu 1 i 2A [17]. Występują realne zagrożenia zdrowia ludzi w związku ze spożywaniem wody pitnej zawierającej toksyny, używaniem jej do produkcji żywności, jedzeniem małży, a nawet ryb lub ptaków wodnych żywiących się planktonem [1]. Niebezpieczne może być także spryskiwanie warzyw wodą zawierającą toksyny [18, 19] lub spożywanie sinic jako tzw. zdrowej żywności [5]. Windsurfing lub pływanie mogą również stanowić ryzyko, szczególnie dla dzieci, które zwykle połykają przy tej okazji znaczne ilości wody [1]. Istnieją dane epidemiologiczne wskazujące, że używanie wody zawierającej toksyny sinic może być jednym z powodów zwiększonej zapadalności na nowotwory w Chinach [20]. Światowa Organizacja Zdrowia (World Health Organization – WHO) wyznaczyła 1 $\mu\text{g}/\text{l}$ jako maksymalne dopuszczalne stężenie mikrocytyny-LR lub jej ekwiwalentów w wodzie pitnej [13].

Mikrocytyny są bardzo trwałe chemicznie, praktycznie nie reagują z kwasami, zasadami ani nie można ich rozłożyć przez zagotowanie zawierającej je wody. W warunkach naturalnych musi upłynąć wiele tygodni, aby ich rozkład mógł być zauważalny [21]. Mikrocytyny są bardzo trudne do usunięcia w procesach uzdatniania wody. Konwencjonalne metody uzdatniania wody okazują się niewystarczające do całkowitego usunięcia mikrocytyn, podczas gdy adsorpcja na węglu aktywnym – zarówno granulowanym, jak i proszkowanym – jest bardziej efektywna, ale jednak również nie usuwa toksyn całkowicie [22]. Adsorpcję na węglu aktywnym można zastąpić przez ozonowanie [23]. Opracowano wiele metod degradacji i derywatyzacji mikrocytyn. Niestety, mimo dużej liczby prac badawczych toksyny sinic stanowią wciąż poważne zagrożenie, szczególnie wtedy, gdy znajdują się w zbiornikach wody pitnej. Potrzebne są dalsze badania w celu opracowania ulepszonej metody uzdatniania wody, która pozwoliłaby na usunięcie śladowych ilości toksyn [21].

W Polsce zakwity sinic w zbiornikach wody pitnej stanowią poważny problem, szczególnie dla wielkich aglomeracji [8]. Latem 1993 r. np. w Sulejowskim Zbiorniku Zaporowym, zaopatrującym w wodę miasto Łódź, zawartość mikrocytyny-LR w zakwicie sinic wahała się w przedziale 40–117 $\mu\text{g/g}$ suchej masy fitoplanktonu [6], w latach następnych dochodziła nawet do wartości 427 $\mu\text{g/g}$, w latach 1995 i 1996 osiągając średnio wartość 5,7 $\mu\text{g/l}$ [9]. W próbach pobranych w 1996 r. w Jeziorsku oraz na Zalewie Włocławskim średnie stężenie mikrocytyny-LR wahało się w granicach 300 $\mu\text{g/g}$ suchej masy fitoplanktonu [9, 10]. Mimo oczywistych zagrożeń wciąż brakuje zarówno w Polsce, jak i w wielu innych krajach [13] dostatecznej wiedzy o toksycznych zakwitach sinic oraz objawach zatrucia ich toksynami. Wykrycie obecności toksyn sinic w wodach polskich jezior i zbiorników zaporowych stawia nowe problemy przed stacjami uzdatniania wody, a także laboratoriami zajmującymi się analizą jakości wody pitnej [9].

Ze względu na konieczność oznaczania bardzo niskich stężeń toksyn, nie-raz przy bardzo bogatej matrycy organicznej, do ich analizy niezbędny jest wysokiej jakości sprzęt analityczny, pozwalający na oznaczenia jakościowe i ilościowe przy detekcji w granicach nanogramów czy też pikogramów. Potrzebna jest też bardzo specyficzna obróbka matrycy, pozwalająca na oznaczenie niskich stężeń toksyn w obecności dużej ilości zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, z jakimi mamy do czynienia w wodach jezior i rzek [9, 10].

W pracy tej zajmę się jedynie fizykochemicznymi metodami oznaczania mikrocytyn. Pominę więc metody monitorowania toksyczności/detekcji toksyn, takie jak testy bioindykacyjne (na myszach, larwach, bakteriach fluoryzujących, siewkach roślin, kulturach komórkowych bakterii, bezkręgowców lub ssaków), testy hamowania aktywności fosfatazy proteinowej, metody immunologiczne wykorzystujące przeciwciała (*Enzyme-Linked Immunosorbent Assay* – ELISA). Metody te zostały omówione w pracach przeglądowych oraz w cytowanych w nich artykułach [1, 3, 24].

POBIERANIE PRÓBEK WODY

Mikrocytyny zostały zlokalizowane w komórkach sinic przede wszystkim w obrębie tylakoidu oraz nukleoidu, a w mniejszej ilości w ścianie komórkowej oraz śluzowatej otoczce [25]. Uwalnianie toksyn do otaczającej je wody z nieuszkodzonych komórek jest niewielkie [26]. Dopiero liza starzejących się komórek sinic umożliwia uwalnianie toksyny. Sinice tworzą zakwity z reguły wczesną wiosną (marzec) lub późnym latem (sierpień), kiedy spełnione są następujące warunki: temperatura wody waha się w granicach 15–30 °C, jej pH wynosi 6–9, woda zawiera duże ilości azotu i fosforu, a pogoda jest prawie bezwietrzna [5]. Wiarygodne wyniki analizy ilości toksyn w zbiornikach wodnych wymagają zebrania reprezentatywnych próbek. Plastikowe naczynia używane najczęściej

do pobierania próbek mogą zawierać dodatki do plastyku (bisfenol A, monobenzoesan rezorcynolu, 2,4-dihydroksybenzofenon), utrudniające analizę mikrocystyn za pomocą wysoko sprawnej chromatografii cieczowej (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) [27]. Pobieranie próbek musi być zaplanowane i dobrze przeprowadzone [24]. Jeziora powinny być często monitorowane w okresie spodziewanych zakwitów, a próbki pobierane z różnych miejsc i różnych głębokości. Właściwe przeprowadzenie pobierania próbek jest jednak bardzo trudne. W Kanadzie zaobserwowano duże różnice w toksyczności między punktami pobierania próbek odległymi od siebie jedynie o 10 m [28], a w Japonii zanotowano duże różnice w zawartości mikrocystyn między dwoma punktami pobierania próbek odległymi od siebie o kilka kilometrów [29]. Bardzo ważna jest również głębokość, z jakiej pobiera się próbki. Jako „zakwity” sinic rozumiemy niebieskozielone kożuchy unoszące się na powierzchni wody. Jednak wiele gatunków sinic ma wakuole gazowe, których obecność umożliwia zmiany ciężaru właściwego komórek i zdolność do przemieszczania się w pionie toni wodnej przez regulację własnej gęstości. Dopiero kiedy występują w zbiorniku w dużych ilościach (kilkadziesiąt milionów komórek na litr), koncentrują się przy powierzchni wody i mogą być łatwo spychane przez wiatr do zatok, gdzie tworzą gruby kożuch [30]. Aby uzyskać czystsza wodę, w stacjach uzdatniania wody często pobiera się ją z większej głębokości. Nie ma informacji o hepatotoksycznych sinicach żyjących w osadach dennych, jednak komórki przetrwalnikowe sinic mogą tam przeżywać wiele miesięcy, a nawet lat. O metodach kontroli i ograniczania zakwitów sinic napisano w pracach przeglądowych [2, 3, 6].

EKSTRAKCJA TOKSYN Z KOMÓREK SINIC

Poza oznaczaniem toksyn w wodzie celowe jest również ich oznaczanie w komórkach sinic. Aby oznaczyć zawartość mikrocystyn wewnątrz komórek, trzeba te związki najpierw stamtąd „wydobyć”. Efektywna ekstrakcja mikrocystyn z komórek jest trudna ze względu na bardzo trwałą ścianę komórkową. W celu jej uszkodzenia i uwolnienia toksyn w większości prac stosowano osuszanie w niskiej temperaturze i pod zmniejszonym ciśnieniem (tzw. liofilizację), ale również cykl zamrażanie–odpompowanie [31] lub działanie ultradźwięków [32]. Komórki sinic można odwirować lub odsączyć z pobranej próbki. Do sączenia komórek stosowano sączki z włókna szklanego, bardzo dobre są do tego celu sączki Whatman GF/C (średnica porów 1,2 μm) [31].

Kolejnym problemem jest dobór ekstrahenta. Mikrocystyny są łatwo rozpuszczalne w wodzie (rozpuszczalność wyższa niż 1 g/dm³) oraz w rozpuszczalnikach polarnych. W wodach jezior, na skutek obecności grup polarnych, mają one tendencję do pozostawiania w fazie wodnej i tylko w kilku procentach są adsorbowane przez osady denne oraz zawieszane cząstki stałe [33]. Oczywiście

można ekstrahować toksyny wodą ze względu na łatwą procedurę [32, 34]. Sinice są jednak organizmami bogatymi w rozpuszczalne w wodzie proteiny, których wysoka zawartość stwarza problemy w analizie chromatograficznej. Dobór ekstrahenta powinien pozwolić na zmniejszenie ilości protein w badanym materiale. Ekstrakcja toksyn z uszkodzonych komórek sinic 5% kwasem octowym okazała się pod tym względem o wiele lepsza od ekstrakcji wodą. Poza tym po ekstrakcji rozcieńczonym kwasem octowym ekstrakt może być bezpośrednio poddany wzbogaceniu [35]. Stosowano również ekstrakcję mieszaniną *n*-butanol–metanol–woda (5:20:75) [36] oraz metanolem [31]. Metanol pozwala na równie wydajną ekstrakcję mikrocystyny-LR jak rozcieńczony kwas octowy, dodatkowo jest on o wiele bardziej wydajny (ok. 5–10 razy) w ekstrakcji innych, bardziej hydrofobowych odmian mikrocystyn, jednak ekstrakt zawiera duże ilości barwników sinic, m.in. chlorofili. Zaletą metanolu jest łatwość odparowania już w temperaturze około 40 °C. Ekstrakcja mieszaniną *n*-butanol–metanol–woda okazała się z kolei ok. 15% mniej wydajna niż ekstrakcja metanolem. Jest to jednak również o wiele bardziej wydajna metoda w przypadku ekstrakcji bardziej hydrofobowych odmian mikrocystyn niż ekstrakcja rozcieńczonym kwasem octowym [31].

OCZYSZCZANIE I ZAGĘSZCZANIE (WZBOGACANIE) PRÓBKII

Po ekstrakcji toksyn z komórek potrzebne jest dalsze oczyszczanie próbki w celu eliminacji protein, barwników i innych związków organicznych i nieorganicznych przeszkadzających w rozdziale i oznaczaniu mikrocystyn. Bez odpowiedniego oczyszczenia próbki przed nastrzykiem kolumna do HPLC może zostać uszkodzona. Pobrane próbki wody trzeba zagęścić, ponieważ toksyny występują w wodzie w ilościach śladowych. Bez uprzedniego wzbogacenia próbki wody nie jest możliwe późniejsze oznaczanie mikrocystyn za pomocą HPLC z detekcją spektrofotometryczną w ilościach odpowiadających normom WHO (mikrogram toksyny na litr analizowanej wody pitnej). Przeważnie stosuje się nanoszenie próbki na kolumnę wypełnioną żelalem silikonowym z przyłączonymi chemicznie grupami *n*-oktadecylowymi (*reversed-phase octadecylsilica* – RP-ODS, C₁₈), stosując przemywanie oraz elucję (selektywną desorpcję) toksyn wodą lub roztworem wodnym metanolu. O wiele bardziej wydajny jest proces ekstrakcji do fazy stałej (*solid-phase extraction* – SPE), w którym próbka jest wzbogacona na minikolumnie podłączonej do układu wytwarzającego próżnię lub nadciśnienie w celu umieszczenia substancji analizowanej na niewielkiej powierzchni sorbentu. Próbka raz zaadsorbowana w ten sposób może być przechowywana nawet kilka miesięcy. W SPE, przy wzbogacaniu próbek zawierających mikrocystyny, jako sorbentu używa się głównie RP-ODS. Istnieją różnego rodzaju komercyjne układy do SPE produkowane przez firmy Baker, Analytichem/Varian (Bond Elut), Waters (Sep-Pak), Merck (LiChrolut)

i in. Harada ze wsp. stwierdził, że układy do SPE firmy Baker mają, w przypadku wzbogacania tą metodą próbek zawierających mikrocystynę-LR, najlepsze właściwości adsorpcyjne [35]. Tsuji i in. przetestowali, czy nadają się do oczyszczania mikrocystyn różne inne niż C^{18} sorbenty Bond-Elut. Jednak tylko żel silikonowy (SI) miał zadowalające właściwości adsorpcyjne. Przepuszczanie próbki zawierającej toksyny przez kolumnę wypełnioną innym sorbentem niż RP-ODS może być więc stosowane jedynie jako oczyszczanie uzupełniające przed nastrzykiem na kolumnę do HPLC, po uprzednim wzbogaceniu przy użyciu RP-ODS [37]. Przy optymalizacji warunków wzbogacania próbki pomaga znajomość współczynnika podziału woda-oktanol, zawierającego informację o hydrofobowości cząsteczki [38]. Współczynnik ten można otrzymać chromatograficznie, mierząc czas retencji danego związku na kolumnie z RP-ODS przy użyciu wody jako eluenta [33]. Rivasseau i in. zoptymalizowali parametry SPE, ustalając następującą procedurę: aktywowali oni za pomocą 5 ml metanolu wypełnienie RP-ODS (500 mg) minikolumny firmy Baker, kondycjonowali minikolumnę (przygotowywali ją do naniesienia próbki) za pomocą 10 ml chromatograficznie czystej wody, nanosili 500 ml analizowanej wody z szybkością 10 ml na minutę, przemywali minikolumnę przy użyciu 5 ml 30% metanolu, następnie przez 2 min przepuszczali powietrze przez minikolumnę oraz desorbowali z niej toksyny przy użyciu 3 ml metanolu zakwaszonego 1% kwasem trifluoroctowym (*trifluoroacetic acid* – TFA) [33].

ROZDZIAŁ I IDENTYFIKACJA TOKSYN

Chromatografia oraz elektroforeza kapilarna to w przypadku mikrocystyn jedyne techniki analityczne, które pozwalają na rozdzielanie toksyn oraz ich identyfikację [39]. W jednym zakwiecie sinic może się znajdować nieraz kilkanaście odmian mikrocystyn [40]. Również z tego powodu konieczne jest użycie bardziej skomplikowanej metody analitycznej. Brak komercyjnie dostępnych syntetycznych lub naturalnych standardów wpływa na możliwości analizy chromatograficznej toksyn. Kilka standardów toksyn jest dostarczanych przez firmy Sigma-Aldrich lub Calbiochem po dosyć wysokich cenach. Duży popyt przekracza jednak znacznie możliwości tych firm. Kolejnym problemem jest dobór fazy stacjonarnej, ruchomej oraz innych parametrów rozdziału chromatograficznego. Mikrocystyny są peptydami o niskiej masie cząsteczkowej, wynoszącej ok. 1000 Da, trwałymi chemicznie podczas wzbogacania próbki oraz rozdziału chromatograficznego [41]. Jonizacja ich grup karboksylowych zachodzi przy pH 3,3–3,4 [33]. Edwards i in. wypróbowali kilka faz stacjonarnych C_{18} do HPLC produkowanych przez różne firmy, często stosowanych do rozdzielania peptydów. Najlepszy rozdział mikrocystyn osiągnięto na kolumnach wypełnionych fazą Hyperprep HS BDS C_{18} (rozmiar cząstek 8 μ m,

średnica porów 10 nm) firmy Shandon HPLC [40]. Do celów analitycznych stosuje się kolumny o długości od 150 do 300 mm oraz średnicy ok. 4 mm (najczęściej są to wymiary 250 mm oraz 4,6 mm). Fazę ruchomą stanowi zazwyczaj gradient acetonitrylu lub metanolu w wodzie. Wydajność chromatograficzna fazy ruchomej poprawia się znacznie przez dodanie np. TFA. Pozwala on na utrzymanie niskiego pH, przy którym wolne grupy karboksylowe w mikrocystynach są uprotonowane. Chociaż elucja gradientowa daje lepsze rezultaty, stosuje się jeszcze często warunki izokratyczne. Harada i in. [35] stosowali trzy izokratyczne fazy ruchome do rozdzielania mikrocystyn: metanol – 0,05% TFA (6:4), metanol – 0,05 M bufor fosforanowy (pH 3) (6:4) oraz metanol – 0,05 M siarczan sodu (1:1). Przykładowe fazy gradientowe to gradient acetonitryl – 0,05% TFA, pozwalająca na wyjątkowo dobry rozdział mikrocystyn [42], lub gradient acetonitryl – woda z dodatkiem 0,008 M octanu amonu [32].

Widma absorpcyjne roztworów mikrocystyn w zakresie nadfioletu wykazują charakterystyczne pasmo z maksimum przy 238 nm, związane ze sprzężonym układem wiązań podwójnych w ADDA. Jest ono dosyć intensywne, ponieważ np. współczynnik absorpcji molowej dla mikrocystyny-LR wynosi 39 800 [43]. W przypadku mikrocystyn zawierających tryptofan pojawia się drugie maksimum przy 222 nm [31], natomiast izomery geometryczne przy szóstym węglu w ADDA mają maksima absorpcji przy 242 nm oraz trochę mniejsze współczynniki absorpcji molowej [43]. Przy rozdzielaniu chromatograficznym pozwala to na zastosowanie detekcji spektrofotometrycznej w zakresie nadfioletu. W przypadku detekcji za pomocą standardowego spektrofotometru stosuje się zwykle pomiar przy 238 nm. Krokiem naprzód jest użycie diodowego detektora spektrofotometrycznego (*Diode Array Detector* – DAD), który umożliwia pomiar całego widma w zakresie np. 200–300 nm w każdej chwili rozdzielania. Pozwala on na skuteczną identyfikację mikrocystyn na podstawie ich charakterystycznych widm absorpcyjnych oraz eliminację innych frakcji, czego nie można zrobić tak dobrze przy zastosowaniu detekcji przy pojedynczej długości fali lub nawet kilku wybranych długościach fal [31]. Układy HPLC-DAD produkowane przez różne firmy stały się obecnie niemal standardem w analizie mikrocystyn. Użycie HPLC z detekcją spektrofotometryczną pozwala na detekcję toksyn w ilościach rzędu kilku nanogramów. Ograniczeniem metody jest objętość próbki nastrzykiwana jednorazowo na kolumnę analityczną. W analitycznych wersjach HPLC wynosi ona standardowo 20 μ l. Jeżeli w jednym litrze analizowanej wody pitnej znajduje się 1 μ g toksyny (norma WHO), to w objętości 20 μ l jest jej zaledwie 20 pikogramów. Jest więc oczywiste, że próbka musi być wcześniej mniej więcej tysiącrotnie zagęszczona, co umożliwia jej wzbogacenie metodą SPE. Innym sposobem na zwiększenie czułości jest detekcja za pomocą spektrometru mas [44] lub też derywatywacja toksyn i ich detekcja za pomocą pomiaru fluorescencji [45] lub chemiluminescencji [46].

Scharakteryzowano widma masowe wielu mikrocystyn, otrzymane np. metodami ESIMS (*Electrospray Ionisation Mass Spectrometry*) [47] lub FABMS (*Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry*) [48]. Cechą charakterystyczną widm masowych wszystkich mikrocystyn zawierających niezmodyfikowany łańcuch, będący częścią ADDA, jest charakterystyczne maksimum przy m/z 135 [49]. Kondo i in. oznaczali mikrocystyny w ilościach pikogramowych za pomocą chromatografu cieczowego, sprzężonego ze spektrometrem mas [44]. Detekcja masowa jest jednak wciąż zbyt kosztowna, szczególnie dla mniejszych laboratoriów [39]. Zamiast detekcji masowej można zastosować detekcję elektrochemiczną jako metodę uzupełniającą [50]. Wypróbowano też SPE połączone w jeden układ z HPLC na zasadzie przełączania kolumn, co prowadzi m.in. do zwiększenia szybkości analizy (całkowity czas analizy próbki wody – 90 min) oraz zwiększa objętość próbki, która może być jednokrotnie analizowana [51].

Techniką komplementarną do HPLC jest elektroforeza kapilarna (CE – *Capillary Electrophoresis*). Bateman i in. [52] zastosowali tę technikę w kombinacji ze spektrometrem mas do oznaczania mikrocystyn. Osiągnęli oni 0,2 $\mu\text{g/ml}$ jako granicę detekcji mikrocystyny-LR tą metodą. Chromatografia cienkowarstwowa (TLC – *Thin-Layer Chromatography*) jest użyteczną techniką w oznaczaniu mikrocystyn, chociaż wciąż niedocenianą. Aparatura do TLC jest względnie prosta i tania. Za pomocą tej techniki można oznaczać kilka próbek jednocześnie, a oczyszczanie próbki ma tutaj mniejsze znaczenie niż w przypadku HPLC. Użycie technik dwuwymiarowych pozwala na rozdział nieraz bardzo skomplikowanych mieszanin. Harada i in. [53] osiągnęli za pomocą TLC na żelu silikonowym przy użyciu faz ruchomych octan etylu–izopropanol–woda (4:3:7) lub chloroform–metanol–woda (65:35:10), ok. 100 nanogramów jako granicę detekcji mikrocystyn. Ojanperä i in. [54] potrafili oznaczyć 10 μg mikrocystyny-LR na gram zliofilizowanych komórek sinic przy zastosowaniu ekstrakcji toksyn rozcieńczonym kwasem octowym, wzbogacania próbki przez SPE na RP-ODS oraz analizy za pomocą TLC na żelu silikonowym, przy zastosowaniu fazy ruchomej octan etylu–izopropanol–woda (9:6:5) oraz skaningowego detektora densytometrycznego.

Warto również wspomnieć o metodach nie pozwalających na rozdzielenie mieszaniny toksyn, ale niekiedy bardzo czułych. Zaproponowano np. metody analityczne pozwalające oznaczyć całkowitą zawartość toksyn. Są one oparte na tworzeniu kwasu 4-fenyl-3-metoksy-2-metylomasłowego jako produktu utleniania mikrocystyn metodą Lemieux (mieszaniną metanadjudanu sodu i nadmanganianu potasu) albo przez ozonolizę. Produkt ten jest następnie oznaczany jako ester metylowy przy użyciu chromatografu gazowego z płomieniowym detektorem jonizacyjnym albo z detektorem mas. Może on być również derywatyzowany i oznaczany przy użyciu HPLC z detektorem fluorescencyjnym w ilościach pikogramowych [55–57]. Metody tego typu mają jednak wiele słabych punktów. Toksyczność różnych odmian mikrocystyn nie jest

taka sama i całkowita zawartość ADDA nie jest wyznacznikiem toksyczności zakwitów. Poza tym wiele produktów degradacji mikrocytyn zawiera ADDA, co prowadzi do zawyżonego wyniku oznaczenia stężenia toksyn. Istnieje również kilka odmian mikrocytyn, w których ADDA jest zmodyfikowany. Nie wiadomo, jak odmiany te zachowują się w sugerowanej procedurze analitycznej. Bardzo czułe są również, nie omówione w tym artykule, metody biochemiczne (test hamowania aktywności fosfatazy proteinowej) lub immunologiczne (ELISA), pozwalające na detekcję mikrocytyn w zakresie pikogramów. Metody te są szybkie, ale mogą często prowadzić do fałszywych wyników. Mogą one mieć zastosowanie przy monitorowaniu wód [1, 3, 24].

UWAGI KOŃCOWE

Ze względu na opisane zagrożenia stacje uzdatniania wody oraz laboratoria zajmujące się analizą jakości wody pitnej w naszym kraju powinny posiadać możliwości oznaczania zawartości toksyn sinic w wodzie oraz ich usuwania lub degradacji w procesie uzdatniania wody. Warto się również zastanowić nad oznaczaniem toksyn sinic w wodzie wodociągowej dużych miast. Powinno się również szerzej niż dotąd informować społeczeństwo o niebezpieczeństwach związanych z zakwitami toksycznych sinic, czemu między innymi służy niniejszy artykuł.

Podziękowania

Dziękuję Panu mgr. Tadeuszowi Bochni za fachowe uwagi krytyczne oraz Panu dr. hab. Zbigniewowi Lechowskiemu za wprowadzenie w temat. Dziękuję również Fundacji na rzecz Nauki Polskiej za stypendium krajowe.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

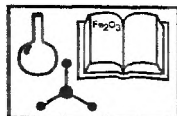
- [1] K. Sivonen, *Mycotoxins and Phycotoxins – Developments in Chemistry, Toxicology and Food Safety*, 1998, s. 547.
- [2] M. Rogalska-Kupiec, T. Bochnia, *Wiad. Botaniczne*, 1998, **42**, 11.
- [3] W. W. Charmichael, *Adv. Botanical Res.*, 1997, **27**, 211.
- [4] K. Sivonen, *Phycologia*, 1996, **35**, 12.
- [5] W. W. Carmichael, *Scientific American*, 1994, **270**, 78.
- [6] M. Tarczyńska, M. Zalewski, *Gosp. Wodna*, 1995, **4**, 83.
- [7] M. Tarczyńska, M. Zalewski, *Zintegrowana strategia ochrony i zagospodarowania ekosystemów wodnych*, „Biblioteka Monitoringu Środowiska”, Uniwersytet Łódzki 1994, s. 79.
- [8] M. Tarczyńska, K. Izydorczyk, M. Zalewski, *Raport o stanie środowiska w województwie sieradzkim w latach 1995–1996*, „Biblioteka Monitoringu Środowiska”, Sieradz 1997, s. 145.
- [9] A. K. M. Kabziński, H. Scholl, *Ogólnopolskie Sympozjum: Problemy analityczne ozna-*

- czania substancji rakotwórczych w wodach, Państwowy Zakład Higieny, Warszawa, materiały konferencyjne, 1997, 121.
- [10] A. K. M. Kabziński, H. Scholl, S. Domagała. *Biological Processes in Recultivation of Lakes*, Łódź 1995, s. 221.
- [11] M. R. Prinsep, F. R. Caplan, R. E. Moore, G. M. L. Patterson, R. E. Honkanen, A. L. Boynton, *Phytochemistry*, 1992, **31**, 1247.
- [12] K. L. Rinehart, M. Namikoshi, B. W. Choi. *J. Appl. Phycology*, 1994, **6**, 159.
- [13] G. A. Godd, C. J. Ward, K. A. Beattie, S. G. Bell, *The Phototrophic Prokaryotes*, Kluwer Academic, New York 1999, 623.
- [14] S. Pouria, A. de Andrade, J. Barbosa, R. L. Cavalcanti, V. T. S. Barreto, C. J. Ward, W. Preiser, G. K. Poon, G. N. Neild, G. A. Codd, *Lancet*, 1998, **352**, 21.
- [15] E. M. Jochimsen, W. W. Carmichael, J. An, D. M. Cardo, S. T. Cookson, C. E. M. Holmes, M. B. de C. Antunes, D. A. de M. Filho, T. M. Lyra, V. S. T. Barreto, S. M. F. O. Azevedo, W. R. Jarvis, *New Engl. J. Med.*, 1998, **338**, 873.
- [16] R. M. Dawson, *Toxicon*, 1998, **36**, 953.
- [17] M. Craig, H. A. Luu, T. L. McCready, D. Williams, R. J. Andersen, C. F. B. Holmes, *Biochem. Cell Biol.*, 1996, **74**, 569.
- [18] T. Abe, T. Lawton, J. D. B. Weyers, G. A. Codd, *New Phytologist*, 1996, **133**, 651.
- [19] G. A. Codd, J. S. Metcalf, K. A. Beattie, *Toxicon*, 1999, **37**, 1181.
- [20] Y. Ueno, S. Nagata, T. Tsutsumi, A. Hasegawa, M. F. Watanabe, H.-D. Park, G.-C. Chen, G. Chen, S.-Z. Yu, *Carcinogenesis*, 1996, **17**, 1317.
- [21] P. Gajdek, *Postępy Biol. Kom.*, 1999, **26**, 743.
- [22] T. W. Lambert, C. F. B. Holmes, S. E. Hruday, *Water Res.*, 1996, **30**, 1411.
- [23] K. Himberg, A.-M. Keijola, L. Hiisvirta, H. Pyysalo, K. Sivonen, *Water Res.*, 1989, **23**, 979.
- [24] J. Meriluoto, A.-S. Härmälä-Braskén, J. Eriksson, D. Toivola, T. Lindholm, *Phycologia*, 1996, **35**, 125.
- [25] L. Shi, W. W. Carmichael, I. Miller, *Arch. Microbiol.*, 1955, **163**, 7.
- [26] M. F. Watanabe, K. Tsuji, Y. Watanabe, K.-I. Harada, M. Suzuki, *Natural Toxins*, 1992, **1**, 48.
- [27] M. Ikawa, N. Phillips, J. F. Haney, J. J. Sasner, *Toxicon*, 1999, **37**, 923.
- [28] W. W. Carmichael, P. R. Gorham, *The Water Environment. Algal Toxins and Health*, Plenum Press, New York 1981, s. 161.
- [29] M. M. Watanabe, K. Kaya, N. Takamura, *J. Phycology*, 1992, **28**, 761.
- [30] R. L. Oliver, *J. Phycology*, 1994, **30**, 161.
- [31] L. A. Lawton, C. Edwards, G. A. Codd, *Analyst*, 1994, **119**, 1525.
- [32] G. J. Jones, I. R. Falcomer, R. M. Wilkins, *Environ. Toxicol. Water Qual.*, 1995, **10**, 19.
- [33] C. Rivasseau, S. Martins, M.-C. Hennion, *J. Chromatogr. A*, 1998, **799**, 155.
- [34] R. J. Wicks, P. G. Thiel, *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**, 1413.
- [35] K.-I. Harada, K. Matsuura, M. Suzuki, H. Oka, M. F. Watanabe, S. Oishi, A. M. Dahlem, V. R. Beasley, W. W. Carmichael, *J. Chromatogr.*, 1988, **448**, 275.
- [36] T. Trishnamurthy, W. W. Carmichael, E. W. Sarver, *Toxicon*, 1986, **24**, 865.
- [37] K. Tsuji, S. Naito, F. Kondo, M. F. Watanabe, S. Suzuki, H. Nakazawa, M. Suzuki, T. Shimada, K.-I. Harada, *Toxicon*, 1994, **32**, 1251.
- [38] M.-C. Hennion, V. Pichon, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**, 576.
- [39] J. Meriluoto, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **352**, 277.
- [40] C. Edwards, L. A. Lawton, S. M. Coyle, P. Ross, *J. Chromatogr. A*, 1996, **734**, 175.
- [41] K. Tsuji, S. Naito, F. Kondo, N. Ishikawa, M. F. Watanabe, M. Suzuki, K.-I. Harada, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**, 173.
- [42] L. A. Lawton, C. Edwards, K. A. Beattie, S. Pleasance, G. J. Dear, G. A. Codd, *Natural Toxins*, 1995, **3**, 50.

- [43] K.-I. Harada, K. Matsuura, M. Suzuki, M. F. Watanabe, S. Oishi, A. M. Dahlem, V. R. Beasley, W. W. Carmichael, *Toxicon*, 1990, **28**, 55.
- [44] F. Kondo, Y. Ikai, H. Oka, H. Matsumoto, S. Yamada, N. Ishikawa, K. Tsuji, K.-I. Harada, T. Shimada, M. Oshikata, M. Suzuki, *Natural Toxins*, 1995, **3**, 41.
- [45] K.-I. Harada, M. Oshikata, T. Shimada, A. Nagata, N. Ishikawa, M. Suzuki, F. Kondo, M. Shimizu, S. Yamada, *Natural Toxins*, 1997, **5**, 201.
- [46] H. Murata, H. Shoji, M. Oshikata, K.-I. Harada, M. Suzuki, F. Kondo, H. Goto, *J. Chromatogr. A*, 1995, **693**, 263.
- [47] M. Yuan, M. Namikoshi, A. Otsuki, K. L. Rinehart, K. Sivonen, M. F. Watanabe, *J. Mass Spectr.*, 1999, **34**, 33.
- [48] M. Namikoshi, M. Yuan, K. Sivonen, W. W. Carmichael, K. L. Rinehart, L. Rouhiainen, F. Sun, S. Brittain, A. Otsuki, *Chem. Res. Toxicol.*, 1998, **11**, 143.
- [49] F. Kondo, Y. Ikai, H. Oka, N. Ishikawa, M. F. Watanabe, M. Watanabe, K.-I. Harada, M. Suzuki, *Toxicon*, 1992, **30**, 227.
- [50] J. Meriluoto, B. Kincaid, M. R. Smyth, M. Wasberg, *J. Chromatogr. A*, 1998, **810**, 226.
- [51] H. S. Lee, C. K. Jeong, H. M. Lee, S. J. Choi, K. S. Do, K. Kim, Y. H. Kim, *J. Chromatogr. A*, 1999, **848**, 179.
- [52] K. P. Bateman, P. Thibault, D. J. Douglas, R. L. White, *J. Chromatogr. A*, 1995, **712**, 253.
- [53] K. L. Harada, M. Suzuki, A. M. Dahlem, V. R. Beasley, W. W. Carmichael, K. L. Rinehart Jr., *Toxicon*, 1998, **26**, 433.
- [54] I. Ojanperä, A. Pelander, E. Vuori, K. Himberg, M. Waris, K. Niinivaara, *J. Planar Chromatogr.*, 1995, **8**, 69.
- [55] T. Sano, K. Nohara, F. Shiraishi, K. Kaya, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1992, **49**, 163.
- [56] K.-I. Harada, H. Murata, Z. Qiang, M. Suzuki, F. Kondo, *Toxicon*, 1996, **34**, 701.
- [57] K. Kaya, T. Sano, *Anal. Chim. Acta*, 1999, **386**, 107.

Praca wpłynęła do Redakcji 6 grudnia 1999

DYDAKTYKA W CHEMII



PODRĘCZNIK MULTIMEDIALNY W KSZTAŁCENIU CHEMICZNYM THE MULTIMEDIAL TEXTBOOK IN CHEMISTRY TEACHING

Hanna Gulińska, Andrzej Burewicz

*Zakład Dydaktyki Chemii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

Abstract

Wprowadzenie

1. Zmiany w technologii kształcenia chemicznego
2. Od podręcznika konwencjonalnego do multimedialnego
3. Struktura programów multimedialnych a efekty kształcenia chemicznego
4. Podręcznik multimedialny *Chemia z elementami ekologii*
5. Podręczniki multimedialne w sieci komputerowej
6. Technologia medialna w rękach nauczyciela

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. Hanna Gulińska jest pracownikiem naukowo-dydaktycznym w Zakładzie Dydaktyki Chemii UAM w Poznaniu. Pracę doktorską obroniła w 1982 r. Tytuł dra hab. otrzymała w 1997 r. na podstawie rozprawy pt. *Strategia multimedialnego kształcenia chemicznego*.

Jest współautorką bądź autorką kilkudziesięciu prac z dziedziny dydaktyki chemii oraz podręczników i skryptów dla studentów i nauczycieli. *Niektóre problemy dydaktyki chemii* były pierwszym podręcznikiem audiowizualnym tego typu w Polsce.

Jest współtwórcą zestawu wideoprogramów do nauczania chemii w gimnazjum i liceum.



Prof. zw. dr hab. Andrzej Burewicz, kierownik Zakładu Dydaktyki Chemii UAM w Poznaniu, jest autorem bądź współautorem kilkunastu książek i podręczników z obudową medialną oraz wielu artykułów w czasopiśmie polskich i zagranicznych. Jest także współautorem kilkudziesięciu edukacyjnych programów magnetowidowych do nauczania chemii i ochrony środowiska, kilkunastu edukacyjnych programów komputerowych, kilkunastu edukacyjnych systemów multimedialnych

zalecanych przez MEN do użytku szkolnego.

Prof. A. Burewicz jest m.in. członkiem Komisji Ministerialnej ds. Reformy Szkolnej, przewodniczącym Komisji Chemicznej PAN w Poznaniu, członkiem Rady Programowej Centralnej Komisji Egzaminacyjnej przy MEN i przewodniczącym Sekcji Dydaktycznej PTCh.

Jest organizatorem VII-XI Szkół Problemów Dydaktyki Chemii oraz I-VIII Konferencji Dydaktyków Chemii.

Promotor 50 prac magisterskich, 5 prac doktorskich, opiekun 1 pracy habilitacyjnej.

Odbył staże naukowe w State University of Kansas (1971), State University of New York at Stony Brook (1984), The University of Jordan (Amman, 1989) i Oakland University (Michigan, 1992, 1995, 1999).

ABSTRACT

A review of current textbooks on the teaching of chemistry allows us to state that an ever-growing number of them are not only very thoroughly illustrated, but are supplemented by many didactic media. The elements supporting the textbook should be treated as unique elements added at the time that the text itself was already in existence. Quite a different teaching approach is found in the case of textbooks created from the outset with the idea of using many medial codes of presenting information and having a unitary structure with specially prepared supporting media (slides, overhead transparencies, video-cassettes). In the situation where the supporting media comprise the fundamental element of the audio-visual textbook, taking over a considerable amount of its content, the preparation of the appropriate materials takes on the central role in creating the book itself.

Preparation of a textbook fulfilling the above-mentioned criteria encounters difficulties primarily of a technical nature. The hope for overcoming them lies over more often in multimedial textbooks. Working with a multimedial textbook of this type should place the student in a research situation, creating conditions for conducting independent research – seeking answers to posed questions and providing solutions to theoretical and practical problems. Substitution of the traditional textbook with multimedial one opens several hitherto unused avenues of action made available through the new educational technology.

In Poland, multimedial textbooks have yet to be developed, which would be devoted to the teaching of chemistry at the high school and junior high school level (from 13 to 18 years) and meeting the standards of the curriculum. These considerations have resulted in our developing research aimed at an evaluation of the effectiveness of chemistry teaching supported by multimedial programs. The latter are aimed at intellectual and manual motivation of the students through emotional engagement and the way they reinforce information retention and provide acceptable methods of systematizing information elicited by the structure of the multimedial programs themselves.

In considering the results of our research, confirming the possibility of a considerable improvement in the effectiveness of teaching natural science subjects by means of multimedia, we undertook activities aimed at developing multimedial textbooks for the teaching of chemistry at various educational levels. This undertaking of considerable scope is initiated by the textbook *Chemistry with Elements of Ecology* by H. Gulińska and A. Burewicz, aimed at the high school level of teaching.

The textbook *Chemistry with Elements of Ecology* is composed of three parts (each on two CD-ROMs) and contains the following subject area groups:

- Part 1 – “Chemistry Fundamentals”,
- Part 2 – “Types of Inorganic Compounds”,
- Part 3 – “Carbon and Its Compounds”.

WPROWADZENIE

W wyidealizowanym modelu kształcenia przyrodniczego studenci (uczniowie) mają bliski kontakt z eksperymentem chemicznym czy biologicznym i skorym do pomocy nauczycielem. Faktycznie jednak liczba prowadzonych prac eksperymentalnych na każdym poziomie tego kształcenia jest ograniczona do bezpiecznych i tańszych, a liczebność grup (klas) utrudnia bezpośredni kontakt uczących się z nauczycielem prowadzącym zajęcia. Nauczanie przebiega najczęściej w formie podającej (wykład), a laboratorium jest przystosowane do zilustrowania tych treści, które były poruszane w czasie wykładu. Niestety, wykład bywa często nieefektywny ze względu na różny poziom percepcji uczących się, których praca dotyczy przyjęcia informacji w postaci bodźców wzrokowo-słuchowych za pośrednictwem odpowiednich analizatorów oraz notowania treści, które postanowili zapamiętać. Poziom ich uwagi obniża się szybko i po 15 minutach spada do 60% faktycznie uważających. Liczba rzeczywiście zainteresowanych tematem zajęć wynosi zazwyczaj poniżej 50% całego audytorium. Zainteresowanie to można zwiększyć, zachęcając słuchaczy do odpowiedzi na pytania lub udziału w pracach wynikających ze stosowania różnego rodzaju środków dydaktycznych [1]. Jak duże znaczenie mają zabiegi aktywizujące świadczy przeprowadzony przed laty eksperyment, w którym udoskonalenie struktury filmu przez wprowadzenie pytań i uogólnień wpłynęło korzystnie na efektywność procesu uczenia się [2]. W latach 1991–1993 wykazano, że korzystanie podczas wykładu z prezentacji eksperymentów dotyczących elementów kinetyki chemicznej (oglądanie, opisywanie zjawisk, analizowanie wyników, określanie równań szybkości reakcji) przyczynia się do osiągnięcia zdecydowanie lepszych rezultatów niż w sytuacji, gdy studenci najpierw słuchali wykładu, a zajęcia w laboratorium odbywali po upływie pewnego czasu [3]. Odstęp między wykładem a jego ilustracją powodował bowiem, że wielu studentów z trudem kojarzyło teorię z praktyką.

Również przebieg zajęć laboratoryjnych w pracowni bywa niekiedy daleki od doskonałego modelu. Dużo czasu przeznaczają się na oczekiwanie na potrzebny sprzęt i odczynniki, a asystenci (nauczyciele) mają niewiele okazji do dyskusji z uczestnikami zajęć. W latach 1995–1996 ustalono, że włączenie do systemu prac laboratoryjnych edukacyjnych programów multimedialnych może przyczynić się do złagodzenia obserwowanych trudności. Eksperyment pedagogiczny przeprowadzony w University of Northern Colorado oraz University of Illinois at Urbana-Champaign polegał na tym, że przez kilka kolejnych lat studenci (w liczbie dwóch tysięcy) przez jeden semestr wykonywali tylko 50% zajęć w trybie laboratoryjnym, a pozostałą część odbywali korzystając z kilkunastu komputerów w sieci. Studenci na przemian realizowali zajęcia laboratoryjne i komputerowe z programem multimedialnym „Odkrywanie chemii”. W wyniku tych zmian część przestrzeni laboratoryjnej można było zagospodarować do innych celów dydaktycznych, uzyskując równocześnie oszczędności

finansowe, związane m.in. z ograniczeniem zużycia odczynników chemicznych. Stosowanie multimediów umożliwiało również stawianie hipotez i ich praktyczną weryfikację, a także sprawdzanie umiejętności manualnych, takich jak np. miareczkowanie. Podczas zajęć multimedialnych nauczyciele mogli poświęcić więcej czasu indywidualnym kontaktom ze studentami. Uczący się nie musieli pisać długich sprawozdań, a ich praca przebiegała sprawniej, gdyż byli lepiej przygotowani do wykładów i ćwiczeń. Grupy korzystające z programów multimedialnych i pomocy osoby prowadzącej uzyskały 83% poprawnych odpowiedzi w teście kontrolnym, grupy przygotowujące się do wykonania eksperymentu wyłącznie z pomocą programów multimedialnych 59%, a grupy pracujące w sposób tradycyjny w laboratorium chemicznym 80% odpowiedzi dobrych. Po zakończeniu eksperymentu 74% studentów oceniło zajęcia multimedialne jako bardzo efektywne, 73% jako pomocne, a tylko 44% uznało wykonywanie eksperymentów w sposób tradycyjny za najważniejsze w nauczaniu chemii. Zwracano przy tym uwagę na fakt, że stosowanie strategii kształcenia multimedialnego wymaga od uczącego się określonych predyspozycji do pracy samodzielnej, konsekwencji i samokontroli [4].

1. ZMIANY W TECHNOLOGII KSZTAŁCENIA CHEMICZNEGO

Techniki multimedialne zapewniające aktywne uczestnictwo uczniów i studentów, efektywne wykorzystanie ich czasu oraz dające możliwość indywidualnej kontroli są więc inspiracją do innowacji w technologii kształcenia chemicznego. Mówi się, że są i będą one katalizatorem zmian edukacji chemicznej. Nowa metodologia nauczania chemii wystawia uczących się na działanie wielu bodźców, zmusza ich do dokonywania wyborów, integruje wszystkie typy doświadczeń nabytych w trakcie procesu nauczania, ponieważ ogólne reguły i prawa mogą być prezentowane i ilustrowane w tym samym czasie. Mogą oni odkrywać zasady obowiązujące w chemii przez prowadzenie symulowanych eksperymentów, aby na podstawie obserwacji przebiegu doświadczenia formułować odpowiednie wnioski. Ich konkluzje są wówczas weryfikacją postawionych wcześniej hipotez.

Rozwój oprzyrządowania i oprogramowania jest jednym z głównych czynników wpływających na typ i zakres kształcenia przy użyciu mediów. Filmy wideo, grafika komputerowa, animacje pozwalają obserwować przebieg reakcji, a ekran dotykowy i mysz komputerowa umożliwiają bezpośredni kontakt z tym, co dzieje się na ekranie. Ograniczenia leżą więc nie w jakości sprzętu, lecz we właściwej strukturze programów multimedialnych, która powinna zapewniać łatwość interakcji użytkowników z przedstawianymi treściami i wymuszać ich wielokierunkową pracę. Szybki dostęp do każdej informacji, bez względu na sposób jej wizualizacji, eliminuje przerwy w pracy uczących się, wynikające m.in. z niedoskonałości technicznych. W ten sposób nawet mało

wprawny użytkownik komputera może skupić uwagę na treściach nauczania, zamiast, jak dotąd, na technice ich prezentacji. Takie i podobne rezultaty eksperymentów pedagogicznych zachęcają do włączania multimedialnych w proces kształcenia chemicznego i trudno pogodzić się z tym, że nadal wiele zajęć dydaktycznych jest prowadzonych tradycyjną metodą słowną, znaną na długo przed wynalezieniem pisma, a przecież to właśnie przedmioty przyrodnicze są dziedziną, która może w pełni wykorzystać możliwości technologii medialnej.

Kilkuletnie wyniki naszych badań pozwalają twierdzić, że programy multimedialne mogą stanowić w nauczaniu przedmiotów przyrodniczych samoistną metodę kształcenia, przydatną zwłaszcza w indywidualnym uczeniu się [5]. Oczywiście wybrane elementy systemów multimedialnych, czy wręcz całe systemy, mogą być stosowane w innych sytuacjach dydaktycznych jako środki dydaktyczne, zwłaszcza w charakterze przyrządów wspomagających prowadzenie pomiarów w czasie rzeczywistym. Jednakże biorąc pod uwagę omówione już walory i możliwości edukacyjne systemów multimedialnych, traktowanie ich tylko jako środka dydaktycznego byłoby dużym uproszczeniem. Już wcześniej bowiem zwracano uwagę na możliwość określania zaawansowanych środków (np. filmów dydaktycznych) mianem środka-metody [6]. Warunkiem zrealizowania przyjętych założeń jest przygotowanie systemów multimedialnych umożliwiających uczenie się przez przyswajanie, odkrywanie, przeżywanie lub działanie praktyczne oraz zapewniających realizację dwóch faz nauki: fazy orientacji wstępnej i fazy rzeczywistego działania. To rzeczywiste działanie jest możliwe przez omówioną już wcześniej realizację eksperymentu chemicznego wspomaganego komputerem.

2. OD PODRĘCZNIKA KONWENCJONALNEGO DO MULTIMEDIALNEGO

Przegląd i ocena aktualnych podręczników do nauczania chemii pozwala twierdzić, że coraz większa ich liczba ma nie tylko bogatą i staranną szatę graficzną, lecz jest dodatkowo obudowana zestawem środków dydaktycznych. Elementy obudowy konkretnego podręcznika traktować trzeba jako swoiste jego części, dołączone do niego w chwili, gdy on sam już istniał i działał. Przykład podręcznika obudowanego stanowi książka A. Burewicza i in. pt. *Edukacyjne programy komputerowe w nauczaniu chemii*, która stawia sobie za cel dostarczenie czytelnikom przykładów programów komputerowych o różnej strukturze i odmiennej metodyce wykorzystania. Programy te w wersji pełnej lub demonstracyjnej umieszczono na dyskietkach, a sposób ich stosowania opisano w podręczniku [7].

Z odmienną sytuacją dydaktyczną mamy do czynienia w wypadku podręczników pisanych od początku z zastosowaniem wielu kodów przekazu in-

formacji i mających jednolitą strukturę z przygotowaną obudową (przezroczna, foliogramy, kasety wideo). Opisany przypadek dobrze ilustruje struktura książki *Chemia, która zadziwia* autorstwa A. Burewicza, H. Gulińskiej i N. Miranowicza. Dołączone do niej dyskietki z programami komputerowymi o charakterze multimedialnym pozwalają nie tylko na obserwację przedstawionych w książce eksperymentów chemicznych, ale stwarzają możliwość prowadzenia symulowanej analizy przebiegu danego zjawiska w zależności od zadanych przez czytelnika parametrów. Książka ta omawia zarówno pokazy łatwe do przeprowadzenia, jak i pokazy obarczone pewnym ryzykiem laboratoryjnym. Zadaniem tego typu pozycji jest uczynienie chemii przedmiotem frapującym i bardziej zrozumiałym, przez rozbudzenie zainteresowania młodzieży pracami laboratoryjnymi oraz uaktywnienie jej naturalnych pasji badawczych. Każdy z sześćdziesięciu pokazów opisanych w *Chemii, która zadziwia* zawiera spis niezbędnych odczynników chemicznych (z optymalnymi ilościami reagentów) oraz sprzętu laboratoryjnego, a także metodykę przygotowania i przeprowadzenia eksperymentu. Dołączone programy komputerowe przedstawiają wybrane procesy chemiczne w szerszym kontekście merytorycznym. Każdy z nich wymaga aktywnej pracy użytkownika, która polega na samodzielnym modelowaniu przebiegu reakcji chemicznych, zapisywaniu ich przebiegu za pomocą równań reakcji, a także rozwiązywaniu zadań [8].

W sytuacji gdy obudowa ma stanowić podstawowy element podręcznika audiowizualnego, przejmując na siebie znaczną część treści merytorycznych, przygotowanie odpowiednich materiałów przyjmuje się za zadanie nadrzędne względem tworzonego podręcznika, jak w wypadku podręcznika H. Gulińskiej i A. Burewicz pt. *Niektóre problemy dydaktyki chemii – kurs audiowizualny*. Stanowi on, wraz z zestawem kaset magnetowidowych, jednolity element kształcenia i pomoc naukową dla dydaktyków nauk przyrodniczych, studentów (zarówno w czasie zajęć obowiązkowych, jak i podczas samodzielnej nauki), nauczycieli szkół gimnazjalnych i licealnych (pragnących doskonalić swoje kwalifikacje zawodowe) oraz doradców metodycznych. Treść książki obejmuje cztery grupy tematyczne: zagadnienia ogólne z dydaktyki chemii, metodyki nauczania, środki dydaktyczne, wybrane problemy organizacji procesu nauczania-uczenia się chemii. Podział poszczególnych rozdziałów podręcznika na bloki informacyjne, metodyczne, korelacyjne i kontrolne umożliwia niezależne korzystanie z jego poszczególnych fragmentów. Zawarte w nim pytania, problemy, wskazówki alternatywnego korzystania z wideoprogramów oraz obszerny wykaz literatury ogólnodydaktycznej i specjalistycznej przyczyniają się do optymalizacji pracy dydaktycznej oraz jej unowocześnienia. Książka ułatwia dostosowanie wideoprogramów do założonych celów dydaktycznych oraz samodzielną pracę studentów [9].

Przygotowanie podręcznika spełniającego wymienione zadania nastęrcza trudności przede wszystkim natury technicznej. Nadzieję na ich przewyżczenię nie pokłada się coraz częściej w podręcznikach multimedialnych na dyskach

CD-ROM. Praca z podręcznikiem multimedialnym powinna polegać na stawianiu ucznia w sytuacji badawczej oraz tworzeniu warunków do samodzielnego prowadzenia badań – szukania odpowiedzi na pytania, rozwiązywania problemów teoretycznych i praktycznych. Podręcznik audiowizualny powinien mieć ścisły związek z konkretnym programem nauczania i respektować normy i zasady procesu nauczania-uczenia się. Zastąpienie podręcznika tradycyjnego podręcznikiem multimedialnym otwiera wiele nie stosowanych dotychczas dróg działania, dostępnych w nowej technologii kształcenia. Podręcznik multimedialny, oprócz funkcji informacyjnej, powinien zatem pełnić funkcję kierującą i badawczą (wskazywanie dróg samodzielnej pracy użytkownika i rozwijania myślenia twórczego), funkcję ćwiczeniową i stymulatywną (zachęcanie użytkownika do realizacji zadań i ćwiczeń kształcących jego sprawności) oraz funkcję samokształceniową i wychowawczą (ułatwianie użytkownikowi prowadzenia autokontroli i samooceny). Praca z podręcznikiem elektronicznym przebiegać będzie w warunkach odmiennych przede wszystkim z technicznego punktu widzenia. W wypadku podręcznika obudowanego każdy nowy kanał przekazu wiązał się z określonym urządzeniem technicznym, podczas gdy podręcznik multimedialny pozwala na zebranie całości materiału merytorycznego w przestrzeni, na którą składa się odtwarzacz wideodysków oraz dysk CD-ROM lub DVD – zapewniające pracę w systemie interakcyjnym. Nowe nośniki informacji podnoszą nie tylko jakość przekazu, ale usprawniają dostęp do dowolnego fragmentu zarejestrowanych treści. Rozwój elektroniki użytkowej stwarza tym samym dla podręcznika audiowizualnego nową szansę, a jego elektroniczna postać może się stać urzeczywistnieniem idei tego podręcznika – jego rzeczywistą konkretyzacją [10].

W krajach zachodnich dostępnych jest już wiele podręczników, których obudowę stanowią dyski CD-ROM, jak np. *Interactive General Chemistry* CD-ROM J. C. Kotza i in. – zapewniający uczącym się w pełni interakcyjne warunki pracy o charakterze innowacyjnym, czy publikacje D. Ebbinga *Chemistry Interactive* i *Discover Chemistry* J. R. Applinga i D. L. Franka – umożliwiające korzystanie z serii interakcyjnych ćwiczeń o wzrastającym poziomie złożoności [11–13]. Dyski te towarzyszą podręcznikom w wersji dla nauczyciela (materiały do nauczania i prezentowania na lekcji) i dla studenta (materiały uzupełniające, również na taśmie wideo). Umieszczone na nich fotografie, trójwymiarowe modele, animacje inspirują wyobraźnię i kreatywność, co zapewnia interakcję ze strony uczących się. Korzystając z nich, można zobaczyć, usłyszeć i modelować przebieg reakcji chemicznych. Podręcznik T. W. G. Solomonsa pt. *Organic Chemistry CD-ROM* wyposażono w interaktywną grafikę, animacje oraz wiele ćwiczeń manualnych, a podręcznik *Mastering Chemistry* P. A. Wegnera w indywidualne zestawy zadań domowych oraz aktywne łączniki z kilkoma innymi podręcznikami chemii ogólnej [14, 15]. Dyski CD-ROM dołączone do niektórych podręczników, jak np. *Chemistry in Motion* (D. C. Heath), zawierają kilkaset rysunków i sekwencji filmowych wraz z opisami ich efektywnego

stosowania podczas wykładów oraz pokazy wielu doświadczeń chemicznych, które można przeprowadzić na wykładach [16]. Studenci korzystający z dysku CD-ROM pt. *Saunders Interactive General Chemistry CD-ROM* J. C. Kotza i V. Williama mogą być bezpośrednimi świadkami przebiegu reakcji chemicznych nie tylko podczas wykładu, ale i poza uczelnią – podczas indywidualnego uczenia się [17]. Z kolei program *Molecules-3D Molecular Model Building Software* opracowany przez Mosby-Book Inc. pomoże im budować cząsteczki związków chemicznych (polimery, biomolekuły), poddawać je rotacji i oglądać w trzech wymiarach [18].

3. STRUKTURA PROGRAMÓW MULTIMEDIALNYCH A EFEKTY KSZTAŁCENIA CHEMICZNEGO

Jednym z zastanawiających problemów dydaktycznych jest to, że często uczący się (studenci, uczniowie), którzy mają określone zdolności i predyspozycje w kierunku przedmiotów ścisłych, nie odnoszą w nich oczekiwanych sukcesów edukacyjnych. Posądza się ich wówczas o słabą motywację i brak wewnętrznej dyscypliny. Obserwowana sytuacja wynika zaś najczęściej z następujących powodów:

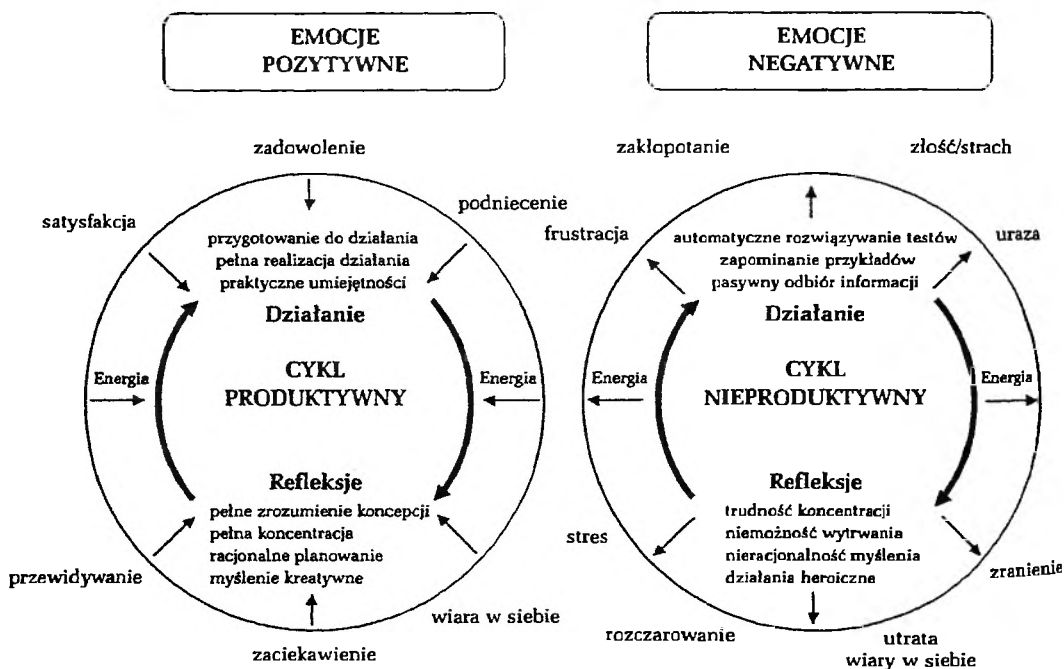
- niedoceniań przez osoby nauczające (wykładowców, nauczycieli) wpływu emocji na proces nauczania;
- braku możliwości osiągnięcia takiego przekazu wiadomości i umiejętności, który zapewniłby zrozumienie danych zagadnień;
- niewłaściwej oceny pracy uczących się i ich wyników;
- zwalniania uczących się z odpowiedzialności za wynik procesu uczenia się.

Wynika z tego, że proces nauczania warto rozpatrywać jako efekt emocji (pozytywnych i negatywnych) oraz związanych z nimi energii. Energia, która wpływa z emocji, decyduje o przebiegu procesu nauczania, czyniąc go efektywnym lub nieefektywnym. Wpływ pozytywnych emocji na przebieg procesu uczenia się (cykl produktywny) ma miejsce wtedy, gdy emocje generowane przez działania i przemyślenia wyzwalają energię, która jest potrzebna, aby zakończyć działania poznawcze i doprowadzić do zrozumienia danego problemu. Wpływ negatywnych emocji na przebieg procesu uczenia się (cykl nieproduktywny) pojawia się wówczas, gdy emocje związane z procesem nauczania uprzedzają uczącego się do tego procesu i odbierają mu energię. Brak energii utrudnia koncentrację i pomyślne zakończenie działań, natomiast angażuje uczącego się w postępowania irracjonalne.

Zadaniem multimediiów, w ich nowoczesnym rozumieniu, jest utrzymanie uczącego się w cyklu produktywnym przez dostarczanie mu takich środków dydaktycznych i takich metod pracy, a więc takiego programu multimedialnego do przyswajania wiadomości i umiejętności, który będzie proponował

zadania dostosowane do poziomu zdolności uczącego się, reagował na jego wszystkie działania i dostarczał potrzebnych motywacji, nie dopuszczając w ten sposób do załamania się procesu uczenia się lub wpadania studenta (ucznia) we frustrację. Emocje generowane w procesie nauczania tradycyjnego mogą dostarczać uczącym się energii potrzebnej do zdobywania wiadomości albo ich jej pozbawiać. Emocje wzbudzone przez programy multimedialne stosowane w nauczaniu chemii są najczęściej pozytywne i skutecznie wpływają na podniesienie poziomu kształcenia przyrodniczego, co między innymi wykazały badania referowane dalej. Wskutek wywołanych emocji uczący się przechodzą od działań praktycznych (robienie notatek, rozwiązywanie testów) do działań myślowych (czytanie, stawianie pytań, rozumienie materiału), a wytworzona sytuacja dydaktyczna utrwala ich w przekonaniu, że od nich zależy rezultat pracy, a tym samym dobre wyniki nauczania. Włączanie programów multimedialnych do nauczania ułatwia nauczycielowi zrozumienie roli emocji w procesie nauczania-uczenia się i takie zaplanowanie przebiegu kształcenia, aby materiał, który ono obejmuje, był właściwie odbierany i przyswajany [19]. Zależności te przedstawia rys. 1.

Rozważania te skłoniły nas do rozwinięcia prowadzonych badań w kierunku oceny efektywności nauczania chemii wspomaganego programami multimedialnymi w odniesieniu do aktywizacji intelektualnej i manualnej uczących się (eksperyment nr 1), ich zaangażowania emocjonalnego (eksperyment nr 2),



Rys. 1. Wpływ emocji na efektywność nauczania wspomaganego programami multimedialnymi

stosowanego przez nich sposobu utrwalania wiadomości (eksperyment nr 3) oraz przyjętej metody systematyzacji wiadomości (eksperyment nr 4) – wywołanych strukturą programu multimedialnego. Na podstawie własnych doświadczeń dydaktycznych i badań pilotażowych oraz literatury sformułowano następującą hipotezę roboczą: należy przypuszczać, że efektywność nauczania chemii wspomaganego programami multimedialnymi zależy od struktury programu multimedialnego i wynikającej z niej postawy osób pracujących z programem multimedialnym. Stąd adekwatnie do problemu ogólnego zaproponowano odpowiednie problemy szczegółowe [5].

Eksperyment prowadzono w latach 1994–1996 podczas zajęć z dydaktyki chemii przewidzianych programem studiów dla III roku chemii i chemii środowiska na Wydziale Chemii UAM. Trwał on za każdym razem jeden semestr, w ramach którego studenci odbywali po 30 godzin zajęć dydaktycznych. Dla każdej z grup kontrolnych i eksperymentalnych (każdorazowo 60 studentów chemii i 30 studentów chemii środowiska dobranych zgodnie z zasadą randomizacji) przygotowano odmienną co do struktury wersję programu multimedialnego.

Eksperyment nr 1 wykazał, że grupy eksperymentalne, które w sposób aktywny i przemyślany podejmowały wszystkie działania zalecane w programie multimedialnym, uzyskały wyniki lepsze średnio o 26% w porównaniu z grupami pracującymi z wersją programu multimedialnego nie zawierającą problemów i zadań o charakterze aktywizującym intelektualnie czy manualnie, jednak podejmującymi podobne działania poza strukturą programu, zazwyczaj na polecenie osoby kierującej zajęciami dydaktycznymi. Można sądzić, że samodzielne podejmowanie działań, zmuszające do planowania ich przebiegu, a następnie pełnej ich realizacji, dawało studentom praktyczną umiejętność, budząc satysfakcję, zadowolenie i wiarę w siebie. Wytworzona sytuacja dydaktyczna utrzymywała ich w przekonaniu, że od nich zależy ostateczny rezultat pracy, a tym samym dobre wyniki nauczania, co czyniło cykl uczenia się wysoce produktywnym (rys. 1).

Eksperyment nr 2 potwierdził, jak ważnym czynnikiem wpływającym na uzyskane przez poszczególne grupy rezultaty pracy było ich zaangażowanie emocjonalne. Grupy eksperymentalne (brak zainteresowania chemią) uzyskały wyniki o 17% lepsze w porównaniu z wynikami grup kontrolnych, do których należeli studenci szczególnie zainteresowani przedmiotem. We wstępnym etapie eksperymentu obie grupy pracowały z programem identycznym co do struktury i zawartości poszczególnych bloków. Zauważono, że zachowanie osób należących do grup eksperymentalnych w czasie pracy (śledzonej wyłącznie okiem kamery) często cechował brak koncentracji, podczas gdy większość osób z grup kontrolnych pracowała z uwagą i zaangażowaniem. W drugim etapie badań studenci kontynuowali pracę z programem zawierającym sekwencje filmowe o dużym ładunku emocjonalnym (zwłaszcza w odniesieniu do chemii środowiska), podczas gdy sekwencje filmowe zamieszczone w strukturze pro-

gramu multimedialnego dostarczonego grupie kontrolnej miały charakter typowo opisowy. Po upływie kilku tygodni zauważono wyraźne zmiany w zachowaniu osób należących do obu grup. Studenci z grup eksperymentalnych podczas rozwiązywania zadanych przez program multimedialny problemów wyraźnie identyfikowali się z przedstawianą filmową sytuacją, żywo komentując symulowane przez komputer sytuacje. Tracili przy tym poczucie upływu czasu przeznaczanego na pracę z programem. Wskutek wywołanych emocji uczący się w tej grupie studenci przechodzili od działań praktycznych (robienie notatek, rozwiązywanie testów) do działań myślowych (czytanie, stawianie pytań, rozumienie materiału). Emocje generowane przez przemyślenia wyzwalały energię, która była potrzebna, aby zakończyć działania poznawcze i doprowadzić do zrozumienia danego problemu. Natomiast osoby z grup kontrolnych, deklarujące wcześniej zainteresowanie chemią, w miarę upływu czasu pracy z programem nie angażującym ich w żaden sposób emocjonalnie zaczęły opuszczać niektóre zajęcia przeznaczone na pracę z programem, a czas przy komputerze przeznaczały niekiedy na inne zajęcia (także gry sprawnościowe) lub rozmowy, co też rejestrowano okiem kamery. Brak zaangażowania emocjonalnego utrudniał im koncentrację i pomyślne zakończenie działań, angażując w postępowania irracjonalne. Poczynione spostrzeżenia i uzyskane wyniki nauczania pozwalają sądzić, że zaangażowanie emocjonalne w pracę z multimediami stymuluje procesy twórczego myślenia, które determinują poziom osiągniętych wyników nauczania. Głębsza interpretacja uzyskanych rezultatów badań skłania jednak do zachowania ostrożności wynikającej ze złożoności procesów emocjonalnych.

Eksperyment nr 3 dowiódł, że grupy eksperymentalne, korzystające z programu multimedialnego o strukturze zachęcającej do podejmowania trudu powtarzania wiadomości i ćwiczenia umiejętności wskutek korzystania z proponowanych im atrakcyjnych wizualnie bloków powtórzeniowych, uzyskały wyniki wyższe o 9% w stosunku do grup kontrolnych uczących się za pomocą programu multimedialnego nie zawierającego zadań stymulujących systematyczne powtarzanie, lecz powtarzających przekazywane treści i ćwiczących określone umiejętności poza strukturą programu — na zajęciach dydaktycznych i w domu. Zaobserwowana zależność efektywności uczenia się chemii od skuteczności powtarzania pozostaje w zgodzie ze znanymi prawami Josta oraz ogólnymi postulatami dotyczącymi rozkładu powtórzeń [20].

Rozpiętość wyników badanych grup można tłumaczyć tym, że programy multimedialne, dzięki tworzonej interakcji, w sposób szczególny opóźniają pojawienie się zjawiska nasycenia poznawanymi informacjami, które to zjawisko przejawia się tendencją do unikania powtórzeń. Stwierdzona w wypadku programów multimedialnych możliwość opóźniania hamowania reaktywnego przyczynia się do osiągania dobrych wyników nauczania przez powtarzanie, lecz wydaje się, że jest to możliwe, gdy korzystanie z programu multimedialnego trwa nie dłużej niż kilkanaście tygodni. Przypuszczenia te potwierdzają

badania prowadzone w Stanach Zjednoczonych, gdzie wykazano, że studenci pracujący z programami komputerowo-magnetowidowymi, obejmującymi zagadnienia kinetyki w czasie krótszym niż jeden semestr, oceniali je znacznie pozytywniej (71% ocen bardzo dobrych) niż grupa korzystająca z nich przez dłuższy czas [21].

Eksperyment nr 4 wyjaśnił, w jakim zakresie uwzględnienie w programach multimedialnych zasady usystematyzowania i powiązania informacji w określone struktury oraz zasady programowania kroków samodzielnego uczenia się decyduje o efektywności nauczania wspomaganego programami o opisanej strukturze. Grupy eksperymentalne korzystające z programu zgodnie z przyjętymi w nim zasadami systematyzacji uzyskały wyniki o 5% wyższe od grup kontrolnych stosujących program multimedialny w sposób dowolny i nieuporządkowany.

Wyniki eksperymentów 3 i 4 dowodzą, że ustalenie pewnych reguł korzystania z programów multimedialnych podnosi efektywność procesu nauczania, w którym są one stosowane. Wyniki te stanowią nowość w tej dziedzinie badań, gdyż do niedawna uważano, że najlepsze efekty nauczania można uzyskać, pozostawiając uczącym się całkowitą swobodę pracy z programami komputerowymi. Wnioski takie znaleźć można m.in. w artykule M. J. Hanafina [22].

Uzyskane wyniki pozwalają twierdzić, że wprowadzenie do struktury programów multimedialnych bloków zawierających problemy i zadania o charakterze aktywizującym intelektualnie, manualnie i emocjonalnie, a także bloków powtórzeniowych przyczynia się do przemyślanego podejmowania przez uczących się samodzielnych działań, które są nierzadko kontynuowane w przyszłej pracy. Wyniki te nasuwają wnioski dotyczące sposobu konstruowania programów multimedialnych, doboru ich struktury i zasad stosowania w kształceniu chemicznym oraz potwierdzają rolę, jaką programy te mogą odegrać w nauczaniu przedmiotów przyrodniczych przez emocjonalne zaangażowanie użytkowników, pobudzenie ich zainteresowań poznawanymi wiadomościami oraz tworzenie przekonań o ich praktycznej przydatności [5].

4. PODRĘCZNIK MULTIMEDIALNY *CHEMIA Z ELEMENTAMI EKOLOGII*

Mając na uwadze powyższe tendencje oraz wyniki innych badań własnych, podjęliśmy zadanie zmierzające do opracowania i zrealizowania podręczników multimedialnych do nauczania chemii na różnych poziomach edukacyjnych [23, 24]. Te zakrojone na dużą skalę prace rozpoczyna podręcznik autorów artykułu – H. Gulińskiej i A. Burewicza pt. *Chemia z elementami ekologii*, przeznaczony do nauczania chemii na poziomie gimnazjum (Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne SA, Warszawa 1999) (rys. 2–13).



Rys. 2. Strona tytułowa podręcznika



Rys. 3. Struktura blokowa podręcznika

3. Prawa rządzące przebiegiem reakcji

3.1. Prawo zachowania masy (2/2)

Suma mas związków chemicznych utworzonych podczas reakcji równa jest sumie mas związków chemicznych, z których zostały one utworzone.

W reakcji chlorku żelaza(III) (roztwór o żółtej barwie) z wodorotlenkiem sodu (roztwór bezbarwny) powstaje wodorotlenek żelaza(III) (brązowy) i chlorek sodu (bezbarwny):

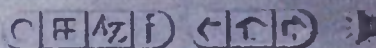


Łączna masa substratów = łączna masa produktów

Prawo zachowania masy zostało potwierdzone wieloma różnymi doświadczeniami. Jest ono zasadniczym prawem całej przyrody.



Przed reakcją W czasie reakcji Po reakcji



Rys. 4. Przykładowa strona podręcznika z interaktywnym rysunkiem

4. Dwutlenek węgla

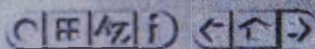
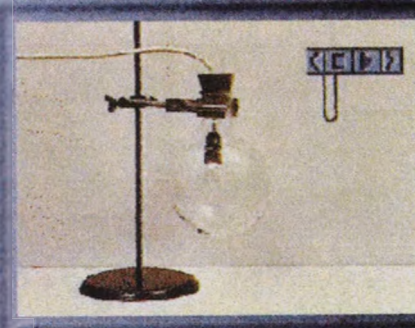
4.5. Zwiększenie emisji do atmosfery (1/3)

Nadmierny wzrost stężenia dwutlenku węgla w atmosferze zagraża środowisku. Zgodnie z prognoząmi wynikającymi z badań naukowych może to spowodować wzrost średniej temperatury powietrza (**efekt cieplarniany**), co doprowadziłoby do:

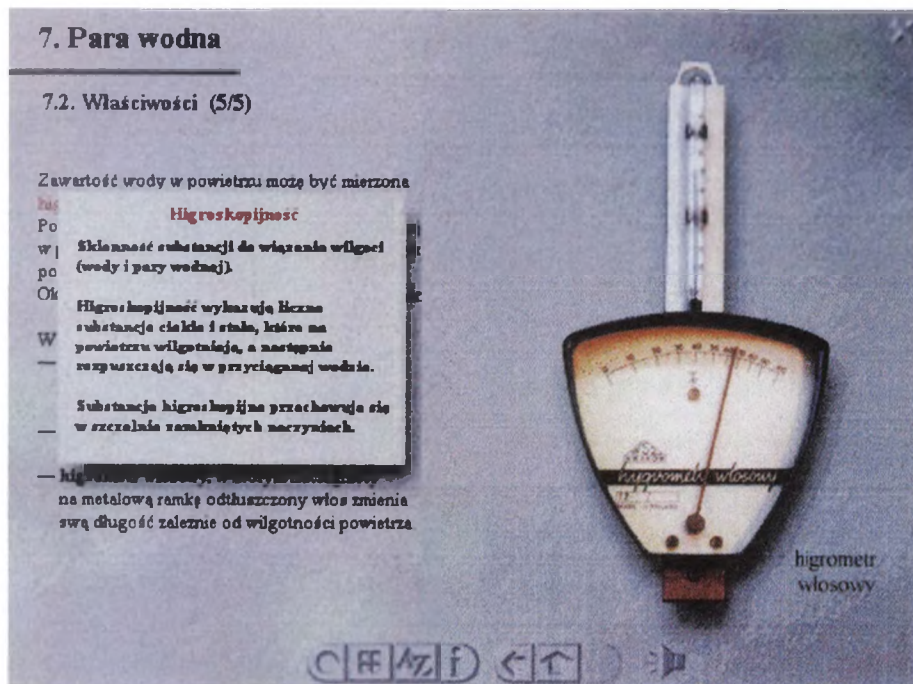
- zakłócenia wegetacji roślin,
- obniżenia poziomu wód gruntowych,
- stopniowej części lodowców i w konsekwencji podniesienie poziomu mórz.

Sposoby zapobiegania nadmiernej emisji dwutlenku węgla mogą polegać między innymi na:

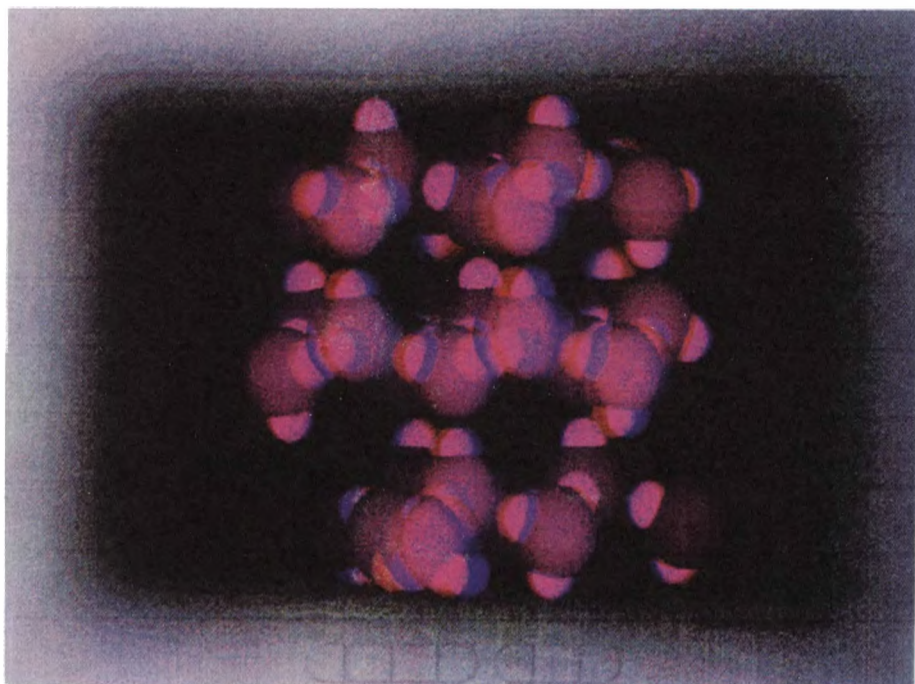
- ograniczeniu spalania paliw, a tym samym obniżeniu emisji dwutlenku węgla,
- zwiększeniu obszarów leśnych (pochłanianie dwutlenku węgla)



Rys. 5. Przykładowa strona podręcznika z sekwencją filmową



Rys. 6. Przykładowa strona podręcznika z rysunkiem opatrzonym komentarzem



Rys. 7. Przykładowa strona podręcznika z dynamicznym modelem anaglifowym (do oglądania przez dwubarwne okulary)

6. Rodzaje roztworów

6.3. Roztwory koloidalne (1/2)

Roztwór, w którym średnica cząstek wynosi od 10^{-7} m do 10^{-9} m, to roztwór koloidalny.

Cząstek w stanie koloidalnym nie można zobaczyć pod mikroskopem. Jednak przepuszczanie przez taki roztwór wiązki światła powoduje jego rozpraszanie na większych cząstkach w roztworze koloidalnym. Zjawisko to nazywa się **efektem Tyndalla**.

Roztworem koloidalnym jest mleko, białko jaja kurzego, roztwór żelatyny w wodzie. W stanie rozproszenia koloidalnego znajdują się cząstki kurzu w powietrzu, mgły rozpylonego dezodorantu — nazywamy je **aerozolem**.

Rys. 8. Przykładowa strona podręcznika z możliwością prowadzenia symulowanych badań

7. Stężenie procentowe roztworów

7.5. Sporządzanie roztworów (1/2)

Ile gramów 5% roztworu można przygotować z 20 g chlorku żelaza(III)?

$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\%$$

$$c_p \cdot m_r = m_s \cdot 100\%$$

$$m_r = \frac{m_s \cdot 100\%}{c_p} = \frac{20 \text{ g} \cdot 100\%}{5\%} = 400 \text{ g}$$

Odpowiedź: Z 20 g soli można sporządzić 400 g 5% roztworu.

Rys. 9. Przykładowa strona podręcznika z możliwością prowadzenia obliczeń chemicznych

2. Budowa atomu

2.3. Modele atomów i cząsteczek (1/6)

Elektrony wypełniające zewnętrzną powłokę walencyjną, nazywane elektronami walencyjnymi, decydują o właściwościach pierwiastków.

Na przykład atom azotu ($Z = 7$) ma:

- 7 protonów w jądrze
- 7 neutronów w jądrze
- 7 elektronów wokół jądra
(w tym 5 elektronów walencyjnych)

N

K 2

L 5

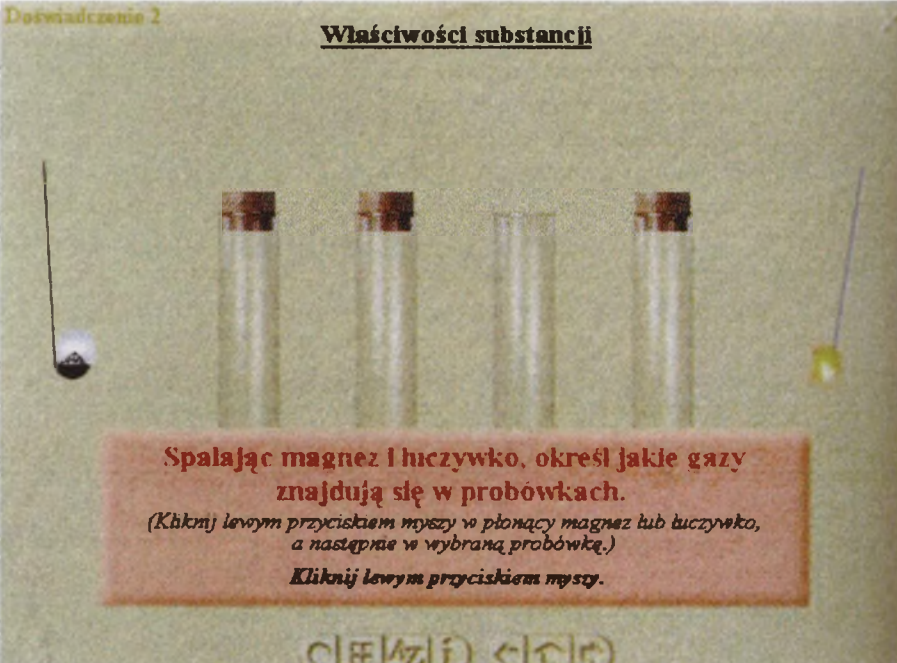




Rys. 10. Przykładowa strona podręcznika z animacją

Doświadczenie 2

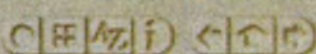
Właściwości substancji



Spalając magnez i łuczywko, określ jakie gazy znajdują się w probówkach.

(Kliknij lewym przyciskiem myszy w płonący magnez lub łuczywko, a następnie w wybraną probówkę.)

Kliknij lewym przyciskiem myszy.



Rys. 11. Przykładowe zadanie do samodzielnego wykonania

UKŁAD OKRESOWY

PIERWIOTKI

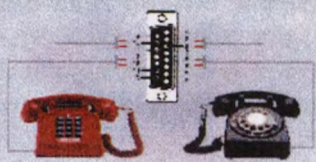
										VIIA 18											
										He											
IA 1		IIA 2										IVA 14		VA 15		VIA 16		VIIA 17			
H		He										C		N		O		F			
Li		Be										Si		P		S		Cl			
Na		Mg		IIIB 3		IVB 4										Ge		As		Se	
K		Ca		Sc		Ti										Kr		Br		Kr	
Rb		Sr		Y		Zr										Sn		Sb		Te	
Cs		Ba		La		Hf										Pb		Bi		Po	
Fr		Ra		Ac		Rf															
																Er		Tm		Yb	
																Fm		Md		No	

45 Rh

Rod

102,91 u 1804 r. II, III, IV, V

Zastosowanie: np. przekaźniki telefoniczne



1960 °C 12,40 g/cm³ 3760 °C

stale

ciecz

gaz

metal

podmetal

niemetal

Rys. 12. Układ okresowy pierwiastków chemicznych

Indeksy

Indeks tematów
Indeks wideo
Indeks animacji

Grupy i okresy w układzie okresowym

Kryształizacja

Lepkość i gęstość

Mieszanie cieczy

Modelowe wyjaśnienie budowy materii

Niemetale — gazy

Odpady radioaktywne

Odparowanie

Otrzymywanie związków chemicznych

Palność

Pierwiastki i związki chemiczne

Podatność magnetyczna

Pomiar promieniotwórczości

Praca elektrowni jądrowej


Promieniotwórczość

Przewodnictwo cieplne

Przewodnictwo elektryczne

Radioizotopy w medycynie

Praca elektrowni jądrowej




Atom i cząsteczka

Energia jądrowa

Promieniotwórczość

Sekwencja wideo — 15 sekund

Uruchom



Rys. 13. Indeks (strona z otwartym Indeksom wideo)

Chemia z elementami ekologii składa się z trzech części (każda na dwóch dyskach CD-ROM) i obejmuje następujące grupy tematyczne:

- Część 1 – Podstawy chemii,
- Część 2 – Typy związków nieorganicznych,
- Część 3 – Węgiel i jego związki.

Treści zawarte w podręczniku zostały opracowane zgodnie z podstawą programową obowiązującą w procesie kształcenia chemicznego w gimnazjum, z uwzględnieniem ścieżek międzyprzedmiotowych. W uzasadnionych wypadkach treści zostały poszerzone oraz uzupełnione o najnowsze informacje i aktualne dane. Dzięki temu użytkownik otrzymuje bogaty zbiór informacji na poziomie odpowiadającym możliwościom percepcyjnym ucznia gimnazjum.

Podręcznik zawiera:

- treści odpowiadające podstawie programowej w zakresie nauczania chemii w gimnazjum,
- system wyjaśniania pojęć wyróżnionych w tekście,
- sekwencje filmowe prezentujące przebieg eksperymentów chemicznych,
- animacje komputerowe wyjaśniające przebieg procesów chemicznych z uwzględnieniem ekologicznych aspektów zjawisk chemicznych,
- dynamiczne modele wybranych pierwiastków i związków chemicznych,
- trójwymiarowe modele, anaglify do oglądania przez dwubarwne okulary,
- układ okresowy pierwiastków chemicznych z informacjami o każdym pierwiastku,
- ćwiczenia przeznaczone do samodzielnego wykonania przez ucznia,
- testy wielokrotnego wyboru,
- słownik chemiczny,
- indeks tematów, indeks wideo i indeks animacji.

Podręcznik ma strukturę blokową, na którą składają się:

Blok pt. „Lekcje”

1. Działy tematyczne, z których każdy zawiera kilka rozdziałów.
 - 1.1. Rozdziały zawierające kolejne lekcje.
 - 1.2. Powtórzenie najważniejszych wiadomości zawartych w rozdziale oraz testy wielokrotnego wyboru do każdej lekcji i całego rozdziału.
2. Dział „Warto wiedzieć”

Blok pt. „Ćwiczenia”

1. Zestaw doświadczeń do samodzielnego wykonania.
2. Zestaw zadań do samodzielnego wykonania.
3. Zestaw testów obejmujących tematykę poznanych działów.

„Układ okresowy pierwiastków chemicznych”

„Słownik chemiczny”

„Indeksy tematów, wideo, animacji”

Blok pt. „Lekcje” został podzielony na kilka działów tematycznych, a te na rozdziały. Dostęp do każdego rozdziału następuje przez wskazanie jego tytułu. Otwiera się wówczas spis tematów znajdujących się w danym rozdziale. Wybranie tematu lekcji powoduje otwarcie strony zawierającej odpowiednie treści. Każdy dział tematyczny zakończony jest powtórką zawierającą również testy wielokrotnego wyboru.

Strony multimedialnego podręcznika zostały opracowane według jednolitych reguł. W lewej części ekranu znajduje się tekst. Wybranie wyróżnionych słów pozwala na uzyskanie dodatkowych informacji o nieznanym terminie. Po prawej stronie ekranu umieszczono elementy wzbogacające treści podręcznika, jak: filmy, animacje, interaktywne rysunki, schematy, zdjęcia oraz modele. Sekwencje filmowe i animacje, po uruchomieniu, mogą być w dowolnym momencie emisji zatrzymane lub cofnięte w celu powtórnej prezentacji. Filmy stanowią mogą zarówno integralny element lekcji, jak i instrukcję wizualną wykonania eksperymentu chemicznego. Animacje prezentują budowę atomów, wyjaśniają mechanizmy reakcji chemicznych, ułatwiają rozwiązywanie zadań rachunkowych. Modele pierwiastków i związków chemicznych, ich wzory sumaryczne i strukturalne, a także rysunki i wykresy mogą być prezentowane w różny sposób. Pozwala to na zgodny z intencjami nauczyciela i oczekiwaniami ucznia wybór przykładów wyjaśniających dane zjawiska czy procesy chemiczne. Niektóre modele związków chemicznych są prezentowane jako dynamiczne obrazy trójwymiarowe (anaglify), co pozwala na obserwację struktury wybranych związków. Obejrzenie takiego obrazu wymaga użycia dwubarwnych okularów.

Każdy dział tematyczny zakończony jest powtórką zawierającą podsumowanie materiału szczegółowo omówionego w danym rozdziale. Ułatwia to uczniom prowadzenie notatek i przygotowanie się do sprawdzianów.

W tej części podręcznika znajdują się także testy sprawdzające stopień przyswojenia przez uczniów wiadomości i umiejętności. Wybór testu następuje przez wskazanie tematu z wykazu testów przygotowanych dla danego rozdziału. Każdy test składa się z 10 pytań wielokrotnego wyboru. Kolejność pytań jest losowana, podobnie jak kolejność proponowanych odpowiedzi. Przed przystąpieniem do udzielania odpowiedzi na pytania testowe należy określić przebieg testowania. Ograniczenie liczby odpowiedzi do jednej próby spowoduje, niezależnie od jej poprawności, otrzymanie kolejnego pytania. Wybranie opcji *dwie próby* lub *do skutku* umożliwi dwukrotne lub wielokrotne udzielanie odpowiedzi. Każda odpowiedź jest oceniana. Komentarz zawiera w wypadku odpowiedzi błędnej dodatkowe wyjaśnienia, a – w wypadku odpowiedzi poprawnej – jej uzupełnienie lub rozszerzenie.

Dział „Warto wiedzieć” zawiera wiadomości i ciekawostki nawiązujące do tematyki działów danej części podręcznika. Poszczególne informacje zostały tu uporządkowane w innych strukturach pojęciowych niż w działach tematycznych, co powinno ułatwić przygotowanie się uczniów do sprawdzianów preorientacji. Wybranie tematu z ich spisu pozwala na otrzymanie listy najważniej-

szych informacji w obrębie danego zagadnienia. Możliwe jest zapoznanie się z jednym tylko hasłem z listy, jednak dopiero poznanie wszystkich haseł umożliwi dotarcie do podsumowania całego tematu.

Blok pt. „Ćwiczenia” zawiera różnego rodzaju zadania do wykonania przez ucznia. Należą do nich symulacje doświadczeń chemicznych, zadania o różnym stopniu trudności, modelowanie i rozwiązywanie zadań rachunkowych oraz sprawdzanie wiadomości i umiejętności przez rozwiązywanie zadań testowych.

W zestawie doświadczeń znajdują się propozycje czynności do wykonania przez uczniów, tzn.: symulacje eksperymentów chemicznych (np. spalanie metali w różnych gazach, ważenie próbek metali, badanie przewodnictwa elektrycznego), budowanie modeli, zapisywanie równań reakcji i wykonywanie obliczeń chemicznych. Tematy doświadczeń są związane z problemami omawianymi w poszczególnych działach tematycznych. Po przeczytaniu polecenia uczeń podejmuje próbę np. symulacji czynności laboratoryjnych, których celem jest poczynienie różnych spostrzeżeń i w ich wyniku sformułowanie wniosków pozwalających na rozwiązanie problemu postawionego w poleceniu. Każdy popełniony błąd jest korygowany. Nie ma więc niebezpieczeństwa utrwalenia niepoprawnych czynności. Po zakończeniu wszystkich działań użytkownik poznaje rezultaty swej pracy.

W zestawie zadań znajdują się operacje do samodzielnego wykonania, o różnym stopniu trudności. W tym dziale każda czynność jest punktowana i nie ma możliwości cofnięcia wykonanego ruchu. Ustalenie liczby uzyskanych punktów następuje po zakończeniu każdego zadania. Dla zadań, w których wypadku zakłada się konieczność poprawnego wykonania wszystkich operacji, przyjęto tylko dwie oceny (najwyższą i najniższą). Popełnienie nawet jednego błędu (w efekcie złe zbilansowanie równania reakcji lub zbudowanie błędnego modelu) prowadzi do uzyskania zera punktów. Jeśli zadanie składa się z kilku elementów (np. dwóch modeli cząsteczek lub trzech równań reakcji), to każdy element jest oceniany oddzielnie, a wynik jest sumowany i podawany przez komputer jako wynik całej pracy nad danym zadaniem. Uzyskane wyniki są odnotowywane w spisie zadań obok każdego numeru zadania. Po wcześniejszym określeniu użytkownika rozpoczynającego pracę z podręcznikiem (logowanie) można je zsumować lub zapisać na dysku twardym, aby w odpowiednim momencie (zakończenie jednego semestru lub nauczania przedmiotu) do nich powrócić, korzystając z przygotowanych w podręczniku opcji.

Nauczyciel może sam decydować o procentowym przyporządkowaniu liczby zdobytych punktów poszczególnym ocenom lub nadawać ocenom inne określenia niż standardowe (celujący, bardzo dobry, dobry, dostateczny, dopuszczający i niedostateczny). W podręczniku zaproponowano jako drugą opcję nazwy: rewelacyjnie, znakomicie, całkiem nieźle, przeciętnie, źle i fatalnie. Po zaakceptowaniu jednej z propozycji, oceny takie będą słownie i pisemnie prezentowane po rozwiązaniu każdego zadania. Można też zaproponować własne określenia ocen, ale wówczas należy wyłączyć opcję czytania ich przez lektora.

W dziale zawierającym zadania umieszczono też moduł „Rozwiązania”, w którym zamieszczono rozwiązania dostępnych w podręczniku zadań. Uczeń pracujący samodzielnie z podręcznikiem może zawsze skorzystać z tej opcji, aby zapoznać się z poprawnym rozwiązaniem zadania.

W zestawie testów znajdują się pytania wielokrotnego wyboru. Ocena odpowiedzi na każde pytanie testowe następuje natychmiast po jej udzieleniu. Uzyskane przez uczniów wyniki są odnotowywane obok numeru pytania. Zapis ten jest aktualizowany w wyniku postępów czynionych przez ucznia. Istnieje również możliwość samodzielnego wyboru liczby i kolejności pytań testowych. Inna opcja umożliwia przeprowadzenie sprawdzianu testowego, w którym to wypadku o rodzaju pytań testowych i ich kolejności decyduje program komputerowy. Całościowa ocena wyników testu złożonego z kilku pytań obejmuje stosunek liczby zdobytych punktów do liczby punktów możliwych do uzyskania. Istnieje możliwość trwałego zapisania wyników testowania we wskazanym przez użytkownika miejscu na jego dysku stałym, skąd w razie potrzeby wyniki te mogą być wczytywane do różnych zestawień.

„**Układ okresowy pierwiastków chemicznych**” jest dostępny na każdym etapie korzystania z podręcznika. W bloku tym umieszczono informacje o pierwiastkach, jak: stan skupienia, masa atomowa, rok odkrycia, wartościowość, temperatura topnienia i wrzenia oraz gęstość. Zainteresowani mogą poznać czytany przez lektora komentarz o budowie układu okresowego i regułach uporządkowania w nim pierwiastków. Wskazanie nazwy pierwiastka umożliwia zapoznanie się z niektórymi jego właściwościami oraz z przykładami zastosowań. Alfabetyczny spis wszystkich pierwiastków (wg nazwy lub symbolu) pozwala na łatwe wyszukiwanie potrzebnych informacji i może być pomocny w sprawnej pracy z układem okresowym.

„**Słownik chemiczny**” zawiera alfabetyczny spis pojęć i definicji zawartych w podręczniku. Wybranie hasła powoduje pojawienie się odpowiednich objaśnień i definicji. Odpowiednie opcje ułatwiają szybki dostęp do tej strony podręcznika, na której zagadnienie to zostało szerzej omówione.

„**Indeks tematów**” zawiera alfabetyczny spis tematów zamieszczonych w podręczniku. Wybranie hasła w indeksie umożliwia zapoznanie się z dodatkowymi objaśnieniami, tj. ścieżką dostępu do hasła. W indeksie tematów można znaleźć informacje o tym, jakie zagadnienia są omawiane w obrębie danego tematu i jakiego typu ilustracje zostały przygotowane. Odpowiednia opcja ułatwia dotarcie na tę stronę podręcznika, na której wybrany temat jest szczegółowo omawiany.

„**Indeks wideo**” i „**Indeks animacji**” zawierają alfabetyczne spisy sekwencji filmowych i animacji zamieszczonych w podręczniku. Wybranie hasła powoduje pojawienie się pierwszej klatki filmu lub animacji, opisu miejsca ich usytuowania w dziale tematycznym, a następnie w rozdziale podręcznika oraz podanie czasu emisji. Wybór odpowiedniej opcji powoduje przeniesienie na tę stronę podręcznika, na której możliwe jest uruchomienie filmu lub animacji.

5. PODRĘCZNIKI MULTIMEDIALNE W SIECI KOMPUTEROWEJ

Multimedia mogą stanowić obudowę zajęć dydaktycznych lub same je generować. W wielu krajach utworzono szkoły w sieci komputerowej, niektóre z nich mają zasięg międzynarodowy. Obejmują najczęściej problematykę uniwersalną, związaną z ekonomią, prawem międzynarodowym, ochroną środowiska i szeroko pojętą ekologią [25]. Przeprowadzenie cyklu wykładów tego typu z chemii fizycznej dla studentów chemii o specjalizacji biochemia lub chemia środowiska, w czasie których korzystano z pakietu multimedialnych programów, wykazało, że taki system nauczania, wskutek zastosowania interesujących metod ilustracji, może przyczynić się do wzrostu zainteresowania studentów treścią wykładów. Celem wspomnianego eksperymentu było sprawdzenie, czy zastąpienie wykładu konwencjonalnego przez multimedialny spowoduje przełamanie negatywnego nastawienia niektórych studentów do trudnych zagadnień chemii fizycznej [26].

Zastosowanie nowoczesnej techniki przygotowania treści wykładów, a następnie ich prezentacji umożliwiło prowadzenie wykładu dla kilkuset osób jednocześnie. Wyposażenie słuchaczy w kserokopie, przedstawiające treści mieszczące się na kolejnych ekranach komputerowych, pozwoliło na zwiększenie koncentracji uwagi studentów, ale spowodowało także w wielu przypadkach pasywne oglądanie programu multimedialnego. Rejestracja wykładów w systemie wideo stworzyła możliwość wielokrotnego z nich korzystania w ramach pracy indywidualnej. Przeprowadzone ankiety wykazały, że studenci spodziewali się, iż kurs ten będzie trudny i nie byli pewni, czy jakiegokolwiek techniki, w tym multimedialne, mogą to zmienić. Uważali oni, że multimedia są przydatne tam, gdzie potrzebna jest komputerowa animacja, lecz są mało przydatne w przypadku wyprowadzania równań matematycznych. Sugerowali, że multimedia powinny być dodatkiem do wykładu, lecz nie zastępować go. Duży sukces dydaktyczny osiągnięto w przypadku tych partii wykładów, w których stosowano animacje komputerowe, trójwymiarową grafikę komputerową oraz obraz wideo. Słabością przeprowadzonego eksperymentu był fakt, że wykłady nie miały charakteru interakcyjnego, a wykładowca w czasie trwania wykładu miał niewielką możliwość wpływu na jego strukturę. Słuchacze uważali, że ich kontakt z prowadzącym został ograniczony, gdyż ze względu na duże tempo prezentacji czas przeznaczony na zadawanie pytań został ograniczony. Okazało się, że przygotowanie cyklu wykładów multimedialnych jest na tyle czasochłonne, że może przynieść oczekiwane rezultaty dopiero w przypadku większych grup studenckich i wielokrotnego stosowania opracowanych materiałów. Uznano, że dopiero umieszczenie wykładów multimedialnych w sieci komputerowej zapewni szerokie ich wykorzystanie.

6. TECHNOLOGIA MEDIALNA W RĘKACH NAUCZYCIELA

Środki multimedialne organizują pracę użytkownikowi, aktywizują jego działania i na nie reagują, zwiększają wysiłek umysłowy, sprowadzając nauczanie do kierowanego odkrywania. Zapewniają sprzężenie zwrotne podnoszące stopień rozumienia, przyczyniają się do wzrostu motywacji uczenia się, a w większości przypadków do podnoszenia efektywności kształcenia. Stwarzają tym samym możliwości indywidualnej pracy zarówno uczniom słabym, jak i wybitnie uzdolnionym. Uczniom niepełnosprawnym lub tym, którzy przerwali naukę w szkole, umożliwiają kontynuację uczenia się zgodnie z własnym tempem pracy i posiadanymi zdolnościami.

Trzeba jednak wrócić do tego, co już powiedziano wcześniej – faktyczna rola mediów w edukacji zależy od koncepcji pedagogicznej, od cech i możliwości technicznych mediów oraz od ich użytkowników: nauczycieli i uczniów [27]. Wiele faktów wskazuje na to, że nauczyciele, którzy nie zechcą zaakceptować mediów w tych nowych rolach edukacyjnych, nie będą akceptowani również przez uczniów, którzy już dziś są dziećmi mediów. Mimo to wielu nauczycieli, także akademickich, unika stosowania nowych środków technicznych w procesie nauczania, tłumacząc się brakiem czasu i możliwości technicznych lub twierdząc, że nauczyciela nie jest w stanie zastąpić żadna technika. A przecież do szkół przychodzą uczniowie, którzy mają własne komputery i oczekują od swoich nauczycieli dalszego rozwoju umiejętności w tej dziedzinie. Mogą oni dokonać znaczących postępów w nauce, jeśli poświęcą odpowiednią ilość czasu na samodzielną pracę z udziałem edukacyjnych programów multimedialnych. Dopiero wtedy czas przeznaczony na zdobywanie wykształcenia będzie można całkowicie uzależnić od indywidualnych możliwości ucznia. Fakty te stawiają nauczyciela wobec konieczności ciągłego doskonalenia swoich dydaktycznych i wychowawczych umiejętności oraz sprawności korzystania z najnowszych osiągnięć techniki. W konkluzji do „Raportu na temat polityki edukacyjnej w Polsce” stwierdza się, że „sukces reformy programowej w dużym stopniu zależy od zmian w zachowaniu nauczycieli i od ich kwalifikacji. Będzie on wynikiem tego, w jakim stopniu nauczyciele będą w stanie skorzystać z danej im wolności i wybrać najlepszy program i najlepsze metody na drodze partnerskich negocjacji z nauczycielami i uczniami” [28].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T. Tomaszewski, *Procesy percepcji. Myślenie i rozwiązywanie problemów. Podejmowanie decyzji*, PWN, Warszawa 1995.
- [2] W. Strykowski, *Struktura filmu naukowo-dydaktycznego*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 1973.
- [3] L. L. Jones, S. G. Smith, *Pure Appl. Chem.*, 1993, **65** (2), 245.

- [4] L. L. Jones, L. Ushakov, *Chemistry for Information Age: an International Curriculum Project Using Multimedia Technology*. 14th International Conference on Chemical Education, Brisbane, Australia 1996, W 2.1. s. 38.
- [5] H. Gulińska, *Strategia multimedialnego kształcenia chemicznego*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 1997.
- [6] W. Okoń, *Szkola współczesna. Przemiany i tendencje rozwojowe*, Książka i Wiedza, Warszawa 1979.
- [7] A. Burewicz, H. Gulińska, N. Miranowicz, H. Szmidt, *Edukacyjne programy komputerowe w nauczaniu chemii*, Wyd. OFEK, Jelenia Góra 1992.
- [8] A. Burewicz, H. Gulińska, N. Miranowicz, *Chemia, która zadziwia*, Wyd. OFEK, Jelenia Góra 1993.
- [9] H. Gulińska, A. Burewicz, *Niektóre problemy dydaktyki chemii. Kurs audiowizualny*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 1991.
- [10] J. Skrzypczak, *Konstruowanie i ocena podręczników*, Wyd. Instytutu Technologii Eksploatacji, Poznań-Radom 1996.
- [11] J. C. Kotz, K. Whitten, R. E. Davis, M. L. Peck, D. W. Oxtoby, N. H. Nachtrieb, *J. Chem. Educ.*, 1996, 73 (3), s. BBU 3.
- [12] D. Ebbing, *ibid.*, s. BBU 9.
- [13] J. R. Appling, D. L. Frank, *ibid.*
- [14] T. W. G. Solomon, *J. Chem. Educ.*, 1996, 73 (9), s. B 19.
- [15] P. A. Wegner, *J. Chem. Educ.*, 1996, 73 (3), s. BBU 12.
- [16] Houghton Mifflin/D. C. Heath, *ibid.*, s. BBU 11.
- [17] J. C. Kotz, V. William, *ibid.*, s. BBU 11.
- [18] Mosby-Book Inc., *Molecules-3D Molecular Model Building Software*, *ibid.*, s. BBU 11.
- [19] M. Katz, *ibid.*, 440.
- [20] W. Budohoska, Z. Włodarski, *Psychologia uczenia się. Przegląd badań eksperymentalnych i teorii*, PWN, Warszawa 1980.
- [21] S. G. Smith, L. L. Jones, *J. Chem. Educ.*, 1989, 66, 8.
- [22] M. J. Hannafin, *Educ. Comm. Technol. J.*, 1985, 33, 235.
- [23] H. Gulińska, A. Burewicz, *Edukacja Medialna*, 1996, 2, 54.
- [24] H. Gulińska, A. Burewicz, *Nauczanie chemii z podręcznika na CD-ROM*, Materiały konferencji „XI Informatyka w Szkole”, Lublin, 1996, s. 291–293.
- [25] R. Bush, *Communications of the ACM*, 1993, 36 (8), 36.
- [26] R. M. Whitnell, E. A. Fernandes, F. Almassizadeh, J. J. C. Love, B. M. Dugan, B. A. Sawrey, K. Wilson, *J. Chem. Educ.*, 1994, 71, 721.
- [27] W. Strykowski, *Ewolucja roli mediów w edukacji*, Materiały konferencji „XII Informatyka w Szkole”, Lublin 1996, s. 21–30.
- [28] Raport na temat polityki edukacyjnej w Polsce, opracowany w ramach programu „Partnerstwo okresu przejściowego” przez Centrum Współpracy z Krajami w Okresie Przejściowym, Warszawa 1995.

**REALIZACJA W SZKOLE PODSTAWOWEJ
TEMATU „CHEMIA A SZTUKA”
METODĄ PROJEKTU
“CHEMISTRY AND ART”
PROJECT IN PRIMARY SCHOOL**

Romuald Piosik

*Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Zakład Dydaktyki Chemii
ul. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk*

Abstract

Wstęp

Nauczanie metodą projektów

Rozwój malarstwa – wprowadzenie do projektu
„Chemia a sztuka”

Realizacja projektu

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. Romuald Piosik, profesor Uniwersytetu Gdańskiego. Po studiach na WSP w Gdańsku pracował w latach 1953–1963 jako nauczyciel chemii w Liceum Pedagogicznym w Gdańsku-Oliwie. Następnie od 1963 do 1966 r. był asystentem w Zakładzie Metodyki Nauczania Chemii WSP w Gdańsku. W latach 1966–1976 pracował jako nauczyciel chemii w IX LO w Gdańsku. Doktoryzował się w 1976 r. w Instytucie Chemii UG i w tym samym roku został adiunktem w Zakładzie Dydaktyki Chemii UG. Habilitował się w 1989 r. na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu E.M.A. w Greifswaldzie (Niemcy). W 1989 r. został docentem i kierownikiem Zakładu Dydaktyki Chemii UG, w 1992 r. powołany został na stanowisko profesora UG, a od 1999 r. jest na emeryturze i pracuje na 1/2 etatu.

Jego zainteresowania naukowe skupiają się na dydaktyce chemii i historii chemii. Główne problemy, którymi się zajmuje, to badanie efektywności nauczania programowanego, problemowego, eksperyment chemiczny, a ostatnio metoda projektów. W latach 1976–1983 prowadził audycje telewizyjne z chemii w Radiowo-Telewizyjnej Szkole Średniej i Telewizyjnym Technikum Rolniczym, emitowane z Gdańska w I programie TV.

Był współautorem podręczników chemii dla szkół podstawowych i średnich, podręczników pomocniczych dla nauczycieli chemii i dydaktyki chemii. W zakresie historii chemii opublikował kilka artykułów w czasopismach zagranicznych. Współpracuje z uniwersytetami w Greifswaldzie, Oldenburgu i Bremie.

ABSTRACT

The students from the eight grade of the Primary School No 1 in Gdynia chose the project "Chemistry and Art". It was covered in 12 lessons during 6 weeks, combining two 45-minute lessons each week. 18 students took part in the project.

During the first session the students got acquainted with the work methods, split into three groups and answered the preliminary questionnaire. During the second session the students received the following pigments by themselves:

- blue – Prussian blue ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$),
- green – malachite ($\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$),
- white – barium sulphate(VI) (BaSO_4) or titanium(IV)oxide (TiO_2),
- red – iron(III) oxide (Fe_2O_3) or red lead (Pb_3O_4),
- yellow – lead(II) chromate(VI) (PbCrO_4).

In the third and fourth sessions they made the following paints from the previously received pigments:

- water-colours (group 1),
- oil-paints (group 2), and
- tempera (group 3),

and prepared appropriate undercoats for the paints. In the fifth session each group used the paints to paint whatever they desired. At the same time the students widened their knowledge of naturally available pigments, chemical and physical properties of the undercoats, nature of light and colours, history of painting and well known painters who used water-colours, oil-paints and tempera. The students also conducted interviews with painters and visited an art gallery.

During the sixth session they summarized the results in each group, shared information about the methods of preparation of the various kinds of paint and filled in the questionnaire. The students' paintings were also exhibited.

WSTĘP

Współczesna szkoła wykazuje wiele niedostatków, które sprawiają, że jej reforma jest nieodzowna. Poważne zarzuty wysuwa się wobec metod nauczania szkolnego. Twierdzi się, że dominują wśród nich metody werbalne; że przekazywanie uczniom gotowych wiadomości do zapamiętania – czemu podporządkowane są te metody – tłumi ich inicjatywę i samodzielność; że nagminnie eksponowane pogadanki nie wywołują zainteresowania i pasji poznawczej u dzieci i młodzieży, że teoria rzadko bywa wiązana z praktyką, a nauczanie z potrzebami życia. Wskutek tego uczniowie uczą się „dla szkoły, a nie dla życia”. Rzadko też mają okazję, aby myśleć i działać niesablonowo, formułować i rozwiązywać interesujące ich zagadnienia dzięki własnej aktywności poznawczej, a nie według rygorystycznych nakazów nauczyciela.

Cechą zreformowanej szkoły ma być otwarcie jej na to, co ją otacza, co postępowe i twórcze, co pobudza uczniów do samodzielnej, a nawet samorządnej aktywności poznawczej, co kształtuje i rozwija ich zainteresowania, zaspokaja potrzeby intelektualne i emocjonalne, wdraża do samokształcenia, stymuluje grupowe formy pracy, słowem – sprzyja wielostronnemu rozwojowi dzieci i młodzieży.

Proces nauczania-uczenia się powinien dokonywać się bez jakiegokolwiek przymusu i presji na uczniów, stale nawiązywać do problemów, z jakimi mają oni codziennie do czynienia, a także do okoliczności, w jakich żyją. Respektowanie tych zaleceń przyczynia się do nasilenia współpracy uczniów przy zdobywaniu wiedzy, wyzwala u nich pasję poznawczą, kształtuje przekonanie o celowości i potrzebie uczenia się przez całe życie, przybliża im trudne problemy zmieniającego się szybko świata, a zwłaszcza globalne problemy ludzkości, a także sprawia, że zrozumieniu tych problemów towarzyszy dążenie do ich rozwiązywania – oczywiście za pomocą środków dostępnych dzieciom i młodzieży [1]. Takie założenia realizuje m.in. nauczanie metodą projektów.

NAUCZANIE METODĄ PROJEKTÓW

Nauczanie metodą projektu jest formą pracy nauczyciela z uczniami, której celem jest wypracowanie wśród nauczanych samodzielności w postępowaniu i realizacji zamierzonych zadań i celów. Metoda projektu w nauczaniu rozwinięta została przez J. Deweya i W. H. Kilpatricka i opiera się na praktycznym działaniu dotyczącym realizacji pewnego zadania (projektu), zaproponowanego i zaprojektowanego przez uczniów [2]. Według Deweya każda lekcja powinna rozpoczynać się od nawiązania do wcześniej nabytych doświadczeń u dzieci i młodzieży.

Celem tej metody jest kształtowanie samodzielności, zaspokajanie ciekawości i odpowiedzialności za podjętą i wykonaną pracę. Metoda polega na rozwiązaniu wybranego przez uczniów zagadnienia w jego naturalnych warunkach, przez samodzielne rozumowanie i działanie. Zrodziła się ona z przekonania, że młodzież najskuteczniej uczy się tego, czym się praktycznie zajmuje. Już w 1918 r. Kilpatrick opublikował podstawy metody projektu w nauczaniu [3]. Realne sytuacje życia codziennego pobudzać mają do zorientowanego działania, czyli uczenia się, w którym nie tylko wiedza z jednego przedmiotu (np. chemii), lecz również z innych daje szersze spojrzenie na dany problem i wymagać będzie między- i ponadprzedmiotowego podejścia w rozwiązywaniu danego zagadnienia. Tego rodzaju podejście wymagać będzie od uczniów planowego i metodycznego postępowania. Każde cząstkowe działanie podlegać musi systematycznej kontroli. Lekcje tego typu wymagają od nauczyciela nowej formy organizacji, odbiegającej od dotychczasowych metod prowadzenia lekcji. Nauczyciel w tej metodzie nie jest „dyktatorem” podającym wiedzę, ale doradcą i ekspertem.

Problem stanowić będzie także sprawa wyboru tematu, doboru materiału i planowania zajęć. W metodzie tej odpowiedni projekt zostanie wdrożony do realizacji tylko wtedy, gdy wynikać on będzie z potrzeby uczących się i ma za zadanie rozwiązać jakiś problem, który zaspokoi ciekawość i zainteresowania uczniów. Planowanie i realizacja projektu wymagać będzie pracy w grupach (4-5-osobowych); ma on wynikać z zainteresowania uczniów i ma być realizowany przy udziale wszystkich uczniów w grupie.

Metodę projektu w nauczaniu można rozważać jako czterostopniowy plan działania:

1. Stopień propozycji (inicjatywa, sugestie),
2. Stopień wspólnego planowania,
3. Stopień realizacji,
4. Stopień opracowywania wyników.

Poszczególne stopnie tworzą sprzężony ze sobą układ, w którym centralne miejsce zajmuje ocena.

Projekt rozpoczyna się od wysunięcia tematu, zagadnienia lub problemu zaczerpniętego z życia codziennego. Osobą, która wysuwa propozycję, może być nauczyciel, uczeń lub osoba z zewnątrz. Klasa dokładnie rozważa daną propozycję, dyskutuje, czy chce zajmować się danym tematem, czy jest on wystarczająco interesujący, czy może dostarczyć więcej informacji i wiadomości na dany temat. Uczniowie zastanawiają się, czy przedsięwzięcie ich nie przerasta i czy są w stanie podjąć się realizacji lub mają odstąpić od tej idei. Tego rodzaju rozstrzygnięcia muszą zapaść w wyniku dyskusji z całą klasą. W końcowej fazie paść musi postanowienie „chcemy realizować” albo „nie chcemy”. W fazie wspólnego planowania klasa musi się zastanowić, jak rozpracować zadania dla poszczególnych grup i jaki cel chce dana grupa osiągnąć. W fazie realizacji cała grupa określa swoją aktywność po to, aby rozwiązanie wspól-

nych zadań było dla każdego z osobna optymalnie zorganizowane. Ważnym kryterium decydującym o efektach pracy jest skład roboczy. Stabilizacja w grupie i wspólna praca prowadzą do wytworzenia poczucia MY. Jak w każdej społeczności, tak i w grupie istnieje hierarchia kierowania, która dąży do podziału pracy.

Uczniowie przez pracę w grupach lepiej się poznają, odpowiedzialnie pracują i solidarnie realizują swoje zadania. Wśród uczniów zwiększa się motywacja do osiągnięcia celu, jaki postawiła sobie grupa, oraz wzrasta poczucie odpowiedzialności w stosunku do uczniów słabszych.

Produkt pracy grupowej, opracowany wspólnym wysiłkiem, powinien w pełni odzwierciedlać uzyskane wyniki i być widoczny dla całej klasy. Poczucie przynależności do danej grupy będzie wynikało ze wspólnie wykonanych zadań. Stabilność grup będzie tym większa, im więcej wysiłku i inicjatywy zainwestują członkowie w produkt końcowy.

W latach 1995–1999 zrealizowaliśmy w klasach ósmych różnych szkół podstawowych dziewięć projektów. Były one przeprowadzone przez studentki V roku chemii i ochrony środowiska Uniwersytetu Gdańskiego w ramach prac magisterskich z dydaktyki chemii. Dotyczyły one takich tematów, jak: „Wpływ komunikacji miejskiej na standard życia mieszkańców w części dzielnicy Gdańsk-Wrzeszcz”, „Opakowania środków spożywczych”, „Woda”, „Środki piorące i czystości”, „Cukry”, „Barwniki”, „Stacja benzynowa”, „Tłuszcze” i „Mleko”. Niektóre z tych projektów były realizowane poza Trójmiastem, np. w Nowym Mieście Lubawskim, Sztumie, Bartoszycach, Nowym Dworze Gdańskim. Wyniki i przebieg niektórych projektów zostały opublikowane w materiałach ze zjazdów naukowych [4–9] i niektórych czasopismach [10].

Kolejnym projektem był temat „Chemia a sztuka”, zrealizowany w Społecznej Szkole Podstawowej w Gdyni wśród uczniów klas ósmych. Uczniowie podjęli ten temat do realizacji na 12 godzinach lekcyjnych (w ciągu 6 tygodni po dwie łączone godziny w tygodniu). Na pierwszych zajęciach (2 godziny) uczniowie zostali zapoznani z metodą pracy, podzielili się na trzy sześciuosobowe grupy robocze i odpowiedzieli na ankietę wstępną. Również na pierwszych zajęciach zapoznano pokrótce uczniów z historią nauk przyrodniczych i jej zbieżnością z rozwojem malarstwa.

ROZWÓJ MALARSTWA – WPROWADZENIE DO PROJEKTU „CHEMIA A SZTUKA”

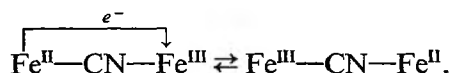
Barwa różnych substancji zawsze fascynowała ludzkość. Rozwój i systematyczne gromadzenie wiadomości technologicznych rozpoczynały się we wszystkich dawnych kulturach wraz ze specjalizacją produkcji rzemieślniczej.

Jedną z najstarszych technik malarskich, ukształtowaną w ścisłym związku z architekturą, był **fresk**. Zasada jego jest prosta: na wilgotnym, świeżo

położonym tynku maluje się pigmentami rozrobionymi wodą, tak by weszły w reakcję z nie związanym jeszcze wodorotlenkiem wapnia zawartym w tynku. W wyniku stopniowej przemiany wodorotlenku wapnia w węglan, wskutek działania znajdującego się w powietrzu dwutlenku węgla, dochodzi do wytworzenia się nierozpuszczalnego, mineralnego związku spajającego ziarna pigmentu na powierzchni tynku. Trwałość fresku jest wprost proporcjonalna do jakości struktury krystalicznej wytworzonego w ten sposób minerału.

Nie sposób ściśle określić, kiedy wynaleziono fresk. Był powszechnie znany w starożytności, jak tego dowodzą zachowane fragmenty rzymskich malowideł ściennych, np. w Pompejach, czy malarstwo jaskiniowe w Altamirze. Fresk stwarza silnie aktywne chemicznie środowisko zasadowe, toteż pigmenty należy wybierać, kierując się tymi właściwościami. Do fresku nadają się przede wszystkim farby mineralne: ugry, jasne i ciemne czerwienie żelazowe, siena naturalna i palona, umbra, ultramaryna i inne, które otrzymywano ze szlamów przez sedymentację i dekantację (ochra) lub przez dehydratację (umbra, ultramaryna).

Pigmenty (farby sproszkowane) są cząstkami barwnymi nierozpuszczalnymi w spoiwach. Przy czym spoiwa to substancje, które z pigmentami tworzą zawiesiny. Wskutek swych właściwości adhezyjnych wiążą cząstki pigmentu, umożliwiając tym samym wytworzenie się warstwy barwnej przylegającej do podobrazia. Spoiwo działa na barwniki jak rozpuszczalnik. Z fizycznego punktu widzenia mogą być koloidalnymi roztworami (kleje), emulsjami (żywice organiczne) lub schnącymi cieczami (oleje i żywice). Większość pigmentów naturalnych nieorganicznych miała pierwotnie bardzo ziarnistą strukturę w odróżnieniu od osiąganym przez strącanie lub bardzo drobno mielonych pigmentów dzisiejszych. Wskutek zmniejszenia wielkości ziaren pigmenty uzyskują na sile krycia i barwienia, gdyż barwa i jej siła zależą od absorpcji długości fali i wielkości ziaren, np. selektywna absorpcja światła w błękitie pruskim i jego barwa zależą od transferu elektronowego żelaza(II) do żelaza(III):



Pigment o grubym ziarnie najwłaściwszy jest dla fresku. Ważna jest także tekstura pigmentu rozumiana jako twardość cząstek, bez względu na ich wielkość. Pigmenty o miękkiej teksturze są w dotyku jedwabiste, np. talk, kreda. Twardą teksturę mają np.: biel barytowa, biel tytanowa i ultramaryna. Tekstura ma zasadnicze znaczenie przy nanoszeniu na podłoże.

Technika **temperowa** jest również bardzo stara. Uprawiano ją już w starożytnym Egipcie. Odkrycie, że wodne emulsje po zaschnięciu stają się nierozpuszczalne, uczyniło z malowania farbami emulsyjnymi technikę niezwykle rozpowszechnioną, zwłaszcza że naturalnym emulgatorem mogło być żółtko, co bardzo upraszczało metodę sporządzania spoiw emulsyjnych. Według ówczesnych źródeł tempera była techniką malarstwa antycznego i również domi-

nującą techniką tablicowych malowideł bizantyjskich, a jej silne tradycje długo utrzymywały się w ruskim malarstwie ikonowym.

Pierwotnym podobrazem malowideł temperowych było drewno, później do tego celu służył papier i tkaniny. Klasyczną zaprawę pod temperę stanowi mieszanina kleju z gipsem lub kredą. Farby temperowe sporządza się mieszając sproszkowany pigment z wybranym spoiwem emulsyjnym. Najlepszymi właściwościami odznaczają się temperry żółtkowe i kazeinowe, zawierające żółtko, olej makowy, wodę i gumę arabską [11].

Powstanie i początki malarstwa olejnego trudno sprecyzować. Z wielu dawnych źródeł wiadomo, że ówczesni artyści znali właściwości olejów schnących (lniany, orzechowy czy terpentynowy). Malarstwo olejne, dzięki adhezyjnym właściwościom jego tłustych spoiw, można uprawiać na niemal wszelkich podobrazach (drewno, płótno, blacha, tektura). Przed rozpoczęciem malowania należy daną deskę lub płótno poddać gruntowaniu, czyli powlec białą olejną zaprawą, sporządzoną z bieli ołowiowej lub barytowej uzupełnionej uprzednio papką z bieli tytanowej, gipsu lub kredy w terpentynie. Podstawowym spoiwem w malarstwie olejnym jest czysty olej lniany, który zawiera dużo nienasyconych kwasów tłuszczowych, np. linolowego i linolenowego. Ulegają one utlenieniu tlenem z powietrza, ich produkty utlenienia zaś tworzą z nienasyconymi kwasami odpowiednio usieciowane struktury, które przechodzą następnie w ciało stałe, tzw. linoksyn. Drobne cząstki pigmentu tworzą z linoksynem odpowiednio mocne podłoże [12].

I wreszcie akwarelą nazywamy farbę rozpuszczalną w wodzie, w przeciwieństwie do farb rozpuszczalnych w oleju. Podstawowymi składnikami akwareli są pigmenty (substancje decydujące o kolorze i średnicy około 0,02 μm), spoiwo (rozpuszczalne w wodzie naturalne kleje (przeważnie guma arabska, dekstryna) oraz woda. Te trzy komponenty po połączeniu tworzą przejrzystą akwarelę. Po rozprowadzeniu koloru woda wyparowuje, a pigment związany spoiwem zasycha na powierzchni. Odbite od pigmentu światło sprawia, że widzimy dany kolor. Obecnie akwarelami maluje się zazwyczaj na papierze. Gumę arabską otrzymuje się z tropikalnych akacji rosnących w Afryce. Zawiera ona D-arabinozę (stąd nazwa), węglowodany i kwas glukonowy [13].

Sporządzaniem farb, pokostów i pigmentów oraz ich praktycznymi przepisami zajmowali się w średniowieczu alchemicy i aptekarze. Pierwszą próbą o charakterze naukowym, zamierzającą do poznania właściwości farb, jest książka znanego angielskiego chemika Roberta Boyle'a (*Experiments and Considerations Touching Colours etc.*, wydana w Londynie w roku 1664).

Farby produkowane fabrycznie pojawiły się dopiero w XIX w., kiedy oprócz tradycyjnych pigmentów zaczęto wytwarzać również syntetyczne. Produkcja farb spowodowała ustalenie się palety, bo niektóre odcienie zostały dopiero ściśle zdefiniowane i oznaczone dzięki współpracy z chemikami i przyrodnikami.

REALIZACJA PROJEKTU

Realizowany projekt stanowił próbę związania kreatywnych aspektów nauczania sztuki z eksperymentalnymi możliwościami nauczania chemii. Celem projektu było samodzielne otrzymanie przez uczniów odpowiednich pigmentów, z nich zaś sporządzenie odpowiednich farb i przygotowanie podkładów do malowania. Chodziło też o to, aby zerwać ze sztywnym gorsetem nauczania chemii w szkole podstawowej i ukazać związek chemii ze sztuką. Dla malarza, w naszym przypadku ucznia, zapoznanie się z technikami malarstwa jest środkiem formowania się jego wypowiedzi artystycznej, a opanowanie ich otwiera przed nim nieskończone możliwości eksperymentu twórczego. Powstanie obrazu, jako widzialnego, materialnego przekazu jego twórcy, ukazuje związek między chemią a malarstwem. Jednocześnie pogłębia ich zainteresowanie chemią jako przedmiotem nauczania. Malowanie własnymi, samodzielnie otrzymanymi farbami stanowi dla ucznia o wiele większe przeżycie niż malowanie gotowymi farbami w tubkach.

Główny ciężar tego projektu spoczywał na czynnościach eksperymentalnych, a ważne znaczenie w jego realizacji miała samodzielna praca poszczególnych grup i końcowy efekt ich prac.

Zanim uczniowie przystąpili do prac eksperymentalnych, musieli odpowiedzieć na ankietę wstępną. Chodziło nam o stwierdzenie, na ile dany projekt wzbudza zainteresowanie już na etapie wstępnym. Oto treść tej ankiety i odpowiedzi wyrażone w procentach:

Ankieta wstępna

1. W trakcie realizacji tego projektu chciał(a)bym się czegoś więcej dowiedzieć (nauczyć) na temat:

	bardzo chętnie	nie jestem zdecydowany	nie jestem zainteresowany
— malowania farbami	83,3	16,7	—
— obchodzenia się z farbami	44,4	55,6	—
— historii farb	27,7	50,0	22,3
— zagrożenia dla zdrowia	72,2	11,1	16,7
— chemicznego składu farb	77,7	—	22,3
— widzenia barw w ujęciu biologicznym	77,7	22,3	—
— widzenia barw i natury światła w ujęciu fizycznym	72,2	27,7	—
— historii malarstwa	33,3	33,3	33,3
— technik malowania (wodne, olejne i temperowe)	72,2	27,7	—
2. Oprócz tego chciał(a)bym również:			
— gromadzić odpowiednie materiały informacyjne	61,1	16,7	22,2
— wykonywać doświadczenia	100,0	—	—
— współpracować z innymi w grupie	72,8	11,1	11,1
— zdobywać wiadomości	66,7	33,3	—

Następne zajęcia trwały 4 tygodnie (8 godzin) i odbywały się w trzech grupach, których zadania polegały na otrzymaniu pięciu różnych pigmentów przez reakcje wytrącania odpowiednich związków chemicznych, ich odsączenie i wysuszenie. W ten sposób uczniowie mieli możliwość zapoznania się ze sprzętem laboratoryjnym i pewnymi prostymi czynnościami eksperymentalnymi.

Zadanie polegało na otrzymaniu, przez odpowiednie reakcje chemiczne, następujących związków chemicznych (pigmentów):

1) błękitu pruskiego – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ – w reakcji w wodnym roztworze żelazocyjanku potasu z jonami żelaza Fe^{3+} ;

2) malachitu – $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ – w reakcji węglanu sodu w środowisku alkalicznym z jonami miedzi Cu^{2+} w obecności CO_2 ;

3) siarczanu baru – BaSO_4 – w reakcji chlorku baru z kwasem siarkowym lub tlenku tytanu(IV) – TiO_2 – z siarczanu tlenku tytanu, TiOSO_4 , i wodnego roztworu wodorotlenku, a następnie przez ogrzewanie otrzymanego wodorotlenku tlenku tytanu, $\text{TiO}(\text{OH})_2$;

4) tlenku żelaza(III) – Fe_2O_3 – w reakcji chlorku żelaza(III) z wodnym roztworem wodorotlenku sodu i ogrzanie otrzymanego wodorotlenku żelaza(III);

5) chromianu(VI) ołowiu(II) – PbCrO_4 – w reakcji wodnych roztworów azotanu ołowiu(II) i chromianu(VI) sodu.

Po wytrąceniu, wysuszeniu i wyprażeniu niektórych związków chemicznych (pigmentów) uczniowie wykorzystali je do sporządzenia odpowiednich farb do malowania:

- I. grupa przygotowywała farby wodne,
- II. grupa przygotowywała farby olejne,
- III. grupa przygotowywała farby temperowe.

Po sporządzeniu farb poszczególne grupy przystąpiły do przygotowywania odpowiednich podkładów, na których odpowiednie cząstki pigmentu związałyby się i utworzyły mocne podłoże:

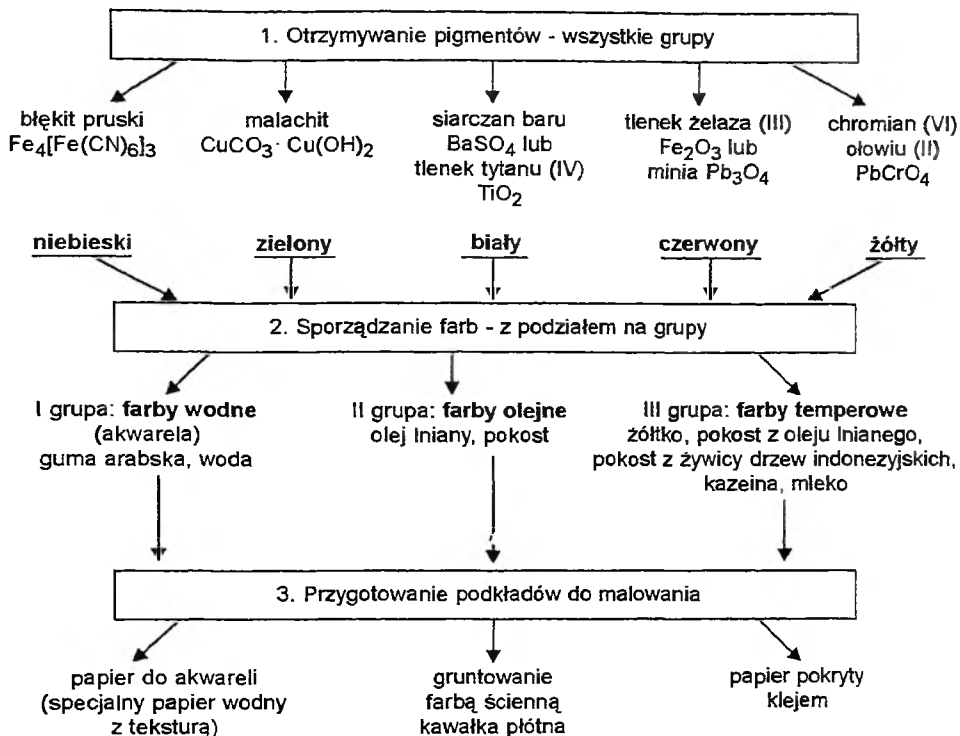
- I. grupa przygotowywała podkład do farb wodnych,
- II. grupa przygotowywała podkład do farb olejnych,
- III. grupa przygotowywała podkład do farb temperowych.

Przebieg pracy eksperymentalnej można przedstawić za pomocą schematu 1.

W trakcie realizacji tego projektu uczniowie korzystali z materiałów pomocniczych, które dostarczała im nauczycielka chemii, niektóre odczynniki chemiczne i sprzęt dostarczył Zakład Dydaktyki Chemii UG. Uczniowie korzystali także z pomocy nauczyciela plastyka, który zaangażowany jest w szkole w ramach wychowania o sztuce.

W ten sposób uczniowie pogłębiali wiedzę na temat pigmentów, również tych występujących w przyrodzie, i właściwości fizykochemicznych materiału

Przebieg pracy eksperymentalnej



Schemat 1

wiążącego poszczególne farby. W ramach korelacji międzyprzedmiotowej, z fizyką i biologią, poznali dokładniej naturę światła i barwy oraz budowę oka.

Uczniowie przeprowadzili również wywiady z artystami malarzami. Odbyli wycieczkę do muzeum, gdzie bliżej zapoznali się z malarstwem olejnym, wodnym i temperą. Mieli także okazję zapoznać się z malarstwem wybitnych mistrzów, np. Giotta i Belliniego (tempera), Rembrandta (olej), Moneta (akwarela).

Za pomocą samodzielnie otrzymanych farb uczniowie malowali na sporządzonych przez siebie podkładach dowolne kompozycje. Na ostatnich dwóch godzinach realizowanego projektu uczniowie przedstawili wyniki swoich prac („artystycznych kompozycji”) w formie wystawy. Podsumowali osiągnięcia w poszczególnych grupach, wymienili między sobą informacje o sposobach przygotowywania farb.

Na ostatniej lekcji (12) podano uczniom do wypełnienia ankietę końcową. Oto jej treść i wyniki wyrażone w procentach:

Ankieta końcowa

1. W trakcie realizacji tego projektu nauczył(a)em się i dowiedział(a)em się:

	bardzo dużo	niewiele	nie byłem zainteresowany
– jak przygotowuje się farby do malowania	100,0	–	–
– jak należy obchodzić się z farbami	72,2	–	27,8
– historii farb	22,2	55,6	22,2
– jaki jest skład chemiczny farb	83,3	–	16,7
– na czym polega widzenie barw	66,6	33,4	–
– czym jest światło i barwa	77,8	22,2	–
– o historii malarstwa	77,8	–	22,2
– o technice malowania	100,0	–	–
– o szkodliwości farb dla zdrowia	33,3	33,3	33,3

2. Największą przyjemność sprawiały mi (podać w skali od 1 do 6):

	wartości średnie
– dostarczane informacje	4,0
– samodzielne przygotowywanie farb	5,0
– dyskusje i organizacja pracy w grupie	5,0
– malowanie „obrazów”	6,0
– wspólna praca w grupie	5,5
– osiągnięcie końcowego wyniku	5,5
– eksperymentowanie	6,0

3. Jak oceniasz pomoc w dostarczaniu materiałów?

	podobała mi się	częściowo po- dobała mi się	nie podo- bała mi się
– pomoc w planowaniu zajęć w grupach	55,6	44,4	–
– instrukcje do ćwiczeń laboratoryjnych	66,6	33,4	–
– odczynników do doświadczeń oraz sprzętu	88,8	11,2	–
– teksty informacyjne	44,4	55,6	–

Na pytanie: Czy chcielibyście prowadzenia „normalnej lekcji”? tylko 5,6% odpowiedziało pozytywnie, reszta (94,4%) odpowiedziała negatywnie.

Na pytanie: Co można Twoim zdaniem ulepszyć? uczniowie odpowiedzieli: zakupić rękawice, aby nie brudzić rąk; poprawić dostęp do odczynników; poprawić organizację pracy.

Zrealizowany projekt został bardzo dobrze przyjęty przez uczniów, nauczycieli (chemii, fizyki i biologii), nauczyciela plastyka oraz dyrekcję szkoły. Stanowił on pomost między wiedzą przyrodniczą z jej ścieżkami międzyprzedmiotowymi a sztuką (ściśle malarstwem).

Metodę projektu w nauczaniu zaprezentowano [9] w Sekcji Dydaktyki Chemii na Zjeździe Naukowym PTChem i SITPChem w Rzeszowie (wrzesień 1999 r.).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Cz. Kupisiewicz, *Paradygmaty i wizje reform oświatowych*, PWN, Warszawa 1985.
- [2] J. Dewey, *Experience and Education*, New York 1938.
- [3] W. H. Kilpatrick, *The Project Method*, Teachers College Record, 1918, 19, 319.
- [4] R. Piosik, *Projektorientierter Chemieunterricht – Verkehr im Stadtteil von Gdańsk (Danzig)*, Zur Didaktik der Physik und Chemie, 1996, 16, 153.
- [5] R. Piosik, *Projektorientierter Chemieunterricht – Die Ergebnisse und Schlussfolgerungen einer Untersuchung*, Zur Didaktik der Physik und Chemie, 1997, 17, 183.
- [6] R. Piosik, *Nauczanie zagadnień ochrony środowiska metodą projektów*, Materiały I Sympozjum: Ochrona Środowiska w Nauczaniu Szkolnym, Wyd. UMK Toruń, 1995, 5.
- [7] M. Baukrowicz, R. Piosik, *Realizacja działu „Woda” przeprowadzona metodą projektu*, Materiały II Sympozjum: Ochrona Środowiska w Nauczaniu Szkolnym, Wyd. UMK Toruń, 1997, 47.
- [8] M. Baukrowicz, R. Piosik, *Nauczanie zagadnień ochrony środowiska metodą projektów*, Doroczny Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, Poznań 1996, S-10, I-4.
- [9] R. Piosik, V. Woest, A. Huk, *„Chemia a sztuka” – przykład międzyprzedmiotowego nauczania w szkole podstawowej (gimnazjum)*, XLII Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem Rzeszów, 1999, S-6, K-9, 129.
- [10] R. Piosik, *Projektunterricht, Thema „Getränkeverpackungen” in Sekundarstufe I*, Chemie in der Schule, 1997, 3, 183.
- [11] L. Losos, *Techniki malarskie*, Wyd. Artystyczne i Filmowe, Warszawa 1991.
- [12] C. Demski, *Farbpigmente und Künstlermalfarben – Thema eines die Fächer Chemie und Kunst verbindenden Unterrichts*, Praxis der Naturwissenschaften-Chemie (PdN-Chemie), 1999, 48, 19.
- [13] M. Clarke, *Akwarela*, Wydawnictwo Dolnośląskie, Wrocław 1994.

Praca wpłynęła do Redakcji 28 stycznia 2000

FELIETON NAUKOWY



NOTATKI CHAOTYCZNE XXIX. O DEFINICJI CHEMII I PEWNEJ NIEDAWNEJ DECYZJI KOMITETU BADAŃ NAUKOWYCH

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”.

Wydarzeniem, wokół którego wykrystalizował temat tej notatki, były zapowiedziane wybory do Komitetu Badań Naukowych. Wszystkim potencjalnym wyborcom przesłano egzemplarze „Dziennika Urzędowego Komitetu Badań Naukowych Nr 5”, gdzie się znalazła uchwała nr 24/99 w sprawie podziału Komisji na zespoły oraz dziedziny nauki i dyscypliny nauki, należące do właściwości poszczególnych zespołów. Mamy więc w KBN-ie Komisję Badań Podstawowych i Komisję Badań Stosowanych. Te zaś, że zacytuję tekst uchwały, mają mieć następujące zakresy działania:

„§3. W skład Komisji Badań Podstawowych wchodzi zespoły:

- 1) Nauk Humanistycznych (H-1)
- 2) Nauk Społecznych, Ekonomicznych i Prawnych (H-2)
- 3) Nauk Matematycznych, Fizycznych i Astronomii (P-3)
- 4) Nauk Biologicznych, Nauk o Ziemi i Ochrony Środowiska (P-4)
- 5) Nauk Medycznych (P-5)
- 6) Nauk Rolniczych i Leśnych (P-6)

§4. W skład Komisji Badań Stosowanych wchodzi zespoły:

- 1) Mechaniki, Budownictwa i Architektury (T-7)
- 2) Inżynierii Materiałowej i Technologii Materiałowych (T-8)
- 3) Chemii, Technologii Chemicznej oraz Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska (T-9)
- 4) Elektrotechniki, Energetyki i Metrologii (T-10)
- 5) Elektroniki, Automatyki i Robotyki, Informatyki i Telekomunikacji (T-11)
- 6) Górnictwa, Geodezji i Transportu (T-12)”.

Energicznym pociągnięciem urzędniczego pióra chemię zaliczono w całości do nauk stosowanych. Dla niektórych może to być nawet powód do zadowolenia: oto – jeśli wziąć pod uwagę nauki uznawane za podstawowe – jedynie chemia dostąpiła takiego zaszczytu. Może to znaczyć, że państwowy sponsor od chemii właśnie oczekuje jakichś korzyści, podczas gdy inne dyscypliny traktuje jak worek bez dna, do którego sypie się tylko pieniądze. Tyle że naprawdę ta decyzja przekreśla całą właściwie historię chemii i jej mozolną drogę od umiejętności praktycznej do poziomu nauki.

W dawnych wiekach chemię definiowano jako umiejętność, tj. pewną trudną sztukę. Starożytni Rzymianie i Grecy każdą wydoskonaloną umiejętność nazywali sztuką (*ars, τέχνη*). Nawet zawodowy złodziej mógł uprawiać sztukę kradzieży, jeśli tylko jego proceder wymagał wyższych umiejętności. Taką wykwalifikowaną kradzieżą była np. kradzież bydła. Jej sprawca, po łacinie *abigeus*, według Ulpiana, rzymskiego prawnika z II w., swoje zajęcie *artem exercens* tj. sztuką wykonywał.

Chemia była też rodzajem sztuki. U swoich początków czerpała zresztą z doświadczeń hutników, wytwórców szkła, garncarzy i barwierzy. Ważniejszy jednak na nią wpływ miały tajemne prace laboratoriów alchemicznych, uprawiających bezowocnie sztukę wytwarzania złota. Tam bowiem powstawały załączki refleksji umysłowych, prowadzące do pierwocin chemicznych uogól-

nień. Jednakowoż, nawet w schyłkowym okresie alchemii była ona sztuką, a nawet, z racji stawianych sobie zadań — sztuką królewską — *ars regia*. Andreas Libavius, XVI-wieczny alchemik (ok. 1540–1616), znacznie jednak skromniej definiował prekursorkę chemii. „Alchemia — pisał w swym potężnym dziele o takim właśnie tytule — est ars perficiendi magisteria et essentias puras é mistis separato corpore, extrahendi” (Alchemia to sztuka przygotowania magisteriów i wydobywania czystych esencji ze zmieszanych, na drodze rozdzielania ciała) [1].

Alchemia Libaviusa ukazała się w roku 1597. Wiek z górą później Nicolas Lemery (1645–1716) zachował w zasadzie tę definicję. W 11. edycji jego popularnego podręcznika chemii z roku 1716 czytamy bowiem: „La Chymie est un art qui enseigne a separer les differentes substances qui se recontrent dans un mixte” [2]. Ale definicja, jaką daje Lemery, zawiera jedną bardzo istotną zmianę. Dokumentuje wyraźne odejście od tradycji badań alchemicznych, których celem było, jak pamiętamy, wynalezienie „kamienia filozoficznego”. „Alchemia” Libaviusa zmienia się w „Chemię” u Lemery’ego.

Trzeba powiedzieć, że definicja, jaką dał Lemery, była jednak dla swojego czasu już przestarzała. Sztuka chemiczna obejmowała wówczas nie tylko techniki izolowania i oczyszczania ciał, ale i procedury syntez związków nieorganicznych. Dlatego Stahl tak definiował chemię w roku 1723: „Chemia, inaczej alchemia albo spagiria, to sztuka rozdzielania tak zmieszanych, jak i złożonych ciał i mieszanin na ich początki, a także łączenia początków na ciała” [3].

Na początku XVIII w. pojawiły się pierwsze teorie chemiczne, które zawierały określone wartości prognostyczne, a więc pewne cechy teorii naukowych. Myślę tu tak o flogistonowej teorii spalania ciał Stahla, jak i trochę późniejszych teoriach powinowactw ciał. W obrębie sztuki chemicznej pojawiła się więc warstwa teoretyczna, znamionująca przerastanie umiejętności w naukę. Tę teoretyczną warstwę chemii zaczęto nazywać chemią fizyczną. Historię tego miana — chemia fizyczna — badał w swoim czasie Sołowjow [4]. Zgodnie z jego ustaleniami termin „chemia fizyczna” pojawił się po raz pierwszy w tytule dzieła Fr. Hoffmanna *Observationum physico-chymicorum selectorum...* (1722). Nieco później — u F. Kunckela (*Collegium physico-chymicum experimentale*, 1738), H. F. Teychmeyera (*Institutiones chemiae dogmaticae et experimentalis*, 1729) i N. Lefebvre’a (w *Cours de chymie*, 1751). Według Teychmeyera ta nowa dziedzina chemii to „fizyczna lub czysto rozumowa, dokładniej postrzegająca chemia, za pomocą której badacz docieka składowych początków ciał, ich stosunków i proporcji według stopnia trwałości, stałości i lotności i w ten sposób buduje swoje teorie”.

Michał Łomonosow nazywał teoretyczną warstwę chemii chemią matematyczną. W roku 1741 napisał rozprawę pt. *Elementy chemii matematycznej*. Znajdujemy tam także szerszą definicję chemii w ogóle. „Chemia to nauka o zmianach zachodzących w ciałach zmieszanych, o ile są one zmieszane” [5].

(Użycie w tej definicji, w jej tłumaczeniu, pojęcia „ciało złożone”, wydaje mi się za daleko idące.) Swoją rozprawę napisał Łomonosow po łacinie. Dysponując tekstem rosyjskim, nie jestem w stanie stwierdzić, czy użyte przez Łomonosowa słowo „nauka” to łacińska „scientia”. Jeśli tak, to właśnie u Łomonosowa chemia zostałaby po raz pierwszy chyba zdefiniowana jako nauka, a nie umiejętność. Jednoznacznie natomiast zdefiniował chemię jako naukę w swoim dziele pt. *Einleitung zur höheren Chemie, welche die Zerlegung der Körper in sich enthält* C. F. Wenzel (1740–1793). „Diejenige Wissenschaft, welche die Kräfte der gegeneinander wirkenden Körper und die daher entstehenden Veränderungen zum Gegenstande hat, wird überhaupt Chemie genannt” [6].

Nie znaczy to, że wszyscy natychmiast pogodzili się z nową sytuacją. Królową nauk ciągle jeszcze była filozofia, a ta niechętnie przyjmowała nowe nauki do towarzystwa. Jeszcze w roku 1786 Emanuel Kant twierdził w *Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft*, że chemia „to nic więcej jak tylko usystematyzowana umiejętność (*Kunst*) lub wiedza eksperymentalna (*Experimentallehre*), a w żadnym razie właściwa nauka (*eigentliche Wissenschaft*), bo jej podstawy są czysto empiryczne i nie pozwalają na żadne *a priori* założenie w rozważaniu” [7].

Taka sytuacja, kiedy chemia przekształcała się w naukę, a równocześnie znaczna jej część pozostawała umiejętnością praktyczną, sprawiła, że tę ostatnią część trzeba było wyodrębnić i inaczej nazwać. W konsekwencji pojawił się podział na chemię czystą i chemię stosowaną (chemia applicata). Za autora tego podziału uchodzi Johann Gottschalk Wallerius (1709–1785). Inni nawiązali do starogreckiego τέχνη. Urobiony od tego słowa termin „technologia” miał się po raz pierwszy pojawić w drugim tomie wydawanej przez J. B. Beckmanna (1739–1811) w Getyndze serii wydawniczej pt. „Physikalisch-ökonomische Bibliothek”. W roku zaś 1781 ukazał się pierwszy słownik technologiczny, *Technologisches Wörterbuch* J. K. G. Jacobsena. U schyłku XVIII w. zrodził się więc podział na chemię, jako naukę i technologię, w znacznej swej części chemiczną.

Jeśli teraz chodzi o chemię naukową, to wyraźnie widziano jej związki i pokrewieństwo z fizyką. Jak już widzieliśmy, teoretyczną warstwę chemii nazywano nawet początkowo chemią fizyczną. W sposób bardzo wyraźny natomiast to pokrewieństwo określił Sigaud de la Fond, autor hasła „Chemie” w wydanym w Paryżu, w roku 1781, słowniku fizycznym (*Dictionnaire de Physique*). Określił on tam chemię jako „bardzo ważne części fizyki, które informują nas o naturze i właściwościach ciał poprzez ich analizę i kombinowanie ze sobą” [8]. O pewnej tendencji do zacierania różnic między fizyką a chemią świadczą też tytuły niektórych ówczesnych akademickich podręczników chemii. I tak np. wydany we Lwowie w roku 1787 i napisany przez tamtejszego profesora chemii I. J. Martinovicsa podręcznik nosi tytuł: *Praelectiones Physicae Experimentalis*. Cały jego pierwszy tom to wykład chemii, napisany ze stanowiska chemii flogistonowej. Inna rzecz, że Martinovics zachował tam

tradycyjną definicję chemii: „Ars quae docet resolvere et componere corpora ad diversas fines utiles” (Sztuka, która uczy, jak rozdzielać i łączyć ciała dla różnych pożytecznych celów) [9]. W podręczniku tym usiłował Martinovics pogodzić ze sobą (jak wskazywaliśmy gdzie indziej [10]) chemię eksperymentalną z atomistyką filozoficzną, co czyni tę książkę godną uwagi.

Wypada teraz zapytać, jak definiowano chemię u nas w Polsce. Najstarsza polskiej proveniencji definicja chemii, na jaką się natknąłem, pochodzi z roku 1769. Istniało wówczas w Warszawie towarzystwo przyrodnicze, które wydawało nawet przez jakiś czas swój organ pt. *Różne uwagi fizyczno-chemicznego Warszawskiego Towarzystwa*. Na łamach tego wydawnictwa ukazał się artykuł pt. *Traktat o własnym wyrozumieniu słowa Chymii*. A oto i rzeczony „wyrozumienie”: „Wszystko na tym zawiśnie, aby wiedziano, które są części lub podziały każdego ciała, jakie się siły każdej części i wszystkim pospołu przypisywać mogą, jak ciała w należyte ich części podzielić, a z różnych zaś nowe złożyć i zjednoczyć potrzeba. To bez wątpienia jest treść naturalnej wiadomości, jej prawdziwy sposób, a najpożyteczniejsza i najcelniejsza część, a ta jest chemiczna część naturalnej nauki, którą zwyczajnie chymią zowiemy” [11].

Jak widzimy, w tej dość dawnej definicji chemia jest nauką naturalną, tj. przyrodniczą. Można się wprawdzie sprzeczać, czy słowo „nauka” znaczyło to samo wtedy i dziś, ale mimo to odnotujmy to sformułowanie jako wysoce znamienne.

Kilka lat później w wydawanym w Warszawie czasopiśmie pt. „Monitor” ukazał się cykl artykułów opisujących poszczególne dziedziny ówczesnej wiedzy. Chemię zdefiniowano tam jako „część wyśmienitą fizyki, która wszystkie naturalne rzeczy rozbiera na części, składając i rozejmując one, potrzebna jest prawie do wszystkich fabryk, sztuk i kunsztów” [12]. Autor tej definicji bardzo jednak niechętnie odnosił się do wszelkich spekulacji. Fizykę, której częścią miała być, zgodnie z jego definicją, chemia, dzielił na generalną i praktyczną. Generalna (spekulatywna) była dlań „niepłodnym polem dla dobra powszechnego, z którego żadnego albo bardzo mało zbiera się pożytku”. Nad teoriami atomistycznymi ręce łamał, wdychając: „wieleż jeszcze pałaców na powietrzu nie wymyślają codziennie filozofowie?” [13].

Przerastanie chemii ze sztuki w naukę przyjmowali jednak ówcześni chemicy z wyraźnym zażenowaniem, tak jakby mieli kompleksy wobec bardziej dostojnych nauk. Jeszcze Śniadecki traktował chemię – a był to już rok 1816 – jako umiejętność, a nie naukę. „Chemia – pisał – będzie umiejętnością odmian zdarzających się lub zdarzyć się mogących we własnościach i przyrodzeniu ciał ziemskich przez ich wzajemne działanie na siebie mocą powinowactw” [14]. W podobny sposób ostrożna jest także definicja chemii, jaką podaje w tym samym czasie A. Chodkiewicz. „Przez chemię rozumiemy, pisze – szereg postrzeżeń pewnych, które nas wiodą do dokładnej znajomości wszelkich własności dostrzeganych w ciałach naszego planety, i odmian w nich zrzadzanych z wzajemnych tych ciał na siebie działania” [15]. W sformułowa-

niach tych wyraźnie dochodzi do głosu chęć pewnego umniejszenia rangi chemii, coś jakby kompleks ubogiego krewnego wobec bardziej szacownych osobistości.

Bez takich kompleksów definiował chemię J. Celiński (1811). „Chemia – stwierdzał – jest nauką, przez którą uczymy się wydzielać i łączyć, tudzież poznawać pierwiastki ciał, ich charakter i wielość; czyli raczej nauką odmian zdarzających się lub zdarzyć się mogących przez działanie powinowactw w własnościach ciał ziemskich” [16].

Pewna powściągliwość, jeśli chodzi o określanie roli chemii, zauważalna jest w tym czasie nie tylko u autorów polskich. Nawet J. J. Berzelius, i to w dodatku jeszcze w 1843 r., ostrożnie definiował chemię jako wiedzę (*Kenntniss*), a nie naukę (*Wissenschaft*): „Chemia jest wiedzą o pierwiastkach, o związkach między nimi, o siłach, na których te związki są oparte, i o prawach, według których te siły działają” [17]. A przecież po wielkim przełomie, jakim była chemiczna atomistyka Daltona, nawet filozofowie zgodzili się, że chemia jest jedną z nauk. W Comte’owskiej systematyce nauk znalazła się chemia pomiędzy fizyką i biologią. Taka lokalizacja chemii na mapie nauk jest zresztą głęboko uzasadniona: chemia, jako nauka o molekularnym poziomie organizacji materii, wchodzi przecież w zakres tak fizyki molekularnej z jednej, jak i biologii molekularnej z drugiej strony.

I tak już zostało. Spory, jakie jeszcze toczono, nie dotyczyły już rangi chemii, a raczej ściślejzego zdefiniowania przedmiotu chemii jako nauki. Znamienna tutaj była dyskusja, jaka toczyła się u progu XX stulecia na łamach „Chemika polskiego”. Na tę dyskusję wyraźnie wpłynęły aktualne wtedy prądy naukowo-filozoficzne: energetyzm Ostwalda z jednej i teoriopoznawcze koncepcje Macha i Avenariususa z drugiej strony. Zabierając głos w dyskusji, K. Jabłczyński pisał więc w artykule pt. *Jak definiować chemię?*, że chemia jako nauka podstawowa analizuje chemiczną cechę rzeczywistości. Cechą tą jest natomiast pierwiastek chemiczny. „Gdybyśmy – wywodził stąd Jabłczyński – teraz zechcieli zbadać stosunek pomiędzy cechą chemiczną w zjawisku a jego cechami fizycznymi, to rezultat badania nie należałby wtedy ani do chemii ani do fizyki, lecz do nauki nowej, korzystającej z obu nauk, czyli tak zwanej chemii fizycznej; stoi ona na wyższym szczeblu rozwoju niż fizyka i chemia” [18].

Innym dyskutantem był A. Podwysocki. Przystając na użycie pojęcia „cecha chemiczna”, domagał się, by to pojęcie udokładnić. Jego zdaniem na pojęcie „cechy chemicznej” składają się masa i potencjał chemiczny. „Hipotetyczny pierwiastek p. Jabłczyńskiego – przekonywał Podwysocki – jest niczym innym jen o energią chemiczną, gdyż ta, podobnie jak i każda inna forma energii, może być rozłożoną na dwa czynniki, normujące zarówno stosunki ilościowe pomiędzy zjawiskami, jak i kierunek zachodzenia tych zjawisk. Masa będzie miarą pojemności energii chemicznej, potencjał chemiczny jej natężenia” [19]. I dalej konkludował: „chemia jest nauką o energii chemicznej”.

Po tym, zapewne trochę dla Czytelnika uciążliwym, wywodzie na temat historycznych losów definicji chemii, pora wrócić do wspomnianej na wstępie decyzji Komitetu Badań Naukowych. Cokolwiek by powiedzieć — decyzja ta cofa nas w dyskusji o chemii jako umiejętności czy też nauce gdzieś do połowy XVIII wieku. W tym miejscu wielu przerwie mój wywód i powie, że przecież klasyfikacja KBN-owska nauk jest czysto formalna, stworzona dla wygody Urzędu i nie należy jej brać zbyt poważnie. Można zresztą mniemać, że chemicy zgodzili się na tę klasyfikację, spodziewając się, że na chemię jako naukę stosowaną więcej da się zdobyć środków niżeli na chemię jako naukę podstawową. Ale to bardzo krótka rachuba. Poza wszystkim innym, takie umiejscowienie chemii będzie badania chemiczne orientować na doraźne cele użytkowe, ze szkodą dla celów czysto naukowych. Może to w konsekwencji prowadzić do osłabienia naszego, niezłego przecież, miejsca w międzynarodowym wysiłku badawczym, działającym na rzecz rozwoju nauki chemicznej.

Jeśli już zaś chodziło o ograniczenie liczby zespołów w Komisji Badań Naukowych, to przecież można było w Komisji Badań Podstawowych stworzyć zespół „Nauk Matematycznych, Fizycznych, Chemicznych i Astronomii”. Tam było właściwe miejsce chemii jako nauki podstawowej.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] *Die Alchemie des Andreas Libavius, Ein Lehrbuch der Chemie aus dem Jahre 1597*, Vrlg. Chemie, Weinheim 1964, s. XXXVIII.
- [2] N. Lemery, *Cours de Chymie*, 11 ed., Leyda 1716, s. 2.
- [3] G. E. Stahl, *Fundamenta chymiae dogmaticae et experimentalis*, Norimbergae 1723, s. 1.
- [4] J. N. Sołowjow, *Ob osnownych etapach i naprawlenijach razwitiija fiziceskoj chimii*, [w:] *Oczerki po istorii chimii*, Moskwa 1983, s. 3–18.
- [5] M. W. Łomonosow, *Izbrannyje filosofskije proizwiedienija*, Moskwa 1950, s. 84.
- [6] Cytuję za: P. Walden, *Drei Jahrtausende Chemie*, Berlin 1944, s. 145.
- [7] Ch. Meinel, *Angew. Chem.*, 1984, 96, 326.
- [8] J. C. Gueden, *Le lieu de la chimie dans l'Encyclopedie de Diderot*, [w:] *Actes section VII du XIII^e Congres Int. d'Histoire des Sciences*, Moskwa 1974, s. 80–86.
- [9] I. J. Martinovics, *Praelectiones physicae experimentalis*, Leopoli 1787, T. I, s. 37.
- [10] I. Z. Siemion, A. Szastyńska-Siemion, *Praelectiones Physicae Experimentalis Ignacego Józefa Martinovicsa (1755–1795)*, *Analecta*, 1993, 2, 113–158.
- [11] *Traktat o własnym wyrozumieniu słowa chemii*, [w:] *Różne uwagi fizyczno-chemicznego Warszawskiego Towarzystwa*, T. I, Cz. 1, Warszawa 1769, s. 14.
- [12] *Monitor*, 1773, Nr 67, s. 530.
- [13] *Monitor*, 1773, Nr 69, s. 548–549.
- [14] J. Śniadecki, *Początki chemii*, T. I, Wilno 1816, s. 5.
- [15] A. Chodkiewicz, *Chemia*, T. I, Warszawa 1816, s. 4.
- [16] J. Celiński, *Farmacja*, Cz. 1, Warszawa 1811, s. 20.
- [17] J. J. Berzelius, *Lehrbuch der Chemie*, Bd. 1, Dresden u. Leipzig 1843, s. 1.
- [18] K. Jabłczyński, *Jak definiować chemię?*, *Chemik polski* 1904, 4, 625–629.
- [19] A. Podwysocki, *Jak należy definiować chemię?*, *ibid.*, 741–746.

NOWE WYDAWNICTWA



Ignacy Z. Siemion, Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej, Biblioteka Wiadomości Chemicznych, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1999, s. 219, cena 18 zł, oprawa broszurowa

To trzecia już monografia pióra Profesora Siemiona poświęcona chemikom polskim doby zaborów i początków XX wieku i bodaj najcenniejsza, jako że Autor zaczął gromadzić materiały do niej jeszcze w okresie swych studiów w Moskwie w latach pięćdziesiątych. Od wydania poprzednich: *Reakcje imienne chemików Polaków* z 1987 r. i *O chemikach polskich doby zaborów* z 1995 r. upłynęło już nieco czasu. Tym bardziej cieszy, że nasz znakomity chemik, autor cyklu felietonów, goszczący stale na łamach „Wiadomości Chemicznych”, obdarzył nas swym nowym dziełem.

Postać Radziszewskiego jest dziś zapomniana, czemu się nie można dziwić, gdyż od kresu jego aktywnej działalności upłynął już bez mała wiek, a nazwisko jego nie było związane z jakimś pojedynczym spektakularnym odkryciem. Był on przede wszystkim twórcą lwowskiej szkoły chemii organicznej, wspaniałym dydaktykiem i organizatorem, wieloletnim redaktorem przyrodniczego pisma „Kosmos”, który jemu głównie zawdzięczał swe powstanie. Tym większa zasługa Autora, że podjął się trudu napisania tej monografii, w której znane już fakty wzbogacił o nowe, szczególnie w odniesieniu do pierwszych okresów życia i działalności Radziszewskiego. Fakty te gromadził starannie przez wiele lat. Książka ujęta jest w dziewięć rozdziałów zatytułowanych: „Młodość” – „Powstanie” – „Emigracja” – „Kraków” – „Lwów”. Pierwsze lata – „Prace nad galicyjskim olejem skalnym” – „W kręgu prac Polskiego Towarzystwa Przyrodników imienia Kopernika” – „Lata rozkwitu uniwersyteckiego laboratorium chemicznego (1875–1885)” – „Pracowita sława”. Poprzedza dzieło krótka przedmowa, a w zakończeniu znajdujemy pełny spis publikacji Bronisława Radziszewskiego.

Szczególnie pierwszych pięć rozdziałów czyta się wręcz jak fascynującą powieść. Autor przedstawia środowisko, w którym w kolejnych latach swego życia znalazł się Radziszewski, szkicując sylwetki wielu postaci i przytaczając trudno dostępne dokumenty. Szczególnie ciekawe są dokumenty dotyczące okresu powstania styczniowego. Sylwetki Kekulégo i Czryniańskiego to wręcz małe szkice biograficzne. W rozdziale poświęconym latom rozkwitu lwowskiego laboratorium Autor obszerniej kreśli sylwetkę Juliana Schramma. W kolejnych rozdziałach znalazło się miejsce na przedstawienie postaci wybitniejszych uczniów Radziszewskiego: Stanisława Opolskiego i Kazimierza Klinga. Autor wymienia również wielu innych współpracowników i uczniów Radziszewskiego, którzy przewinęli się przez jego lwowskie laboratorium. Są to krótkie szkice, podanie obszerniejszych biogramów nie obeszłoby się bez znacznego powiększenia objętości monografii, której centralną postacią jest sam Mistrz Bronisław Radziszewski.

Książkę warto polecić zarówno starszemu gronu czytelników interesujących się historią polskiej chemii, jak i młodym chemikom, aby mieli wyobrażenie, w jakich warunkach rozwijała się lwowska szkoła chemii organicznej – szczególnie dziś, gdy od ponad pół wieku Lwów jest już poza granicami RP, a tradycje lwowskie kontynuuje ośrodek wrocławski.

Kazimierz Zięborak

Jacek Namieśnik, Zygmunt Jamrógiewicz, Michał Pilarczyk i Liberto Torres, **Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy**, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000, cena 16,50 zł, s. 176, rys. 15, tabl. 47, oprawa miękka

Z zadowoleniem należy powitać ukazanie się na rynku wydawniczym recenzowanej pozycji, która wypełnia lukę między literaturą dotyczącą pobierania próbek środowiskowych a różnymi technikami ich oznaczania. Czytelnik otrzymuje do ręki oryginalne opracowanie dotyczące przygotowania próbek środowiskowych do analizy składników śladowych i mikrośladowych.

W bardzo przystępny i przejrzysty sposób autorzy omawiają podstawowe etapy i techniki związane z tym zagadnieniem. Zwracają uwagę na niebezpieczeństwa czyhające na niedoświadczonego analityka. Jak sami słusznie podkreślają, „próbki środowiskowe są bardzo różnorodnym materiałem badawczym, a błędy popełniane na etapie przygotowania próbek do analizy mogą w istotny sposób zaważyć na oznaczeniu końcowym”.

Omawiana książka składa się z 8 rozdziałów. Na szczególną uwagę zasługują, moim zdaniem, dwa z nich: rozdział 1 i 8. Pierwszy z nich poświęcony jest analizie specyficzynej (zajmuje się ona analizą form występowania danego pierwiastka w badanym obiekcie). Znaczenie tego typu badań w poznawaniu procesów chemicznych i biochemicznych zachodzących w środowisku jest niezaprzeczalne. W rozdziale 8 omówiono rolę materiałów odniesienia, które zwłaszcza dla próbek środowiskowych mają ogromny wpływ na rzetelność otrzymywanych wyników, o czym niejednokrotnie się zapomina.

Pozostałe rozdziały zapoznają czytelnika w sposób zwięzły i prosty z podstawowymi etapami przygotowania do analizy próbek środowiskowych gazowych, ciekłych i stałych. Dalej omówiono podstawowe techniki rozkładu próbek, różne techniki ekstrakcji, ze szczególnym uwzględnieniem nowoczesnych metod i derywatyzacji. W tym miejscu należałoby zwrócić uwagę na fakt, że autorzy zaproponowali czytelnikowi kilka bardzo przejrzystych schematów, ułatwiających klasyfikację metod i technik analitycznych określających sposób postępowania w odniesieniu do wybranych analizów w badaniach środowiskowych i obszary zastosowań poszczególnych technik.

W książce można znaleźć wiele cennych, praktycznych informacji. Zebrane i stabilizowane dane wraz z bardzo bogatą i aktualną (do roku 1998) literaturą źródłową zebraną przez autorów (rozdz. 1-40; 2-337; 3-71; 4-203; 5-100; 6-108; 7-147; 8-72 pozycje literaturowe) oraz wykaz skrótów angielskich spotykanych w wielu pracach, dotyczących analityki środowiska wraz z ich rozwinięciem i tłumaczeniem, stanowią o wartości prezentowanej publikacji. Nie bez znaczenia jest też niska, dzięki dotacji Ministerstwa Edukacji Narodowej, cena podręcznika.

Uważam, że Wydawnictwa Naukowo-Techniczne oddały do rąk polskiego czytelnika bardzo interesujący i oczekiwany podręcznik, który mogę polecić nie tylko uczniom i nauczycielom szkół średnich, studentom i pracownikom wyższych uczelni stykającym się z problematyką analityczną, ale również wszystkim tym, którzy z racji wykonywanego zawodu czy zakresu obowiązków stykają się z problematyką badania i ochrony środowiska.

Katarzyna Wajda-Hermanowicz

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”

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. Szczeppek, 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
- Podstawowa terminologia stereochemii oraz Słownik podstawowych terminów w nauce o polimerach. Zalecenia 1996*, red. O. Achmatowicz, B. Szechner i P. Kubisa, cena 12 zł
- Nomenklatura węglowodanów. Zalecenia 1996*, tłum. i red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 18 zł
- Bibliografia „Wiadomości Chemicznych” za lata 1988–1997*, cena 3 zł

Książki wysyłamy na koszt zamawiającego. Zamówienia prosimy kierować pod adresem: Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław. Opłaty należy wносить 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.

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 obszernie 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. Przesłanie 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:

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”

SPIS TREŚCI

Michał Ksawery CYRAŃSKI, Tadeusz Marek KRYGOWSKI: Ilościowe kryteria aromatyczności	533
Andrzej F. BOROWSKI: Homogeniczne uwodornienie arenów	565
Jacek GÓRALSKI, Jacek GRAMS, Iwona LUDOMIRSKA, Tadeusz PARYCZAK, Izabela RZEŹNICKA: Depozyty węglowe na katalizatorach i metody ich badania	591
Barbara NAWROT: Selekcja kwasów nukleinowych <i>in vitro</i>	615
Piotr GAJDEK: Mikrocystyny sinic w zbiornikach wodnych	637
Dydaktyka w chemii	
Hanna GULIŃSKA, Andrzej BUREWICZ: Podręcznik multimedialny w kształceniu chemicznym	651
Romuald PROSIK: Realizacja w szkole podstawowej tematu „Chemia a sztuka” metodą projektu	677
Felieton naukowy	
Ignacy Z. SIEMON: Notatki chaotyczne. XXIX. O definicji chemii i pewnej niedawnej decyzji Komitetu Badań Naukowych	691
Nowe wydawnictwa	699

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

Elżbieta MIKICIUK-OLASIK, Katarzyna BŁASZCZAK-ŚWIĄTKIEWICZ: Kierunki poszukiwania preparatów przeciwnowotworowych	
Jacek SKARŻEWSKI, Elżbieta OSTRYCHARZ: Postępy w stereoselektywnym utlenianiu sulfidów	
Aneta SZYMAŃSKA, Ewa WIECZERZAK, Leszek ŁANKIEWICZ: Wybrane zastosowania bornan-10,2-sultamu (sultamu Oppolzera) w asymetrycznej syntezie organicznej	
Bronisław JAŃCZUK, Wiesław WÓJCIK, Anna ZDIENNICKA, Maria Luisa GONZÁLEZ-MARTÍN, José MORALES BRUQUE: Swobodna energia międzyfazowa a swobodna energia adsorpcji i micelizacji substancji powierzchniowo czynnych	
Krzysztof STAWIŃSKI, Stanisław KOWALAK: Mezoporowate sita molekularne, otrzymywanie i właściwości	
Jens ABILDGAARD, Poul Erik HANSEN: Modelowe obliczenia kwantowo-mechaniczne w chemii. Struktura, widma oscylacyjne, przesunięcia chemiczne i efekt izotopowy w przesunięciach chemicznych	
Z bieżących prac chemików polskich	
Henryk BUCHOWSKI: Termodynamika roztworów nasyconych a rozpuszczalność	
Felieton naukowy	

ISBN 83-229-2060-1

