

WIADOMOŚCI *chemiczne*

A 1263 II

DI. 3

2000

(54)

11-12

(641 - 642)



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 STAŁE 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 JEZERSKI, 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
LUCYNA JACHYM

REDAKTOR TECHNICZNY
IWONA SINICKA

ISSN 0043-5104

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w październiku 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.



Na rok bieżący przypada 50. rocznica uzyskania przez naszego świetnego chemika, prof. dra Macieja Wiewiórowskiego, stopnia naukowego doktora nauk chemicznych.

W związku z tą datą postanowiliśmy udostępnić naszym Czytelnikom tekst pióra profesora UAM, Wiesława Z. Antkowiaka, będący recenzją całości działalności naukowej profesora Wiewiórowskiego. Tekst ten został opracowany w 1985 r. w związku z nadaniem profesorowi tytułu doktora *honoris causa* Akademii Ekonomicznej w Poznaniu.

Z okazji przypadającej rocznicy Redakcja „Wiadomości Chemicznych” składa Jubilatowi serdeczne życzenia zdrowia i pomyślności.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

**PROFESOR MACIEJ WIEWIÓROWSKI
JAKO WSPÓŁTWÓRCA
NOWOCZESNYCH BADAŃ CHEMICZNYCH
W POLSCE**

**PROFESSOR MACIEJ WIEWIÓROWSKI
THE CO-FOUNDER
OF MODERN CHEMICAL RESEARCH
IN POLAND**

Wiesław Zygmunt Antkowiak

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

Abstract

Preambuła

Recenzja o całokształcie działalności naukowej Profesora dr. Macieja Wiewiórowskiego w związku z postępowaniem Akademii Ekonomicznej w Poznaniu zmierzającym do nadania Mu tytułu doktora *honoris causa*

ABSTRACT

Professor Maciej Wiewiórowski is one of the most distinguished organic chemists in the world. He got his PhD in 1950 working on the chemical transformations of codeine with Professor J. Suszko at the Poznań University. Next, he started developing his own research programme concerning the alkaloid composition of certain *Lupinus species*. Several of his students then are still continuing the structural and synthetic research in this topic.

At the end of the fifties, he spent quite some time on his first long-term postdoctoral fellowship working with Professor Leo Marion in the laboratory of the National Research Council of Canada in Ottawa, and it appeared to be the beginning of his fruitful collaboration with many outstanding scientists in the world in the subsequent years. When working in this foreign laboratory, he took the opportunity to become acquainted with many modern research techniques, especially column chromatography and IR as well as other spectroscopic methods, which enabled him to propagate and popularize these techniques in our country when he returned.

In the late sixties, being the Head of the Stereochemistry and Organic Spectrochemistry Division at the Adam Mickiewicz University in Poznań, he began to organize, under the auspices of the Polish Academy of Sciences, a new field of research in Poland, then undeveloped worldwide, concerning the synthesis of nucleic acids. He both gathered young scientists, giving them special training, and organized new laboratories outside the University. In the early seventies, he moved with his group to the tentative laboratories at Noskowskiego Street in Poznań, there systematically and intensively expanding this research centre, which finally resulted in the creation of the Institute of Bioorganic Chemistry of the PASC, a leader in the scientific world in carrying out modern biochemical research in nucleic acid as well as in protein chemistry.

During recent years, already being retired, he is still very active in the life of the Institute, including carrying out research mainly on the reaction of nucleosides in a solid state.

PREAMBUŁA

(GRUDZIEŃ 1999 R.)

Zamieszczony w dalszej części tego artykułu tekst został przygotowany pod koniec 1985 roku, na życzenie Senatu i władz rektorskich Akademii Ekonomicznej w Poznaniu w związku z postępowaniem zmierzającym do nadania Profesorowi dr. Maciejowi Wiewiórowskiemu tytułu doktora *honoris causa* tej uczelni. Tekst ten dotyczy okresu szczególnie aktywnej działalności Profesora na UAM i dlatego mam nadzieję, że, zgodnie z moją intencją, odzwierciedla w znaczącym przynajmniej stopniu zasługi Profesora i Jego rolę w rozwoju i kształtowaniu w tym czasie nowoczesnej chemii organicznej i bioorganicznej na naszym Uniwersytecie. Późniejszy okres, trwający aż do dnia dzisiejszego, związany jest z aktywną działalnością Profesora przede wszystkim poza Uniwersytetem i dlatego stanowi osobny, zasługujący na odrębne omówienie rozdział w Jego bogatej biografii.

Oprócz niespożytej energii i zdecydowania w profesjonalnym działaniu Profesor posiada wrodzony talent łatwego nawiązywania i utrzymywania kontaktów towarzyskich, co nie tylko powoduje, że jest ogólnie lubiany i ma wielu przyjaciół zarówno w kraju, jak i za granicą, ale także odzwierciedla się w Jego działaniu zawodowym. Jako człowiek bezpartyjny, z pewnością nie prezentujący przekonań skrajnie lewicowych (o czym może świadczyć Jego przynależność do Armii Krajowej w okresie II wojny światowej oraz odmowa współpracy proponowanej Mu przez najwyższe władze państwowe w okresie stanu wojennego w latach 80.), miał podczas pracy na UAM ograniczone szanse na osiągnięcie wysokich stanowisk w hierarchii administracji państwowej zarządzającej działalnością w zakresie badań naukowych i kształcenia uniwersyteckiego. Jego usposobienie towarzyskie i wybitna pozycja naukowa w kraju ułatwiały Mu jednak utrzymywanie dobrych kontaktów z politycznymi decydentami ceniącymi sobie tego rodzaju znajomości, a zyskując ich akceptację, mógł realizować twórcze zamiary w zakresie organizacji nauki w Polsce. Walory towarzyskie, poparte przede wszystkim ogromnym autorytetem naukowym, powodowały, że do Profesora jako Mistrza garnęli się młodzi, bardzo zdolni ludzie, z których wielu w przyszłości uzyskało tytuły profesorskie.

Szczególnie bliskie powiązania Profesora z Uniwersytetem w Poznaniu przypadają na okres lat 60. i 70., w czasie których stał się pionierem rozwoju w Polsce nowoczesnej chemii organicznej i bioorganicznej, opartej na nowoczesnych, spektroskopowych i chromatograficznych technikach badawczych. Zamierzenia w tym zakresie urzeczywistniał z charakterystycznym dla siebie zdecydowaniem, w różny sposób i na różnych płaszczyznach, między innymi poprzez bardzo liczne cykle seminariów i wykładów dotyczących takiej problematyki, jak spektroskopia w podczerwieni, chemia alkaloidów i innych produ-

któw naturalnych czy strukturalne i mechanistyczne aspekty procesów zachodzących w żywych organizmach.

Wynikająca z osobowości Profesora potrzeba stworzenia naprawdę wielkiego i wiekopomnego dzieła skierowała Jego działalność na nową, bioorganiczną tematykę, ukierunkowaną głównie na badania kwasów nukleinowych i zorganizowania od podstaw nowego ośrodka dla tego rodzaju badań pod auspicjami Polskiej Akademii Nauk, w oparciu o dużą grupę pracowników PAN działających do tego czasu na terenie Katedry Chemii Organicznej UAM. Profesor wówczas wykazał się nie tylko niezwykłą intuicją co do potrzeby tych pionierskich badań w Polsce, ale również odwagą podjęcia się roli kierownika tworzonej przez siebie placówki, odpowiedzialnego za przyszłość tego przedsięwzięcia. Chemię alkaloidów łubinowych, którą do tej pory z tak dużym rozmachem i powodzeniem rozwijał, przekazał głównie swoim uczniom zarówno z zespołu pozostającego na Uniwersytecie, jak i spoza tego grona, wśród których w sposób szczególnie efektywny rozwijał tę problematykę do końca swego życia profesor Jerzy Skolik z Akademii Ekonomicznej w Poznaniu.

Niepohamowane dążenie Profesora M. Wiewiórowskiego do twórczego i z ogromnym rozmachem prowadzonego działania wymagało pozwalającego nadażyć za biegiem wydarzeń wsparcia oddanych Mu i współdziałających na niższym pułapie osób, zarówno w poczynaniach laboratoryjnych, jak i w ramach organizacji nauki. Z perspektywy lat, w odczuciu niektórych współpracowników, to oddanie nie zawsze było w pełni przez Profesora doceniane. Myślę jednak, że wymagając od siebie bardzo wiele i zdążając do coraz to nowych celów, Profesor liczył na bezinteresowne i całkowite zaangażowanie swoich współpracowników, podążających za nim jedynie z chęci uczestniczenia w realizacji szczytnych ideałów. Jest prawdą, że Profesor, mimo dużych wymagań, nie obdarowywał szczerze nagrodami swoich bliskich, w zamian stwarzał im jedynie szanse na osiągnięcie zamierzonych przez nich celów i sprawdzenie swoich możliwości. W zakresie pomocy w prowadzeniu spraw organizacyjno-administracyjnych wieloletnie współdziałanie kolejno dwóch osób legitymujących się wówczas stopniem doktora nauk chemicznych: Władysława Boczonja i Józefa Żarnowskiego było przynajmniej w ocenie zewnętrznego obserwatora wielce efektywne.

**RECENZJA O CAŁOKSZTAŁCIE DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ
PROFESORA DR. MACIEJA WIEWIÓROWSKIEGO
W ZWIĄZKU Z POSTĘPOWANIEM AKADEMII EKONOMICZNEJ
W POZNANIU ZMIERZAJĄCYM DO NADANIA MU TYTUŁU
DOKTORA *HONORIS CAUSA***

Przypadł mi w udziale zaszczyt przedstawienia wieloletniego dorobku naukowego i działalności Profesora Macieja Wiewiórowskiego. Czując się tym niezmiernie wyróżniony, pełen szacunku i uznania dla Profesora, nie potrafię

jednak sprostać formalnemu obowiązkowi, jaki nakłada tradycja akademicka. Nakazuje ona w tym miejscu dokonać oceniającej recenzji dorobku naukowego kandydata do tytułu doktora *honoris causa*. Jednak niekwestionowane zasługi i osiągnięcia Profesora, szeroko i powszechnie znane, nie podlegają – myślę – takiemu wartościowaniu. Tekst ten bowiem nade wszystko jest wyrazem osobistej i środowiskowej wdzięczności dla Pana Profesora Macieja Wiewiórowskiego, a nie spełnieniem wymogów formalnych.

Profesor zwyczajny dr Maciej Wiewiórowski, członek rzeczywisty Polskiej Akademii Nauk, to postać wielkiego uczonego – światowej sławy chemika zajmującego się badaniem produktów naturalnych, którego może pozazdrościć poznańskiemu środowisku naukowemu niejedyn ośrodek badawczy na świecie. Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu ma szczególnie wiele powodów, aby poprzeć gorąco wnioszek o nadanie tytułu doktora *honoris causa* wielce zasłużonemu badaczowi, uczonemu i znakomitemu organizatorowi nauki – profesorowi Maciejowi Wiewiórowskiemu, gdyż jest On od 50 lat związany z naszą Uczelnią. Tutaj bowiem podjął w roku 1936 studia chemiczne zakończone magisterium z chemii organicznej, tutaj uzyskał w roku 1950 stopień naukowy doktora na podstawie rozprawy dotyczącej chemii alkaloidu kodeiny, a od końca lat 50. swoją działalność nierozzerwalnie związał z poznańską *Alma Mater*.

Powiązania jednak Profesora Wiewiórowskiego z innymi ośrodkami naukowymi w kraju są bardzo liczne. Szczególne kontakty łączą Profesora z Akademią Ekonomiczną, w której rozpoczął swoją karierę pracownika naukowo-dydaktycznego. W roku 1946 podejmuje pracę w Zakładzie Chemii Ogólnej ówczesnej Akademii Handlowej i pełni tam obowiązki dydaktyczne, stawiając jednocześnie swoje pierwsze kroki w dziedzinie badań naukowych pod kierownictwem prof. dr. Jerzego Suszki – wybitnego naukowca z Uniwersytetu Poznańskiego. Nie był to łatwy etap w życiu Profesora Wiewiórowskiego i wielu młodych ludzi w podobnej sytuacji załamałoby się pod ciężarem obowiązków. Dla Profesora Wiewiórowskiego była to wówczas „próba swoich sił”, a wzorem do naśladowania dla tego młodego i ambitnego naukowca był Jego promotor – prof. J. Suszko. Już wkrótce okazało się, że badania naukowe stały się pasją życiową Profesora Wiewiórowskiego, a Jego działalność wyróżniała się nadzwyczajną odwagą, wytrwałością i systematycznością oraz głębokim umiłowaniem i poświęceniem bez reszty uprawianej przez siebie dyscyplinie nauki. Cechy te przyświecają wieloletniej działalności profesora M. Wiewiórowskiego i są z dużym powodzeniem przekazywane Jego uczniom, których grono jest szczególnie duże. Część z nich do dnia dzisiejszego pracuje w laboratoriach Akademii Ekonomicznej, kontynuując rozpoczęte przez Profesora Wiewiórowskiego badania alkaloidów bis-chinolizydynowych i korzystając w dalszym ciągu z Jego ogromnej wiedzy i doświadczenia, wzbogaca naukę kolejnymi odkryciami w tej dziedzinie.

W okresie pracy w Akademii Ekonomicznej Profesor Wiewiórowski nader szybko zyskiwał uznanie władz uczelni, które powierzały Mu odpowiedzialne

stanowiska — kierownika Katedry Chemii Ogólnej, prodziekana, a następnie dziekana Wydziału Handlowo-Towaroznawczego. W tym czasie również Profesor nawiązał swoje pierwsze kontakty zagraniczne, wyjeżdżając na staże naukowe na Uniwersytet Wiedeński oraz do National Research Council w Ottawie. Działalność w laboratoriach tych ośrodków nie tylko ugruntowała naukową pozycję profesora Wiewiórowskiego w kraju, ale także umożliwiła nawiązanie niezwykle owocnych w przyszłości kontaktów z nauką światową.

W roku 1959 profesor Maciej Wiewiórowski przeniósł się z Akademii Ekonomicznej do pracy na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza. Rozpoczął się tym samym nowy rozdział w Jego życiu i bogatej działalności naukowej.

Od pierwszej chwili pobytu w naszej Uczelni z normalną dla siebie energią, wytrwałością i entuzjazmem rzuca się w wir pracy. Tworzy nowy zespół naukowy, energicznie rozwija prowadzone dotychczas badania w zakresie chemii i stereochemii produktów naturalnych, a w szczególności alkaloidów bis-chinolizydynowych. Opracowana przez Profesora metoda chromatograficznego rozdziału i identyfikacji alkaloidów występujących w nasionach łubinu umożliwiła odkrycie i określenie struktury dużej liczby nieznanych dotychczas związków naturalnych oraz ustalenie biogenezy tych układów i mechanizmów ich wzajemnych przemian. Do nadzwyczaj precyzyjnych badań w tej dziedzinie Profesor wprowadza jako *novum* w skali krajowej na początku lat 60. spektroskopię w podczerwieni. Wraz z nowym aparatem otrzymanym z Fundacji Rockefellerera rozpoczyna się szkolenie pracowników; tematyka ta trafia do wykładów monograficznych dla studentów i doktorantów. Następuje intensywny rozwój badań z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni. Jeden z pierwszych w Polsce aparatów pracuje dzień i noc, udostępniany decyzją Profesora dla wszystkich chętnych z całego kraju. W ten sposób dzięki zawsze konsekwentnie obowiązującej zasadzie Profesora — „wszystko otwarte dla wszystkich” — badania wielu zespołów w kraju wzbogaciły się o nowe wartości. W tym czasie, dzięki osobistym kontaktom Profesora Wiewiórowskiego, coraz więcej pracowników Instytutu Chemii UAM wyjeżdża na długoterminowe zagraniczne staże naukowe. Prawie regułą staje się wyjazd nowo wypromowanego doktora w celu pogłębienia swojej wiedzy do najlepszych laboratoriów na świecie. Zaczyna się również okres wizyt gości zagranicznych i Uczelnię odwiedza wiele autorytetów nauki światowej.

Wieloletnie badania zależności pomiędzy właściwościami a strukturą biologicznie czynnych alkaloidowych produktów naturalnych doprowadziły do uzyskania wielu cennych w skali światowej osiągnięć. Wnikliwe studia właściwości spektroskopowych pochodnych chinolizydyny i ich specyficznie deuterowanych analogów pozwoliły precyzyjnie ustalić pochodzenie „pasma *trans*” widma w podczerwieni, pasma, którego kształt odgrywa istotną rolę w analizie konformacyjnej i konfiguracyjnej tych układów. Wyjaśniono wpływ wewnątrzcząsteczkowych i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych oraz oddziały-

wań pomiędzy anionami i kationami oraz grupami funkcyjnymi na strukturę cząsteczkową i krystaliczną oraz dynamiczną równowagę konformacyjno-konfiguracyjną cząsteczek zawierających układ bis-chinolizydy. Zaproponowano nowy sposób opisywania konformacji pierścieni sześciocłonowych w oparciu o tzw. „sumaryczne parametry deformacji pierścienia i cząsteczki” obliczone na podstawie ustalonych eksperymentalnie kątów torsyjnych.

Wyniki tych precyzyjnych badań układów alkaloidowych typu sparteiny stworzyły podstawy do rozpatrywania szeregu przemian chemicznych w kategoriach katalizy wewnątrzcząsteczkowej. To nowe spojrzenie na zagadnienie wpływu fragmentów cząsteczki nie biorących pozornie udziału w reakcji na jej przebieg wykorzystał Profesor w podjętych w następnych latach studiach mechanizmów i geometrii stanu przejściowego reakcji enzymatycznych. W ten sposób doszło do połączenia się dwóch nurtów badawczych z dwóch okresów działalności Profesora – badań alkaloidów z podjętymi pod koniec lat 60. badaniami kwasów nukleinowych. Początkowo wydawało się, że Profesor zmienił diametralnie kierunek swoich zainteresowań, dzisiaj z perspektywy czasu należy ocenić tę decyzję jako konsekwentne dążenie, krok po kroku, do wyjaśnienia tajników tej najbardziej fascynującej chemii – stanowiącej podstawę wszelkiego życia na Ziemi.

Wracając jednak pamięcią do drugiej połowy lat 60. należy odnotować zwiększoną w tym czasie częstotliwość wyjazdów zagranicznych Profesora na różnego rodzaju międzynarodowe zjazdy naukowe dla prezentacji wyników prac badawczych dotyczących stereochemii dwuamin cyklicznych oraz katalizy wewnątrzcząsteczkowej. Geografia tych wyjazdów była rozległa i obejmowała Amerykę Północną, niemal całą Europę, Związek Radziecki i Japonię, a ich cel to nie tylko prezentacja uzyskanych wyników, ale również rekonesans Profesora Wiewiórowskiego w kierunku nowej tematyki. Dla znających poszukującą, twórczą naturę Profesora nie była więc zaskakująca Jego decyzja na przełomie lat 60. i 70. zmiany dotychczasowej tematyki badawczej na chemię bioorganiczną kwasów nukleinowych. Podobnie jak w przeszłości, również i to zamierzenie realizowane jest z pełnym rozmachem. Następują organizowane przez Profesora serie otwartych seminariów szkoleniowych, szybko rośnie grono młodych entuzjastów pracujących bez wytchnienia w nowej tematyce, przyjeżdżają na konsultacje wysokiej klasy specjaliści, zarówno krajowi, jak i zagraniczni, nawiązane zostają różnorodne umowy o współpracę.

Początkowo w tematyce tej pracują magistrali i doktoranci Profesora, potem grono pracujących poszerza się o współpracowników, w tym również z Zakładu Stereochemii Produktów Naturalnych Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk, którym – oprócz pracy w UAM – Profesor kieruje od roku 1969. Nowa, szalenie ambitna tematyka potrzebuje jednak odpowiednich, coraz lepszych warunków pracy, zarówno lokalowych, jak i organizacyjnych. W roku 1974 grupa badawcza pracowników PAN zostaje przeniesiona z *Collegium Chemicum* do nowo pozyskanych lokali przy ul. Noskow-

skiego. Zespół ten prezentuje już w tym czasie jednolitą tematykę badawczą związaną z kwasami nukleinowymi. W nowych warunkach następuje szybki wzrost kadrowy zespołu, rośnie jego ranga i uznanie w świecie nauki. W roku 1980 jest to już tak prężna i silna jednostka, że zostaje przekształcona w samodzielny Zakład Chemii Bioorganicznej PAN.

W ciągu 15 lat działalności naukowej w tematyce kwasów nukleinowych zespół Profesora Wiewiórowskiego osiągnął wiele sukcesów na forum międzynarodowym i w krótkim czasie zyskał trwałą pozycję w wąskim gronie czołowych zespołów badawczych na świecie zajmujących się chemią bioorganiczną. U podstaw tego sukcesu leży śmiała decyzja Profesora o zaatakowaniu tego problemu z kilku kierunków jednocześnie, z uwzględnieniem zarówno chemicznej syntezy fragmentów kwasów nukleinowych, jak i izolacji natywnych RNA dla określenia ich struktury oraz dynamicznej konformacji, a także badań struktury i funkcji białek oddziaływających z kwasami rybonukleinowymi. Spośród uzyskanych wyników na szczególne wyróżnienie zasługuje opracowanie oryginalnych metod syntezy oligorybonukleotydów i hipermodyfikowanych nukleozydów, odkrycie nowego typu siliłowych grup ochronnych dla układów cukrowych, określenie struktury drugorzędowej kilku *t*-RNA i *r*-RNA wyizolowanych z roślin, opracowanie oryginalnej metody chemicznej modyfikacji RNA, określenie struktury licznych modyfikowanych nukleozydów i ich wpływu na dynamiczną konformację *t*-RNA, jak również przebadanie struktury czynników elongacyjnych biorących udział w biosyntezie białka. W ostatnich latach badania syntezy rozszerzono na serię kwasów dezoksyrybonukleinowych, a uzyskane wyniki badań mają nie tylko ogromne znaczenie naukowe, ale są wielkim osiągnięciem humanitarnym. Przeprowadzono bowiem syntezę genu insuliny ludzkiej, co stwarza możliwość przemysłowej bioprodukcji tak cennego leku dla chorych na cukrzycę.

Mimo ogromnego zaangażowania w sterowanie badań prowadzonych w Zakładzie Chemii Bioorganicznej PAN i w jego rozwój Profesor Wiewiórowski nigdy nie zerwał więzi z naszą Uczelnią, jest w dalszym ciągu jej profesorem i uczestniczy w procesie kształcenia magistrantów oraz współpracuje z liczną grupą pracowników Wydziału Chemii w prowadzeniu badań naukowych. Wielu z naszych absolwentów zafascynowanych entuzjazmem badań i głębią myśli naukowej Profesora decyduje się związać swoją karierę życiową z Jego zespołem pracującym w Polskiej Akademii Nauk.

Całą działalność Profesora Wiewiórowskiego charakteryzuje bardzo szerokie i wnikliwe spojrzenie na problemy nauki. Żmudne dociekania laboratoryjne i kształcenie młodych kadr naukowych stanowią dla Niego działania, które muszą znaleźć swoje właściwe miejsce w realnym życiu społeczeństwa. Dlatego tak wiele wysiłku i czasu poświęcał Profesor organizacji nauki i jej administrowaniu. Z Jego inicjatywy zrodziła się koncepcja utworzenia Środowiskowych Laboratoriów Unikalnej Aparatury Chemicznej, wcielona w życie w całym kraju na początku lat 70. oraz utworzenia Międzyuczelnianego Stu-

dium Doktoranckiego z Chemii i Biochemii w Poznaniu. Ciesząc się ogromnym prestiżem naukowym, był Profesor w swojej długiej karierze często powoływany na stanowiska przewodniczącego Zespołów Koordynacyjnych Problemów Badawczych, a także Rad Naukowych tak znakomitych jednostek badawczych, jak Instytut Chemii Organicznej PAN i Instytut Biochemii i Biofizyki PAN w Warszawie, Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi i Instytut Podstawowych Problemów Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Był prorektorem UAM w latach 1968–1972, wiceprezesem Prezydium PAN (1981–1983), przewodniczącym Centralnej Komisji Kwalifikacyjnej (1973–1979), sekretarzem Oddziału Poznańskiego PAN (1972–1981), jest prezesem Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Przejawem dużego uznania w świecie naukowym działalności Profesora Macieja Wiewiórowskiego było powierzenie Mu w roku 1984 organizacji bardzo prestiżowej imprezy naukowej, jaką było XIV Międzynarodowe Sympozjum poświęcone Chemii Produktów Naturalnych, któremu patronuje International Union of Pure and Applied Chemistry. Sympozjum to odbyło się w Poznaniu, zaowocowało wieloma osiągnięciami naukowymi i było też dużym sukcesem organizacyjnym Profesora.

Działalność naukowa i dydaktyczna Profesora oraz Jego wybitne zasługi dla organizacji nauki w Polsce zostały wyróżnione wieloma znaczącymi nagrodami i odznaczeniami państwowymi. Ilustracją wysokiej rangi tych wyróżnień jest Nagroda Państwowa I stopnia oraz odznaczenia, poczynając od Srebrnego Krzyża Zasługi z Mieczami, Krzyża Walecznych i Krzyża Partyzanckiego za działalność konspiracyjną w czasie II wojny światowej, wymieniając także Order Sztandaru Pracy I klasy i Medal im. J. Śniadeckiego – aż do uzyskania ostatnio bardzo cenionego tytułu Zasłużonego Nauczyciela PRL.

Dorobek działalności Profesora M. Wiewiórowskiego na polu nauki jest imponujący i musi budzić uznanie i szacunek. Aż trudno uwierzyć, iż dokonał tego wszystkiego jeden człowiek. Swoją optymistyczną postawą życiową i wiarą w możliwość ludzkiego działania, osiągnięciami i imponującą wiedzą zdobył sobie Profesor w środowisku naukowym pozycję wyjątkową i wyjątkowy autorytet. Uważam wniosek poznańskiej Akademii Ekonomicznej o nadanie Profesorowi Maciejowi Wiewiórowskiemu tytułu doktora *honoris causa* za w pełni uzasadniony i z całym szacunkiem go popieram. Będzie to zasłużony hołd tej Uczelni dla wielkiego uczonego, wybitnego profesora i prawego człowieka.

Poznań, grudzień 1985 rok

**WPŁYW CZĘŚCIOWEGO UPORZĄDKOWANIA
ORIENTACJI CZĄSTECZEK NA ICH WIDMA NMR
DUŻEJ ZDOLNOŚCI ROZDZIELCZEJ**

**INFLUENCE OF THE PARTIAL ORDER
OF MOLECULAR ORIENTATION
ON HIGH RESOLUTION NMR SPECTRA**

Andrzej Ejchart*, Adam Gryff-Keller**

* *Instytut Biochemii i Biofizyki PAN, ul. Pawińskiego 5A, 02-106 Warszawa*

** *Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3,
00-664 Warszawa*

Abstract

Wstęp

Struktura niekryształicznych faz anizotropowych

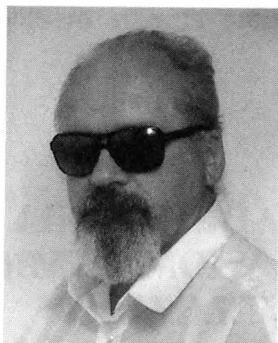
Spinowy hamiltonian cząsteczki w roztworze anizotropowym [2, 3, 11, 14]

Przykład: 3,5-dichlorofenyloacetylen w ZLI-1167

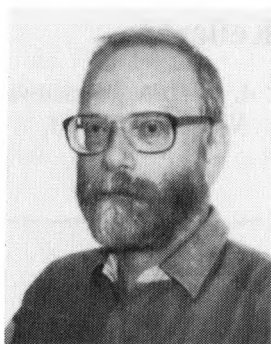
Układy o niskim stopniu orientacji – struktura biopolimerów

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Adam Gryff-Keller (ur. 1944), ukończywszy Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, podjął pracę w Zakładzie Chemii Organicznej tego Wydziału, gdzie pracuje do chwili obecnej. W roku 1967 utracił wzrok w wyniku wypadku przy pracy. Doktorat – 1975, habilitacja – 1986, tytuł profesorski – 1999. W ramach stypendium Fundacji im. Alexandra von Humboldta przebywał na stażach na Uniwersytecie w Monachium, Instytucie Maxa Plancka w Heidelbergu i Uniwersytecie w Bayreuth. Zainteresowania naukowe: badanie własności spektroskopowych, struktury i dynamiki molekuł organicznych w fazie ciekłej metodami opartymi na spektroskopii NMR, a także zastosowania tej spektroskopii w diagnostyce chorób metabolicznych.



Doc. dr hab. Andrzej Ejchart ukończył Wydział Matematyki i Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego w roku 1966. Doktorat w dziedzinie spektroskopii NMR otrzymał w Instytucie Chemii Organicznej PAN w Warszawie – 1970, a habilitację w dziedzinie fizycznej chemii organicznej na Politechnice Łódzkiej – 1984. Obecnie jest kierownikiem Środowiskowego Laboratorium NMR w Instytucie Biochemii i Biofizyki PAN w Warszawie. Jest autorem lub współautorem ponad 70 prac naukowych z dziedziny spektroskopii NMR oraz współautorem monografii *Spektrometria magnetycznego rezonansu jądrowego ^{13}C* (PWN, Warszawa 1980, 2. wyd. 1988). Główna tematyka badawcza: badanie struktury i dynamiki układów biologicznych metodami spektrometrii NMR.

ABSTRACT

Molecules of solute in the liquid phase can display partial orientation owing to the interaction of an anisotropic magnetic susceptibility tensor with an external magnetic field or/and to the interaction with anisotropic liquid crystal solvent. In the latter case orientation of the solvent molecules is caused by the magnetic field as well. Formal, statistical description of the solute molecular orientation is identical in both cases and it has been demonstrated without recalling to the Wigner rotation matrices. Since the orientation of solute molecules is not averaged out due to the rotational diffusion completely, several interactions, additional to the isotropic liquid phase, manifest in the NMR spectra, namely, dipolar and quadrupolar interactions as well as anisotropic parts of chemical shifts (screening) and spin-spin couplings. Therefore, a number of structural molecular parameters, which depend on those interactions, become accessible. Determination of very accurate geometries of small organic molecules and the accuracy improvement of the NMR-derived structures of biomolecules are the most frequent applications of the NMR studies in anisotropic phases. Analysis of the NMR spectra of 3,5-dichlorophenylacetylene in the nematic solvent ZLI-1169 has been presented as an example of the liquid crystal solvent application.

WSTĘP

W początkowym okresie rozwoju spektroskopii magnetycznego rezonansu jądowego (NMR) widma wysokiej zdolności rozdzielczej można było rejestrować jedynie dla próbek w stanie ciekłym i, jeśli czułość spektrometru na to pozwalała, dla próbek w stanie gazowym. W tych stanach skupienia szybkie ruchy badanych cząsteczek powodują uśrednianie oddziaływań anizotropowych, to jest tych części oddziaływań spinów z otoczeniem, które zależą od orientacji cząsteczki względem zewnętrznego pola magnetycznego. Do takich oddziaływań zaliczają się sprzężenia dipolowe i kwadrupolowe oraz części anizotropowe oddziaływań magnetycznych, w których biorą udział elektrony, znanych jako ekranowanie i pośrednie (skalarne) sprzężenia spinowe. Parametry opisujące te oddziaływania są cennym źródłem informacji o strukturze cząsteczek. Na przykład stałe sprzężenia dipolowego zależą od odległości międzyatomowych, a tensory sprzężenia kwadrupolowego, ekranowania i sprzężeń pośrednich — od rozkładu gęstości elektronowej w cząsteczce. Jednak ze względu na wspomniane szybkie ruchy cząsteczkowe parametry te nie wpływają na postać widm próbek ciekłych i gazowych. W dogodnych przypadkach można je wyznaczać jedynie w sposób pośredni, za pomocą pomiarów szybkości magnetycznej relaksacji jądowej. Współcześnie rejestracja widm wysokiej zdolności rozdzielczej ciał stałych stała się również możliwa. W tym przypadku badane cząsteczki są uwięzione w sieci krystalicznej i oddziaływania anizotropowe mają bezpośredni wpływ na widma. Jednak bardzo często, przede wszystkim z powodu międzycząsteczkowych sprzężeń dipolowych, widma są zbyt złożone i stają się nieczytelne. Aby umożliwić ich interpretację, stosuje się szybkie wirowanie próbki pod kątem magicznym, heterojądrowe odprężanie spinów lub różne inne zabiegi eliminujące wpływ niektórych oddziaływań. Uzyskiwane informacje z konieczności dotyczą struktury cząsteczek znajdujących się w kryształach. Często, zwłaszcza w przypadku cząsteczek mających znaczenie biologiczne, bardziej interesująca jest ich struktura w fazie ciekłej. Zastosowanie rozpuszczalników ciekłokrystalicznych wydaje się rozwiązywać ten dylemat przynajmniej w niektórych przypadkach. Metodyka ta jest znana i stosowana już od lat sześćdziesiątych. Temat podejmujemy ponownie, gdyż metody badawcze ciągle są udoskonalane, a same badania wydają się nie tracić na znaczeniu. Ponadto ostatnie lata przyniosły nowe ciekawe zastosowania widm NMR cząsteczek o częściowo uporządkowanych orientacjach zwłaszcza w badaniach struktury przestrzennej biopolimerów.

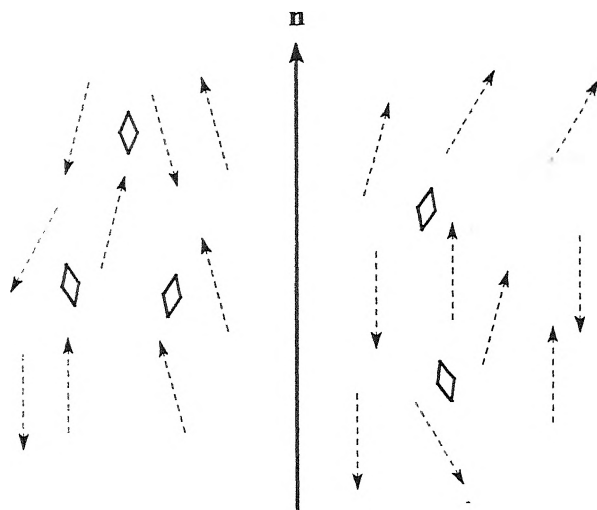
STRUKTURA NIEKRYSZTALICZNYCH FAZ ANIZOTROPOWYCH

Wiele substancji, a także mieszanin o odpowiednio dobranym składzie, w pewnym zakresie warunków fizycznych wykazuje własności hydrodynamiczne cieczy i równocześnie pewien stopień strukturalnego uporządkowania w mi-

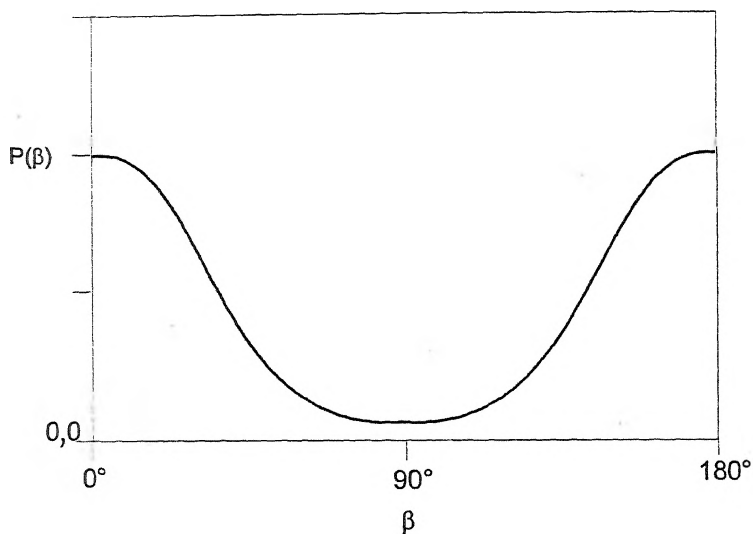
kroskali [1–3]. Uporządkowanie to spowodowane jest oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Biorąc pod uwagę naturę chemiczną układu i jego zachowanie się pod wpływem zmian temperatury, wyróżnia się dwa typy faz: termotropowe i liotropowe. Pierwsze z nich są indywidualnymi chemicznymi bądź też mieszaniną, a ściślej wzajemnym roztworem kilku związków, najczęściej o zbliżonej budowie. Podczas podwyższania temperatury przechodzą one od fazy krystalicznej do ciekłej poprzez stan ciekłokrystaliczny. W obszarze ciekłokrystaliczności następuje niekiedy kilka przejść fazowych. Drugi typ układów – układy liotropowe [2] – to zwykle wieloskładnikowe roztwory wodne o ściśle określonym składzie. Częsteczki przynajmniej jednego ze składników zwykle zawierają w tym przypadku długi łańcuch alifatyczny stanowiący część hydrofobową oraz część hydrofilową, często o strukturze jonowej. Przykładowo, znanych jest wiele faz liotropowych złożonych z wody, wyższego alkoholu, mydła i soli nieorganicznej. W pewnym obszarze temperatur i stężeń układ taki wykazuje uporządkowaną strukturę, czasami o bardzo skomplikowanej budowie. Poza tym zakresem przechodzi w zwykły roztwór izotropowy albo rozwarstwa się na fazy o różnym składzie. Do tego typu układów zaliczane są również błony komórkowe i inne membrany biologiczne.

Najprostszy typ uporządkowania pojawia się, gdy cząsteczki o wydłużonym kształcie wykazują tendencję do układania się równoległego pod wpływem sił międzycząsteczkowych. Równocześnie labilność ich kształtu wynikająca z ruchów termicznych nie pozwala na utworzenie w danej temperaturze w pełni uporządkowanej struktury krystalicznej. Przykładami takich związków mogą być *p*-etoksybenzylideno-*p'*-*n*-butyloanilina (EBBA), podstawione w obu pozycjach *para* pochodne azoksybenzenu, *p*-alkilo-*p'*-cyjanobifenyle i ich analogi z uwodornionym jednym lub obydwoma pierścieniami, a także wiele innych. Schemat takiej fazy jest przedstawiony na rys. 1. W każdym punkcie można wyróżnić w niej kierunek, który określa uprzywilejowaną orientację cząsteczek mezogenu. Kierunek ten, nazywany osią optyczną (ang. *director*), jest własnością lokalną i chwilową ciekłego kryształu, tzn. może zmieniać się zarówno w przestrzeni, jak i w czasie. Charakterystyczna w makroskali dla danej fazy w określonych warunkach jest natomiast gęstość prawdopodobieństwa ustawienia cząsteczki mezogenu pod określonym kątem do osi optycznej (rys. 2). Funkcja ta opisuje stopień lokalnego uporządkowania w obszarze całej makroskopowej próbki. Zazwyczaj jest ona symetryczna względem kąta równego 90°; w tym sensie oś optyczna jest apolarna. Fazy wykazujące taki typ uporządkowania nazywamy nematykami.

Istnieje wiele innych typów uporządkowania faz ciekłokrystalicznych, jak fazy smektyczne, w których pojawia się warstwowe ułożenie cząsteczek mezogenu, chiralne fazy cholesterolowe i wiele typów faz liotropowych. Liotropowe ciekłe kryształy składające się z mieszaniny dimyrystoylo-fosfatydylocholiny (DMPC) i diheksanoylo-fosfatydylocholiny (DHPC) tworzą w wodzie w dużym przedziale stężeń dyskoidalne cząsteczki o średnicy ok. 40 nm i grubości ok.



Rys. 1. Roztwór w fazie nematycznej

Rys. 2. Gęstość prawdopodobieństwa ustawienia cząsteczki mezogenu pod kątem β do osi optycznej ciekłego kryształu: $\int_0^\pi P(\beta) d\beta \equiv 1$

4 nm zwane bicellami. Cząsteczki DMPC tworzą płaszczyzny dysków, a cząsteczki DHPC – ich krawędzie [4]. Bicelle tworzone są również przez mieszaninę odporniejszych na hydrolizę analogów dialkilowych DMPC i DHPC, w których łańcuchy alifatyczne połączone są z fragmentem glicerolowym wiązaniem eterowym zamiast estrowego. Ten typ bicelli tworzy fazę ciekłokrystaliczną w szerokim zakresie pH i dogodnym do badań biologicznych przedziale temperatur – około 30–45 °C, przy czym ten zakres temperatur słabo zależy od pH. Stwier-

dzono, że domieszkowanie takich ciekłych kryształów niewielkimi ilościami bromku heksadekatrimetyloamonowego poprawia ich trwałość [5].

Zastosowanie ciekłych kryształów w spektroskopii NMR [2, 3, 6–11] ma związek z tym, że wiele z nich pod wpływem pola magnetycznego ulega uporządkowaniu w skali makroskopowej – w układach takich jest jeden wspólny kierunek lokalnych osi optycznych w obrębie całej próbki. Próbka zaczyna przypominać monokryształ z dużą liczbą defektów. Gdy anizotropia molekularnej podatności magnetycznej mezogenu ma wartość dodatnią, kierunek ten jest równoległy do pola magnetycznego, w przypadku zaś ujemnej wartości tego parametru oś optyczna ustawia się prostopadle do pola magnetycznego [6]. Kierunki pośrednie orientacji można uzyskać przez odpowiednio szybkie wirowanie próbki w polu magnetycznym wokół wybranej osi [7].

Spektroskopia NMR jest bardzo szeroko stosowana do badania układów ciekłokrystalicznych [1, 2, 7–11], przy czym znaczącą część stanowią prace, w których ciekły kryształ zastosowany został jako rozpuszczalnik stanowiący anizotropową matrycę, a właściwym obiektem zainteresowania są cząsteczki substancji rozpuszczonej. W roztworach takich, podobnie jak w zwykłych cieczach, cząsteczki wykonują szybką dyfuzję translacyjną i szybką reorientację. Jedyną różnicą polega na tym, że dzięki oddziaływaniom międzycząsteczkowym z rozpuszczalnikiem następuje uprzywilejowanie pewnych orientacji względem innych. Rozkład prawdopodobieństwa wystąpienia poszczególnych orientacji przez cząsteczki substancji rozpuszczonej w makroskopowo zorientowanym ciekłym kryształcie najczęściej opisywany jest przez funkcję o kształcie podobnym do funkcji przedstawionej na rys. 2. Oczywiście zazwyczaj funkcja ta ma znacznie bardziej płaski przebieg niż funkcja opisująca uporządkowanie samego mezogenu. Również wspomniane bicelle ulegają orientacji w polu magnetycznym, dzięki czemu mogą być wykorzystywane do orientowania makrocząsteczek biologicznych [12, 13].

Ta częściowa orientacja cząsteczek substancji rozpuszczonej ma daleko idące konsekwencje dla postaci widma NMR [2, 3, 10, 11, 14]. Wprawdzie szybka dyfuzja translacyjna skutecznie redukuje międzycząsteczkowe sprzężenia dipolowe, ale wewnątrzcząsteczkowe sprzężenia dipolowe, oddziaływania kwadrupolowe, a także części anizotropowe przesunięć chemicznych i pośrednich (skalarnych) sprzężeń spinowych nie uśredniają się już do zera. Jeśli stopień orientacji cząsteczek jest znaczny, jak ma to niekiedy miejsce, gdy rozpuszczalnikiem jest termotropowy nematyk, resztkowe wartości sprzężeń dipolowych są na tyle duże, że wszystkie protony w cząsteczce stanowią jeden silnie sprzężony układ spinowy. Ponadto równocześnie magnetyczna jąder nie eliminuje rozszczepień wywoływanych przez sprzężenia dipolowe [2, 3, 10]. W przypadku nawet niezbyt dużych cząsteczek widmo NMR dużej zdolności rozdzielczej staje się bardzo złożone lub często nieczytelne. Sytuacja zmienia się radykalnie, gdy badamy próbkę, w której stopień orientacji interesujących cząsteczek jest bardzo mały. W bardzo silnych polach magnetycznych wystar-

czającym czynnikiem porządkującym może być samo pole i anizotropia molekularnej podatności magnetycznej cząsteczek w roztworach, które w nieobecności pola nie wykazują żadnego uporządkowania [15–18]. Wtedy widmo różni się nieznacznie od widma w cieczy izotropowej i można je analizować nawet dla bardzo dużych cząsteczek. Aparat teoretyczny opisujący takie układy jest taki sam jak w przypadku faz nematycznych. Z analizy widm układów wykazujących mały stopień orientacji nadal można uzyskać bardzo wartościowe informacje o strukturze badanych cząsteczek. Temat ten zostanie rozwinięty w dalszej części artykułu.

SPINOWY HAMILTONIAN CZĄSTECZKI W ROZTWORZE ANIZOTROPOWYM [2, 3, 11, 14]

Rozpatrzmy nieco dokładniej zasygnalizowane wcześniej konsekwencje częściowej przestrzennej orientacji cząsteczek w roztworze dla widm NMR. Źródłem wszystkich obserwowanych efektów w takich próbkach jest zależność energii układu spinowego od jego orientacji względem zewnętrznego pola magnetycznego. Energię molekularnego układu spinowego można obliczyć sumując energie wszystkich oddziaływań elementarnych, które opisują oddziaływanie pojedynczych spinów z otoczeniem oraz wzajemne oddziaływania par spinów:

$$\hat{H} = \sum_m \hat{H}_m. \quad (1)$$

Sumowanie zasadniczo powinno uwzględniać wszystkie typy oddziaływań i wszystkie spiny w próbce. Jeżeli jednak zamierza się opisać jedynie strukturę widma, to w sumowaniu można pominąć oddziaływania międzycząsteczkowe, gdyż ich wpływ jest eliminowany przez szybką dyfuzję translacyjną. Przyjmując pewną konwencję, operatory wszystkich oddziaływań elementarnych można przedstawić w jednakowy sposób. Ułatwia to dalszą dyskusję, gdyż nie trzeba osobno rozpatrywać poszczególnych typów oddziaływań:

$$\hat{H}_m = \hat{I}_i \tilde{T}_m \hat{I}_j, \quad (2)$$

gdzie \tilde{T}_m jest tensorem m -tego oddziaływania typu T ($T = \sigma/\delta$, D , J lub Q , odpowiednio w przypadku oddziaływań z zewnętrznym polem magnetycznym, sprzężeń dipolowych, sprzężeń pośrednich lub oddziaływań kwadrupolowych). Każde oddziaływanie elementarne jest związane z dwoma indeksami określającymi, które jądra biorą w nim udział, czyli $i = i(m)$ oraz $j = j(m)$. Przyjmijmy, że w przypadku oddziaływania z polem B_0 pierwszy z indeksów ma wartość zero i we wzorze (2) zamiast odpowiedniego operatora spinu należy umieścić wektor \mathbf{v}_{0_j} , związany z polem magnetycznym:

$$\mathbf{v}_{0_j} = \frac{\gamma_j}{2\pi} \mathbf{B}_0. \quad (3)$$

Podstawowa trudność opisu zachowania się układu spinowego w polu magnetycznym spowodowana jest tym, że tensory poszczególnych oddziaływań wynikają z geometrii molekularnej lub związane są ze strukturą elektro-nową cząsteczki i ich reprezentacje są niezmiennie w molekularnym układzie współrzędnych. Natomiast operatory spinowe związane są z kierunkiem pola magnetycznego, czyli z laboratoryjnym układem współrzędnych. Energia oddziaływania zależy więc od aktualnej orientacji cząsteczki względem pola B_0 . Wreszcie pomiaru widma dokonujemy również w laboratoryjnym układzie współrzędnych. Zazwyczaj problem ten rozwiązuje się rozdzielając wszystkie tensory występujące w powyższym hamiltonianie, a następnie sam hamiltonian rozdziela się na części izotropową i anizotropową:

$$\tilde{T} = \tilde{T}^{\text{izo}} + \tilde{T}^{\text{an}}. \quad (4)$$

Części izotropowe są z definicji niezależne od orientacji molekuly, a więc wyrażają się przez ślady odpowiednich tensorów:

$$\tilde{T}^{\text{izo}} = T \cdot \tilde{\mathbf{I}} = \frac{1}{3} \text{Tr}(\tilde{T}) \cdot \tilde{\mathbf{I}}. \quad (5)$$

Pozostałe, bezśladowe części tensorów

$$\tilde{T}^{\text{an}} = \tilde{T} - T \cdot \tilde{\mathbf{I}} \quad (6)$$

zależne są od orientacji cząsteczki i ruchy molekularne w zwykłych cieczach uśredniają ich wpływ do zera.

Spośród oddziaływań ważnych z punktu widzenia rozważanych zjawisk tylko tensory opisujące magnetyczne ekranowanie jąder przez elektrony i tensory pośredniego sprzężenia spinowego mają niezerowe ślady. Zatem w układzie współrzędnych wirującym z częstością Larmora dla wzorca przesunięć chemicznych izotropowa część hamiltonianu przyjmuje dobrze znaną postać:

$$\hat{H}^{\text{izo}} \rightarrow \sum_i \nu_{0i} \delta_i \hat{I}_{zi} + \sum_{i < j} J_{ij} \hat{I}_i \hat{I}_j. \quad (7)$$

W takim przypadku widmo dużej zdolności rozdzielczej próbki ciekłej zależy tylko od przesunięć chemicznych, δ_i , oraz od stałych pośrednich sprzężeń spinowych, J_{ij} . Dla złożonych układów spinowych struktura takich widm bywa jednak nadal bardzo bogata.

W dalszej części zostanie przedstawiony formalny opis uśredniania przez ruch molekularny zależnej od orientacji części hamiltonianu w przypadku dosyć prostego, ale zarazem bardzo ważnego w praktyce układu, jakim jest faza nematyczna. Przypadek ten nie wymaga odwoływania się do zaawansowanych narzędzi teoretycznych, jak tensory kuliste i macierze Wignera. Jak już wspomniano, w roztworze tworzącym fazę nematyczną oś optyczna jest osią symetrii środowiska (typu C_∞), w którym odbywa się ruch cząsteczek substancji rozpuszczonej. Dlatego też ruch ten uśrednia anizotropową część dowolnego tensora związanego z cząsteczką do postaci osiowo symetrycznej i oczywiście

nadal bezśladowej. Zatem w układzie współrzędnych, którego oś o wskaźniku 1 pokrywa się z osią optyczną nematyku, reprezentacja anizotropowej części takiego tensora przyjmuje postać:

$$\langle \tilde{T}_{\text{nem}}^{\text{an}} \rangle = T_{\text{nem}}^{\text{an}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{bmatrix}. \quad (8)$$

Stąd wynika, że skalarny parametr $T_{\text{nem}}^{\text{an}}$ jest elementem T_{11} reprezentacji uśrednionego tensora:

$$T_{\text{nem}}^{\text{an}} = \langle \tilde{T}_{\text{nem}}^{\text{an}} \rangle_{11}. \quad (9)$$

Jest zrozumiałe, że wartość parametru $T_{\text{nem}}^{\text{an}}$ zależy od dwóch zupełnie niezależnych od siebie czynników: od tensora \tilde{T}_{mol} uwarunkowanego strukturą elektronową i od stopnia uporządkowania orientacji badanych cząsteczek przez oddziaływanie z anizotropowym rozpuszczalnikiem. Okazuje się, że informacje te można rozdzielić, wprowadzając macierz (tensor) orientacji (uporządkowania) \tilde{S}_{mol} zdefiniowaną przez Saupego [19] w molekularnym układzie współrzędnych. Jak sama nazwa wskazuje, macierz ta opisuje w sposób statystyczny orientację cząsteczki lub jej fragmentu w danym środowisku. Zatem jest ona wspólna dla wszystkich tensorów oddziaływań tej części układu spinowego. Wykażemy dalej, że za jej pomocą parametr $T_{\text{nem}}^{\text{an}}$ można wyrazić prostym wzorem:

$$T_{\text{nem}}^{\text{an}} = \frac{2}{3} \text{Tr}(\tilde{S}_{\text{mol}} \tilde{T}_{\text{mol}}). \quad (10)$$

Zauważmy, że do obliczenia chwilowej wartości elementu T_{11} reprezentacji danego tensora w laboratoryjnym układzie współrzędnych, którego oś o wskaźniku 1 pokrywa się z osią optyczną nematyku, na podstawie reprezentacji \tilde{T}_{mol} nie jest konieczna znajomość całej macierzy transformacji. Wystarczy znajomość wektora \mathbf{C} określającego kierunek osi optycznej nematyku w molekularnym układzie współrzędnych:

$$\mathbf{C} = [\cos \alpha_1, \cos \alpha_2, \cos \alpha_3], \quad (11)$$

gdzie α_i są kątami pomiędzy osią nematyku a osiami molekularnego układu współrzędnych. Wtedy element T_{11} tensora oddziaływania można obliczyć w następujący sposób:

$$\langle \tilde{T}_{\text{nem}}^{\text{an}} \rangle_{11} = \langle \mathbf{C} (\tilde{T}_{\text{mol}} - T \cdot \tilde{\mathbf{I}}) \mathbf{C}^T \rangle = \langle \text{Tr}[(\mathbf{C}^T \cdot \mathbf{C}) \tilde{T}_{\text{mol}}] - \frac{1}{3} \text{Tr}(\tilde{T}_{\text{mol}}) \rangle. \quad (12)$$

Zauważmy, że w ostatnim wzorze zależność od orientacji cząsteczki zawarta jest jedynie w wektorze \mathbf{C} . Pozwala to na przedstawienie poszukiwanego parametru w postaci:

$$\tilde{T}_{\text{nem}}^{\text{an}} = \text{Tr}(\langle \mathbf{C}^T \mathbf{C} - \frac{1}{3} \tilde{\mathbf{I}} \rangle \tilde{T}_{\text{mol}}). \quad (13)$$

Definiując macierz uporządkowania jako:

$$S_{ij} = \left\langle \frac{(3 \cos \alpha_i \cos \alpha_j - \delta_{ij})}{2} \right\rangle, \quad (14)$$

gdzie δ_{ij} jest symbolem Kroneckera, z równ. (13) otrzymuje się równ. (10). Z definicji (14) wynika, że macierz \tilde{S} jest symetryczna i bezśladowa. Zawiera ona statystyczną informację o orientacji osi optycznej nematyku w molekularnym układzie współrzędnych, a tym samym o orientacji cząsteczki względem osi nematyku.

Do obliczenia widma substancji w roztworze nematycznym potrzebny jest uśredniony przez ruch molekularny hamiltonian układu spinowego w wirującym układzie współrzędnych. Jeżeli kąt β pomiędzy osią optyczną nematyku i polem B_0 jest różny od zera, w reprezentacjach tensorów oddziaływań w wirującym układzie współrzędnych pojawiają się elementy oscylujące z częstością ω_0 . Ich efekty nie są rejestrowane przez spektrometr i można je pominąć. Po ich odrzuceniu otrzymuje się ponownie tensor osiowo symetryczny, którego osią symetrii jest kierunek pola magnetycznego B_0 :

$$\langle \tilde{T}^{\text{an}} \rangle_{\omega} \cong p(\beta) T_{\text{nem}}^{\text{an}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{bmatrix}, \quad (15)$$

gdzie $p(\beta) = (3 \cos^2 \beta - 1)/2$.

Anizotropowa część hamiltonianu oddziaływania elementarnego „m” przyjmuje postać:

$$\hat{H}_{m(i,j),\omega}^{\text{an}} = \frac{1}{3} p(\beta) \text{Tr}(\tilde{S}_{\text{mol}} \tilde{T}_{ij,\text{mol}}) (2\hat{I}_{zi} \hat{I}_{zj} - \hat{I}_{xi} \hat{I}_{xj} - \hat{I}_{yi} \hat{I}_{yj}). \quad (16)$$

W przypadku oddziaływań z polem magnetycznym wzór ten upraszcza się do postaci:

$$\hat{H}_{m(0,j),\omega}^{\text{an}} = \frac{2}{3} p(\beta) \text{Tr}(\tilde{S}_{\text{mol}} \tilde{\sigma}_{j,\text{mol}}) \nu_{0,j} \hat{I}_{zj}. \quad (17)$$

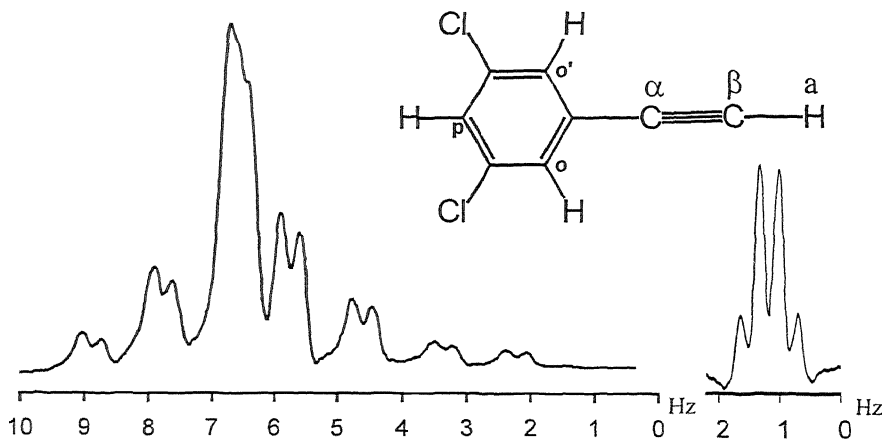
PRZYKŁAD: 3,5-DICHLOROFENYLOACETYLEN W ZLI-1167*

Różne wspomniane wcześniej efekty wywołane częściową orientacją badanych cząsteczek, wymuszoną przez anizotropię środowiska, zostaną zilustrowane widmami 3,5-dichlorofenyloacetyleny w fazie nematycznej ZLI-1167 stanowiącej mieszaninę 1-cyjano-4-(4'-alkilocykloheksylo)cykloheksanów. Cząsteczki badanego związku są sztywne, wykazują symetrię C_{2V} i zawierają jedynie

* Autorzy dziękują inż. Wojciechowi Orzelskiemu, który wykonał syntezę 3,5-dichlorofenyloacetyleny i jego deuteropochodnej, a także uczestniczył w interpretacji widm obu związków.

4 protony tworzące układ spinowy typu AB_2X . Zgodnie z postacią hamiltonianu (7) i znanymi regułami wyboru widmo takiego układu w rozpuszczalniku izotropowym może składać się teoretycznie z 18 linii w części AB i 8 linii w części X.

W doświadczalnym widmie ^1H NMR badanego związku w CDCl_3 zarejestrowanym przy częstotliwości 200 MHz (rys. 3) wiele linii nakłada się z powodu



Rys. 3. Widmo ^1H NMR 3,5-dichlorofenyloacetyleny w CDCl_3

małej różnicy dwóch przesunięć chemicznych i przybliżonej równości dwóch stałych sprzężenia. Analiza tego widma programem LAOCOON dała następujące wartości parametrów spektroskopowych:

$$\begin{aligned} \Delta\delta_{po} &= 2,53 \text{ Hz} = 0,013 \text{ ppm}, \\ \Delta\delta_{oa} &= 835,41 \text{ Hz} = 4,177 \text{ ppm}, \\ |^4J_{po}| &= 1,92 \text{ Hz}, \\ |^7J_{pa}| &= 0,33 \text{ Hz}, \\ |^5J_{oa}| &= 0,29 \text{ Hz}, \end{aligned}$$

przy czym udało się dodatkowo ustalić, że stałe sprzężenia 5J i 7J są tego samego znaku.

Znaczenia widm NMR substancji znajdujących się w fazie izotropowej nie sposób przecenić. Prawdopodobnie najważniejsze zastosowania wiążą się z określeniem budowy związków naturalnych i produktów syntezy organicznej na podstawie empirycznie ustalonych zależności pomiędzy widmem a strukturą. Ponadto dokładne wartości parametrów spektroskopowych, które otrzymuje się z analizy położenia poszczególnych linii w widmie lub ewentualnie jego kształtu, dostarczają informacji o stereochemii, przemianach konformacyjnych, rozkładzie gęstości elektronowej itp. Jednak widma takie, jak to wynika z omówienia przedstawionego w poprzednim rozdziale, nie zawierają informacji o parametrach anizotropowych.

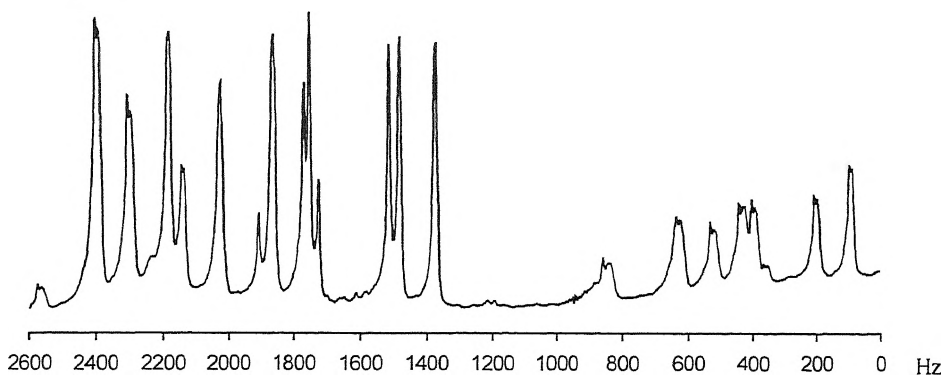
Widmo ^1H NMR 3,5-dichlorofenyloacetyleny w roztworze nematycznym (rys. 4) różni się dramatycznie od widma w roztworze chloroformowym. Wszystkie cztery protony stanowią jeden silnie sprzężony układ spinowy dający widmo w postaci multipletu rozciągającego się na przestrzeni około 2 kHz. Główną przyczyną tych różnic jest pojawienie się resztkowych sprzężeń dipolowych o wartościach większych niż różnice przesunięć chemicznych. Resztkowe sprzężenia dipolowe można wyznaczyć z widma np. programem LAOCOON, zakładając, że stałe sprzężenia pośredniego są takie same jak w roztworze izotropowym i pomijając ich anizotropie [2, 10]. W przypadku widma zarejestrowanego w 30°C wyniki analizy są następujące:

$$d_{\text{po}} = 212,2 \text{ Hz},$$

$$d_{\text{pa}} = 56,2 \text{ Hz},$$

$$d_{\text{oo}'} = -44,3 \text{ Hz},$$

$$d_{\text{oa}} = 202,5 \text{ Hz}.$$



Rys. 4. Widmo ^1H NMR 3,5-dichlorofenyloacetyleny w rozpuszczalniku nematycznym

Resztkowe sprzężenia dipolowe zawierają informacje o geometrii molekularnej i o orientacji cząsteczek w roztworze. Chcąc zastosować opis teoretyczny przedstawiony w poprzednim rozdziale, należy najpierw wybrać molekularny układ współrzędnych, w którym będą reprezentowane poszczególne tensory oddziaływań. Dla cząsteczek o symetrii C_{2v} macierz \tilde{S} przyjmuje najprostszą postać, gdy jako oś główną tego układu wybierze się oś C_2 i pozostałe osie leżące w płaszczyznach symetrii. Macierz \tilde{S} jest wtedy diagonalna. Wzór opisujący resztkowe sprzężenie dipolowe przyjmuje postać

$$d_{ij} = p(\beta) D_{ij} (S_{11} \cos^2 \alpha_1 + S_{22} \cos^2 \alpha_2 + S_{33} \cos^2 \alpha_3), \quad (18)$$

gdzie α_k oznaczają kąty pomiędzy wektorem łączącym oddziałujące jądra a osiami molekularnego układu współrzędnych; D_{ij} jest stałą sprzężenia dipolowego:

$$D_{ij} = -\frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j \hbar}{4\pi 4\pi^2 r_{ij}^3}. \quad (19)$$

Zauważmy, że orientacja cząsteczki jedynie pozornie jest określana przez trzy niezależne współczynniki, gdyż dodatkowo mamy zależność: $\text{Tr}(\bar{S}) = 0$. Wyznaczając resztkowe sprzężenia dipolowe, uzyskujemy informacje o odległościach międzyatomowych. Efektywnie jednak wyznaczamy zawsze iloraz pewnego parametru orientacji i trzeciej potęgi jakiejś odległości. Możemy więc wyznaczyć jedynie odległości względne, przyjmując którąś z nich za wzorcową. Równocześnie zawsze wyznaczamy parametry orientacji [2, 10], które mogą w sposób pośredni dostarczać następnym nieocenionych informacji o strukturze.

W omawianym przykładzie np. przyjęcie $r_{\text{pa}} = 7,5 \text{ \AA}$ pozwala wykorzystać wyznaczone stałe d_{ij} do obliczenia parametrów orientacji $S_{11} = 0,3949$ i $S_{22} - S_{33} = 0,2743$ oraz dwóch odległości międzyatomowych. Nawet bez tego założenia można określić jednoznacznie kształt deltoidu utworzonego przez 4 protony: $r_{\text{oo}}/r_{\text{pa}} = 0,5786$ i $r_{\text{pX}}/r_{\text{xa}} = 0,9718$, gdzie X oznacza punkt przecięcia przekątnych deltoidu. Kształt ten dość dokładnie zgadza się z kształtem obliczonym metodą półempiryczną PM3 [20]: $r_{\text{oo}}/r_{\text{pa}} = 0,5727$ i $r_{\text{pX}}/r_{\text{xa}} = 0,9759$.

Jeśli w interpretacji podobnych danych uwzględni się poprawki wynikające z ruchu wibracyjnego w cząsteczkach, dokładności otrzymanych odległości międzyatomowych są niekiedy rzędu tysięcznych części Å . Zatem dla małych cząsteczek w cieczach jest to metoda wyjątkowo dokładna. Niestety, w przypadku cząsteczek zawierających więcej niż 8 protonów widma NMR przeważnie stają się tak skomplikowane, że ich analiza nie jest możliwa. Można wtedy oczywiście uciekać się do selektywnego deuterowania, ale jest to poważne utrudnienie w stosowaniu tej metody. Sytuacja zmienia się radykalnie, gdy stopień orientacji interesujących cząsteczek w badanej próbce jest bardzo mały. Wtedy widmo różni się nieznacznie od widma w cieczy izotropowej i często jego analiza staje się możliwa nawet dla bardzo dużych cząsteczek; temat ten zostanie rozwinięty w następnym rozdziale. Gdy w skład układu spinowego wchodzi jądra cięższe niż ^{13}C , należy się liczyć z przyczynkami pochodzącymi od anizotropowej części sprzężeń pośrednich, które będą dodawały się do rozszczepień dipolowych w mierzonych rozszczepieniach sygnałów [2, 11, 14]. Zazwyczaj przyczynki te są niewielkie, ale dotychczas właściwie nie ma efektywnej eksperymentalnej metody ich wydzielenia. Niekiedy stosowany jest odwrotny sposób interpretacji mierzonych w widmie rozszczepień. Na podstawie znanej geometrii badanej cząsteczki oblicza się stałe sprzężenia dipolowego, a następnie z rozszczepień doświadczalnych wyznacza się anizotropie sprzężeń pośrednich [14, 21]. Jednak w praktyce dokładność takiej procedury jest dosyć ograniczona.

Widma NMR w fazach nematycznych znajdują również zastosowanie w badaniach mających na celu wyznaczanie anizotropii ekranowania [2, 6, 7, 11, 14]. Najczęściej badania takie dotyczą atomów leżących na osi symetrii molekularnej o krotności większej niż dwa. Zapewnia to łatwość i jednoznaczność interpretacji wyników. W takim przypadku tensory ekranowania i orien-

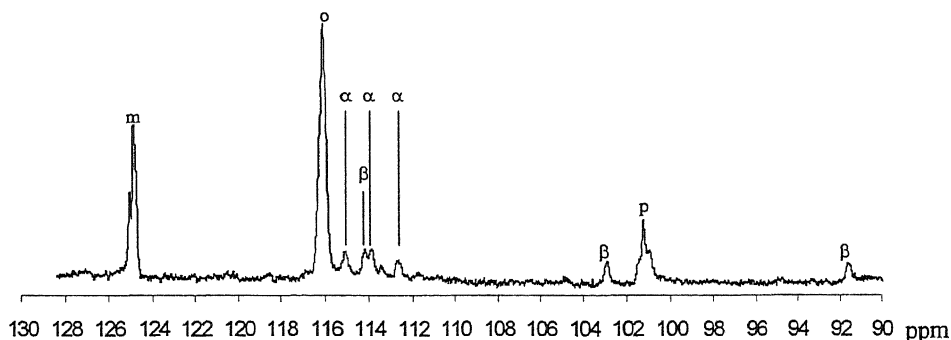
tacji są osiowo symetryczne ($\delta_{22} = \delta_{33}$), a orientacja molekuł opisywana jest przez jeden parametr ($S_{11} = -2S_{22} = -2S_{33}$).

Cząsteczka 3,5-dichlorofenyloacetyleny ma wprawdzie niższą symetrię, ale i w tym przypadku, przyjmując pewne założenia, można było wyznaczyć anizotropie przesunięcia chemicznego węgla acetylenowych. Omawiana metoda wymaga, aby dane doświadczalne zawierały równocześnie przesunięcia chemiczne i informacje umożliwiające wyznaczenie stopnia orientacji cząsteczki. Pomimo małej liczby protonów ilościowa interpretacja widma ^{13}C sprzężonego z protonami dla rozpatrywanego związku nie powiodła się z powodu niedostatecznego stosunku sygnału do szumów, prawdopodobnych gradientów temperatury w próbce i niestabilności podczas 20-godzinnej rejestracji widma. Należy pamiętać, że trudno uzyskać identyczne warunki rejestracji widm ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, gdyż szerokopasmowe odprężanie protonów powoduje zmianę temperatury próbki. Dlatego badania przeprowadzono dla izotopomeru zawierającego deuter przy węglu acetylenowym. W widmie deuteropochodnej, w warunkach odprężania od protonów, sygnały węgla acetylenowych mają postać trypletów z efektywnym rozszczepieniem:

$$A_{\text{ef}} = 2D + J + \frac{2}{3} \Delta J. \quad (20)$$

Pomijając anizotropie sprzężeń pośrednich, ΔJ , z widma zmierzonego w temperaturze 30°C (rys. 5) wyznaczono resztkowe sprzężenia dipolowe dla sprzężeń deuteronu z węglami C_α i C_β , otrzymując wartości 73,6 Hz i 684,4 Hz. Stosunek tych stałych równy jest stosunkowi trzecich potęg odpowiednich odległości międzyatomowych. Na podstawie większej z tych stałych i długości wiązania $r_{\text{CD}} = 1,093 \text{ \AA}$ (uwzględniającej poprawkę wibracyjną) wyznaczono parametr orientacji $S_{11} = 0,3855$, wykorzystując równ. (18) i (19). Jest to wartość zbliżona do wartości wyznaczonej poprzednio z widma protonowego.

Biorąc pod uwagę fakt, że w przypadku jąder leżących na osi C_2 kierunki główne tensorów ekranowania pokrywają się z osiami wybranego molekular-



Rys. 5. Widmo ^{13}C NMR 3,5-dichlorofenyloacetyleny- d_1 w rozpuszczalniku nematycznym

nego układu współrzędnych, przesunięcia chemiczne węgli C_α i C_β obserwowane w fazie nematycznej można wyrazić uproszczonym wzorem:

$$\delta_{\text{nem}} = \delta - \frac{2}{3} p(\beta) \Delta\sigma S_{11} \left(1 + \eta \frac{S_{22} - S_{33}}{3S_{11}} \right). \quad (21)$$

W powyższym równaniu $\Delta\sigma$ oznacza anizotropię, a η – współczynnik asymetrii tensora ekranowania:

$$\Delta\sigma = -\delta_{11} + \frac{\delta_{22} + \delta_{33}}{2}, \quad (22)$$

$$\eta = \frac{\delta_{22} - \delta_{33}}{\delta_{11} - \delta}. \quad (23)$$

Biorąc pod uwagę wartości parametrów orientacji wyznaczone z widma $^1\text{H NMR}$ i oceniając wartość współczynnika η na podstawie teoretycznych obliczeń tensorów ekranowania w podobnych związkach [22], można oczekiwać, że wartość drugiego składnika w nawiasie równ. (21) nie przekracza 0,02. Zatem pominięcie go zanedbywalnie zmienia wartość δ_{nem} . W ramach tego przybliżenia wyznaczono anizotropie ekranowania acetylenowych atomów węgla deuteropochodnej 3,5-dichlorofenyloacetyleny: $\Delta\sigma(C_\alpha) = 254$ ppm i $\Delta\sigma(C_\beta) = 177$ ppm. Wyniki te opierają się na danych pochodzących z widm w fazie nematycznej ZLI-1167, zmierzonych w temperaturach 30°C i 50°C , oraz z widma w fazie izotropowej. Są one zgodne z wynikami dla innych feniloacetylenów [23].

Opracowano wiele metod wyznaczania anizotropii tensorów ekranowania na podstawie danych pochodzących z widm w rozpuszczalnikach ciekłokrystalicznych [11, 14]. Najdokładniejsze wyniki uzyskuje się stosując specjalnie dobrane mieszaniny ciekłych kryształów [6, 11, 24]. Dokładność wyznaczania anizotropii ekranowania bywa niekiedy lepsza niż 1 ppm. Oznacza to, że metody tego rodzaju mają przewagę nad metodami relaksacyjnymi i mogą dawać wyniki również wiarygodne jak metody oparte na pomiarach widm ciał stałych [25].

Ze względu na wielkość stałych sprzężenia największe efekty spektroskopowe spowodowane uporządkowaniem orientacji molekuł obserwuje się w widmach jąder kwadrupolowych. Najczęściej badania przeprowadza się wykorzystując widma jąder ^2H [2, 8], ze względu na mały moment kwadrupolowy tego nuklidu. W przypadku innych jąder duże szerokości linii i duże zakresy spektralne zazwyczaj bardzo utrudniają lub wręcz uniemożliwiają rejestrację widma. Widmo $^2\text{H NMR}$ omawianej próbki ma postać dubletu o efektywnym rozszczepieniu kwadrupolowym ok. 59 kHz. W rozpatrywanym przypadku rozszczepienie to wyraża się wzorem podobnym do wzoru (21) opisującego przesunięcie chemiczne. Jeżeli dodatkowo przyjąć, że asymetria gradientu pola elek-

trycznego w otoczeniu deuteru jest do pominięcia, zależność ta przyjmuje postać

$$\Delta q (^2\text{H})_{\text{ef}} = \frac{3}{2} p(\beta) e^2 \frac{Qq}{h} \cdot S_{11}. \quad (24)$$

Wykorzystując tę zależność, można z przytoczonych danych wyznaczyć stałą sprzężenia kwadrupolowego deuteru acetylenowego: $e^2 Qq/h = 230$ kHz. Dokładność tego wyniku zależy głównie od dokładności wyznaczenia stopnia orientacji badanej molekuly w roztworze. W praktyce częściej tego typu pomiary stosuje się do określania lokalnego stopnia orientacji na podstawie znanej stałej sprzężenia kwadrupolowego, np. w badaniach faz liotropowych [2, 8].

UKŁADY O NISKIM STOPNIU ORIENTACJI – STRUKTURA BIOPOLIMERÓW

Reszkowe sprzężenia dipolowe, a także rozszczepienia kwadrupolowe od wielu lat były wykorzystywane w analizie strukturalnej diamagnetycznych i paramagnetycznych cząsteczek organicznych [16, 26] oraz niewielkich układów biologicznych, jak np. krótkie dupleksy utworzone przez syntetyczne oligonukleotydy [27]. Jeżeli badania były przeprowadzane w roztworach izotropowych, to częściową orientację badanych cząsteczek otrzymywano na skutek oddziaływania tensora molekularnej podatności magnetycznej z zewnętrznym polem magnetycznym.

Natomiast pomiary reszkowych sprzężeń dipolowych w białkach i innych dużych układach biologicznych od niedawna stały się jedną z ważnych metod określania więzów strukturalnych używanych do wyznaczania struktury przestrzennej tych cząsteczek w roztworach [28, 29]. Ponieważ wszystkie obserwowane w cząsteczce reszkowe sprzężenia dipolowe zostają wyznaczone względem tego samego cząsteczkowego układu współrzędnych, więc odległości pomiędzy wektorami łączącymi pary sprzężonych dipolowo jąder nie wpływają na dokładność wyznaczenia ich wzajemnej orientacji. Jest to właściwość odróżniająca ten typ więzów od więzów krótkozasięgowych wyznaczanych na podstawie jądrowego efektu Overhausera (NOE) lub wicynalnych stałych sprzężenia spinowego, dających jedynie informacje o strukturze lokalnej. Takie dalekozasięgowe więzy strukturalne są szczególnie przydatne w przypadku określania wzajemnej orientacji izolowanych fragmentów strukturalnych, domen lub składników kompleksów, gdy więzy otrzymane z pomiarów NOE są niezadowalające z powodu ich niewielkiej liczby lub kumulowania się błędów przy dużych odległościach [28–30].

Reszkowe sprzężenie dipolowe d_{ij} pomiędzy jądrami i, j , które jest dane równ. (18), pojawia się, gdy dyfuzja rotacyjna cząsteczki nie jest całkowicie

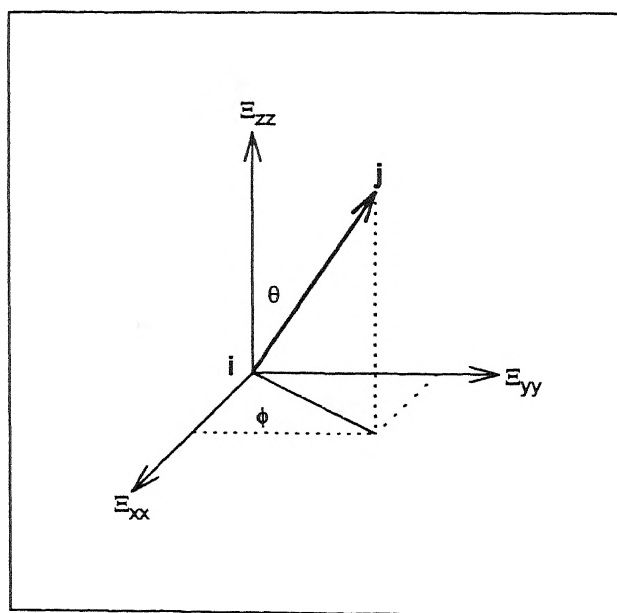
uśredniona, czyli wartość wyrażenia podanego w nawiasie wzoru (18) jest różna od zera. Powodem niepełnego uśrednienia dyfuzji rotacyjnej białek może być częściowa orientacja cząsteczek o znacznej anizotropii tensora podatności magnetycznej χ w zewnętrznym polu magnetycznym B_0 lub anizotropowy tensor uporządkowania S będący konsekwencją oddziaływania z uporządkowanymi przez zewnętrzne pole magnetyczne bicellami.

Dla sztywnych cząsteczek wkład resztkowego sprzężenia dipolowego do rozszczepienia spowodowanego pośrednim oddziaływaniem spinowym jest dany wyrażeniem

$$d_{ij} = D_{ij}[\Delta E_a(3 \cos^2 \theta - 1) + 1,5 \Delta E_r \sin^2 \theta \cos 2\phi]. \quad (25)$$

Stała sprzężenia dipolowego D_{ij} jest dana wzorem (19), a $\Delta E_a = E_{zz} - (E_{xx} + E_{yy})/2$ i $\Delta E_r = E_{xx} - E_{yy}$, analogicznie do wzorów (22) i (23), oznaczają anizotropię i asymetrię tensora odpowiedzialnego za częściową orientację cząsteczek. $E = \chi(B_0^2/15kT)/(\mu_0/4\pi)$ dla cząsteczek orientowanych bezpośrednio przez pole magnetyczne lub $E = S$ dla cząsteczek orientowanych w ciekłych kryształach. Kąty θ oraz ϕ są współrzędnymi cylindrycznymi opisującymi orientację wektora $i-j$ w układzie osi własnych tensora E (rys. 6).

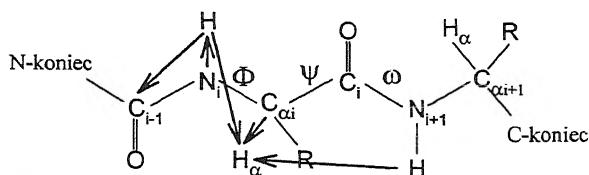
Wyznaczenie wartości kątów θ oraz ϕ dla poszczególnych wektorów wymaga równoczesnego wyznaczenia wartości ΔE_a i ΔE_r . Do wykonania tego zadania opracowano specyficzne metody obliczeniowe [31, 32]. Jeżeli w takich



Rys. 6. Definicja kątowych współrzędnych cylindrycznych θ oraz ϕ określających orientację wektora $i-j$ w układzie osi własnych tensora E

procedurach użyte zostały różne typy resztkowych sprzężeń dipolowych (np. d_{CH} i d_{NH}), to powinny one być normalizowane, aby ich względne udziały w wyznaczeniu struktury zostały właściwie uwzględnione [30].

Aby resztkowe sprzężenia dipolowe wносиły mierzalny z dostateczną dokładnością udział do rozszczepienia wywołanego pośrednim oddziaływaniem spinowym, anizotropia podatności magnetycznej badanych cząsteczek powinna być znaczna. W praktyce oznacza to, że w izotropowych roztworach resztkowe sprzężenia dipolowe mogą być mierzone w białkach paramagnetycznych, jak cyjanometmioglobina [33], dla której anizotropia i asymetria podatności magnetycznej wynoszą odpowiednio $\Delta\chi_a = 3,65 \cdot 10^{-33} \text{ m}^3$ i $\Delta\chi_r = -0,95 \cdot 10^{-33} \text{ m}^3$ [34]. Pozwoliło to otrzymać dla par N—H szkieletowych grup amidowych w polu $B_0 = 17,62 \text{ T}$ (750 MHz) w temperaturze $T = 303 \text{ K}$ wartości resztkowych rozszczepień dipolowych $-2,9 \text{ Hz} < \delta < +4,1 \text{ Hz}$; stała sprzężenia dipolowego wynosi w tym przypadku $D_{NH} = 11,47 \text{ kHz}$.



Rys. 7. Strzałkami zaznaczono wektory międzyjądrowe w obrębie sąsiadujących reszt aminokwasowych w białkach; do określenia ich orientacji wykorzystuje się resztkowe sprzężenia dipolowe

W diamagnetycznych białkach, dla których typowe wartości anizotropii podatności magnetycznej są przynajmniej o rząd wielkości mniejsze, również resztkowe sprzężenia dipolowe są odpowiednio mniejsze, jak np. w ubikwitynie [15]. Natomiast rozpuszczenie ubikwityny w rozpuszczalniku ciekłokrystalicznym zawierającym bicelle utworzone z mieszaniny DMPC i DHPC pozwoliło na zwiększenie wartości resztkowych sprzężeń dipolowych o dwa rzędy wielkości [35]. Zestawienie wartości składowych tensora uporządkowania i resztkowych sprzężeń dipolowych dla cyjanometmioglobiny i ubikwityny zostało zamieszczone w tab. 1.

Oprócz wykorzystania jako więzy strukturalne w białkach dyskutowanych powyżej resztkowych sprzężeń dipolowych dających wkład do rozszcze-

Tabela 1. Porównanie wartości składowych tensora uporządkowania i resztkowych sprzężeń dipolowych d_{NH} dla cyjanometmioglobiny [33] oraz ubikwityny w fazie izotropowej [15] i ciekłokrystalicznej [36]; $d_{NH} = 11,47 \text{ kHz}$

| Układ | $\Delta E_a \cdot 10^4$ | $\Delta E_r \cdot 10^4$ | $d_{NH} \text{ [Hz]}$ |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Cyjanometmioglobina | 1,75 | -0,46 | $-2,9 < d < +4,1$ |
| Ubikwityna/faza izotropowa | -0,11 | 0,02 | $-0,3 < d < +0,2$ |
| Ubikwityna/faza ciekłokrystaliczna | 8,3 | 1,4 | $-7,1 < d < +19,0$ |

pień wywoływanych pośrednimi sprzężeniami spinowymi $^1J_{\text{NH}}$, również wkłady dipolowe do innych sprzężeń spinowych: $^2J_{\text{NHC}}$ [36], $^1J_{\text{C}\alpha\text{H}\alpha}$ [37], $^3J_{\text{HNH}\alpha}$ i $^4J_{\text{H}\alpha\text{HN}}$ [38] znalazły podobne zastosowanie (rys. 7). Tak liczne dalekozasięgowie więzy strukturalne pozwalają na znaczne zwiększenie dokładności wyznaczania struktur biomolekuł [28].

PODSUMOWANIE

W fazie ciekłej cząsteczki substancji rozpuszczonej mogą wykazywać częściowe uporządkowanie strukturalne z dwóch powodów: oddziaływania anizotropowego tensora molekularnej podatności magnetycznej z zewnętrznym polem magnetycznym w rozpuszczalnikach izotropowych lub oddziaływania z anizotropowym rozpuszczalnikiem ciekłokrystalicznym, którego uporządkowanie jest również wywoływane przez pole magnetyczne. Formalny statystyczny opis orientacji cząsteczek substancji rozpuszczonej w obu tych przypadkach jest identyczny. Konsekwencją niecałkowitego uśrednienia orientacji cząsteczek przez dyfuzję rotacyjną jest manifestacja oddziaływań dipolowych i kwadrupolowych oraz anizotropowych części przesunięć chemicznych i pośrednich sprzężeń spinowych w widmach NMR. Ponieważ oddziaływania te są zależne od strukturalnych parametrów cząsteczkowych, więc w ten sposób otwiera się droga do ich badania. Wyznaczanie bardzo dokładnych geometrii małych cząsteczek organicznych czy poprawa dokładności struktur biomolekuł to najczęstsze zastosowania badań NMR w roztworach anizotropowych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] (a) A. Adamczyk, Z. Strugalski, *Ciekłe kryształy*, WNT, Warszawa 1976; (b) G. Derfel, *Opis odkształceń w ciekłych kryształach z zastosowaniem teorii katastrof* (rozprawa habilitacyjna, depozyt Bibl. Politechniki Warszawskiej); (c) G. Derfel, *15 wykładów z fizyki i zastosowań ciekłych kryształów*, Wydział FTIMS, Politechnika Łódzka, Łódź 1998.
- [2] C. L. Khetrapal, A. C. Kunwar, A. S. Tracey, P. Diehl, *NMR Basic. Princ. Prog.*, 1975, 9, 1.
- [3] J. W. Emsley, [w:] *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, red. D. M. Grant, R. K. Harris, t. 4, John Wiley & Sons, Chichester, New York 1996, s. 2788.
- [4] C. R. Sanders, J. P. Schwonek, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 31, 8898.
- [5] C. R. Sanders, B. J. Hare, K. P. Howard, J. H. Prestegard, *Prog. NMR Spectrosc.*, 1994, 26, 421.
- [6] C. L. Khetrapal, [w:] *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, red. D. M. Grant, R. K. Harris, t. 4, John Wiley & Sons, Chichester, New York 1996, 2800.
- [7] B. M. Fung, *ibid.*, t. 4, s. 2744.
- [8] R. Y. Dong, *ibid.*, t. 4, s. 2752.
- [9] (a) G. Lindblom, G. Oradd, *ibid.*, t. 4, s. 2760; (b) P. L. Nordio, A. Ferrarini, *ibid.*, t. 4, s. 2768.

- [10] (a) M. Longeri, G. Celebre, *ibid.*, t. 4, s. 2774; (b) J. W. Emsley, *ibid.*, t. 4, s. 2781.
- [11] J. Jokisaari, *ibid.*, t. 2, s. 839.
- [12] M. Ottinger, A. Bax, *J. Biomol. NMR*, 1998, **12**, 361.
- [13] J. A. Losonczi, J. H. Prestegard, *J. Biomol. NMR*, 1998, **12**, 447.
- [14] J. Lounila, J. Jokisaari, *Prog. NMR Spectrosc.*, 1982, **15**, 249.
- [15] N. Tjandra, S. Grzesiek, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6264.
- [16] R. Laatikainen, J. Ratilainen, R. Sebastian, H. Santa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 11006.
- [17] P. C. M. van Zijl, B. H. Ruessink, J. Bulthuis, C. MacLean, *Acc. Chem. Res.*, 1984, **17**, 173.
- [18] E. W. Bastiaan, C. MacLean, *NMR Basic. Princ. Prog.*, 1991, **25**, 17.
- [19] A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, 1964, **19a**, 161.
- [20] Hyperchem. Hypercube, Inc., 419 Phillip Str., Waterloo, Ont., N2L 3X2, Canada.
- [21] (a) J. Kaski, J. Vaara, J. Jokisaari, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 8879; (b) J. Vaara, J. Kaski, J. Jokisaari, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 5675.
- [22] K. Jackowski, S. Molchanov, A. Gryff-Keller, *Bul. Pol. Ac.: Chem.*, 2000, **48**, 77.
- [23] (a) T. C. Farrar, M. J. Jablonsky, J. L. Schwartz, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 4780; (b) A. Gryff-Keller, *Pol. J. Chem.* 1998, **72**, 154; (c) A. Gryff-Keller, W. Orzelski, w przygotowaniu.
- [24] (a) C. L. Khetrupal, N. Suryaprakash, S. Vivekanandan, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **296**, 537; (b) J. Vaara, J. Lounila, J. Jokisaari, *ibid.*, 541.
- [25] (a) A. Gryff-Keller, *Wiad. Chem.*, 1994, **48**, 739; (b) G. Batta, K. E. Kover, J. Kowalewski, *NATO ASI Ser., Ser. C*, 1999, **526** (*NMR in Supramolecular Chemistry*), 319.
- [26] (a) E. W. Bastiaan, C. MacLean, P. C. M. van Zijl, A. A. Bothner-By, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 1987, **19**, 35; (b) A. A. Bothner-By, J. Dadok, P. K. Mishra, P. C. M. van Zijl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 4180.
- [27] H. C. Kung, K. Y. Wang, I. Goljer, P. H. Bolton, *J. Magn. Reson.*, 1995, **109B**, 323.
- [28] J. H. Prestegard, J. R. Tolman, H. M. Al-Hashimi, M. Andrec, 1999, *Biological Magn. Reson.*, 1999, **17**, 311.
- [29] A. Ejchart, *Bull. Pol. Ac.: Chem.*, 2000, **48**, 1.
- [30] G. M. Clore, D. S. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9008.
- [31] G. M. Clore, A. M. Gronenborn, A. Bax, *J. Magn. Reson.*, 1998, **133**, 216.
- [32] J. A. Losonczi, M. Andrec, M. W. F. Fischer, J. H. Prestegard, *J. Magn. Reson.*, 1999, **138**, 334.
- [33] J. R. Tolman, J. M. Flanagan, M. A. Kennedy, J. H. Prestegard, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1995, **92**, 9279.
- [34] S. D. Emerson, G. N. La Mar, *Biochemistry*, 1990, **29**, 1545.
- [35] N. Tjandra, A. Bax, *Science*, 1997, **278**, 1111.
- [36] M. Ottinger, F. Delaglio, A. Bax, *J. Magn. Reson.*, 1998, **131**, 373.
- [37] D. Yang, J. R. Tolman, N. K. Goto, L. E. Kay, *J. Biomol. NMR*, 1998, **12**, 325.
- [38] M. Cai, H. Wang, E. T. Olejniczak, R. P. Meadows, A. H. Gunasekera, N. Xu, S. W. Fesik, *J. Magn. Reson.*, 1999, **139**, 451.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 lutego 2000

**KOMPLEKSY MOCZNIKA
Z WIĄZANIEM WODOROWYM**
HYDROGEN BONDED COMPLEXES OF UREA

Jerzy Polaczek, Wojciech Domanowski

*Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa*

Abstract

Wstęp

Budowa cząsteczki mocznika

Samoasocjacja cząsteczek mocznika

Kompleks mocznik–woda

Kompleks mocznik–nadtlenek wodoru

Kompleks mocznik–octan tetrabutylamoniowy

Kompleksy mocznika z fenolami

 Kompleks mocznik–fenol

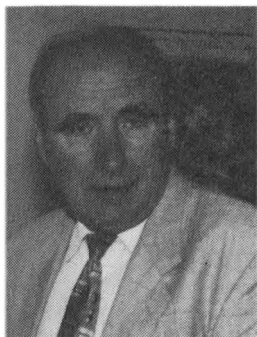
 Kompleksy mocznika z krezolami

 Kompleksy mocznika z dihydroksyfenolami (pirokatechina, rezorcyna)

 Kompleksy mocznik–naftole

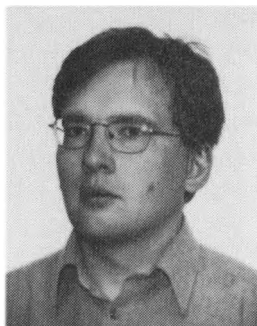
Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Jerzy Polaczek urodził się w 1938 r. W latach 1955–1960 studiował chemię na Politechnice Wrocławskiej. Pracę doktorską z zakresu fizykochemii procesów polimeryzacji obronił na Uniwersytecie Warszawskim w 1970 r. Od 1974 r. pracuje w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie, ostatnio na stanowisku kierownika Zakładu Procesów Ochrony Środowiska. Obecnie głównym przedmiotem jego zainteresowań badawczych jest procesowo zintegrowana ochrona środowiska w przemyśle chemicznym. Wśród ponad 100 opublikowanych prac odrębną

grupę stanowią opracowania z zakresu wykorzystania kompleksów organicznych z wiązaniem wodorowym do wydzielania, rozdzielania i oczyszczania substancji organicznych (policykliczne węglowodory aromatyczne, związki heterocykliczne, fenole i naftole).



Wojciech Domanowski urodził się w 1968 r. Jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Pracuje w Instytucie Chemii Przemysłowej od 1999 r. Jego zainteresowania naukowe obejmują procesy wytwarzania i wydzielania produktów organicznych.

ABSTRACT

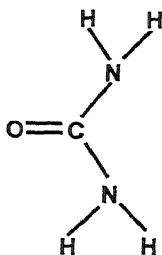
Urea is a commercially available and relatively cheap chemical underestimated in practical use for chemical purposes. One peculiar property of urea is its ability to form hydrogen bonds with many organic and inorganic compounds, where it can play the role of both a proton donor and a proton acceptor. The hydrogen bonds present in urea complexes are revealed by some characteristic points in equilibria curves, especially in the liquidus curves and also in the shape of some physical property curves like viscosity, refractive index or dielectric constant versus composition of a binary mixture. Hydrogen-bonded complexes can be practically applied to purify and to separate organic substances which are able to form hydrogen bonds or to remove contaminants that have such properties. The main advantage of processes based on hydrogen bond formation is that the complexes formed can be easily cleaved e.g. by addition of water or by increasing the temperature whereupon the complexant is recycled. The structure and physical properties of urea complexes with water, hydrogen peroxide, phenol, cresols, dihydroxybenzenes, naphthols and tetrabutylammonium acetate are reviewed. Physical properties of urea single crystals, which can be applied in non-linear optics, are also mentioned. The literature data on urea behaviour in complexed systems both calculated theoretically and determined experimentally are collected and discussed.

WSTĘP

Mocznik jest jednym z niedocenianych jeszcze dziś surowców chemicznych. Światowa produkcja mocznika osiągnęła poziom 90 mln t/rok i rośnie w tempie ok. 3% rocznie, a jego cena (100–200 USD/t) jest wyraźnie niższa od cen większości produktów chemicznych, co stanowi o jego szerokiej dostępności dla celów przemysłowych. W tej chwili jednak mocznik wykorzystywany jest przede wszystkim jako nawóz sztuczny i składnik pasz, a tylko w niewielkim stopniu jako surowiec do syntez chemicznych (melamina, żywice polikondensacyjne, półprodukty farmaceutyczne) [1]. Brak toksycznego działania i łatwość biodegradacji są dodatkowym czynnikiem przemawiającym za szerszym wykorzystaniem mocznika.

BUDOWA CZĄSTECZKI MOCNIKA

Pod względem chemicznym mocznik (karbamid) jest amidem kwasu karbaminowego (H_2NCOOH) lub diamidem kwasu węglowego (HOCOOH); jego wzór strukturalny przedstawiono na rys. 1. Wiązanie $\text{C}=\text{O}$ w moczniku



Rys. 1. Budowa cząsteczki mocznika

jest dłuższe niż w ketonach, a wiązanie $\text{C}-\text{N}$ znacznie krótsze niż w aminach [2]. Jest to wynikiem silnego oddziaływania pomiędzy elektronami π podwójnego wiązania $\text{C}=\text{O}$ i wolnymi parami elektronowymi atomów azotu. Mocznik jest bardzo aktywny w tworzeniu wiązań wodorowych i jego asocjacje spełniają wszystkie kryteria oddziaływań tego typu. Pierwszym z tych kryteriów jest charakterystyczna wielkość energii tworzenia kompleksów rzędu 10–35 kJ/mol [4], a drugim zmiany w widmach cząsteczek, polegające na znacznym obniżeniu częstotliwości drgań rozciągających wiązania $\text{A}-\text{H}$ w widmie w podczerwieni oraz znacznym przesunięciu sygnału $^1\text{H-NMR}$ w stronę niższych natężeń pola magnetycznego [5]. Ponadto obecność wiązania wodorowego w kompleksach mocznika manifestuje się występowaniem charakterystycznych punktów na krzywych równowag fazowych (zwłaszcza ciec–ciało stałe), a także na krzywych zależności wielu fizycznych właściwości mieszanin (współczynnik załamania światła, lepkość, stała dielektryczna) od ich składu.

Kompleksy z wiązaniem wodorowym mogą być skutecznie wykorzystywane do rozdziału i oczyszczania substancji organicznych tworzących te wiązania lub zanieczyszczonych związkami je tworzącymi [6]. Podstawową zaletą metod opartych na wykorzystaniu wiązania wodorowego jest łatwość rozrywania tych wiązań (np. przez zwiększanie temperatury lub dodatek wody) i zawrócenie do obiegu czynnika kompleksotwórczego. W przypadku mocznika jego cząsteczka może być zarówno akceptorem protonu poprzez karbonylowy atom tlenu i oba atomy azotu, jak i donorem czterech atomów wodoru. Mocznik może zatem tworzyć kompleksy z wiązaniem wodorowym z wieloma związkami chemicznymi, w różnych stosunkach molowych i o wielu konformacjach. W związkach z ciekłymi ketonami, estrami, eterami i zasadami pirydynowymi mocznik tworzy kompleksy, w których jest protonodorem. Z wodą, nadtlentkiem wodoru, alkoholami i fenolami tworzy wiązania, w których jest zarówno protonodorem, jak i protonoakceptorem. W kompleksach z kwasami organicznymi mocznik jest przede wszystkim akceptorem protonu przeniesionego całkowicie na cząsteczkę mocznika, ale atomy wodoru grup —NH_2 oddziałują też w pewnym stopniu z resztami kwasowymi.

Kompleksy mocznika z wiązaniem wodorowym mają znaczenie praktyczne i w związku z tym ich właściwości były szeroko badane. Ze względu na tworzenie skomplikowanych wiązań wodorowych oraz kwasowo-zasadowe właściwości cząsteczek mocznika prace teoretyczne dotyczące struktury kompleksów są tu znacznie trudniejsze i rzadsze. Do najczęściej spotykanych teoretycznych metod badawczych należy symulacja dynamiki molekularnej oparta na różnych modelach potencjału [27–30], obliczenia *ab initio* [31, 37] oraz obliczenia oparte na teorii funkcjonału gęstości [31, 33].

SAMOASOCJACJA CZĄSTECZEK MOCZNIKA

Mocznik tworzy asocjaty z wiązaniem wodorowym w układzie jednoskładnikowym. Wskazuje na to mała lotność jego par w warunkach normalnych. Temperatury topnienia i wrzenia mocznika są znacznie wyższe niż w przypadku związków o podobnej i zbliżonej (lub nawet większej) masie cząsteczkowej, nie dysponujących możliwościami tworzenia wiązania wodorowego lub tworzących takie wiązania w ograniczonym zakresie (tab. 1).

Mocznik jest jedną z niewielu prostych substancji organicznych o wysokiej symetrii krystalicznej. Komórka elementarna kryształu mocznika o wymiarach $a = b = 5,66 \text{ \AA}$, $c = 4,712 \text{ \AA}$ należy do grupy przestrzennej $P42_1m$ podklasy $42m$ układu tetragonalnego [7]. Większość badań wskazuje, że cząsteczka mocznika w kryształach ma kształt płaski [8–14]. Każda molekula wewnątrz kryształu jest połączona z sześcioma innymi za pomocą ośmiu wiązań wodorowych. Długości czterech wiązań ($\text{H}\cdots\text{B}$) leżących w płaszczyźnie wyznaczonej przez cząsteczkę mocznika wynoszą $2,08 \text{ \AA}$, a długości wiązań prostopadłych

Tabela 1. Porównanie niektórych właściwości fizycznych mocznika ze związkami o podobnej strukturze

| Substancja | M | Temperatura [°C] | |
|-----------------------------------------------------------------------|--------|------------------|---------|
| | | topnienia | wrzenia |
| H ₂ N—CO—NH ₂ | 60,06 | 133–135 | – |
| CH ₃ —CO—CH ₃ | 58,08 | –94 | 56 |
| Cl—CO—Cl | 98,92 | –128 | 7,5 |
| CH ₃ O—CO—OCH ₃ | 99,08 | 2–4 | 90 |
| (H ₃ C) ₂ N—CO—N(CH ₃) ₂ | 116,16 | –1 | 177 |

do tej płaszczyzny wynoszą 2,06 Å [15]. Monokryształy mocznika należą do nieliniowych materiałów optycznych (NLO). Spośród materiałów tej klasy mocznik wyróżnia się przezroczystością do 200 nm i dużą dwójłomnością [2]. Ma on natomiast mały współczynnik elektrooptyczny. Mocznik jest materiałem NLO drugiego rzędu, co oznacza, że jego polaryzowalność P względem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego E wyraża się wzorem $P = aE + bE^2$ (gdzie $a, b = \text{const}$). Prowadzono badania teoretyczne na wpływ, jaki wywiera siatka wiązań wodorowych na właściwości NLO mocznika. Nadaje ona kształt siatce krystalicznej, która z kolei jest odpowiedzialna za generowanie niezerowego współczynnika b , jak również piezoelektryczne właściwości kryształu mocznika [7].

Mocznik w przeciwieństwie do swych alkilowych pochodnych nie rozpuszcza się w niepolarnych rozpuszczalnikach, które nie mogą uczestniczyć w tworzeniu wiązania wodorowego, takich jak benzen czy tetrachlorek węgla. Z tego też względu trudno jest wyznaczyć moment dipolowy w tych rozpuszczalnikach. Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury pozwala obliczyć moment dipolowy cząsteczek substancji badanych. Jeżeli cząsteczki te mają zdolność do samoasocjacji, to krzywa momentu dipolowego w funkcji stężenia pozwala określić kształt i strukturę kompleksu. Wzrost wartości efektywnego momentu dipolowego wraz ze wzrostem stężenia oznacza, że powstają liniowe asocjaty, z kolei zmniejszenie efektywnego momentu dipolowego wskazuje na tworzenie się cyklicznych kompleksów [4]. Takie pomiary przeprowadzono dla *syn*-dietylomocznika [18]. Za pomocą pomiarów stałej dielektrycznej i badań spektroskopowych oznaczono strukturę jego asocjatów w benzenie i tetrachloroku węgla, udowadniając, że mają one strukturę liniową. Dla mocznika przeprowadzono badania momentu dipolowego tylko w rozpuszczalnikach, które uczestniczą aktywnie w tworzeniu wiązania wodorowego (w wodzie 5,75 D, dioksanie 4,56 D, metanolu 5,06 D, etanolu 4,51 D) [19] i w stanie stałym 5,2 D [20]. Niestety, nie znając wartości momentu dipolowego uzyskanego w rozpuszczalnikach niepolarnych, nie można ocenić, jak duży jest wpływ rozpuszczalników polarnych na tę wartość.

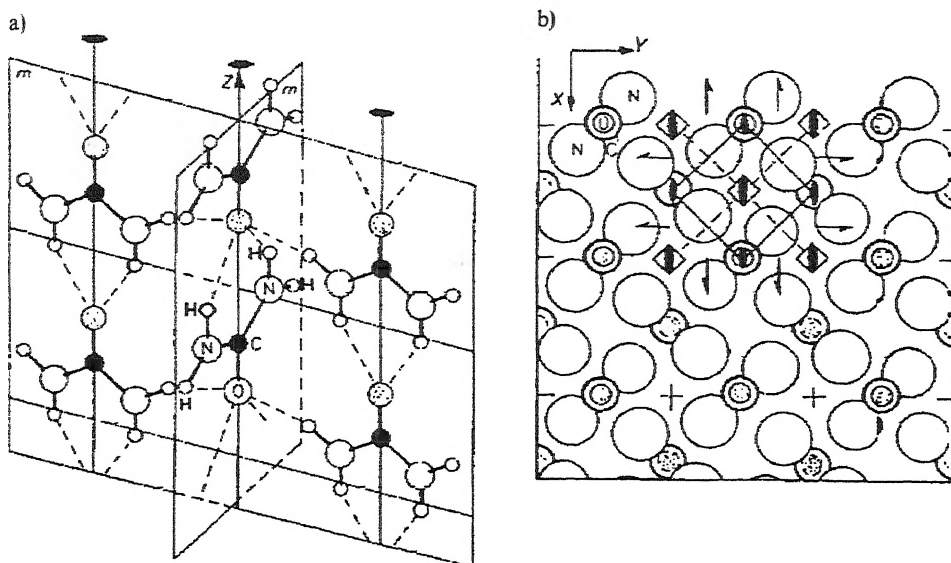
KOMPLEKS MOCZNIK–WODA

Roztwory mocznika w wodzie mają interesujące, anomalne właściwości. Rozpuszczone cząsteczki mocznika powodują denaturację białek i zwiększają znacznie rozpuszczalność węglowodorów. Mocznik tworzy z wodą roztwór bliski doskonałemu. Próby interpretacji danych na temat zachowania się mocznika w roztworach wodnych doprowadziły do powstania dwu jakościowo różnych modeli opisujących te roztwory. Oba zakładają tworzenie wiązań wodorowych woda–mocznik.

Pierwszy model, zaproponowany przez Schelmana [21] i rozwinięty w innych pracach [22–25], postuluje powstawanie rozpuszczonych dimerów mocznika przy umiarkowanych stężeniach. Dimery mogą tworzyć się przy udziale jednego lub dwóch wiązań wodorowych. Przy dużych stężeniach miałyby tworzyć się liniowe i cykliczne oligomery mocznika. Drugi model, Franka i Franka [26], zakłada, że w czystej wodzie istnieją domeny o małej gęstości i dużym uporządkowaniu, tj. jak w kryształach lodu, oraz domeny o większej gęstości i mniejszym uporządkowaniu. Te dwa rodzaje domen znajdują się w stanie wzajemnej równowagi. Według tej teorii pojedyncze cząsteczki mocznika w roztworze indukują w swoim otoczeniu rozerwanie wiązań wodorowych między cząsteczkami wody. Powoduje to rozpad struktury uporządkowanej i przesunięcie równowagi na korzyść domen o strukturze nieuporządkowanej.

W najnowszych pracach teoretycznych dotyczących układów woda–mocznik do badania struktury dimeru mocznika w wodzie zastosowano komputerowe symulacje dynamiki molekularnej oparte na różnych zbiorach potencjałów modelowych. Używając zbioru potencjałów modelowych GROMOS, Cristinziano i wsp. [27] stwierdzili, że dimer mocznika jest tylko częściowo stabilny w wodzie. Najnowsze badania dynamiki molekularnej przeprowadzone przez Tovchigrechko i Rodnikową [28] wykazują, że w obszarze hydratacyjnym cząsteczki mocznika następuje rozluźnienie siatki wiązań wodorowych między cząsteczkami wody i zwiększenie ich ruchliwości. Z drugiej strony Tanaka i jego zespół [29], prowadząc symulację dynamiki molekularnej, wykazali występowanie samoasocjacji mocznika w roztworach wodnych. Kuharski i Rosicky [30] symulowali układ złożony z jednej cząsteczki mocznika i 216 cząsteczek wody. Porównywali oni zachowanie cząsteczek wody w bezpośrednim otoczeniu mocznika i w pozostałym obszarze. Zaobserwowali niewielkie różnice pomiędzy cząsteczkami wody w obu obszarach, wynikające z bezpośredniego oddziaływania między molekułami. Nie stwierdzili natomiast, aby cząsteczka mocznika indukowała zaburzenia struktury wody. Jak widać, obliczenia oparte na potencjałach modelowych nie dają spójnych wyników. Wyniki uzyskiwano przy użyciu małych zbiorów bazowych i nie są one dokładne.

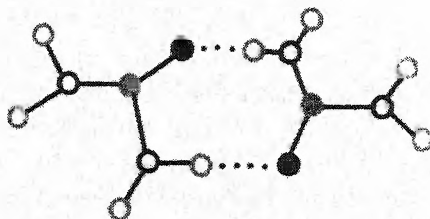
Ostatnio przeprowadzono dokładniejsze obliczenia stabilności struktur mocznik–woda na podstawie teorii funkcjonału gęstości. Lee, Stahlberg i Fitz-



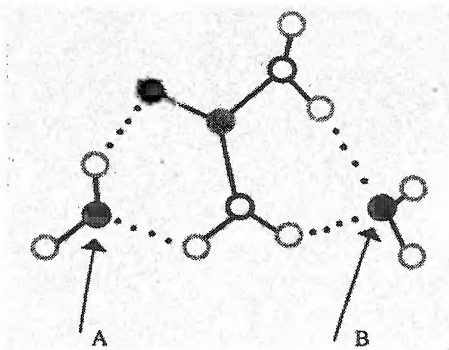
Rys. 2. Struktura kryształów mocznika: a) rysunek perspektywiczny, b) rzut na płaszczyznę (001) i położenie cząsteczek względem elementów symetrii [16, 17]

gerald [31] wyszukiwali dimery mocznika i klasterzy woda–mocznik o największej energii stabilizacji. Badali oni trwałość dimerów mocznika, a także energię wiązań wodorowych woda–mocznik. Stwierdzili, że najstabilniejszą konformacją dimeru jest płaska struktura cykliczna (rys. 3).

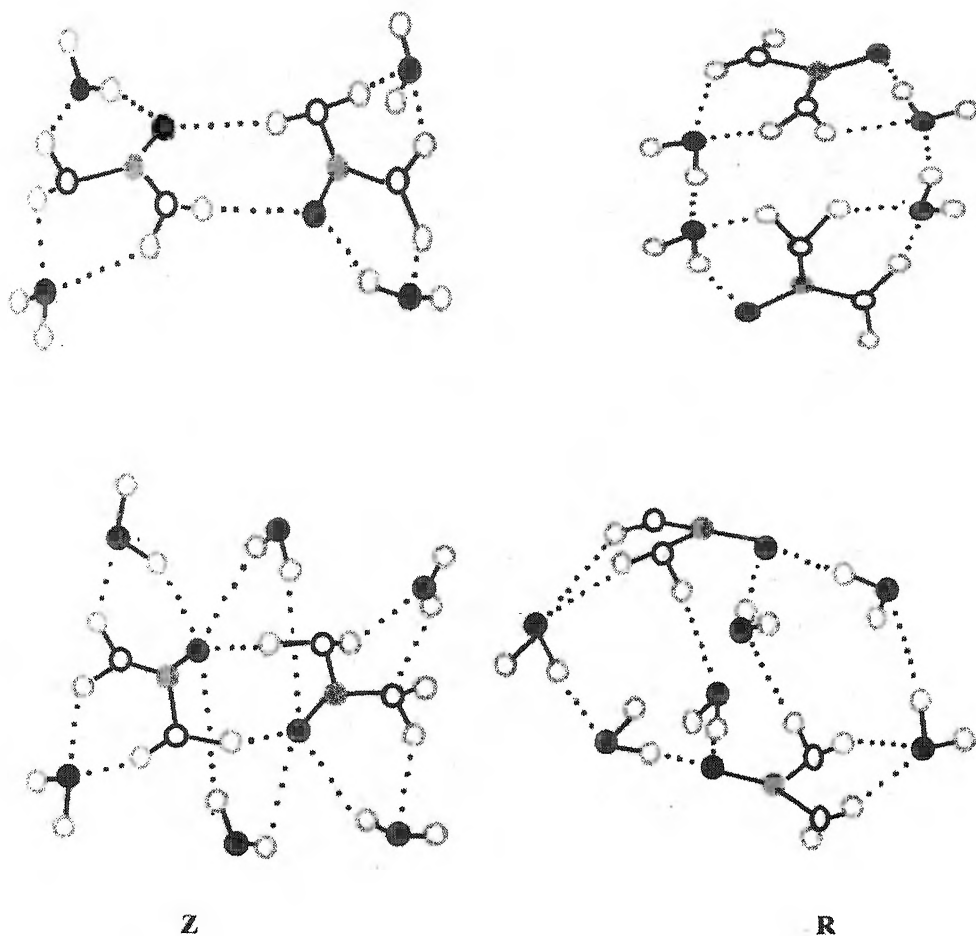
Autorzy artykułu wykazali także, że przy przyłączeniu cząsteczki wody stabilniejsze jest wiązanie typu A (rys. 4), oraz badali najstabilniejsze konformacje klasterów zawierających dwie cząsteczki mocznika i odpowiednio dwie, cztery i sześć cząsteczek wody. Okazało się, że po dołączeniu do najstabilniejszej struktury dimeru mocznika dwóch cząsteczek wody jego wiązania wodorowe ulegają zerwaniu. Dla klasterów zawierających dwie lub cztery cząsteczki wody znaleziono wiele możliwych konfiguracji, ale żadna struktura, w której dwie cząsteczki mocznika są bezpośrednio połączone ze sobą tworząc płaską strukturę, nie stanowi najtrwalszego układu. Uzyskane wyniki przeczą istnieniu w roztworze wodnym dimerów mocznika. Na rys. 5 przedstawiono naj-



Rys. 3. Najstabilniejsza struktura dimeru mocznika [31]



Rys. 4. Orientacja przyłączenia wody do cząsteczki mocznika [31]



Rys. 5. Struktury klastrow mocznika z wodą typu mocznik₂woda₄ (u góry) i typu mocznik₂woda₆ (u dołu): Z – z zachowaną strukturą dimeru mocznika; R – z rozerwaną strukturą dimeru mocznika [31]

stabilniejsze klastery mocznika z zachowaną strukturą dimeru (typ a) oraz najstabilniejsze klastery, w których struktura dimeryczna uległa rozpadowi (typ b). Energie stabilizacji [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] obliczone wg FTP VNP wynoszą odpowiednio:

| | |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| mocznik ₂ woda ₄ (Z) – 344,4, | mocznik ₂ woda ₄ (R) – 455,6, |
| mocznik ₂ woda ₆ (Z) – 452,0, | mocznik ₂ woda ₆ (R) – 617,0. |

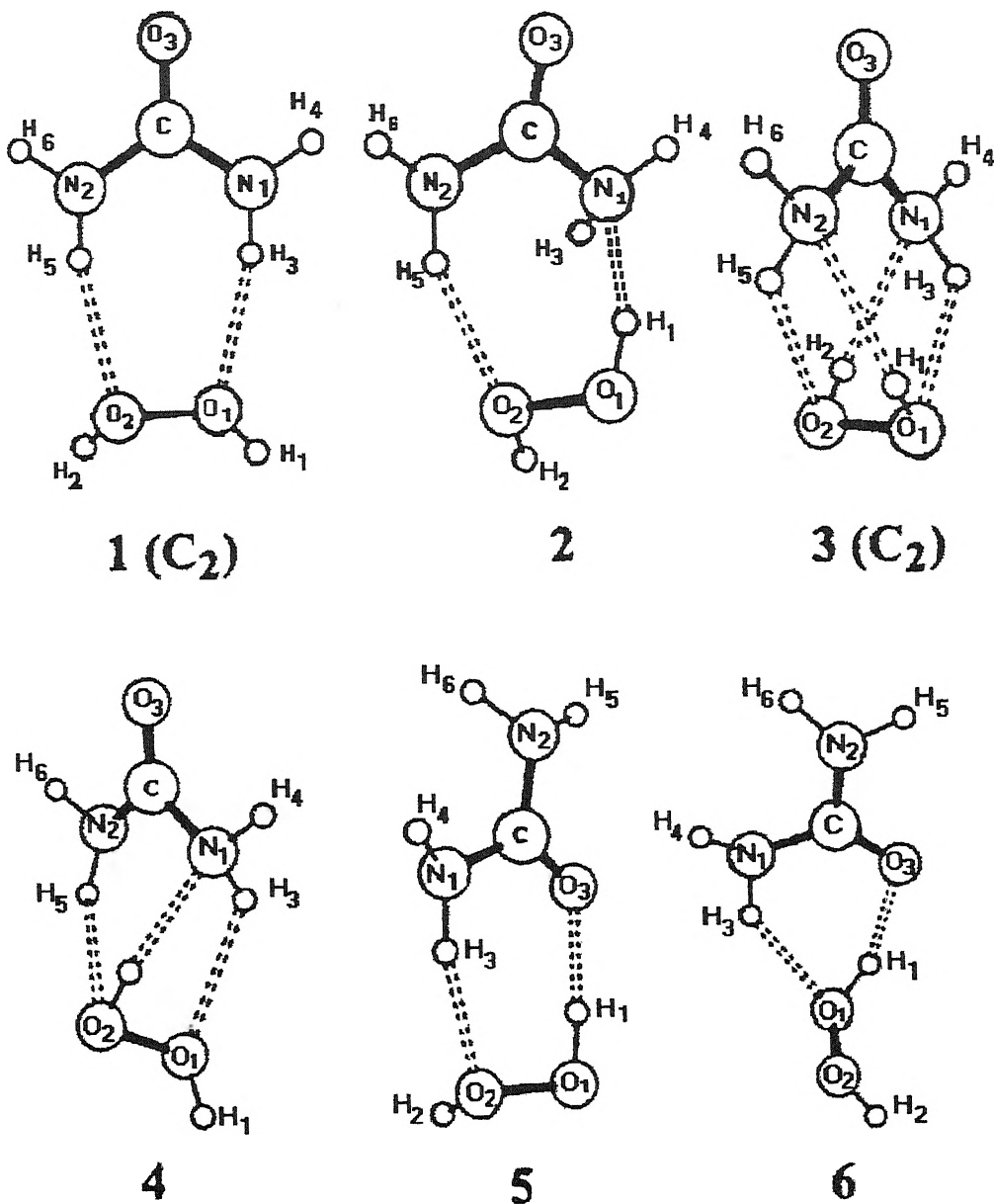
KOMPLEKS MOCZNIK–NADTLENEK WODORU

Nadtlenek wodoru przyłączony do mocznika może tworzyć kilka adduktów [32]. Na jedną cząsteczkę mocznika mogą przypadać jedna, dwie, trzy lub cztery cząsteczki nadtlenku. Kompleks 1:1 mocznik–nadtlenek wodoru jest nazywany stałą wodą utlenioną, zawiera bowiem ok. 17% aktywnego tlenu. Ma on postać białego, krystalicznego proszku.

Pierwsze i jak dotychczas jedyne teoretyczne opracowanie dotyczące kompleksu 1:1 mocznik–nadtlenek wodoru opublikowano pod koniec 1997 r. [33]. Autorzy pracy przeprowadzili obliczenia *ab initio* metodą MP-2, a następnie metodą funkcjonału gęstości DFT. Obie metody zgodnie przewidują istnienie sześciu minimów energetycznych na powierzchni wyznaczającej energię potencjalną kompleksu, którym odpowiadają struktury cykliczne (rys. 6), a ponadto, że tylko dwie struktury 1 i 3 będą miały budowę symetryczną oraz że strukturą o najmniejszej energii jest struktura 5, a zaraz po niej struktura 6. Strukturę 1 potwierdzono w dużym stopniu danymi eksperymentalnymi uzyskanymi za pomocą analizy rentgenowskiej. Różnice między strukturą 1 a rzeczywistym kompleksem wynikają z płaskiej budowy szkieletu mocznika spowodowanej siłami upakowującymi w stanie stałym. Obliczone parametry geometryczne cząsteczek mocznika i nadtlenku wodoru w kompleksie są prawie takie same jak w tych cząsteczkach w stanie niezwiązanym. Kompleksy 1–6 różnią się liczbą i typem wiązań wodorowych. Przeprowadzone obliczenia przewidują istnienie trzech typów wiązań wodorowych, w których:

- tlen nadtlenkowy jest donorem elektronów (ww1),
- atom azotu jest donorem elektronu (ww2),
- karbonyłowy atom tlenu mocznika jest donorem elektronu (ww3).

Najstabilniejsze struktury 5 i 6 są monocykliczne i mają wiązanie wodorowe typu ww1 i ww3, które ma najbardziej stabilizujący wpływ i strukturę kompleksu. Najważniejsza różnica między strukturami 5 a 6 wynika z geometrii wiązania ww1. Struktura 2 jest trwalsza niż 4, ale różnica jest bardzo mała. Struktura 3 z wiązaniami ww1 i ww2 jest jeszcze mniej stabilna, w wyniku dużych naprężeń wiązań wodorowych. Struktura 1 z tylko jednym wiązaniem ww1 okazała się najmniej stabilna, choć jej parametry geometryczne były takie jak w standardowym wiązaniu wodorowym. Nasuwa się więc pytanie: dlaczego jest ona zbliżona do struktury rzeczywistej? Autorzy wskazują, że różnica energii



Rys. 6. Możliwe struktury kompleksu 1:1 nadtlenek wodoru–mocznik [33]

stabilizacji pomiędzy strukturą 1 a 5 wynosi ok. 31,40 kJ/mol. Ta energia może być uzyskana przez siły upakowujące w kryształach, osiągnięcie wyższej symetrii, większy moment dipolowy i możliwość utworzenia dwóch dodatkowych, silnych wiązań wodorowych, tj. między karbonylowym atomem tlenu a wodorem nadtlenku wodoru oraz wiązania z innymi cząsteczkami kompleksu.

KOMPLEKS MOCZNIK-OCTAN TETRABUTYLOAMONIOWY

Haushalter, Lau i Roberts [34] badali tworzenie wiązania wodorowego między octanem tetrabutylamoniowym i mocznikiem, rozpuszczonych w binarnym rozpuszczalniku dimetyloformamid–dimetylosulfotlenek metodą $^1\text{H-NMR}$. Wartości przesunięcia chemicznego protonów mocznika wskazują na powstanie kompleksu z wiązaniem wodorowym, w którym biorą udział obydwa tleny karboksylowe oraz atomy wodoru mocznika położone w pozycji *trans* do grupy karbonylowej. Badania dynamiczne $^1\text{H-NMR}$ mocznika potwierdzają, że w cząsteczce mocznika na skutek delokalizacji wolnej pary elektronowej atomów azotu tworzą się częściowo wiązania podwójne z karbonylowym atomem węgla. Teoretyczne wartości bariery rotacji wokół tego wiązania, obliczone metodami *ab initio*, są przeważnie niższe niż wyznaczone eksperymentalnie. W widmie $^1\text{H-NMR}$ mocznika w niskich temperaturach rotacja wokół wiązania C—N jest zahamowana i występują dwa piki protonowe w zależności od tego, czy dany atom wodoru jest położony w pozycji *trans* czy *cis* w stosunku do karbonylowego atomu tlenu. Wzrost temperatury powoduje, że wartości przesunięć chemicznych obu pików zaczynają się do siebie zbliżać i w punkcie zwanym temperaturą koalescencji pasma łączą się w jeden uśredniony pik. Oznacza to, że wzrost temperatury powoduje wzrost szybkości rotacji wokół wiązania C—N i po przekroczeniu punktu koalescencji rotacja jest na tyle szybka, że pole magnetyczne wokół protonów jest takie samo. Po dodaniu octanu tetrabutylamoniowego do roztworu mocznika następuje znaczące obniżenie wartości przesunięcia chemicznego dla pików protonów *trans*, co jest charakterystyczne przy tworzeniu wiązania wodorowego. Piki protonów w pozycji *cis* przesunęły się w górę. Temperatura koalescencji wzrosła, co oznacza, że wytworzenie kompleksu zwiększyło barierę energetyczną rotacji. Autorzy obliczyli wartość stałej tworzenia kompleksu $K_{as} = 120$. Energetyczna bariera rotacji wokół wiązania C—N dla mocznika wynosiła $\Delta G_{rot} = 46,1 \pm 0,42$ kJ/mol, a po dodaniu octanu tetrabutylamoniowego w stosunku molowym 1 : 1 wzrosła do wartości $46,9 \pm 0,42$ kJ/mol.

KOMPLEKSY MOCZNIKA Z FENOLAMI

Zdolność mocznika do tworzenia krystalicznego adduktu z fenolem i niektórymi krezolami była znana już od końca XIX w. i wykorzystywana praktycznie do celów analitycznych. Najwcześniejsze badania fizykochemiczne dotyczące równowag ciecz–ciało stałe układów mocznik-fenole były prowadzone pod koniec ubiegłego wieku i są do dzisiaj ponawiane przy użyciu doskonalszej aparatury. Pozwalały one obliczyć temperatury topnienia kompleksów i ich skład stechiometryczny. Kompleksy mocznik-fenole powstają w różnych stosunkach molowych. Najczęściej stosunek ten wynosi 1:1, 2:1, 1:2, 1:3, ale

istnieją także kongruentnie topiące się związki międzycząsteczkowe typu 1:4 dla układu 3,5-ksylenol–mocznik oraz typu 6:1 dla układu 2,4-ksylenol–mocznik [38].

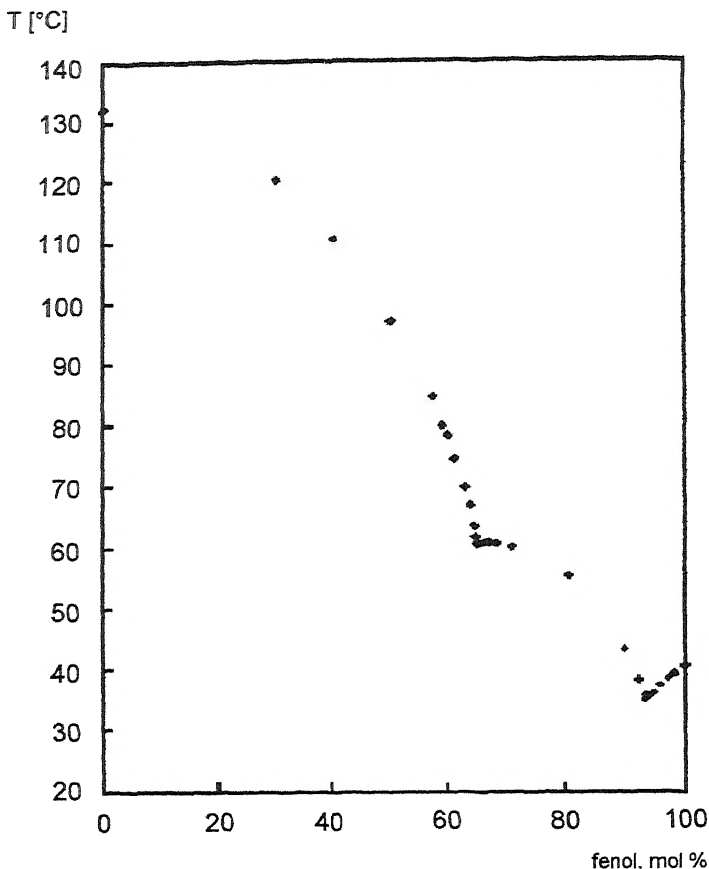
Rozpoczęte w latach 60. badania metodą spektroskopii IR pozwoliły określić, które grupy funkcyjne biorą udział w tworzeniu kompleksu. Oddziaływania międzycząsteczkowe prowadzące do utworzenia wiązania wodorowego silnie wpływają na kształt, położenie i natężenie odpowiednich pasm w widmie podczerwonym. Jeśli możliwe jest jednoznaczne przypisanie poszczególnych pasm odpowiednim drganiom oscylatorów w badanych układach chemicznych, zmiany w widmach IR bezpośrednio wskazują na udział określonych ugrupowań chemicznych w oddziaływaniach międzycząsteczkowych. W przypadku powstawania wiązań wodorowych szczególnie dobrze widoczne są zmiany: pasm pochodzących od drgań rozciągających ugrupowań protonodonorowych (—NH , —OH), które przesuwają się w stronę niższych liczb falowych, mają większe natężenie i są znacznie poszerzone, oraz pasma od drgań rozciągających ugrupowań protonoakceptorowych (>C=O).

Do badania struktury krystalicznych kompleksów stosowano też metodę dyfrakcji rentgenowskiej. Pozwoliło to na rozwiązanie czterech układów: mocznik–1,4-benzenodiol (1:1), mocznik–1,3-benzenodiol (1:1), mocznik–fenol (1:2) oraz mocznik–4-nitrofenol (1:2) [35]. Autorzy wykazali, że mocznik wchodzi w międzycząsteczkowe oddziaływanie z wieloma fenolami, przy czym siła takiego oddziaływania zależy od cech pierścienia aromatycznego [36].

KOMPLEKS MOCZNIK–FENOL

Krzywa likwidusu układu mocznik–fenol była wielokrotnie badana i stwierdzono, że istnieje punkt topnienia kongruentnego przy stosunku molowym składników 1:2. Ostatnio badania prowadzone metodą Alekseewa [47] pozwoliły na dokładne ustalenie temperatury topnienia w tym punkcie; wynosi ona $60,45^\circ\text{C}$. Krzywa likwidusu w okolicy punktu topnienia kongruentnego jest prawie płaska. Oznacza to, że stała równowagi tworzenia kompleksu ma małą wartość. Potwierdzają to badania temperaturowe widm IR. Powyżej temperatury topnienia kompleksu 1:2 widmo IR układu jest superpozycją widm czystych składników kompleksu (rys. 7).

W ostatnich latach badanie kompleksów fenol–mocznik koncentrowało się na opisanu ich struktury i kształtu. Właściwości te zmieniają się w zależności od stanu skupienia. Stwierdzono, że w stanie krystalicznym molekula mocznika ma kształt płaski. Prawdopodobnie stabilizacja płaskiej struktury wynika głównie z delokalizacji elektronu i wspomagana jest przez międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe, w którym biorą udział protony grup —NH_2 i grupy C=O jako ich akceptory. Analiza rentgenowska kryształów kompleksu mocznik–fenol (1:2) pozwala stwierdzić, że mocznik i fenol są zarówno donorami,

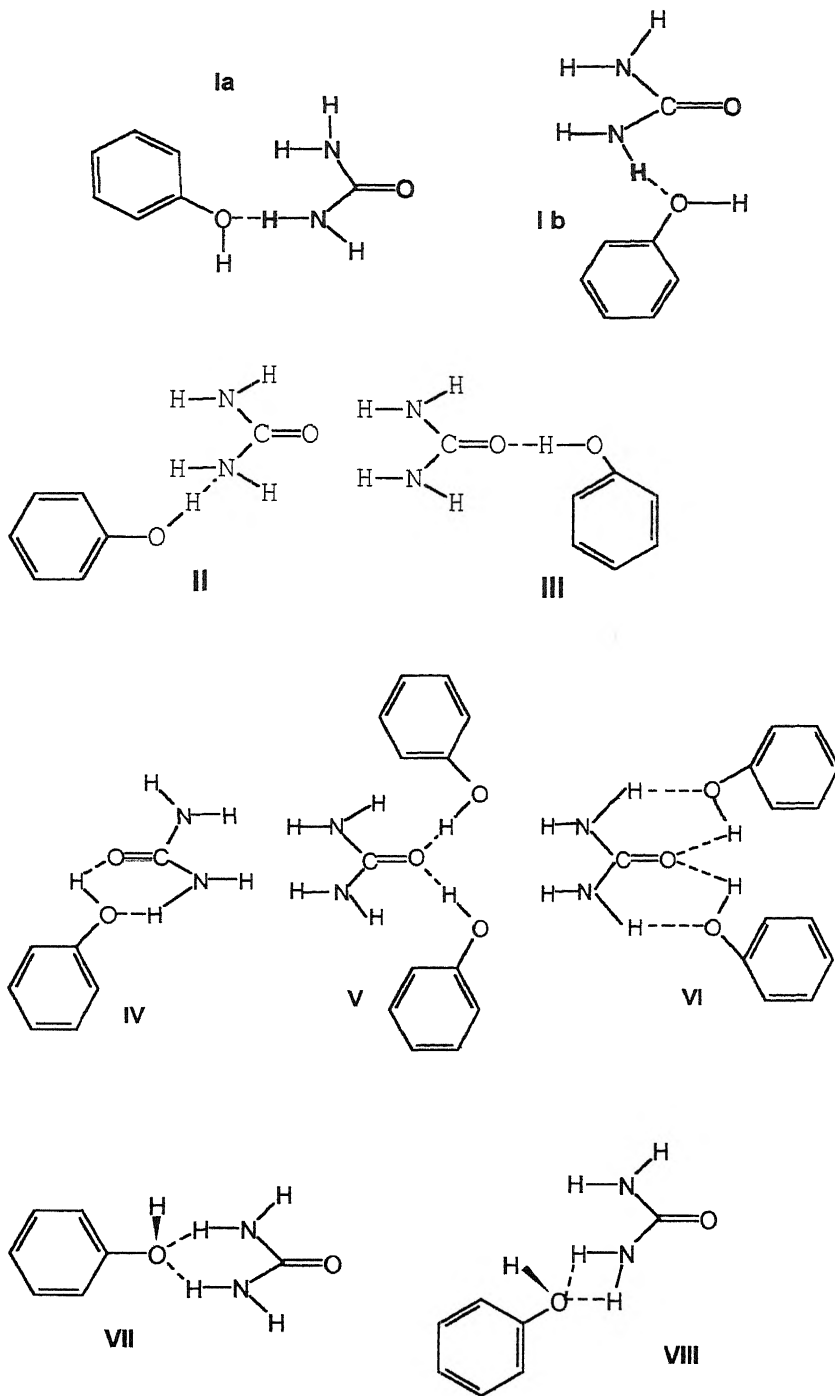


Rys. 7. Krzywa likwidusu układu mocznik-fenol [39]

jak i akceptorami wiązania wodorowego [37, 38]. W wyznaczonej strukturze kryształu dwie molekuly fenolu są połączone z tym samym atomem tlenu mocznika, obydwa zaś atomy azotu są połączone z dwiema innymi cząsteczkami fenolu.

Zupełnie inaczej wygląda struktura układów mocznik-fenol w roztworach. Autorzy pracy [39] stwierdzili, że kompleksy mocznik-fenol rozpuszczone w rozpuszczalnikach halogenowodorowych mają inną strukturę niż w fazie stałej. Analizując widma IR układu (1:1) mocznik-fenol rozpuszczonego w 1,2-dichloroetanie, udowodnili oni, że grupa —NH_2 nie bierze udziału w tworzeniu wiązania wodorowego. Powstaje ono pomiędzy grupą >C=O mocznika i —OH fenolu. Wiązanie wodorowe ma kształt liniowy. Autorzy wykluczyli tworzenie się kompleksów cyklicznych.

Strukturę i kształt kompleksu mocznik-fenol w hipotetycznej fazie gazowej, gdzie nie ma oddziaływań między molekułą kompleksu a innymi cząstecz-



Rys. 8. Kompleksy mocznik-fenol [37]

kami, próbowano określić za pomocą obliczeń kwantowomechanicznych [37]. W omawianej pracy przedstawiono dużą różnorodność kompleksów mocznika z fenolem. Na rys. 8 ukazano kompleksy mocznik-fenol. Można je zgrupować w trzech głównych klasach:

- fenol jako donor protonu zarówno dla grupy —NH_2 , jak i >C=O ;
- fenol jako akceptor protonu z grupy —NH_2 cząsteczki mocznika;
- cykliczna struktura IV, w której fenol jest zarówno donorem, jak i akceptorem protonu.

Kompleks liniowy I jest bardziej stabilny niż kompleks II, w którym grupa —NH_2 cząsteczki mocznika jest akceptorem protonu. Kompleks I może występować w dwóch formach, tj. *cis* [Ib] lub *trans* [Ia] (w stosunku do wiązania >C=O), w zależności od położenia wodoru z grupy —NH_2 w stosunku do —OH fenolu. Forma *cis* jest słabsza od *trans* o ok. 8,0 kJ/mol. Najbardziej stabilną formą kompleksu liniowego wydaje się kompleks III. Cykliczny kompleks IV z dwoma wiązaniami wodorowymi umożliwia powstanie pierścienia 6-członowego o wysoce stabilnej strukturze. W każdym przypadku włączenie efektu współdziałania elektronów powoduje wzrost energii stabilizacji. To zjawisko jest oczekiwane, gdyż w układzie wiązań wodorowych ładunki są całkowicie zdelokalizowane. Dla cyklicznych kompleksów z dwoma nieliniowymi wiązaniami wodorowymi można się spodziewać addytywnego wkładu każdego z tych wiązań w energię stabilizacji. Można przyjąć, że w fazie gazowej najbardziej stabilnymi kompleksami mocznika i fenolu typu 1:1 i 1:2 są te, które mają cykliczny układ wiązań wodorowych.

KOMPLEKSY MOCZNIKA Z KREZOLAMI

Dobrowolski [38] badał tworzenie się wiązań wodorowych mocznika z *o*-, *m*- i *p*-krezolem w stosunku molowym (1:1) w 1,2-dichloroetanie za pomocą spektroskopii IR. Stwierdził on, że podobnie jak w przypadku układów (1:1) mocznik-fenol rozpuszczonych w 1,2-dichloroetanie grupa —NH_2 nie bierze udziału w tworzeniu wiązania wodorowego; wiązanie to powstaje pomiędzy grupą >C=O mocznika i —OH fenolu. Wyznaczone entalpie i entropie tworzenia wymienionych układów przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2. Wyznaczone wartości entalpii i entropii tworzenia kompleksów mocznika z krezolami [38]

| Kompleks | $-\Delta H$ [kJ/mol] | $-\Delta S$ [J/mol/K] |
|---------------------------|----------------------|-----------------------|
| Mocznik- <i>o</i> -krezol | 31 ± 3 | 90 ± 7 |
| Mocznik- <i>m</i> -krezol | 29 ± 3 | 85 ± 8 |
| Mocznik- <i>p</i> -krezol | 29 ± 3 | 84 ± 9 |

Dla wymienionych układów zmierzono pasma absorpcji drgań rozciągających grupy >C=O w temp. 300 K i 330 K. Położenia tego pasma mają we wszystkich przypadkach taką samą wartość. Znajdują się one odpowiednio w paśmie 1680 cm^{-1} (dla czystego mocznika 1700 cm^{-1}) w temp. 300 K i w paśmie 1689 cm^{-1} (dla czystego mocznika 1709 cm^{-1}) w temp. 330 K.

KOMPLEKSY MOCZNIKA Z DIHYDROKSYFENOLAMI (PIROKATECHINA, REZORCZYNA)

W układzie mocznik–rezorcyna [40, 42] tworzy się kompleks o temperaturze topnienia $109\text{ }^\circ\text{C}$. Punkty eutektyczne określające tworzenie kompleksu znajdują się w temp. $92\text{ }^\circ\text{C}$ [23% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] i $95\text{ }^\circ\text{C}$ [75% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]. W układzie mocznik–pirokatechina [43] tworzy się kompleks [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ –*o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$] o temperaturze topnienia $73\text{ }^\circ\text{C}$. Punkty eutektyczne określające kompleks to $71\text{ }^\circ\text{C}$ [42,5% fenolu] i $68\text{ }^\circ\text{C}$ [76% fenolu].

KOMPLEKSY MOCZNIK–NAFTOLE

Wzajemne oddziaływania z mocznikiem są intensywniejsze w przypadku β -naftolu niż w przypadku α -naftolu. Z danych literaturowych wynika, że intensywność wzajemnego oddziaływania β -naftolu z mocznikiem jest w przybliżeniu taka jak z fenolem, natomiast α -naftolu jest dużo niższa [41]. β -Naftol tworzy kompleks z mocznikiem [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – 2β - $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$] o temperaturze topnienia $109\text{ }^\circ\text{C}$ [44]. Punkty eutektyczne kompleksu to $103\text{ }^\circ\text{C}$ [21% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] i $105\text{ }^\circ\text{C}$ [48% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$].

Układ α -naftol–mocznik [45] tworzy mieszaninę eutektyczną w temp. $71\text{ }^\circ\text{C}$ i przy zawartości mocznika 0,3603 mola.

PODSUMOWANIE

Mocznik wykazuje zdolności do tworzenia asocjacji międzycząsteczkowych z wiązaniem wodorowym, występując przy tym zarówno jako donator, jak i akceptor protonów. Tworzenie się kompleksów może stanowić fizykochemiczną podstawę procesów wydzielania i oczyszczania związków organicznych. Procesy takie stosowano już z powodzeniem do wydzielania i oczyszczania fenolu oraz izomerycznych krezoli.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] J. H. Messen, H. Petersen, Ullm. Encycl. Ind. Chem., 1996, **A27**, 333.
- [2] T. Rajalakshmi, R. S. Qhalid Fareed, R. Dhanasekaran, P. Ramasamy, J. Thomas, K. Srinivasan, Materials Sci. and Eng., 1996, **B39**, 111.
- [3] P. L. Huyskens, W. A. P. Luck, T. Zeegers-Huyskens (red.), Intermolecular Forces, Springer-Verlag 1989.
- [4] *Wiązanie wodorowe*, praca zbiorowa, red. L. Sobczyk, Warszawa 1969.
- [5] J. Sadlej, *Obliczeniowe metody chemii kwantowej*, PWN, Warszawa 1988.
- [6] J. Polaczek, Erdöl u. Kohle, 1992, **48**, 447.
- [7] Dongfeng Xue, Siyuan Zhang, J. Phys. Chem., 1997, **A101**, 5547.
- [8] D. Hadži, J. Kidrič, Ž. V. Knežević, B. Barlič, Spectrochim. Acta, 1971, **A32**, 1197.
- [9] I. F. Arenas, F. Marquez, A. Cardenete, *ibid.*, 1984, **A40**, 1033.
- [10] J. L. Duncan, *ibid.*, 1971, **A27**, 1197.
- [11] Y. Saito, K. Machida, T. Uno, Spectrochim. Acta, 1971, **A27**, 991.
- [12] I. Laulicht, S. Pinchas, E. Peterman, D. Samel, Spectrochim. Acta, 1965, **21**, 255.
- [13] A. Yamaguchi, T. Miyazawa, T. Shimanouchi, S. Mizushima, Spectrochim. Acta, 1957, **10**, 170.
- [14] R. M. Badger, R. D. Waldron, J. Chem. Phys., 1957, **26**, 255.
- [15] J. E. Worsham, H. A. Levy, W. Peterson, Acta Crystallogr., 1957, **10**, 319.
- [16] Z. Trzaska-Durski, H. Trzaska-Durska, *Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994.
- [17] A. I. Kitaigorodskii, *Organicheskaya kristalloghimiya*, Izd. RAN, Moskwa 1995.
- [18] J. Jadżyn, B. Żywucki, Wiad. Chem., 1992, **46**, 201.
- [19] T. Gaumann, Helv. Chim. Acta, 1958, **41**, 1957.
- [20] M. A. Spackman, H. P. Weber, B. M. Craven, J. Am. Chem. Soc., 1988, **110**, 775.
- [21] J. A. Schellman, C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Ser. Chim., 1955, **29**, 233.
- [22] W. Kauzmann, Adv. Protein. Chem., 1959, **14**, 1.
- [23] G. C. Krescheck, H. A. Scheraga, J. Phys. Chem., 1965, **69**, 1704.
- [24] R. H. Stokes, Aust. J. Chem., 1967, **20**, 2087.
- [25] S. J. Gill, E. L. Farquar, J. Am. Chem. Soc., 1968, **90**, 3039.
- [26] H. S. Frank, R. Franks, J. Chem. Phys., 1968, **48**, 4746.
- [27] P. Cristinziano, F. Lelj, J. Chem. Soc.: Faraday Transaction I, 1989, **85**(3), 621.
- [28] A. D. Tovchigrechko, M. H. Rodnikova, Zh. Fiz. Khim., 1998, **72**, 622.
- [29] H. Tanaka, K. Nakanichi, H. Tohuara, J. Chem. Phys., 1985, **82**, 514.
- [30] R. Kuharski, P. Rossky, J. Am. Chem. Soc., 1984, **106**, 5786.
- [31] Ch. Lee, E. A. Stahlberg, G. Fitzgerald, J. Phys. Chem., 1995, **99**, 17737.
- [32] S. Maciaszek, *Mocznik*, WNT, Warszawa 1967.
- [33] J. A. Dobado, J. Molina, D. Portal, J. Phys. Chem., 1998, **102**, 778.
- [34] K. A. Haushalter, J. Lau, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 1996, **118**, 8891.
- [35] V. G. Videnova-Adrabińska, *The hydrogen bond as a design element of the crystal architecture*, Sci. Papers of Inst. of Inorg. Chem. and Technol. of Rare Elements of Techn. Univ. Wrocław, No. 65, Monographs No. 32, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1994.
- [36] N. M. Boksovki, Zh. Org. Khim., 1964, **34**, 718.
- [37] J. Cz. Dobrowolski, G. Karpińska, A. P. Mazurek, Polish J. Chem., 1995, **69**, 1054.
- [38] J. Cz. Dobrowolski, J. Mol. Struct., 1990, **219**, 233.
- [39] A. L. MacDonald, A. Murray, S. Townsley, P. R. Mallison, Acta Cryst., 1987, **C43**, 676.
- [40] D. E. Dionizev, I. Z. Rubenko, Zh. Obsch. Khim., 1952, **22**, 51.

-
- [41] A. G. Palobekov, A. G. Bergman, *ibid.*, 1973, **43**, 301.
[42] A. G. Palobekov, I. I. Iliazov, A. G. Bergman, *ibid.*, 1964, **34**, 3143.
[43] A. G. Palobekov, A. G. Bergman, *ibid.*, 1967, **37**, 40.
[44] A. G. Palobekov, A. G. Bergman, *ibid.*, 1965, **35**, 765.
[45] N. Z. Rubenko, Z. W. Shyan, *ibid.*, 1965, **35**, 1323.
[46] S. U. Rai, R. N. Rai, Polish J. Appl. Chem., 1996, **40**, 281.
[47] M. E. Jamróz, M. Palczewska-Tulińska, D. Wyrzykowska-Stankiewicz, A. Szafranski, J. Polaczek, J. Cz. Dobrowolski, M. Jamróz, A. P. Mazurek, Fluid Phase Equilibria, 1998, **152**, 307.

Praca wpłynęła do Redakcji 29 grudnia 1999

**ROLA KOMPLEKSÓW VAN DER WAALSA
W PROCESACH WYCHWYTU ELEKTRONÓW
TERMICZNYCH W FAZIE GAZOWEJ**

**THE ROLE OF VAN DER WAALS COMPLEXES
IN THE THERMAL ELECTRON CAPTURE
PROCESSES IN THE GAS PHASE**

Iwona Szamrej

*Instytut Chemii, Akademia Podlaska
ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce*

Abstract

Wstęp

Metody doświadczalne

Omówienie wyników

1. Wychwył elektronów termicznych przez wodorki nieorganiczne, HCl, HBr, H₂S

Reakcje trzeciego rzędu

Reakcje czwartego rzędu

Wnioski

2. Wychwył elektronu termicznego przez halogenopochodne metanu

3. Wychwył elektronu przez tlen i tlenki

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. Iwona Szamrej od ukończenia w 1972 roku studiów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pracuje w Instytucie Chemii Akademii Podlaskiej w Siedlcach. Jej zainteresowania koncentrują się wokół problemów związanych z chemią radiacyjną gazów.

W 1976 roku uzyskała stopień doktora nauk chemicznych (Wydział Chemii UW). W 1988 – stopień doktora habilitowanego w zakresie chemii fizycznej i teoretycznej (Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej).

Dr hab. I. Szamrej (od 1993 roku profesor nadzwyczajny Akademii Podlaskiej) zajmuje się badaniami mechanizmu i kinetyki procesów przebiegających z udziałem elektronów w fazie gazowej. Wyniki tych badań udowodniły udział kompleksów van der Waalsa w procesach wychwytu elektronu. Ostatnie prace dr hab. I. Szamrej związane są z próbami powiązania struktury cząsteczek z ich zdolnością do tworzenia jonów ujemnych.

ABSTRACT

In this review the electron attachment processes in the gas phase are described. Electron attachment occurs when electron in collision with atom or molecule forms negative ion. Usually it is a simple two-body collision but in some particular cases very interesting, especially for chemists, the multi-body processes occur. The results and the discussion on these multi-body thermal electron capture reactions for three groups of compounds, inorganic hydrides, halocarbons and oxygen containing molecules, are presented. It is demonstrated that in all these compounds the electron attachment by van der Waals complexes is much more efficient than by individual molecules and goes through different mechanisms.

WSTĘP

Poznanie mechanizmu i kinetyki procesów przebiegających z udziałem wolnych elektronów w gazach jest niezwykle istotne zarówno z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia.

Bardzo intensywny, szczególnie w ostatnich latach, rozwój badań dotyczących własności i transportu elektronów wniósł wiele do szerszego zrozumienia procesów z różnych obszarów chemii, fizyki czy biologii. Wyniki tych badań znajdują również swoje zastosowanie praktyczne w technologii, energetyce, inżynierii czy też ochronie środowiska.

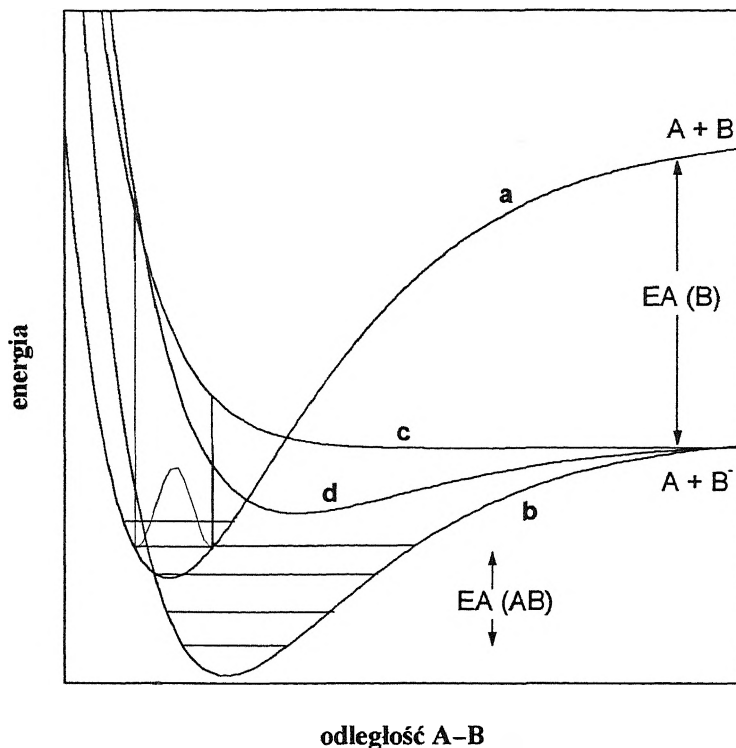
W przypadku energetyki i ochrony środowiska niezmiernie ważne są dane na temat oddziaływania elektronów z cząsteczkami w fazie gazowej. W energetyce jest to związane z zastosowaniami dielektryków gazowych, a w ochronie środowiska, przede wszystkim atmosfery ziemskiej, z poszukiwaniami metod niszczenia substancji szkodliwych (np. freonów) dostających się do atmosfery w wyniku technologicznej działalności człowieka.

W większości tych procesów biorą udział elektrony niskoenergetyczne, o energiach zbliżonych do termicznych (kT). Ich oddziaływanie z wieloma cząsteczkami chemicznymi prowadzi do powstania jonów ujemnych. Procesy takie, nazywane reakcjami wychwytu elektronu, są przedmiotem intensywnych badań od co najmniej 30 lat [1–4]. W grupie tych procesów występują bardzo interesujące, szczególnie dla chemików, stosunkowo rzadko spotykane w fazie gazowej procesy wielocząsteczkowe [5–7].

Tytułem wprowadzenia przedstawimy podstawowe fakty związane z procesem wychwytu elektronu w fazie gazowej. Zwykle jest on definiowany jako oddziaływanie izolowanej cząsteczki z elektronem mającym określoną energię, niższą od potencjału jonizacji cząsteczki. Prawdopodobieństwo, że cząsteczka (bądź atom) utworzy termodynamicznie stabilny jon ujemny zależy od jej powinowactwa elektronowego (EA). Powinowactwo to jest definiowane jako różnica energii pomiędzy cząsteczką obojętną i jonem w ich stanach podstawowych. O dodatnim powinowactwie elektronowym mówimy wówczas, gdy energia stanu podstawowego jonu ujemnego AB^- jest niższa od energii stanu podstawowego cząsteczki AB , o ujemnym, gdy energia AB^- jest wyższa od AB . Dodatkowo powinowactwo elektronowe wskazuje na istnienie stabilnego jonu ujemnego, w którym dodatkowy elektron znajduje się na orbitalu wiążącym. W takim przypadku możemy powiedzieć, że powinowactwo elektronowe jest niczym innym jak energią jonizacji jonu ujemnego (czyli energią potrzebną do oderwania elektronu z jonu).

W fazie gazowej oddziaływania niskoenergetycznego elektronu z cząsteczką AB można podzielić na dwie grupy: zderzenie nierezonansowe i rezonansowe. W przypadku tego pierwszego mamy do czynienia z rzeczywistym zderzeniem: sprężystym, jeśli nie ulega zmianie energia wewnętrzna cząsteczki, i niesprężystym, jeśli część energii elektronu tracona jest na wzbudzenie wewnętrzne cząsteczki.

Zderzenie rezonansowe ma miejsce wówczas, gdy oddziaływający z cząsteczką AB elektron pozostaje w jej bezpośredniej bliskości przez określony czas (znacząco dłuższy niż czas samego zderzenia). Tworzony jest wówczas przejściowy jon ujemny, przy czym proces ten jest możliwy jedynie wtedy, gdy energia elektronu jest równa różnicy pomiędzy energią przejściowego jonu ujemnego i cząsteczki obojętnej. W związku z tym używane są zamiennie określenia przejściowy lub rezonansowy jon ujemny.



Rys. 1. Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki obojętnej i jonu ujemnego: a – cząsteczka obojętnej, b-d – jon ujemny. EA(AB) i EA(B) – powinowactwa elektronowe cząsteczki AB i fragmentu B

Najbardziej typowy przykład, prawdziwy dla wielu prostych cząsteczek, przedstawiony jest na rys. 1. Energia potencjalna cząsteczki obojętnej opisana jest krzywą a, natomiast energie potencjalne różnych stanów energetycznych jonów ujemnych krzywymi b, c i d. Zakładając, że przejście do odpowiedniego stanu jonu zachodzi zgodnie z regułą Francka-Condona (F-C), a więc bez zmiany odległości międzyjądrowej, energia elektronu musi posiadać wartości zawarte w przedziale F-C pomiędzy prostymi prostopadłymi do osi x. W takim przypadku w wyniku oddziaływania elektron-cząsteczka powstaje przejściowy jon ujemny



W doświadczeniach z wykorzystaniem monoenergetycznej wiązki elektronowej, gdzie określany był przekrój czynny na zderzenie w funkcji energii elektronu, obserwowano przejścia rezonansowe, a położenie i kształt pików w zależnościach przekrój czynny — energia odpowiadał przejściom F–C z podstawowego stanu oscylacyjnego cząsteczki do stanu przejściowego jonu ujemnego.

Jeżeli dodatkowy elektron zajmuje najniższy wolny orbital cząsteczki (LUMO — *lowest unoccupied molecular orbital*), to taki proces nazywany jest rezonansem kształtu. W zależności od rodzaju cząsteczki energia, przy której pojawia się ten rezonans (a więc energia oddziaływającego elektronu), może być bardzo różna, od praktycznie zerowej do równej kilku eV.

W przypadku elektronów o energii termicznej stała szybkości procesu wychwytu elektronu zależy przede wszystkim od położenia krzywej energii potencjalnej dla jonu względem krzywej dla cząsteczki obojętnej w obszarze Francka–Condon. Najmniejszą różnicę energii pomiędzy tymi krzywymi odpowiadającą energii progowej procesu można uważać za jego energię aktywacji. Jeżeli cząsteczka znajdzie się w stanie wzbudzonym oscylacyjnie, to, jak widać na rysunku, przejście F–C będzie wymagało dużo niższej energii elektronu, co w znacznym stopniu ułatwia zajście reakcji. Zależność szybkości procesu wychwytu elektronu od temperatury jest więc spowodowana zmianą przede wszystkim energii oscylacyjnej cząsteczki.

Wzbudzony jon ujemny jest niestabilny i może ulegać procesowi autojonizacji:

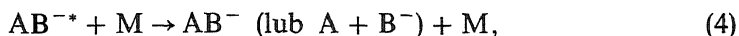


Los jonu przejściowego zależy przede wszystkim od jego czasu życia oraz szybkości procesów konkurujących z autojonizacją. W przypadku wielu cząsteczek LUMO jest antywiązący (krzywa **c** na rys. 1). W innych, mimo iż orbital ten jest wiążący, to jednak w wyniku przejścia F–C jon ujemny znajdzie się na odpychającej części krzywej potencjalnej (krzywa **d**). W takich przypadkach stabilny jon ujemny powstaje w wyniku dysocjacji:



Jeśli wzbudzony jon ujemny znajduje się w stanie wiążącym oraz przejście F–C prowadzi do wiążącej części jego krzywej potencjalnej (krzywa **b** na rys. 1), to proces stabilizacji związany jest z odebraniem części jego energii oscylacyjnej, tak aby poziom oscylacyjny jonu znalazł się poniżej punktu przecięcia krzywej jonu z krzywą cząsteczki obojętnej. Jeśli mamy do czynienia z wystarczająco dużą cząsteczką chemiczną, np. SF₆ [1, 2], to nadmiar energii oscylacyjnej na wiązaniu, przy którym znajduje się dodatkowy elektron, np. S–F[–], może zostać rozdzielony pomiędzy pozostałe wiązania S–F z małym prawdopodobieństwem powrotu do stanu wyjściowego. Wtedy otrzymujemy jon cząsteczkowy (macierzysty) AB[–].

Jeśli wzbudzony jon ujemny żyje dostatecznie długo, to może ulec zderzeniu z cząsteczką środowiska, M, i oddać jej nadmiar swojej energii. Będzie to równoznaczne z przesunięciem jego stanu oscylacyjnego poza punkt przecięcia z krzywą energii potencjalnej cząsteczki obojętnej, a więc poza obszar autojonizacji:



gdzie AB^{-} oznacza ujemny jon macierzysty stabilny względem autojonizacji. W zależności od stanu oscylacyjnego AB^{-} jako końcowe produkty reakcji otrzymamy stabilny jon macierzysty lub też produkty jego dysocjacji.

Udział stabilizacji zderzeniowej w całkowitym procesie wychwytu elektronu zależy przede wszystkim od czasu życia wzbudzonego jonu ujemnego, ale również od stężenia i rodzaju cząsteczek środowiska, czyli M.

Taki dwustopniowy, trójcząsteczkowy mechanizm (reakcje (1), (2) i (4)) wprowadzony został po raz pierwszy przez Blocha i Bradbury'ego [8], a później zmodyfikowany przez Herzenberga [9]. Jest on powszechnie nazywany mechanizmem Bloch-Bradbury (B-B). Zgodnie z tym mechanizmem szybkość zanikania elektronów w procesie wychwytu można, korzystając z przybliżenia stanu stacjonarnego, opisać następującym równaniem kinetycznym:

$$v = -\frac{d[e]}{dt} = \frac{k_1 k_4 [M]}{k_2 + k_4 [M]} \cdot [AB] \cdot [e], \quad (5)$$

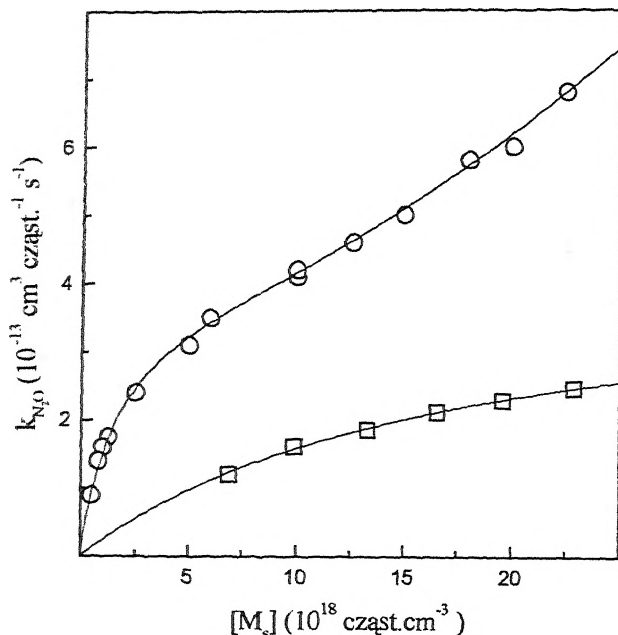
gdzie k_{1-4} są to stałe szybkości reakcji (1)–(4).

W analizie kinetycznej danych doświadczalnych używana jest tradycyjnie tzw. efektywna stała szybkości, k_{eff} , będąca ilorazem szybkości procesu oraz stężenia elektronów i stężenia cząsteczek wychwytyjących elektrony:

$$k_{\text{eff}} = \frac{v}{[AB] \cdot [e]} = \frac{k_1 k_4 [M]}{k_2 + k_4 [M]}. \quad (6)$$

Jak wynika z równania (6), jeśli proces wychwytu odbywa się zgodnie z mechanizmem B-B, to przy odpowiednio wysokich stężeniach M ($k_2 \ll k_4 [M]$) k_{eff} dąży do wartości k_1 . Efekt ten widoczny jest na rys. 2 (dolna krzywa), gdzie przedstawione są dane otrzymane dla przypadku wychwytu elektronu przez N_2O w obecności etylenu [10].

O ile dane te są ilustracją układu, w którym proces wychwytu elektronu przebiega tylko i wyłącznie zgodnie z mechanizmem B-B, o tyle w przypadku zastąpienia etylenu dwutlenkiem węgla sytuacja ulega zasadniczej zmianie [10] (krzywa górna na rys. 2). Chociaż przy niewielkich stężeniach CO_2 widać podobną tendencję, to już dla $[CO_2] > 5 \cdot 10^{18}$ cząst. \cdot cm^{-3} (około 160 Tr) następuje gwałtowny, niezgodny z mechanizmem B-B wzrost k_{eff} znacznie powyżej wartości k_1 . Świadczy to o tym, że oprócz mechanizmu B-B mamy do czynienia z innym mechanizmem, przy czym szybkość procesu zaniku elektronu jest tu funkcją stężenia N_2O i $[CO_2]^2$. Innymi słowy mamy tu do czynienia z kinetyką sumarycznie czwartorzędową.



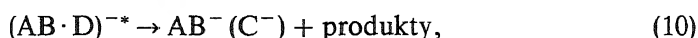
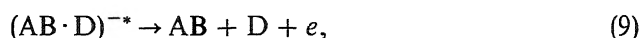
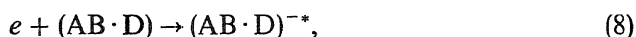
Rys. 2. Zależność k_{eff} od stężenia etylenu (krzywa dolna) i dwutlenku węgla (krzywa górna) uzyskane w układach $\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_4$ i $\text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$

Pierwsze dane doświadczalne wskazujące na przebieg sumarycznie czwartorzędowych procesów w fazie gazowej pochodzą z prac Johnsona i Redpatha [11] oraz Armstronga i współpracowników [12]. Jedni i drudzy badali wychwyty elektronu w radiolizie chlorowodoru, obserwując zależność szybkości reakcji od trzeciej potęgi stężenia HCl. Uzyskane wyniki doprowadziły ich do konkluzji, że w procesie wychwyty biorą udział istniejące w układzie gazowym w wystarczających stężeniach kompleksy van der Waalsa (vdW) złożone z dwóch cząsteczek chlorowodoru, $(\text{HCl})_2$, a powstające jony kompleksowe ulegają stabilizacji zderzeniowej z udziałem kolejnej cząsteczki HCl. Od tego czasu uzyskano wiele danych doświadczalnych potwierdzających te konkluzje [10–38].

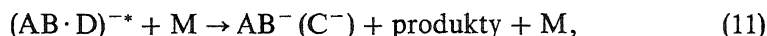
Okazało się, że również nie wszystkie procesy wychwyty elektronu przebiegające z udziałem dwóch cząsteczek chemicznych można opisać za pomocą równ. (5), a więc mechanizmu B–B. Na przykład Armstrong i in. [12–17] badali układy zawierające HCl, HBr i H_2S . Shimamori [18–28] i Hatano [29–33] badali tlen i tlenki azotu, a Szamrej i in. [10, 34–38] układy zawierające N_2O , H_2S , CH_3Br , HCl i HBr. Wszystkie te badania udowodniły, że proces wychwyty elektronu zależy bardzo silnie od rodzaju i stężenia cząsteczek środowiska reakcyjnego i bardzo często przebiega z udziałem kompleksów vdW. Ostatnie dziesięciolecie dostarczyło również innych, bardziej bezpośrednich danych potwierdzających udział kompleksów vdW w tworzeniu jonów ujemnych. Są to

przede wszystkim badania Märka [39–43], Haberlanda [44–48] i Illenbergera [5, 49, 50]. W badaniach tych generowano kompleksy vdW poprzez szybką ekspansję gazów, a powstające jony ujemne analizowano metodami spektrometrii masowej.

Mechanizm procesu, w którym w wychwycie elektronu biorą udział kompleksy vdW, nazywany zwykle „mechanizmem vdW”, można opisać dokładnie takimi samymi reakcjami jak w przypadku izolowanych cząsteczek, tyle tylko, że cząsteczka AB jest tu zastąpiona kompleksem (AB·D). Odpowiedni schemat przedstawiają reakcje (7)–(11):



lub



gdzie C^- oznacza inne ujemne produkty dysocjacji jonu kompleksowego.

Wyrażenie na efektywną stałą szybkości w przypadku reakcji (7)–(10) ma wówczas postać:

$$k_{\text{eff}} = \frac{v}{[AB][e]} = K_{\text{eq}} \frac{k_8 k_{10}}{k_9 + k_{10}} [D], \quad (12)$$

gdzie K_{eq} jest stałą równowagi reakcji (7).

Jeśli natomiast reakcja (10) jest zastąpiona przez (11), proces opisuje następujące równanie:

$$k_{\text{eff}} = \frac{v}{[AB][e]} = K_{\text{eq}} \frac{k_8 k_{11}}{k_9 + k_{11}} [D] [M]. \quad (13)$$

Z kinetycznego punktu widzenia mechanizm vdW różni się od mechanizmu B–B jedynie brakiem efektu nasycenia, zamiast tego k_{eff} zależy liniowo od [D] w całym zakresie stężeń reagentów, jeśli proces jest opisywany równ. (12). Jeżeli natomiast proces jest opisywany równ. (13), to k_{eff} przy wysokich stężeniach zależy liniowo od [D], gdy $D = M$.

METODY DOŚWIADCZALNE

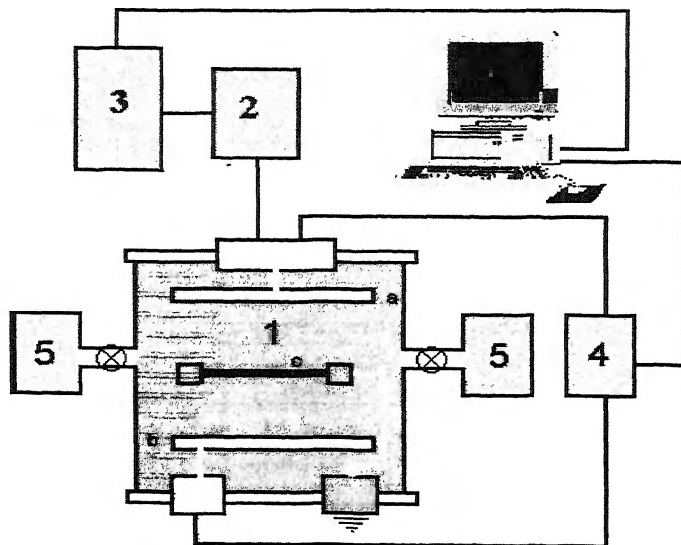
Istnieją trzy podstawowe typy metod doświadczalnych, które mogą być stosowane w badaniach procesów wychwytu elektronów termicznych w fazie gazowej w przypadku, kiedy biorą w nich udział kompleksy vdW:

- 1) metody wiązki elektronowej, w których elektron o ściśle określonej energii oddziałuje z kompleksami vdW w warunkach zderzeń pojedynczych,
- 2) metody, w których niskoenergetyczne elektrony są przekazywane kompleksom w zderzeniach z atomami w wysokich stanach Rydberga,
- 3) metody obłoku elektronowego, w tym również radioliza impulsowa połączona z mikrofalową detekcją elektronów.

W przypadku dwóch pierwszych metod można, stosując do detekcji spektrometrię masową, określać rodzaj tworzonych jonów ujemnych. Nie można jednak określić ani wielkości oddziaływającego z elektronem kompleksu, ani szybkości procesu. Stosując natomiast metodę obłoku elektronowego czy radiolizy impulsowej można mierzyć szybkość reakcji w funkcji stężenia reagentów, a odpowiednio dobierając ciśnienia mieszaniny reakcyjnej (zwykle rzędu 1–3 atmosfer), można badać procesy przebiegające z udziałem dimerów. Większość wyników prezentowanych w niniejszym opracowaniu została otrzymana metodą obłoku elektronowego, w związku z czym zostanie ona tu omówiona bardziej szczegółowo.

Metoda obłoku elektronowego w impulsowej komorze jonizacyjnej wprowadzona przez Bortnera i Hursta [51] została zmodyfikowana tak, aby mogła służyć badaniom mechanizmu i kinetyki procesów wychwytu elektronów termicznych [10].

Na rys. 3 przedstawiony został schemat stosowanego w prezentowanych tu badaniach układu pomiarowego. Jego podstawową częścią jest komora joni-



Rys. 3. Schemat stanowiska pomiarowego stosowanego w metodzie obłoku elektronowego: 1 – komora jonizacyjna (a – anoda, b – katoda, c – źródło promieniowania), 2 – przedwzmacniacz, 3 – oscyloskop, 4 – blok sterowania wysokim napięciem, 5 – układ próżniowy

zacyjna, w której znajdują się dwie płasko-równoległe elektrody (a, b) i umieszczone między nimi źródło promieniowania α (^{238}Pu) – c. Obłok elektronów powstały w wyniku jonizacji gazu nośnego wypełniającego komorę pod wpływem jednorodnego pola elektrycznego wędruje do dodatnio spolaryzowanej elektrody, gdzie następuje jego detekcja. Amplituda impulsu elektrycznego rejestrowanego przez detektor jest funkcją stężenia elektronów. Średnią energię elektronów obłoku charakteryzuje wartość zredukowanego stężeniem pola elektrycznego, E/N . Wprowadzenie do komory substancji wychwytywającej elektrony powoduje zmniejszenie rejestrowanego impulsu.

W metodzie tej określa się szybkość znikania elektronów z obłoku w funkcji E/N . Wielkością mierzoną jest współczynnik wychwytu elektronu, α , definiowany jako prawdopodobieństwo wychwytu elektronu przez gaz wychwytyjący o jednostkowej gęstości ($\text{cm}^2 \cdot \text{cząst.}^{-1}$). Aby otrzymać stałą szybkości reakcji, k_α , współczynnik ten mnożony jest przez szybkość dryfu elektronów, W . Stosując odpowiednio niskie wartości E/N , uzyskuje się obłok elektronów o termicznym rozkładzie energii i k_α ma wtedy swoją klasyczną postać. Jest to dość trudne, jeśli stosuje się tradycyjne gazy używane wcześniej w tej metodzie, takie jak azot lub argon, które słabo termalizują elektrony, ale bardzo proste w przypadku efektywnych spowalniaczy, jak np. dwutlenek węgla bądź jego mieszaniny.

Szybkość dryfu elektronów zależy od rodzaju i stężenia mieszaniny reakcyjnej. O ile dla większości gazów jest ona doskonale znana, o tyle w przypadku mieszanin istnieją jedynie pojedyncze dane na ten temat. Co więcej, domieszka molekularna w znaczny sposób zmienia rozkład energii elektronów w obłoku. Sytuacja ulega znacznemu uproszczeniu, jeśli pomiary prowadzi się w zakresie takich wartości E/N , przy których średnia energia elektronów w obłoku jest termiczna. Wówczas w przypadku dowolnej mieszaniny można wyznaczyć szybkości dryfu chociażby metodą pośrednią, stosując jako odnośnik SF_6 , który posiada maksimum przekroju czynnego na wychwyt elektronu przy energiach termicznych. Stała szybkości tego procesu jest doskonale znana. W związku z tym mierząc kinetykę wychwytu elektronu przez SF_6 w dowolnej mieszaninie reakcyjnej, można określić szybkość dryfu elektronów:

$$W = k_{\text{SF}_6} / \alpha_M. \quad (14)$$

Jedynym warunkiem, który należy spełnić stosując tę procedurę, jest zastosowanie mieszaniny, której składniki praktycznie nie wychwytyją elektronów, a więc mieszaniny o granicznie małym, jeśli chodzi o wychwyt, stężeniu zmiatacza [10]. Metoda ta jest jednak obciążona stosunkowo dużym błędem (ok. 20%), szczególnie w przypadku układów wieloskładnikowych, gdzie największy błąd doświadczenia jest związany z precyzyjnym pomiarem stężeń.

Opracowaliśmy nową metodę pozwalającą określać stałe szybkości reakcji wychwytu w układach wieloskładnikowych [52]. Opiera się ona na fakcie, że

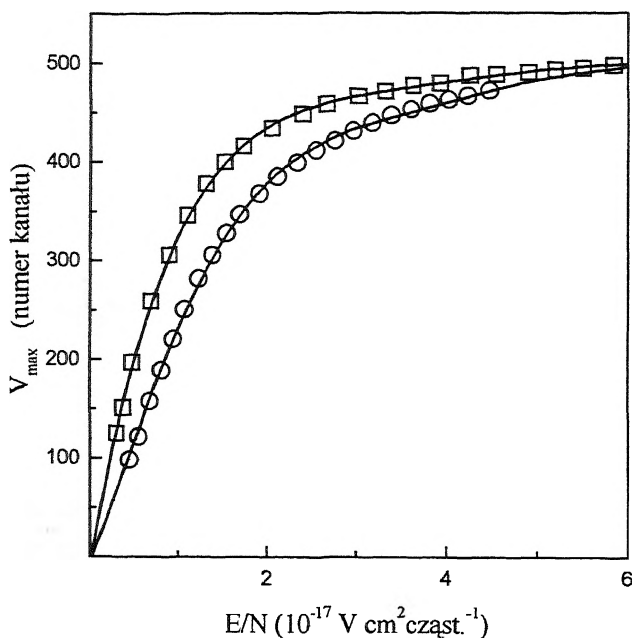
w przypadku elektronów pozostających w równowadze termicznej z cząsteczkami gazu szybkość ich dryfu jest prostoliniową funkcją E/N [53]:

$$W = \mu_N(E/N), \quad (15)$$

gdzie μ_N jest znormalizowaną do jednostkowej gęstości ruchliwością elektronów wyrażoną w $V^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$. W takim przypadku dane doświadczalne przedstawione na rys. 4 są opisane funkcją

$$V_{max} = f(E/N)_{k_z, \mu_N}. \quad (16)$$

W wyrażeniu tym V_{max} jest amplitudą impulsu elektronowego rejestrowanego w analizatorze wielokanałowym. Wartości k_z i μ_N można znaleźć metodą najlepszego dopasowania funkcji teoretycznej do danych doświadczalnych. Metodyka ta została dokładnie opisana w [52].



Rys. 4. Zależność wysokości impulsu elektronów (V_{max}) od zredukowanego stężeniem pola elektrycznego (E/N). Punkty dolne odpowiadają większemu stężeniu zmiatacza elektronów

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Obecnie znane są trzy grupy związków, które w fazie gazowej wychwytyją elektrony zgodnie z kinetyką rzędu wyższego niż drugi, a co więcej, w zależności od rodzaju i stężenia cząsteczek środowiska reagują z elektronem zgodnie z mechanizmem B-B lub/i mechanizmem vdW. Są to:

- wodorki nieorganiczne typu HX (X – F, Br, Cl), H₂S, H₂O,
- halogenowe pochodne metanu oraz
- tlen i tlenki, takie jak N₂O, NO, NO₂, SO₂.

Pierwszą substancją, w przypadku której stwierdzono, iż w fazie gazowej proces wychwyty elektronu nie jest prostym oddziaływaniem dwóch indywidualów, był tlen. W latach 30. Bloch i Bradbury [8] wykazali, że aby powstały trwałe ze względu na autojonizację produkty, ujemny jon przejściowy tlenu musi oddać nadmiar swojej energii w zderzeniu z cząsteczką – w przypadku tych pierwszych badań była nią kolejna cząsteczka tlenu.

Omówione zostaną wyniki uzyskane w naszym laboratorium, dotyczące procesów wychwyty elektronów termicznych przez trzy wyróżnione grupy związków. Wspólną cechą tych związków jest to, że wychwytyują one elektrony zgodnie z kinetyką trzecio- bądź czwartorzędową.

Ponieważ we wszystkich przypadkach obserwowany jest proces wychwyty elektronu przez kompleksy van der Waalsa, niezbędna jest znajomość stałych równowagi tworzenia tych kompleksów w reakcji (7). Do chwili obecnej brak jest jakiegokolwiek bezpośredniej metody eksperymentalnej pozwalającej na wyznaczenie K_{eq} tworzenia kompleksu vdW. Jednakże można tu zastosować metodę obliczeniową opracowaną przez Stogryna i Hirschfeldera [54], opierającą się na drugim współczynniku wirialnym. Obliczone na jej podstawie stałe równowagi przedstawione zostały w tab. 1, 3 i 4 równocześnie z danymi kinetycznymi. Jak widać, wszystkie one są rzędu 10^{-22} cm³ · cząst.⁻¹. Stosunek równowagowego stężenia kompleksu vdW do stężenia zmiatacza elektronu jest równy:

$$[AB \cdot D]/[AB] = K_{eq} [D]. \quad (17)$$

Jeśli zastosować obliczone K_{eq} , to okazuje się, że stosunek ten w przypadku ciśnienia D równego 1 atmosferze jest bliski 0,01. Jest to bardzo wysokie stężenie. Jeśli wziąć pod uwagę, że stałe szybkości procesu wychwyty różnią się między sobą o kilka rzędów wielkości, to należy niewątpliwie uwzględnić również kompleksy jako niezależne indywidua mogące reagować z elektronem.

1. WYCHWYT ELEKTRONÓW TERMICZNYCH PRZEZ WODORKI NIEORGANICZNE, HCl, HBr, H₂S

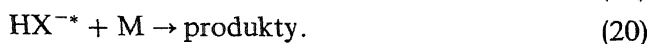
Z dotychczasowego stanu wiedzy na temat procesów wychwyty elektronu termicznego przez wodorki nieorganiczne wynika, iż (z wyjątkiem HJ [55]) nie biorą one udziału w procesie dwucząsteczkowym. Ukazała się, co prawda, jedna praca [56], w której określono dwucząsteczkową stałą szybkości wychwyty elektronu termicznego przez HBr, ale nie została ona przez nikogo potwierdzona. Istnieją natomiast wiarygodne dane stwierdzające, że wychwyty ten jest procesem rezonansowym, posiadającym maksimum przekroju czyn-

nego przy energiach odpowiednio 0,55, 0,8 i 2,2 eV dla HBr [57], HCl [58] i H₂S [59], a więc daleko poza obszarem termicznym.

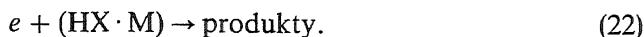
Długość fali de Broglie'a (λ) dla niskoenergetycznego elektronu jest znacząco większa niż rozmiar pojedynczej cząsteczki. Na przykład dla elektronu termicznego jest to około 7 nm. Wielkość ta jest traktowana jako maksymalna odległość zderzenia elektron–cząsteczka, natomiast $\lambda^2/4\pi$ jest górną granicą przekroju czynnego procesu [2]. Odpowiadająca tym warunkom stała szybkości reakcji wychwytu dla elektronów o termicznym rozkładzie energii wynosi $4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{cząst.}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($2,4 \cdot 10^{14} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Jeśli przyjąć, że stała szybkości reakcji elektronu o energii termicznej z cząsteczką jest równa iloczynowi wartości maksymalnej i współczynnika Boltzmann $\exp(E_a/kT)$, gdzie E_a jest energią aktywacji równą energii progowej procesu, wówczas dla wszystkich trzech cząsteczek uzyska się niezwykle małe wartości (najwyższą w przypadku HBr – $1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cząst.}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Można w związku z tym stwierdzić, że elektrony termiczne nie reagują z tymi cząsteczkami.

Warunkiem umożliwiającym reakcję trójcząsteczkową przebiegającą zgodnie z mechanizmem B–B jest odpowiednia relacja pomiędzy szybkością autojonizacji macierzystego jonu ujemnego a szybkością jego stabilizacji w zderzeniu z kolejną cząsteczką. Aby można było mówić o stabilizacji w wyniku zderzenia, stała szybkości autojonizacji powinna być porównywalna z częstością zderzeń, która przy średnich ciśnieniach układu (ok. 1 atm) jest rzędu 10^{10} s^{-1} . Czas życia wzbudzonych jonów ujemnych może być bardzo różny, od 10^{-16} do 10^{-2} s, zależnie od wielkości i struktury cząsteczki, jak również energii posiadanej przez powstały jon. Nagra i Armstrong [15] oszacowali, że czas życia jonów HX^{-*} jest bardzo krótki i nie przekracza 10^{-13} s.

Jak to po raz pierwszy stwierdził Herzenberg [9], odległość, jaką może przebyć cząsteczka stabilizująca w tak krótkim czasie, jest rzędu odległości równowagowej w kompleksie van der Waalsa typu $\text{HX}-\text{M}$. Oznacza to, że dwustopniowy proces – wychwyt elektronu, a następnie stabilizacja zderzeniowa jonu – odbywa się faktycznie w jednym etapie i mamy do czynienia z przyłączeniem elektronu bezpośrednio do kompleksu. W przedstawianych poniżej badaniach najczęściej stosowaną substancją mogącą występować jako stabilizator był dwutlenek węgla. Średnia prędkość cząsteczek CO_2 w temperaturze pokojowej (300 K) wynosi $3,5 \cdot 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. W związku z tym w czasie rzędu 10^{-13} s odległość pomiędzy cząsteczką a jonem ujemnym mogłaby się zmienić jedynie o $(3-4) \cdot 10^{-2} \text{ nm}$, czyli o wartość o rząd wielkości mniejszą niż odległość zderzeniowa dwóch obojętnych cząsteczek. Na przykład dla pary $\text{HCl}-\text{CO}_2$ odległość ta wynosi 0,32 nm [60]. W związku z tym koncepcję, że reakcje (18) i (20) w przypadku rozważanych wodorków nieorganicznych przebiegają oddzielnie, należy odrzucić:



Jedynym możliwym mechanizmem, zgodnie z którym następuje wychwyty elektronu przez te związki, jest mechanizm van der Waalsa opisany następującymi reakcjami:

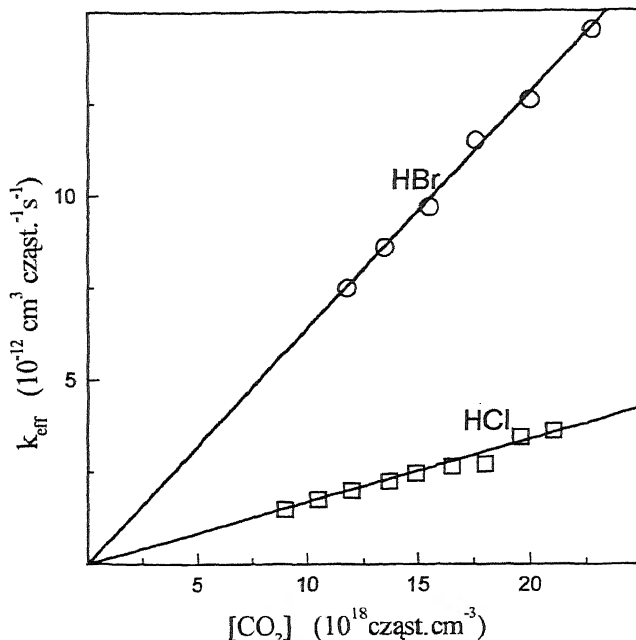


Można przytoczyć dużą ilość danych doświadczalnych potwierdzających taki właśnie mechanizm procesu. W dalszej części przedstawione zostaną wyniki otrzymane w naszym laboratorium, które dają bezpośrednie dowody na to, że reakcja wychwyty elektronów termicznych przez wodorki nieorganiczne przebiega zgodnie z mechanizmem vdW, przy czym z punktu widzenia kinetyki formalnej mamy tu do czynienia z procesami trzecio-, a nawet czwartorzędowymi.

Chloro- i bromowódór były pierwszymi cząsteczkami, w przypadku których stwierdzono, że proces wychwyty w fazie gazowej przebiega zgodnie z kinetyką wyższą niż kinetyka drugiego rzędu. Pierwsze dane na ten temat pochodzą z badań radiolizy γ . Zostały one podsumowane przez Wilsona i Armstronga [61]. W obu przypadkach stwierdzono, że elektrony nie są wychwytywane przez izolowane cząsteczki, lecz przez kompleksy vdW typu $(\text{HCl})_2$ oraz $(\text{HBr})_2$. Trzeciorzędową kinetykę uwzględniającą tworzenie się długożyciowego jonu podwójnego, $(\text{H}_2\text{S})_2^-$, sugerowaliśmy w naszych wczesnych pracach na temat γ -radiolizy siarkowodoru [62–64]. W późniejszych pracach Nagry i Armstronga [13–17] potwierdzono ten mechanizm i określono wiele stałych szybkości reakcji elektronu z takimi kompleksami, jak $(\text{HBr})_2$, $(\text{HCl})_2$, $(\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{S})$ i $(\text{HBr} \cdot \text{HCl})$. W naszych pracach z zastosowaniem γ -radiolizy doszliśmy do tych samych wniosków odnośnie do mechanizmu procesu i określiliśmy stałe szybkości dla reakcji elektronu z takimi kompleksami, jak $(\text{H}_2\text{S})_2$, $(\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{S})$, $(\text{CH}_3\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{S})$ oraz $(\text{CH}_3\text{Br} \cdot \text{Xe})$ [65, 66]. Następnie zbadaliśmy zachowanie szeregu cząsteczek, stosując bezpośrednią metodę pomiaru, mianowicie metodę obłoku elektronowego. Przykładowe wyniki przedstawiające zalety metody i potwierdzające fakt, że wiele cząsteczek reaguje z elektronem jako kompleksy van der Waalsa, omówione zostaną poniżej.

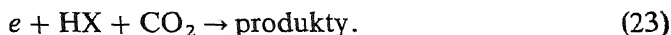
Reakcje trzeciego rzędu

Na rys. 5 przedstawione zostały zależności k_{eff} od stężenia CO_2 uzyskane dla dwóch układów: $\text{HCl} - \text{CO}_2$ oraz $\text{HBr} - \text{CO}_2$. Stosowane stężenia zarówno HCl , jak i HBr były na tyle niskie, że można było pominąć udział reakcji elektronu z homogenicznymi kompleksami typu $(\text{HCl})_2$ czy $(\text{HBr})_2$. W obu przypadkach otrzymaliśmy zależności prostoliniowe. Fakt, że przy zerowym stężeniu CO_2 również k_{eff} dąży do zera świadczy o tym, iż nie ma żadnej reakcji dwucząsteczkowej. Jest to zgodne zarówno z wcześniejszymi obserwacjami do-



Rys. 5. Zależność k_{eff} od stężenia dwutlenku węgla w układach HBr–CO₂ i HCl–CO₂

świadczalnymi, jak i danymi termodynamicznymi przytoczonymi wcześniej. W związku z tym obserwujemy tu sumarycznie trzeciorzędową kinetykę zgodnie z reakcją

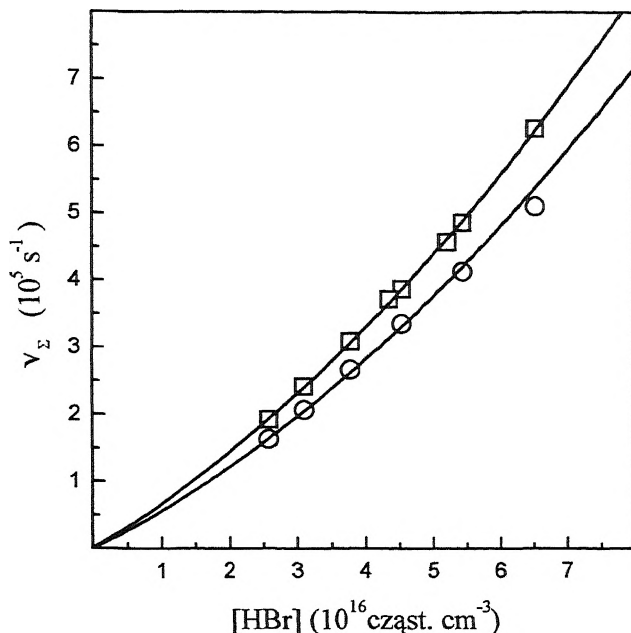


Odpowiednie stałe szybkości trzeciego rzędu wynoszą $1,6 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6 \cdot \text{cząst.}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ w przypadku HCl oraz $6,4 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{cząst.}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ w przypadku HBr ($1 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6 \cdot \text{cząst.}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = 3,6 \cdot 10^{13} \text{ dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$).

Gdyby proces przebiegał zgodnie z mechanizmem B–B, należałoby oczekiwać takiego obszaru stężeń CO₂, gdzie szybkość stabilizacji zderzeniowej jest dużo większa niż szybkość autojonizacji jonu HX⁻, a co za tym idzie „efektu nasycenia”, czyli tendencji krzywych przedstawionych na rys. 5 do osiągnięcia *plateau*, podobnie jak w przypadku dolnej krzywej na rys. 2. Ponieważ przy najwyższych stosowanych stężeniach CO₂ (czas zderzeń ok. $5 \cdot 10^{-11} \text{ s}$) nie widać nawet tendencji do odchyżeń od prostoliniowości, dowodzi to, że proces przebiega zgodnie z mechanizmem vdW i elektrony są wychwytywane bezpośrednio przez kompleksy (HX·CO₂).

Dalsze zwiększanie stężenia HBr powyżej $9 \cdot 10^{15} \text{ cząst.} \cdot \text{cm}^{-3}$ prowadzi do zależności szybkości reakcji zarówno od stężenia CO₂, jak i HBr (rys. 6). Analiza tych danych doprowadziła do wniosku, że w układzie pojawiła się dodatkowa reakcja (24):



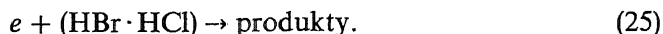


Rys. 6. Zależność sumarycznej szybkości reakcji wychwytu elektronu w układzie HBr – CO₂ przy dwóch ciśnieniach dwutlenku węgla: □ – 290 Tr, ○ – 240 Tr

Po odjęciu od wielkości sumarycznej, v_{Σ} , szybkości reakcji (23) okazało się, że uzyskujemy wartości zależne jedynie od stężenia HBr w potęgze drugiej, co zostało przedstawione na kolejnym rysunku (rys. 7). Otrzymana prostoliniowa zależność, wspólna dla obu badanych stężeń CO₂, w pełni potwierdza proponowaną reakcję (24).

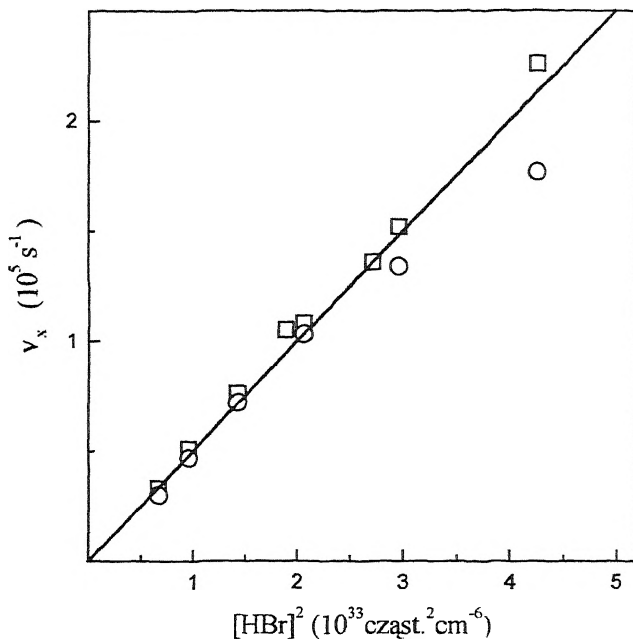
Konkludując, przy niskich stężeniach HBr przeważa proces wychwytu elektronu przez kompleks (HBr · CO₂), przy wyższych uwidacznia się reakcja z (HBr)₂.

Badaliśmy również procesy wychwytu w układach mieszanych HBr – HCl zawierających w charakterze gazu rozcieńczającego dwutlenek węgla [36]. Okazało się, że sumaryczna szybkość procesu zależy od stężenia wszystkich składników mieszaniny, przy czym po odjęciu szybkości znanych już reakcji uzyskaliśmy zależność k_{eff} od iloczynu stężenia [HBr] · [HCl]. Sugeruje to, że w układzie pojawiła się dodatkowa reakcja

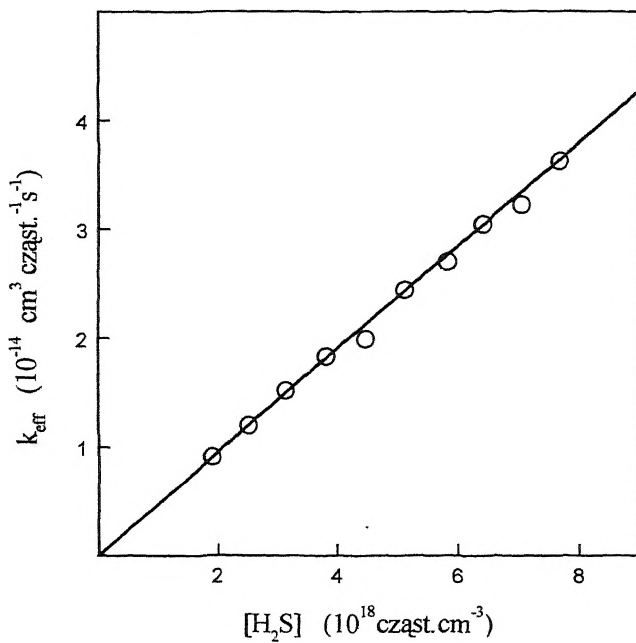


W tym przypadku całkowita szybkość procesu jest sumą szybkości wychwytu przez cztery kompleksy – (HBr · CO₂), (HCl · CO₂), (HBr)₂ i (HBr · HCl):

$$v_{\Sigma} = k_{23} [\text{HBr} \cdot \text{CO}_2] + k_{23} [\text{HCl} \cdot \text{CO}_2] + k_{24} [\text{HBr} \cdot \text{HBr}] + k_{25} [\text{HBr} \cdot \text{HCl}]. \quad (26)$$



Rys. 7. Szybkość wychwytu elektronu, v_x , w funkcji $[\text{HBr}]^2$. Oznaczenia punkt\u00f3w jak na rys. 6

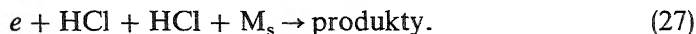


Rys. 8. Zależność k_{eff} od stężenia siarkowodoru w układzie $\text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2$ (przy różnych stężeniach dwutlenku węgla)

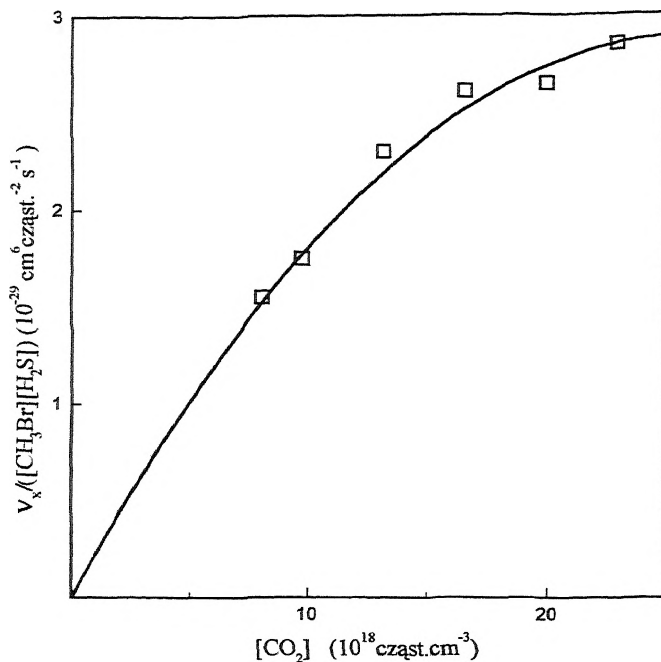
Na rys. 8 przedstawiona została zależność k_{eff} od stężenia H_2S w układzie $\text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2$, przy czym stężenie CO_2 zmieniało się w granicach od $3 \cdot 10^{18}$ do $2 \cdot 10^{19}$ cząst. $\cdot \text{cm}^{-3}$ (100–700 Tr), a maksymalny stosunek stężeń $[\text{CO}_2]/[\text{H}_2\text{S}]$ wynosił 10. Widać wyraźnie, że k_{eff} zależy liniowo od $[\text{H}_2\text{S}]$, a nie zależy od $[\text{CO}_2]$ nawet przy dziesięciokrotnie wyższym stężeniu tego ostatniego. Wynika stąd, że jedynie kompleksy $(\text{H}_2\text{S})_2$ wychwytyują elektrony (a nie kompleksy $(\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CO}_2)$), a więc inaczej niż w przypadku HCl czy HBr . Mechanizm B–B można wykluczyć, porównując chociażby efektywność w stabilizacji zderzeniowej obu cząsteczek (są one praktycznie takie same).

Reakcje czwartego rzędu

W kilku przypadkach procesów przebiegających z udziałem wodorków obserwowane były reakcje sumarycznie czwartego rzędu. Jeśli chodzi o chlorowódor, to stosując metodę obłoku elektronowego, nie byliśmy w stanie stwierdzić, że wychwytyuje on elektrony również jako homogeniczny kompleks typu $(\text{HCl})_2$, podobnie jak to ma miejsce w przypadku HBr , ponieważ reakcja ta jest zbyt wolna w porównaniu z wychwytem przez $(\text{HCl} \cdot \text{CO}_2)$. Jednakże, zgodnie z innymi danymi [11, 15], formalnie czwartorzędowa kinetyka powinna tu mieć miejsce, tzn. wychwyt elektronu przez $(\text{HCl})_2$ z następczą stabilizacją jonu podwójnego w zderzeniu z cząsteczkami środowiska, M_s :



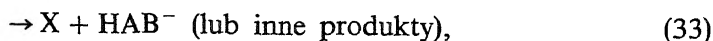
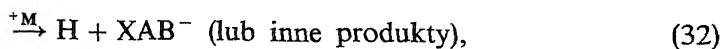
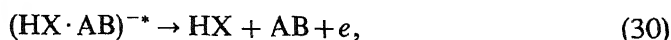
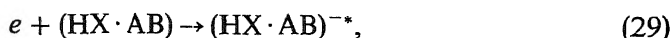
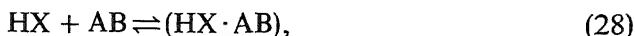
Obserwowaliśmy natomiast podobny proces w układzie $\text{H}_2\text{S} - \text{CH}_3\text{Br} - \text{CO}_2$. Wcześniej stwierdziliśmy [10], że w układzie podwójnym $\text{CH}_3\text{Br} - \text{CO}_2$ z elektronem reaguje jedynie pojedyncza cząsteczka CH_3Br ze stałą szybkości $5,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cząst.}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. W związku z tym szybkość tej reakcji została odjęta od całkowitej szybkości otrzymanej w układzie trójskładnikowym (szybkość reakcji z samym siarkowodorem jest bardzo mała i można było ją zaniedbać). Szybkość reakcji wychwytu w prezentowanym układzie zależy od stężenia wszystkich trzech składników. Dane doświadczalne można przedstawić wspólnie jedynie wówczas, gdy stosowane dotąd $k_{\text{eff}} = v_{\text{reakcji}}/[\text{H}_2\text{S}]$ (bądź też $k_{\text{eff}} = v_{\text{reakcji}}/[\text{CH}_3\text{Br}]$) zastąpi się wyrażeniem $k_{\text{eff}} = v_{\text{reakcji}}/[\text{H}_2\text{S}][\text{CH}_3\text{Br}]$. Tak zdefiniowane k_{eff} w funkcji stężenia CO_2 przedstawione jest na rys. 9. Wynika stąd, że szybkość reakcji jest wprost proporcjonalna do stężenia zarówno H_2S , jak i CH_3Br , co sugeruje, że indywiduum wychwytyującym elektrony jest kompleks $(\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CH}_3\text{Br})$. Zależność k_{eff} od stężenia CO_2 , w której występuje wyraźny „efekt nasycenia”, świadczy zaś o tym, że powstający w pierwszym etapie reakcji ujemny jon kompleksowy ulega stabilizacji w zderzeniu. Ponieważ w układzie w znacznym nadmiarze występuje CO_2 , więc przede wszystkim on jest medium stabilizującym.



Rys. 9. Zależność k_{eff} wychwytu elektronu przez kompleks $(\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CH}_3\text{Br})$ od stężenia CO_2

Wnioski

Na podstawie przedstawionych wyników, jak również danych literaturowych wyłania się klarowny obraz procesów wychwytu elektronu przez kompleksy van der Waalsa, w których przynajmniej jednym ze składników jest wodorek nieorganiczny, a istniejące w kompleksie wiązanie jest wiązaniem wodorowym:



W tab. 1 zostały zebrane stałe szybkości omawianych procesów. Z porównania przedstawionych tu również momentów dipolowych wychytujących elektrony kompleksów vdW widać wyraźnie, że ich wielkość znacznie przekracza prostą sumę wektorową momentów dipolowych monomerów. Ma to związek

Tabela 1. Stałe szybkości wychwytu elektronu przez kompleksy zawierające wodorki nieorganiczne

| Kompleks vdW | $\mu_{\text{dimer}}^{(a)}$, D | $k_{\text{dośw}}$, $\text{cm}^6 \cdot \text{cząst.}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ | K_{eq} $\cdot 10^{22} \text{ cm}^3 \cdot \text{cząst.}^{-1}$ | k_{vdw} , $\text{cm}^3 \cdot \text{cząst.}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|---------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| HCl · CO ₂ | 1,5 | $1,6 \cdot 10^{-31}$ | 5,1 | $3 \cdot 10^{-10}$ |
| HBr · CO ₂ | 1,2 | $6,4 \cdot 10^{-31}$ | 3,6 | $1,5 \cdot 10^{-9}$ |
| HBr · HCl | 2,2 | $5 \cdot 10^{-29}$ | 4,3 | $1,2 \cdot 10^{-7}$ |
| HBr · HBr | 2,0 | $5 \cdot 10^{-29}$ | 1,9 | $2,6 \cdot 10^{-7}$ |
| HBr · H ₂ S | 2,1 | $1,3 \cdot 10^{-28}$ | 4,8 | $2,7 \cdot 10^{-7}$ |
| H ₂ S · H ₂ S | 2,3 | $5 \cdot 10^{-33}$ | 3,1 | $1,5 \cdot 10^{-11}$ |
| H ₂ S · CH ₃ Br | 2,8 | $3,1 \cdot 10^{-48}^{(b)}$ | 7,2 | $4,3 \cdot 10^{-27}^{(c)}$ |

^(a) Na podstawie [7].

^(b) W $\text{cm}^9 \cdot \text{cząst.}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

^(c) W $\text{cm}^6 \cdot \text{cząst.}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

$\mu_{\text{HCl}} = 1,11$ D; $\mu_{\text{HBr}} = 0,83$ D; $\mu_{\text{H}_2\text{S}} = 0,97$ D; $\mu_{\text{CH}_3\text{Br}} = 1,82$ D [60].

z faktem, że wszystkie z prezentowanych kompleksów posiadają liniowe wiązanie wodorowe X—H...A [67–72]. Brak takiego liniowego wiązania wodorowego powoduje, że kompleks jest inertywny w stosunku do elektronu termicznego. Ma to miejsce np. w przypadku H₂S · CO₂, który posiada strukturę cykliczną [73], czy CH₃Br · CO₂, w którym oczywiście brak wiązania wodorowego. W związku z tym, jak już stwierdziliśmy wcześniej [37], wydaje się, że w kompleksach z liniowym wiązaniem wodorowym tworzy się nowy orbital cząsteczkowy, który jest odpowiedzialny za wychyt elektronu przez kompleks.

Jest to całkowicie zgodne z danymi pochodzącymi z innych laboratoriów. Nagra i Armstrong [15] stwierdzili, że w wyniku powstawania dimerów halogenków wodoru otwierają się całkiem nowe możliwości wychwytu elektronu, niedostępne w przypadku reakcji z indywidualnymi cząsteczkami. Prowadzi to do powstawania stabilnych jonów typu (HX)₂⁻, HX₂⁻ czy X⁻(HX)₂. Bezpośrednim dowodem na to były prace Quitevisa i in. [74], w których zidentyfikowano te jony. Również Haberland i Richter [75], stosując bezpośrednią technikę wychwytu elektronu przez kompleksy, stwierdzili, że jony takie powstają. Co więcej, ich badania potwierdziły nasze wcześniejsze wnioski wynikające z badań γ -radiolizy [62, 63], że tworzące się ujemne jony podwójne mogą mieć bardzo długi czas życia (nawet 10⁻⁴ s), a w związku z tym mogą ulegać innym reakcjom niż tylko proste zubożenie. W przypadku jonu (H₂S)₂⁻ było to na przykład przekazywanie ładunku ujemnego do obojętnych cząsteczek siarki elementarnej S_n.

2. WYCHWYT ELEKTRONU TERMICZNEGO PRZEZ HALOGENOPOCHODNE METANU

Dobrze znany mechanizm działania podstawionych chlorem i fluorem węglowodorów (freonów) na warstwę ozonową atmosfery związany jest z ich fotolitycznym rozpadem, w wyniku czego tworzą się atomy chloru. Jednocześnie związki te tworzą rodniki w wyniku procesu wychwytu elektronu, chociaż reakcje takie z udziałem elektronów niskoenergetycznych nie należą do szybkich. W wyniku naszych badań stwierdziliśmy, że procesy te przebiegają znacznie szybciej, jeśli freony występują w mieszaninie z gazami atmosferycznymi (np. CO_2 lub N_2) i wówczas mogą również stanowić dodatkowe źródło rodników halogenowych, a w związku z tym odpowiadać za procesy destrukcji ozonu. Z tego punktu widzenia poznanie mechanizmu i kinetyki tych procesów jest niezwykle istotne. Co więcej, w ostatnich latach podjęto intensywne próby poszukiwania metod usuwania już istniejących w atmosferze freonów. Są to przede wszystkim metody plazmowe: poprzez użycie wiązki elektronowej lub też zlokalizowanego wyładowania mikrofalowego kierowanych bezpośrednio do górnych warstw atmosfery [76, 77]. Podstawowymi procesami odpowiedzialnymi za destrukcję freonów we wspomnianych metodach są reakcje wychwytu elektronu. Tak więc do opracowania konkretnych technologii konieczna jest znajomość zarówno kinetyki, jak i mechanizmu procesów wychwytu.

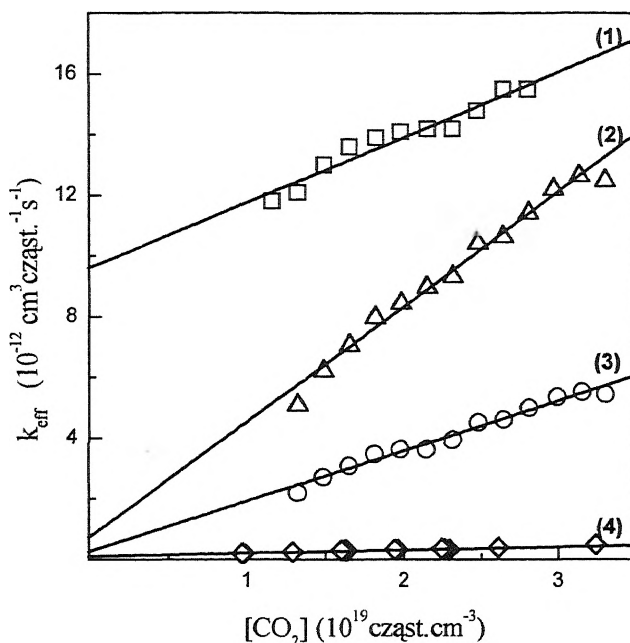
W ostatnich latach wykonaliśmy szereg prac dotyczących tego zagadnienia w układach zawierających chloro-, fluoro-, i chlorofluoropochodne metanu w wysokociśnieniowych mieszaninach z CO_2 i N_2 (do 1500 Tr) [78–80]. Przykładowe dane kinetyczne zostały przedstawione na rys. 10–14, a uzyskane wartości stałych szybkości w tab. 2 i 3.

Podstawowa różnica w mechanizmie procesu wychwytu pomiędzy wodorami nieorganicznymi a halogenopochodnymi metanu polega na tym, że te ostatnie oprócz procesów wyższych rzędów reagują z elektronem termicznym również w prostej reakcji dwucząsteczkowej. Jak widać na wszystkich prezentowanych rysunkach, ekstrapolacja k_{eff} do zerowego stężenia $[\text{M}]$ prowadzi do niezerowego punktu przecięcia prostych z osią rzędnych. Punkt ten charakteryzuje brak zależności k_{eff} od stężenia składników układu, a więc typową reakcję (3). Wszystkie dwucząsteczkowe stałe szybkości otrzymane poprzez taką ekstrapolację zestawione zostały w tab. 2 razem z dostępnymi danymi literaturowymi.

Na rys. 10 widać wyraźnie prostoliniowe zależności k_{eff} od stężenia CO_2 dla czterech pochodnych metanu (CF_3Cl , CH_2Cl_2 , CHFCl_2 i CF_2Cl_2), przy czym przy najwyższych stosowanych ciśnieniach CO_2 wynoszących ok. 1000 Tr ($3,3 \cdot 10^{19}$ cząst. $\cdot \text{cm}^{-3}$ w temp. 293 K) brak jakiegokolwiek „efektu nasycenia”, który musiałby się pojawić w przypadku mechanizmu B–B. Podobną zależność widać na rys. 11, gdzie zaprezentowane zostały wyniki uzyskane w układzie $\text{CHF}_2\text{Cl} - \text{N}_2$, przy czym ciśnienia azotu dochodziły do 1500 Tr. Dane te wskazują na to, iż w badanych układach oprócz prostej reakcji dwu-

Tabela 2. Stałe szybkości wychwytu elektronu przez niektóre halogenopochodne metanu

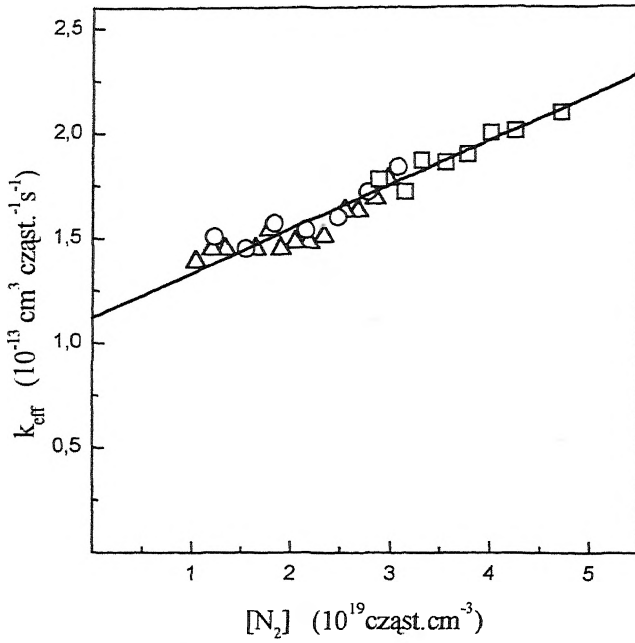
| Cząsteczka | k_{II} , $\text{cm}^3 \cdot \text{cząst.}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | k_{II} (dane literaturowe), $\text{cm}^3 \cdot \text{cząst.}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CHF_3 | $2,2 \cdot 10^{-14}$ | $3,6 \cdot 10^{-14}$ [82]; $4,6 \cdot 10^{-14}$ [81]; $< 6,2 \cdot 10^{-14}$ [83] |
| CH_2F_2 | $3,5 \cdot 10^{-14}$ | $1,6 \cdot 10^{-14}$ [81] |
| CHF_2Cl | $1,1 \cdot 10^{-13}$ | $< 1,6 \cdot 10^{-13}$ [83]; $< 3,3 \cdot 10^{-13}$ [82] |
| CF_3Cl | $1,0 \cdot 10^{-13}$ | $5,2 \cdot 10^{-14}$ [81]; $7 \cdot 10^{-14}$ [87]; $< 3,1 \cdot 10^{-13}$ [83]; $2 \cdot 10^{-13}$ [56] |
| CH_2Cl_2 | $2,6 \cdot 10^{-13}$ | $6,5 \cdot 10^{-13}$ [84]; $4,6 \cdot 10^{-12}$ [85]; $4,7 \cdot 10^{-12}$ [81]; $4,8 \cdot 10^{-12}$ [86] |
| CHFCl_2 | $7,4 \cdot 10^{-13}$ | $1,5 \cdot 10^{-12}$ [82] |
| CF_2Cl_2 | $9,6 \cdot 10^{-10}$ | $7 \cdot 10^{-10}$ [87]; $8,3 \cdot 10^{-10}$ [88]; $1,2 \cdot 10^{-9}$ [56]; $1,3 \cdot 10^{-9}$ [89]; $1,9 \cdot 10^{-9}$ [90]; $2,2 \cdot 10^{-9}$ [91]; $3,2 \cdot 10^{-9}$ [92] |

Rys. 10. Zależność k_{eff} od $[\text{CO}_2]$ dla czterech halogenopochodnych metanu w mieszaninie z dwutlenkiem węgla: (1) – CF_2Cl_2 , (2) – CHFCl_2 , (3) – CH_2Cl_2 , (4) – CF_3Cl

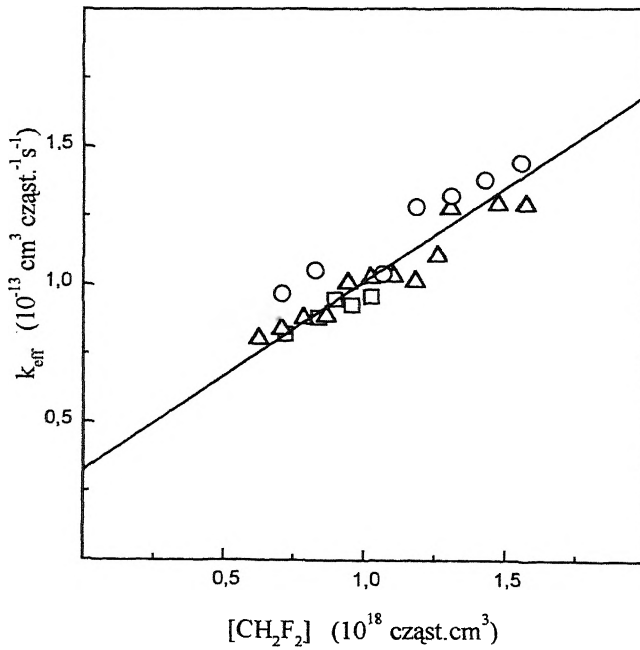
cząsteczkowej, gdzie indywiduum wychytującym elektron jest pojedyncza cząsteczka halogenopochodnej, istnieje również znacznie szybsza reakcja elektronu z kompleksem van der Waalsa typu $(\text{RX} \cdot \text{CO}_2)$, której szybkość jest proporcjonalna do stężenia obu składników mieszaniny.

W przypadku CH_2F_2 sytuacja wygląda nieco inaczej, gdyż elektrony są wychwytywane przez kompleks homogeniczny $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$, o czym świadczy prostoliniowa zależność k_{eff} od stężenia CH_2F_2 i brak wpływu CO_2 na szybkość procesu (rys. 12).

Jeszcze bardziej widoczny jest mechanizm vdW w przypadku procesów wychwytu w układach $\text{CHF}_3 - \text{CO}_2$ i $\text{CHF}_2\text{Cl} - \text{CO}_2$, gdzie obserwowana



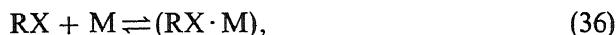
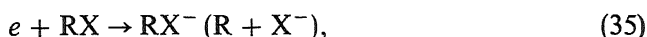
Rys. 11. Zależność k_{eff} od $[N_2]$ przy różnych stosunkach molowych $[CHF_2Cl]/[N_2]$: \square – 0,040, \circ – 0,060, \triangle – 0,091



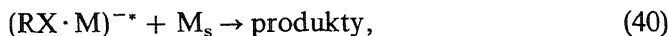
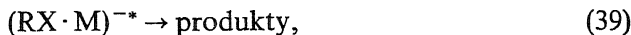
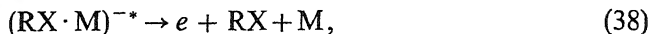
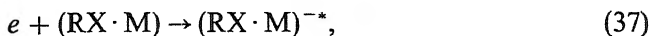
Rys. 12. Zależność k_{eff} od stężenia CH_2F_2 przy różnych stosunkach molowych $[CH_2F_2]/[CO_2]$: \square – 0,036, \triangle – 0,048, \circ – 0,071

jest sumarycznie czwartorzędowa kinetyka procesu. W pierwszym przypadku (rys. 13) k_{eff} zależy liniowo od iloczynu $[\text{CO}_2][\text{M}_s]$, gdzie M_s stanowi całkowite stężenie składników układu ($[\text{RX}] + [\text{CO}_2]$). Taka zależność wskazuje na to, że elektrony wychwytywane są przez kompleksy ($\text{CHF}_3 \cdot \text{CO}_2$), a tworzone ujemne jony pierwotne ulegają stabilizacji w zderzeniu z cząsteczkami środowiska, zarówno cząsteczkami CO_2 , jak i CHF_3 . W przypadku drugim (rys. 14) widać, że k_{eff} zależy od iloczynu $[\text{CHF}_2\text{Cl}][\text{M}_s]$, co z kolei oznacza wychwyt przez kompleks typu $(\text{CHF}_2\text{Cl})_2$, również z następczą stabilizacją zderzeniową jonu ujemnego.

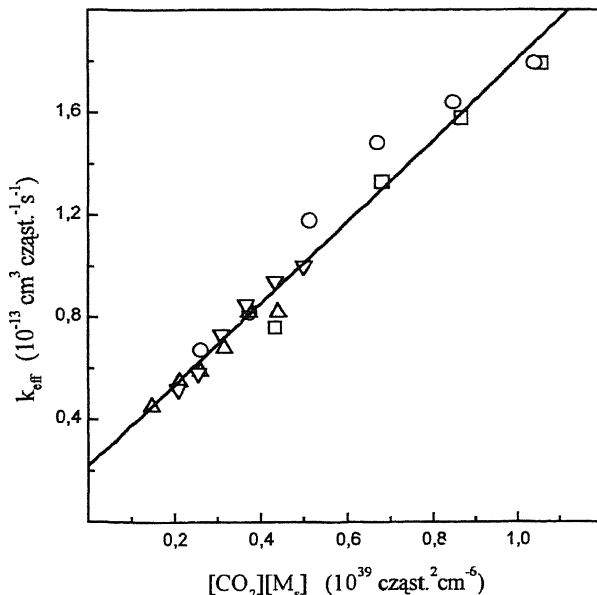
W związku z tym pełny mechanizm procesów przebiegających w układach zawierających halogenopochodne metanu można przedstawić następująco:



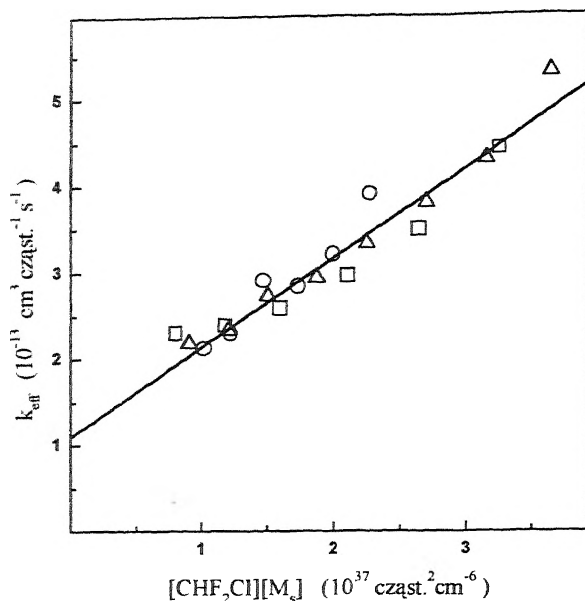
gdzie M może być cząsteczką CO_2 , N_2 lub RX ,



gdzie M_s jest cząsteczką stabilizującą w zderzeniu jon ujemny.



Rys. 13. Zależność k_{eff} od iloczynu $[\text{CO}_2][\text{M}_s]$ w układzie $\text{CHF}_3 - \text{CO}_2$ przy następujących stosunkach molowych: \square - 0,024, \circ - 0,039, \triangle - 0,043, ∇ - 0,057



Rys. 14. Zależność k_{eff} od iloczynu $[\text{CHF}_2\text{Cl}][\text{M}_s]$ przy następujących stosunkach molowych $[\text{CHF}_2\text{Cl}]/[\text{CO}_2]$: \circ – 0,038, \triangle – 0,069, \square – 0,121

Stałe szybkości reakcji, zarówno te otrzymane bezpośrednio z nachylenia prostych ($k_{\text{dośw}}$), jak i rzeczywiste stałe wychwyty elektronu przez odpowiednie kompleksy vdW (k_{vdw}), zostały zebrane w tab. 3. Porównując stałe szybkości prostych reakcji dwucząsteczkowych, gdzie medium oddziaływającym z elektronem jest indywidualna cząsteczka (tab. 2), ze stałymi reakcji z udziałem kompleksów vdW widać wyraźnie, że te ostatnie są o kilka rzędów wielkości wyższe.

Tabela 3. Stałe szybkości wychwyty elektronu przez kompleksy zawierające halogenopochodne metanu

| Kompleks vdW | $k_{\text{dośw}}, \text{cm}^6 \cdot \text{cząst.}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ | $K_{\text{eq}} \cdot 10^{22} \text{cm}^3 \cdot \text{cząst.}^{-1}$ | $k_{\text{vdw}}, \text{cm}^3 \cdot \text{cząst.}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$ | $6,6 \cdot 10^{-32}$ | 4,3 | $1,5 \cdot 10^{-10}$ |
| $\text{CF}_3\text{Cl} \cdot \text{CO}_2$ | $1,2 \cdot 10^{-32}$ | 5,9 | $1,7 \cdot 10^{-11}$ |
| $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CO}_2$ | $1,5 \cdot 10^{-31}$ | 7,7 | $2,2 \cdot 10^{-10}$ |
| $\text{CHFCl}_2 \cdot \text{CO}_2$ | $3,8 \cdot 10^{-31}$ | 7,3 | $5,2 \cdot 10^{-10}$ |
| $\text{CF}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CO}_2$ | $2,7 \cdot 10^{-29}$ | 6,7 | $4,0 \cdot 10^{-8}$ |
| $\text{CHF}_3 \cdot \text{N}_2$ | $1,8 \cdot 10^{-32}$ | 1,5 | $1,2 \cdot 10^{-10}$ |
| $\text{CClF}_3 \cdot \text{N}_2$ | $4,0 \cdot 10^{-33}$ | 1,7 | $2,4 \cdot 10^{-11}$ |
| $\text{CHF}_2\text{Cl} \cdot \text{N}_2$ | $2,0 \cdot 10^{-33}$ | 2,0 | $1,0 \cdot 10^{-11}$ |
| $(\text{CHF}_3)_2$ | $1,6 \cdot 10^{-52}(\text{a})$ | 5,2 | $3,0 \cdot 10^{-31}(\text{b})$ |
| $(\text{CHF}_2\text{Cl})_2$ | $1,1 \cdot 10^{-50}(\text{a})$ | 6,0 | $1,8 \cdot 10^{-29}(\text{b})$ |

(^a) $\text{cm}^9 \cdot \text{cząst.}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

(^b) $\text{cm}^6 \cdot \text{cząst.}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

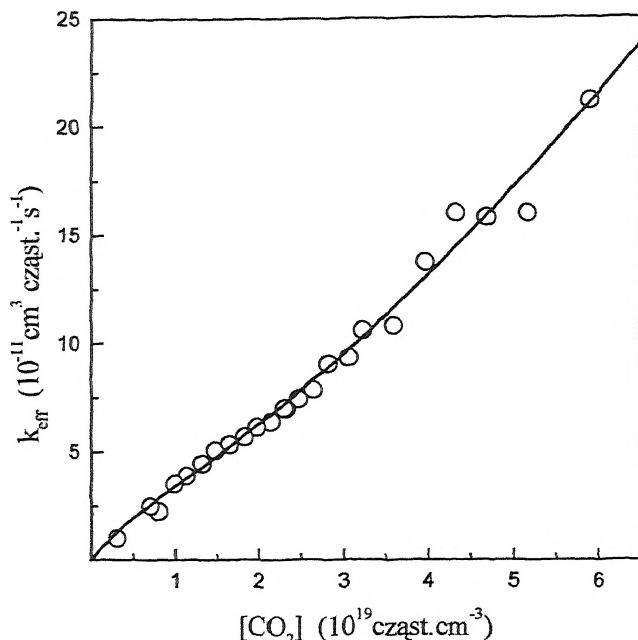
Porównując proces wychwytu elektronu termicznego przez wodorki nieorganiczne i pochodne węglowodorów widać dwie zasadnicze różnice. Po pierwsze, wodorki reagują jedynie jako kompleksy vdW, podczas gdy halogenopochodne metanu wychwytyują elektron również jako pojedyncze cząsteczki. Po drugie, produktami reakcji z wodorkami są złożone jony ujemne, natomiast w przypadku węglowodorów są to proste jony typu Cl^- , Br^- czy F^- [49, 50].

Wydaje się, że w przypadku pochodnych metanu w wyniku wychwytu elektronu zapełnia się ten sam orbital bez względu na to, czy mamy do czynienia z izolowaną cząsteczką czy też z kompleksem vdW. W związku z tym wyraźnie wyższe stałe szybkości wychwytu przez kompleks w porównaniu z izolowaną cząsteczką można wyjaśnić tym, że międzycząsteczkowe oddziaływanie van der Waalsa prowadzi do obniżenia energii aktywacji procesu. Wniosek ten w pełni potwierdzają badania McFaddena [93] dotyczące relacji pomiędzy zmianami struktury jonu ujemnego w porównaniu z obojętną cząsteczką a stałą szybkości reakcji z elektronem.

3. WYCHWYT ELEKTRONU PRZEZ TLLEN I TLLENKI

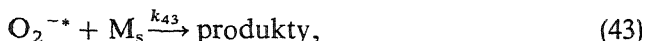
Jak wspomniano wcześniej, proces oddziaływania elektronu z gazowym medium przebiegający zgodnie z kinetyką trzeciorzędową stwierdzono już w latach trzydziestych na przykładzie reakcji elektronu termicznego z tlenem. Bloch i Bradbury [8] stwierdzili, że do uzyskania trwałych ze względu na autojonizację produktów nie wystarczy samo oddziaływanie elektronu z cząsteczką tlenu. Powstały w takim procesie anion, O_2^{-*} , ulega szybkiej autojonizacji, chyba że stężenie cząsteczek otaczającego go środowiska jest wystarczająco wysokie, aby nastąpiła jego stabilizacja w zderzeniu.

Lata siedemdziesiąte i badania prowadzone przede wszystkim przez Shimamori i Fessendena [18–21] oraz Hatano [29–33] przyniosły zupełnie nowe dane na temat reakcji elektronu termicznego z tlenem i jego związkami. Okazało się mianowicie, że w zależności od rodzaju cząsteczek środowiska prosty proces stabilizacji zderzeniowej (mechanizm B–B) bardzo często zastępowany jest reakcją, w której indywidualnym wychwytyjącym elektron nie jest izolowana cząsteczka tlenu, lecz kompleks van der Waalsa. Nie należy również do rzadkości sytuacja, w której w zależności od stężenia cząsteczek mamy do czynienia z konkurencją pomiędzy obydwojema mechanizmami. Przy małych stężeniach M w procesie dominuje mechanizm B–B, w miarę zwiększania stężenia zaczyna coraz bardziej uwidaczniać się mechanizm vdW, przy czym jest to zwykle z punktu widzenia kinetyki formalnej proces czwartorzędowy. Uzyskane przez nas dane dotyczące procesu wychwytu elektronu w układzie $\text{O}_2 - \text{CO}_2$ [94] są dobitnym przykładem takiego właśnie mechanizmu. Na rys. 15 przedstawiona została zależność k_{eff} od stężenia dwutlenku węgla. Jak widać, początkowo

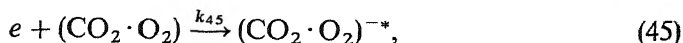
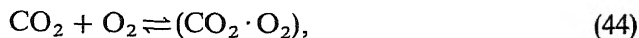


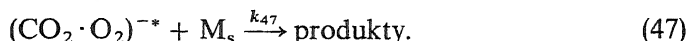
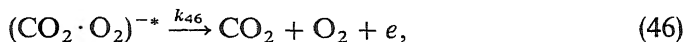
Rys. 15. Zależność k_{eff} od $[\text{CO}_2]$ w mieszaninie $\text{O}_2 - \text{CO}_2$

(do stężeń $[\text{CO}_2]$ ok. $2 \cdot 10^{19}$ cząst. $\cdot \text{cm}^{-3}$). krzywa dąży do osiągnięcia pewnego *plateau*, co sugeruje proces przebiegający zgodnie z mechanizmem B–B (reakcje (41)–(43)):



przy czym $[\text{M}_s]$ ze względu na znikomą zawartość tlenu w układzie odpowiada praktycznie stężeniu CO_2 . Przy wyższych stężeniach dwutlenku k_{eff} zaczyna rosnąć szybciej niż wynikałoby to z mechanizmu B–B, przekraczając w sposób znaczący wartość k_{41} , która zgodnie z tym mechanizmem jest wartością maksymalną osiągalną wówczas, gdy praktycznie wszystkie jony ujemne O_2^{-*} ulegają stabilizacji zderzeniowej, $k_{43} [\text{M}_s] \gg k_{42}$. Świadczy to o tym, że proces przebiega zgodnie z dwoma niezależnymi mechanizmami. Ten drugi, to mechanizm vdW, gdzie elektron wychwytywany jest przez kompleks $(\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2)$ (reakcja (45)), a powstały jon ujemny ulega stabilizacji w zderzeniu (reakcja (47)):





Pełne równanie kinetyczne opisujące zależność przedstawioną na rys. 14 wygląda następująco:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_{41} k_{43} [\text{M}_s]}{k_{42} + k_{43} [\text{M}_s]} + \frac{K_{44}^{\text{eq}} k_{45} k_{47} [\text{CO}_2] [\text{M}_s]}{k_{46} + k_{47} [\text{M}_s]}. \quad (48)$$

Pierwsza część równ. (48) opisuje kinetykę wychwytu elektronu przez indywidualną cząsteczkę O_2 , druga przez kompleks vdW ($\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2$), przy czym oba powstające ujemne jony wzbudzone ulegają stabilizacji w zderzeniu z cząsteczkami środowiska M_s (jak już wspominaliśmy, $[\text{M}_s] = [\text{CO}_2]$).

Na podstawie uzyskanych danych można określić trójcząsteczkowe stałe szybkości wychwytu elektronu zarówno przez cząsteczkę tlenu ($5,1 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6 \cdot \text{cząst.}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), jak i kompleks ($\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2$) ($4,3 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^6 \cdot \text{cząst.}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), w przypadku gdy czynnikiem stabilizującym jest dwutlenek węgla. Ta druga stała została obliczona przyjmując, że $K_{\text{eq}} = 1,7 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \cdot \text{cząst.}^{-1}$.

Identyczny mechanizm reakcji ma miejsce w przypadku mieszaniny $\text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$. Dane doświadczalne zostały przedstawione na rys. 2 (krzywa górna). Jednak już zastąpienie CO_2 etylenem prowadzi do zmiany mechanizmu. W badanym zakresie stężeń C_2H_4 nie widać wychwytu elektronu przez kompleksy vdW (krzywa dolna na rys. 2).

Zgodnie z danymi Christophorou [95] w podobny sposób zachowuje się tlen w mieszaninach z etylenem. Wnioski wynikające z doświadczeń Hatano i Shimamori [96] wskazują jednak na to, iż w takim układzie mamy do czynienia zarówno z wychwytem elektronu przez izolowane cząsteczki, jak i kompleksy vdW. Natomiast niekwestionowany jest przebieg procesu jedynie zgodnie z prostym mechanizmem B-B (przynajmniej w badanych zakresach ciśnień do kilku atmosfer) w przypadku SO_2 w mieszaninach z azotem i etylenem oraz NO i NO_2 z dwutlenkiem węgla i gazami szlachetnymi.

W tab. 4 przedstawione zostały dane kinetyczne dotyczące procesów wychwytu w mieszaninach zawierających tlen i podtlenek azotu.

Tabela 4. Stałe szybkości reakcji wychwytu elektronu przez O_2 i N_2O

| Cząsteczka | M_s | $k_{\text{B-B}}, \text{ cm}^6 \cdot \text{cząst.}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ | $K_{\text{eq}}, \text{ cm}^3 \cdot \text{cząst.}^{-1}$ | $k_{\text{vdw}}, \text{ cm}^6 \cdot \text{cząst.}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|----------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| O_2 | CO_2 | $5,1 \cdot 10^{-30}$ | | |
| $\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2$ | CO_2 | | $1,7 \cdot 10^{-22}$ | $4,3 \cdot 10^{-28}$ |
| N_2O | C_2H_4 | $2,5 \cdot 10^{-32}$ | | |
| N_2O | CO_2 | $2,4 \cdot 10^{-31}$ | | |
| $\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$ | CO_2 | | $4,0 \cdot 10^{-22}$ | $1,8 \cdot 10^{-30}$ |

Rekapitulując, należy stwierdzić, że tlen i jego związki reagują z elektronem termicznym zarówno jako izolowane cząsteczki, jak i kompleksy vdW, przy czym w znakomitej większości przypadków z procesem autojonizacji powstających jonów ujemnych konkuruje stabilizacja w zderzeniu z cząsteczkami środowiska.

PODSUMOWANIE

Do chwili obecnej został określony mechanizm wielocząsteczkowych procesów wychwytu elektronu w trzech grupach związków: wodorki nieorganiczne, halogenopochodne metanu oraz tlen i jego związki. Wyniki doświadczalne wskazują na to, że w każdej z tych grup procesy zachodzą nieco inaczej. W przypadku wodorków nieorganicznych elektron termiczny reaguje jedynie z liniowymi kompleksami van der Waalsa, podczas gdy pojedyncze cząsteczki i kompleksy nieliniowe są wobec niego całkowicie inertne. Halogenopochodne metanu reagują z elektronem termicznym zarówno w prostej reakcji dwucząsteczkowej, charakteryzującej się z reguły niewielką stałą szybkości, jak i znacznie (o kilka rzędów) szybciej z kompleksem vdW. Natomiast tlen i jego związki wychwytyją elektron termiczny jako pojedyncze cząsteczki, ale powstające jony ujemne ulegają stabilizacji zderzeniowej. W wielu przypadkach mamy tutaj również do czynienia z przebiegającym równolegle procesem wychwytu przez kompleks vdW.

Podkreślenia wymaga również fakt, że stałe szybkości reakcji z kompleksami vdW są znacznie wyższe niż z pojedynczymi cząsteczkami. Dla wodorków nieorganicznych jest to związane z utworzeniem nowych, dostępnych dla elektronu orbitali molekularnych. W przypadku halogenopochodnych metanu i tlenu wynika to z obniżenia energii rezonansowej procesu.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L. G. Christophorou, *Atomic and Molecular Radiation Physics*, Wiley Interscience, 1971.
- [2] D. L. McCorkle, A. A. Christodoulides, L. G. Christophorou, *Electron Molecule Interactions and Their Applications*, vol. 1, rozdz. 6, Academic Press, New York 1984.
- [3] D. A. Armstrong, *Radiation Chemistry: Principals and Applications*, rozdz. 9, VCH, Weinheim, RFN, 1987.
- [4] E. Illenberger, J. Momigny, *Gaseous Molecular Ions*, Springer-Verlag, New York 1992.
- [5] E. Illenberger, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1589.
- [6] E. Illenberger, *Linking the Gaseous and Condensed Phases of Matter*, s. 49, Plenum Press, New York 1994.
- [7] I. Szamrej, M. Foryś, *Prog. React. Kinet.*, 1998, **23**, 117.
- [8] F. Bloch, N. E. Bradbury, *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 689.
- [9] A. Herzenberg, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 4942.
- [10] I. Szamrej, M. Foryś, *Radiat. Phys. Chem.*, 1989, **33**, 393.
- [11] G. R. A. Johnson, J. L. Redpath, *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 765.

- [12] C. Willis, A. W. Boyd, D. A. Armstrong, *Can. J. Chem.*, 1969, **47**, 3783.
- [13] D. A. Armstrong, S. S. Nagra, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 2875.
- [14] S. S. Nagra, D. A. Armstrong, *Can. J. Chem.*, 1975, **53**, 3305.
- [15] S. S. Nagra, D. A. Armstrong, *ibid.*, 1976, **54**, 3580.
- [16] S. S. Nagra, D. A. Armstrong, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 599.
- [17] S. S. Nagra, D. A. Armstrong, *Radiat. Phys. Chem.*, 1978, **55**, 932.
- [18] H. Shimamori, R. W. Fessenden, *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**, 2757.
- [19] H. Shimamori, R. W. Fessenden, *ibid.*, 1978, **69**, 4732.
- [20] H. Shimamori, R. W. Fessenden, *ibid.*, 1979, **70**, 1137.
- [21] H. Shimamori, R. W. Fessenden, *ibid.*, 1979, **71**, 3009.
- [22] H. Shimamori, H. Hotta, *ibid.*, 1983, **78**, 1318.
- [23] H. Shimamori, H. Hotta, *ibid.*, 1984, **81**, 1271.
- [24] H. Shimamori, H. Hotta, *ibid.*, 1986, **84**, 3195.
- [25] H. Shimamori, H. Hotta, *ibid.*, 1986, **85**, 887.
- [26] H. Shimamori, H. Hotta, *ibid.*, 1986, **85**, 4480.
- [27] H. Shimamori, H. Hotta, *ibid.*, 1988, **89**, 2938.
- [28] H. Shimamori, H. Hotta, *ibid.*, 1989, **90**, 232.
- [29] Y. Kokau, M. Toriumi, Y. Hatano, *ibid.*, 1980, **73**, 6167.
- [30] M. Toriumi, Y. Hatano, *ibid.*, 1983, **79**, 3749.
- [31] M. Toriumi, Y. Hatano, *ibid.*, 1984, **81**, 3748.
- [32] Y. Hatano, H. Shimamori, *Electron and Ion Swarms*, s. 103, Pergamon Press, 1981.
- [33] Y. Hatano, *Electronic and Atomic Collisions*, s. 153, Elsevier Science, Amsterdam, 1986.
- [34] I. Szamrej, I. Chrzęścik, *Radiat. Phys. Chem.*, 1987, **29**, 149.
- [35] I. Szamrej, H. Janicka, I. Chrzęścik, M. Foryś, *ibid.*, 1989, **33**, 387.
- [36] I. Szamrej, M. Foryś, W. Tchórzewska, *ibid.*, 1991, **38**, 547.
- [37] I. Szamrej, H. Kość, M. Foryś, M. Żytomirski, B. G. Dzantijew, *ibid.*, 1991, **38**, 541.
- [38] I. Szamrej, M. Foryś, *Gaseous Dielectrics VI*, s. 43, Plenum Press, New York 1991.
- [39] K. Leiter, W. Ritter, A. Stomatovic, T. D. Märk, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1986, **68**, 341.
- [40] T. D. Märk, K. Leiter, W. Ritter, A. Stomatovic, *ibid.*, 1986, **74**, 265.
- [41] T. D. Märk, P. Scheier, A. Stomatovic, *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **136**, 177.
- [42] A. Stomatovic, P. Scheier, T. D. Märk, *Z. Phys. D – Atoms, Molec. Clust.*, 1987, **6**, 351.
- [43] M. Knapp, O. Echt, D. Kreisle, T. D. Märk, E. Recknagel, *Physics and Chemistry of Small Clusters*, s. 693, Plenum Publishing Corp., 1987.
- [44] H. Haberland, H. Langosch, H. S. Schindler, D. R. Worsnop, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 3903.
- [45] H. Haberland, C. Ludewigt, H. S. Schindler, D. R. Worsnop, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 3742.
- [46] H. Haberland, C. Ludewigt, H. S. Schindler, D. R. Worsnop, *Surface Science*, 1985, **156**, 157.
- [47] H. Haberland, C. Ludewigt, H. S. Schindler, D. R. Worsnop, *Z. Phys. A – Atoms Nuclei*, 1985, **320**, 151.
- [48] H. Haberland, C. Ludewigt, H. S. Schindler, D. R. Worsnop, *Phys. Rev. A.*, 1987, **36**, 967.
- [49] A. Kuhn, E. Illenberger, *J. Chem. Phys.*, 1989, **93**, 7060.
- [50] I. Handorf, E. Illenberger, L. Lehr, J. Manz, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **231**, 460.
- [51] T. E. Bortner, G. S. Hurst, *Health Phys.*, 1958, **1**, 39.
- [52] O. W. Dmitriev, W. Tchórzewska, I. Szamrej, M. Foryś, *Radiat. Phys. Chem.*, 1992, **40**, 547.
- [53] N. Gee, G. R. Freeman, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 3194.
- [54] D. E. Stogryn, J. O. Hirschfelder, *ibid.*, 1959, **31**, 1531.
- [55] D. Spence, W. A. Chupka, C. M. Stevens, *ibid.*, 1982, **76**, 2759.
- [56] K. G. Mothes, E. Schultes, R. N. Schindler, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 3758.

- [57] W. C. Wang, L. C. Lee, *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**, 4905.
- [58] *Handbook of Chemistry and Physics*, Ed. 1992–1993, s. 9–42, CRC Press, 1992.
- [59] F. Fiquet-Fayard, J. P. Ziesel, R. Azria, M. Tronc, J. Chiari, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2540.
- [60] E. U. Condon, *Handbook of Physics*, s. 5–46, McGraw-Hill, New York 1967.
- [61] D. E. Wilson, D. A. Armstrong, *Radiat. Res. Rev.*, 1970, **2**, 297.
- [62] A. Jówko, I. Szamrej, M. Foryś, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1973, **15**, 353.
- [63] M. Foryś, *Radiat. Effects*, 1975, **25**, 111.
- [64] I. Szamrej, M. Foryś, *Radiat. Effects*, 1983, **77**, 237.
- [65] I. Szamrej, I. Chrzęścik, M. Foryś, *Radiat. Effects*, 1984, **84**, 291.
- [66] I. Szamrej, I. Chrzęścik, *Radiat. Phys. Chem.*, 1987, **29**, 149.
- [67] R. S. Altman, M. D. Marshall, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 4344.
- [68] R. C. Kerns, J. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 6587.
- [69] R. T. Arlinghaus, L. Andrews, *J. Phys. Chem.*, 1988, **88**, 4032.
- [70] M. M. Szczęśniak, S. Scheiner, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 1778.
- [71] M. A. Spackman, *ibid.*, 1986, **85**, 6587.
- [72] E. J. Goodwin, A. C. Legon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1983, **80**, 51.
- [73] J. K. Rice, L. H. Coudert, K. Matsumura, R. D. Suenram, F. J. Lovas Stahl, D. J. Pauley, S. G. Kukolich, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 6408.
- [74] E. L. Quitevis, K. H. Bowen, G. W. Liesegang, D. R. Herschbach, *ibid.*, 1983, **87**, 2076.
- [75] H. Haberland, R. Richter, *Z. Phys. D*, 1988, **10**, 99.
- [76] N. L. Aleksandrov, K. V. Vakhrameev, S. V. Dobkin, E. E. Son, *Sov. Tech. Phys. Lett.*, 1992, **18**, 91.
- [77] N. L. Aleksandrov, S. V. Dobkin, A. N. Konchakov, D. A. Novitskii, *Plasma Phys. Rep.*, 1994, **20**, 442.
- [78] I. Szamrej, W. Tchórzewska, H. Kośc, M. Foryś, *Radiat. Phys. Chem.*, 1996, **47**, 269.
- [79] I. Szamrej, H. Kośc, M. Foryś, *ibid.*, 1996, **48**, 69.
- [80] I. Szamrej, J. Jówko, M. Foryś, *ibid.*, 1996, **48**, 65.
- [81] R. W. Fessenden, K. M. Bansal, *J. Chem. Phys.*, 1979, **53**, 3468.
- [82] A. A. Christodoulides, R. Schumacher, R. N. Schindler, *Int. J. Chem. Kin.*, 1978, **10**, 1215.
- [83] F. J. Davies, R. N. Compton, D. R. Nelson, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 2324.
- [84] J. A. Ayala, W. E. Wentworth, E. C. M. Chen, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 3989.
- [85] A. A. Christodoulides, R. Schumacher, R. N. Schindler, *Z. Naturforsch.*, 1975, **30a**, 811.
- [86] E. Schultes, A. A. Christodoulides, R. N. Schindler, *Chem. Phys.*, 1975, **8**, 354.
- [87] R. Schumacher, H. R. Sprunken, A. A. Christodoulides, R. N. Schindler, *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 2248.
- [88] D. L. McCorkle, A. A. Christodoulides, L. G. Christophorou, I. Szamrej, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 4049.
- [89] D. L. McCorkle, A. A. Christodoulides, L. G. Christophorou, I. Szamrej, *ibid.*, 1982, **76**, 253.
- [90] K. M. Bansal, R. W. Fessenden, *ibid.*, 1973, **59**, 1760.
- [91] L. G. Christophorou, *Chem. Rev.*, 1976, **76**, 409.
- [92] L. G. Christophorou, R. E. Goans, *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 4244.
- [93] S. J. Burns, Matthews, D. L. McFadden, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 1943.
- [94] J. Kopyra, A. Rosa, I. Szamrej, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1998, **232**, 71.
- [95] R. E. Goans, L. G. Christophorou, *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 1036.
- [96] Y. Kokaku, Y. Hatano, H. Shimamori, R. W. Fessenden, *ibid.*, 1979, **71**, 4883.

**O KIERUNKACH PRZEMIAN WIĄZANIA
NADTLENOWEGO I WŁAŚCIWOŚCIACH
UTLENIAJĄCYCH ORGANICZNYCH
ZWIĄZKÓW NADTLENOWYCH**

**REACTIONS OF PEROXY BOND
AND OXIDATION PROPERTIES
OF ORGANIC PEROXY COMPOUNDS**

Stefan Baj, Małgorzata Dawid

*Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Politechnika Śląska
ul. B. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice*

Abstract

Wprowadzenie

1. Reakcje homolitycznego rozpadu wiązania nadtlenowego w substancjach nadtlenowych
2. Homolityczny rozpad wiązania nadtlenowego pod wpływem jonów metali przejściowych
3. Heterolityczny rozpad wiązania nadtlenowego
4. Reakcje substancji nadtlenowych z odczynnikami elektrofilowymi
5. Reakcje substancji nadtlenowych z odczynnikami nukleofilowymi
 - 5.1. Wodoronadtlenki i nadtlenokwasy organiczne
 - 5.2. Nadtlenki diacylowe i nadtlenoestry
 - 5.3. Dioksyirany i dioksetany
 - 5.4. Nadtlenki dialkilowe

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. inż. Stefan Baj studia wyższe ukończył w 1970 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Specjalizował się w przemysłowej syntezie organicznej. Po studiach rozpoczął pracę w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej, gdzie obecnie jest zatrudniony na stanowisku profesora nadzwyczajnego. W 1977 r. obronił pracę doktorską pod kierunkiem prof. Zdzisława Kulickiego, której tematyka dotyczyła procesu utleniania 1,3-diizopropylobenzenu tlenem cząsteczkowym do odpowiednich wodoronadtlenków. W 1996 r. uzyskał stopień dra habilitowanego, broniąc pracę z zakresu syntezy nadtlenków organicznych z soli metali alkalicznych wodoronadtlenków alkilowych i halogenków alkilowych w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego.

Prowadzi współpracę naukową z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi i przemysłowymi, której przedmiotem są procesy utleniania oraz synteza i reaktywność organicznych substancji nadtlenowych. Jest autorem wielu prac naukowych dotyczących tej tematyki.



Dr Małgorzata Dawid studia wyższe ukończyła w 1989 r. na kierunku chemicznym Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Od 1989 r. jest pracownikiem Instytutu Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Śląskiej. Od 1995 r. była słuchaczem studium doktoranckiego. W ramach działalności naukowej zajmowała się wybranymi problemami związanymi z chemią i technologią substancji nadtlenowych. W 1999 r. obroniła pracę doktorską pod kierunkiem dr. hab. inż. Stefana Baja, której przedmiotem były badania nad reaktywnością niesymetrycznych nadtlenków dialkilowych. Jest również współautorem wielu publikacji naukowych z tego zakresu. Obecnie przebywa na stażu naukowym na Uniwersytecie McMaster w Hamilton w Kanadzie.

ABSTRACT

Organic peroxides are an interesting group of organic compounds. The O—O bonds in their structure warrant their specific properties determining the range of their application. The chemistry of peroxy substances is a branch of knowledge which is continuously developing. In the course of recent years much progress has been achieved both in the field of synthesizing new peroxides systems and in applying them, particularly concerning their biological transformations.

A peroxide bond displays a low dissociation energy (20–50 kcal/mol) and that is why they are rather unstable. The reactions of peroxy substances may be divided into homolytic (radical) and heterolytic (ionic) ones. The most popular reaction of the monomolecular homolytic decomposition of the peroxide bond into radicals, occurring under the influence of temperature or radiation, is typical for all classes of peroxy substances and has found practical application. Theoretically possible is also a molecular heterolytic decomposition of the peroxide bond into ions. Such a decomposition cannot compete, however, with the homolytic one and is required only in few specific cases. The O—O bond can also undergo transformations in result of reactions with other substances. Also these reactions may be divided into two fundamental types. Some peroxy substances, e.g. hydroperoxides and peroxy acids, are electron donors and may occur in the reactions as nucleophiles. On the other hand, peroxy substances display the properties of "soft electrophiles" reacting with nucleophilic reagents. The result of such a reaction is a heterolytic decomposition of the peroxide bond. This ambivalent feature of peroxy substances becomes most visible in the natural process of peroxy acids in a basic medium, in which the RCO_3^- ion plays the role of a nucleophile attacking the non ionized particle (the electrophile).

In recent years it has been more and more often stipulated that the reactions of peroxides with nucleophiles run in compliance with the mechanism of the electron transfer (SET) from the nucleophile particle to the oxygen atom of the peroxy bond, in result of which radicals and radical ions are formed in the course of this reaction. It ought to be stressed that it is extremely difficult to determine the mechanisms of many reactions of peroxy substances explicitly, because these types of reactions (SN_2 , SET) may take place simultaneously and in most cases lead to the formation of some products.

WPROWADZENIE

Nadtlenki organiczne są interesującą grupą związków organicznych. Występujące w ich strukturze wiązanie O—O nadaje im specyficzne właściwości, determinując zakres ich zastosowań. Problematyka nadtlenowych związków organicznych rozciąga się od aspektów biologicznych po przemysłowe. O ekonomicznym znaczeniu substancji nadtlenowych wymownie świadczy wolumen światowej produkcji nadtlenku wodoru i jego organicznych pochodnych, sięgający ok. $1,5 \cdot 10^6$ ton rocznie.

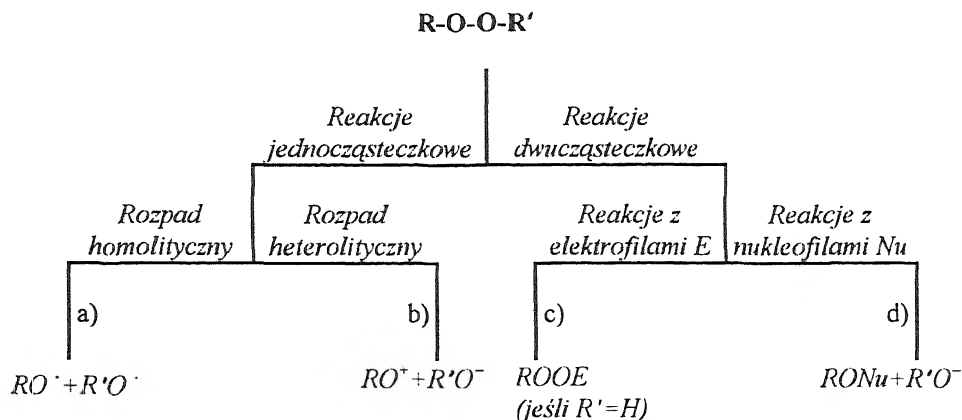
Wśród wybitnych chemików, którzy wnieśli wkład w rozwój tej dziedziny chemii organicznej, można wymienić Bartletta, Criegee, Emanuela, Hocka, Ingolda, Kharasha, Milasa, Prileshaeva, Rieche, Semenowa, Wallinga. Przegrupowanie Baeyera–Villigera (utlenianie aldehydów i ketonów do kwasów karboksylowych i estrów za pomocą nadtlenoestrów), reakcja Hocka (przemysłowa metoda otrzymywania acetonu i fenolu z wodoronadtlenku kumylu), epoksydacja olefin nadtlenokwasami (reakcja Prileshaeva) czy wreszcie enantioselektywna epoksydacja alkoholi allilowych (reakcja Sharplessa) to tylko niektóre przykłady ilustrujące znaczenie związków nadtlenowych dla syntezy organicznej.

Chemia substancji nadtlenowych jest dziedziną ciągle się rozwijającą. W ciągu ostatnich lat poczyniono postępy zarówno w syntezie nowych układów nadtlenowych, jak i ich wykorzystaniu. Wśród tych osiągnięć wymienić można reakcje z udziałem tlenu singletowego czy wyodrębnienie i wykorzystanie polinadtlenków $R-(O)_n-R'$. Prace Kopeckiego nad syntezą dioksetanów oraz Edwardsa nad syntezą dioksiranów zainspirowały wielu naukowców do badań nad otrzymywaniem i transformacjami cyklicznych układów nadtlenowych.

W ostatnich latach prowadzone są intensywne badania nad biologicznymi przemianami substancji nadtlenowych. Są one bowiem ważnymi produktami pośrednimi w procesach zachodzących w żywych komórkach, takich jak np. utlenianie enzymatyczne. Tworzenie się substancji nadtlenowych w organizmach żywych może być przyczyną destrukcji aminokwasów, cukrów, protein oraz hormonów. Patologiczne skutki tych procesów to starzenie się, nowotwory, niedokrwienie czy cukrzyca.

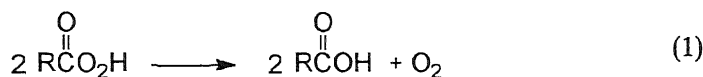
Wiązanie nadtlenowe ma niską energię dysocjacji (20–50 kcal/mol, w zależności od rodzaju związku nadtlenowego) i tym tłumaczy się małą stabilność nadtlenków. Mała energia dysocjacji wynika z oddziaływań między niewiązącymi orbitalami π usytuowanymi na atomach tlenu wiązania O—O. Trwałość nadtlenku zależna jest również od budowy grup R i R', których orbitale mogą również oddziaływać z niewiązącymi orbitalami π atomów tlenu. Na przykład nadtlenki aromatyczne nie zostały wyodrębnione, choć ich istnienie jako produktów pośrednich postuluje się w wielu przypadkach [1]. Fakt ten tłumaczy się obniżeniem energii dysocjacji w tych związkach na skutek silnie destabilizujących oddziaływań zdelokalizowanych orbitali pierścienia aromatycznego z wolnymi parami elektronowymi wiązania nadtlenowego [2].

Reakcje substancji nadtlennowych można podzielić na homolityczne (rodnikowe) i heterolityczne (jonowe). Na schemacie 1 przedstawiono kierunki przemian wiązania nadtlennowego w organicznych substancjach nadtlennowych.



Schemat 1. Rodzaje przemian wiązania nadtlennowego w organicznych substancjach nadtlennowych

Najpopularniejsza reakcja jednocząsteczkowego, homolitycznego rozpadu wiązania nadtlennowego na rodniki (a), zachodząca pod wpływem temperatury lub promieniowania, jest reakcją typową dla wszystkich klas substancji nadtlennowych i znalazła praktyczne zastosowanie. Teoretycznie możliwy jest również jednocząsteczkowy, heterolityczny rozpad wiązania nadtlennowego na jony (b). Rozpad taki nie jest konkurencyjny w stosunku do rozpadu homolitycznego [3] i postulowany jest jedynie w kilku przypadkach. Wiązanie O—O może ulegać przemianom również na skutek reakcji z innymi substancjami. Reakcje te również można podzielić na dwa zasadnicze typy. Po pierwsze, niektóre substancje nadtlennowe, np. wodoronadtlenki oraz nadtlennokwasy, są dobrymi donorami elektronów i mogą występować w reakcjach jako nukleofile (c). Z drugiej strony, substancje nadtlennowe wykazują właściwości „miękkich” elektrofilów i reagują z odczynnikami nukleofilowymi (d). W wyniku tej reakcji następuje heterolityczny rozpad wiązania nadtlennowego. Ta ambiwalentna natura substancji nadtlennowych najlepiej widoczna jest w samorzutnej reakcji rozpadu nadtlennokwasów w środowisku zasadowym [4]:



w której anion RCO_3^- odgrywa rolę nukleofila atakującego niezjonizowaną cząsteczkę nadtlennokwasu (elektrofil).

W ostatnich latach coraz częściej postuluje się, że reakcje nadtlenników z nukleofilami zachodzą zgodnie z mechanizmem przeniesienia elektronu (mechanizm SET) z cząsteczki nukleofila na atom tlenu wiązania nadtlennowego,

w wyniku czego w czasie reakcji powstają rodniki lub rodnikojony. Należy podkreślić, że jednoznaczne ustalenie mechanizmów wielu reakcji, którym ulegają substancje nadtlenowe, jest bardzo trudne, gdyż wymienione wcześniej typy reakcji (S_N2 , SET) mogą zachodzić w układzie reakcyjnym jednocześnie i najczęściej prowadzą do utworzenia takich samych produktów.

1. REAKCJE HOMOLITYCZNEGO ROZPADU WIĄZANIA NADTLENOWEGO W SUBSTANCJACH NADTLENOWYCH

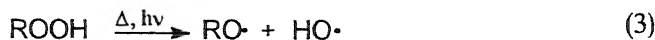
Reakcje homolitycznego rozpadu wiązania nadtlenowego można zapisać następującym równaniem:



Zachodzą one pod wpływem takich czynników, jak temperatura i promieniowanie. Powstające rodniki przekształcają się następnie do stabilnych produktów końcowych. Reakcje rodnikowego rozpadu substancji nadtlenowych można podzielić na następujące typy:

- homolityczny rozpad wiązania O—O na rodniki alkoksylowe,
- indukowany rozpad homolityczny wiązania O—O,
- równoczesny rozpad kilku wiązań w cząsteczce (reakcje uzgodnione).

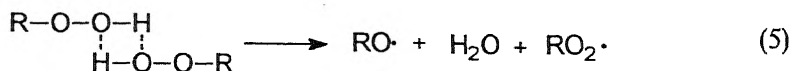
W przypadku wodoronadtlenków rzadko obserwuje się „czysty” rozpad homolityczny na rodnik alkoksylowy i hydroksylowy [5]:



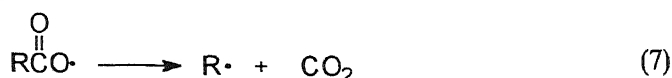
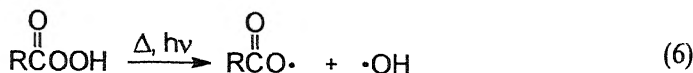
Zwykle towarzyszy mu rozpad indukowany, zachodzący pod wpływem innych rodników obecnych w mieszaninie reakcyjnej:



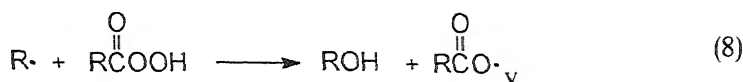
Indukowany rozpad wodoronadtlenków zachodzi również pod wpływem takich związków, jak alkeny, alkohole, aminy, kwasy karboksylowe, aldehydy i ketony. Mechanizm reakcji rozpadu zależy od środowiska reakcji oraz stężenia wodoronadtlenku. Przy wyższych stężeniach wodoronadtlenków możliwe jest utworzenie się dimerów i ich homolityczny rozpad:



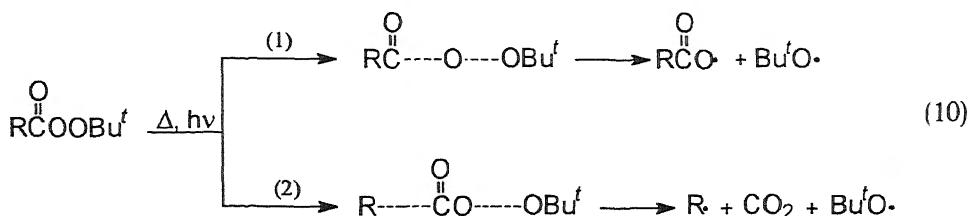
Nadtlenokwasy rozpadają się na reaktywne rodniki acylowe, które łatwo ulegają dekarboksylacji:



Powstałe rodniki alkilowe mogą zapoczątkować cały szereg reakcji indukowanego rozpadu nadtlenukwasów, w których mogą brać udział również cząsteczki rozpuszczalnika [6] (SH):



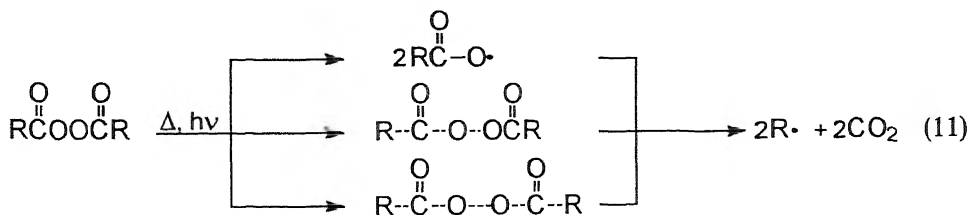
Termiczny rozpad nadtlenuoestrów może przebiegać w dwóch kierunkach [7] – homolitycznego rozerwania wiązania O—O (1) oraz reakcji uzgodnionej, podczas której rozerwaniu ulegają wiązania O—O i C—C (2):



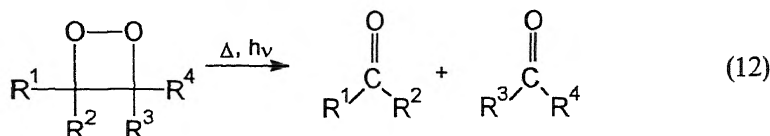
Większość nadtlenuoestrów rozpada się zgodnie z reakcją (2) [8–10], a szybkość rozpadu w dużym stopniu zależy od budowy podstawnika R, co tłumaczy się stabilizacją rodnika R[•]. Istnieją argumenty przemawiające za tezą, że reakcje takie bieżą poprzez częściowo spolaryzowany stan przejściowy [11]:



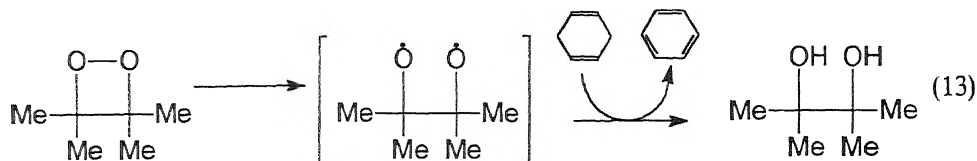
Podobny przebieg mają reakcje homolitycznego rozpadu nadtlenuków diacylowych, gdzie homolitycznemu rozpadowi wiązania nadtlenowego towarzyszą reakcje uzgodnione (równoczesne rozerwanie wiązań C—O i C—C) [12]. Trwałość nadtlenuków diacylowych jest silnie zależna od budowy podstawników R i R' [13–15]:



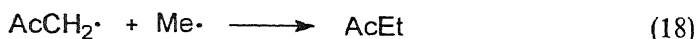
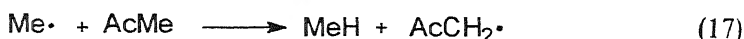
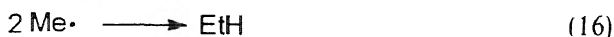
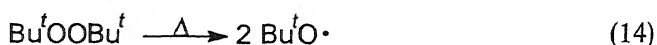
Cykliczne substancje nadtlenowe, takie jak dioksyran i dioksetany, szczególnie łatwo ulegają reakcjom rozpadu termicznego. Produktami rozpadu dioksetanów są odpowiednie związki karbonylowe:



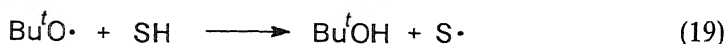
Mechanizm tej reakcji można wyjaśnić zarówno poprzez homolityczny rozpad O—O, jak i reakcję uzgodnioną (równoczesny rozpad wiązań O—O oraz C—C) [16]. Eksperymenty z zastosowaniem rozpuszczalników protycznych potwierdziły mechanizm homolitycznego rozpadu [17]:



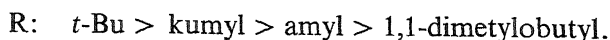
W grupie nadtlenuków dialkylowych dobrze przebadane są reakcje termicznego rozpadu homolitycznego symetrycznych nadtlenuków di-trzeciorzędowych. Związki te wykorzystuje się bowiem jako inicjatory reakcji wolnorodnikowych [18] (utlenianie, polimeryzacja). Najczęściej stosuje się do tego celu nadtlenek dikumylowy oraz di-*tert*-butylowy. Stąd też w literaturze chemicznej znaleźć można wiele prac poświęconych kinetyce rozpadu tych nadtlenuków, zarówno w fazie gazowej [19–21], jak i ciekłej [22–24]. Rozpad di-trzeciorzędowych symetrycznych nadtlenuków dialkylowych jest reakcją pierwszego rzędu. Reakcje rozpadu indukowanego zachodzą tylko w szczególnych przypadkach. Trzeciorzędowe rodniki alkoksylowe przekształcają się do stabilnych produktów końcowych w reakcjach rekombinacji, oderwania rodnika lub dysproporcjonowania. Na przykład końcowymi produktami reakcji przebiegającej w fazie gazowej są: ketony, etery, węglowodory, epoksydy i alkohole [25]:



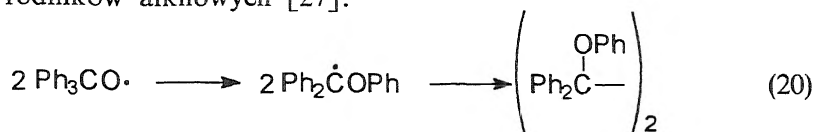
W roztworze rodniki alkoksylowe mogą reagować z cząsteczkami rozpuszczalników protycznych (SH):



Zdolność odrywania atomu wodoru przez rodniki alkoksylowe jest ważną właściwością produktów homolitycznego rozpadu nadtlenuków w świetle ich wykorzystania jako inicjatorów reakcji wolnorodnikowych. Ostatnie badania wykazały, że zdolność ta jest zależna od budowy grup alkilowych R w cząsteczce nadtlenuku ROOR i zmniejsza się w następującym szeregu [26]:



Rodniki alkoksyłowe zawierające grupy aromatyczne mogą przegrupowywać się do rodników alkilowych [27]:

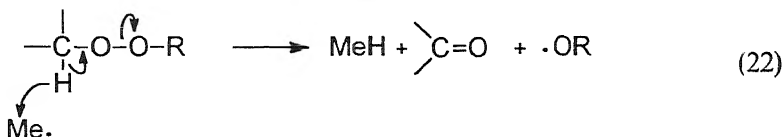


Proste, symetryczne nadtlarki I- i II-rzędowe, takie jak: nadtlarek dimetylowy, dietylowy, dipropyłowy, dibutyłowy i wiele innych, rozpadają się z wytworzeniem I- lub II-rzędowych rodników alkoksyłowych, które ulegają głównie reakcji dysproporcjonowania w klatce rozpuszczalnika:

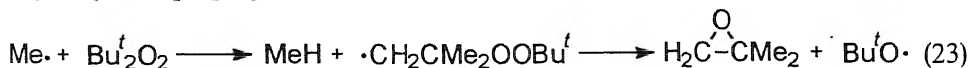


Stąd też głównymi produktami rozpadu tych nadtlareków są aldehydy, ketony i alkohole. W małych ilościach powstaje również tlenek węgla, formaldehyd, węglowodory, wodór cząsteczkowy oraz dwutlenek węgla.

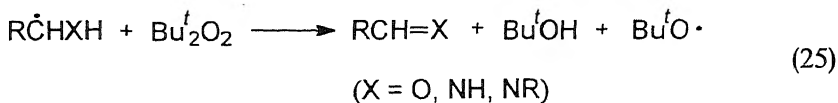
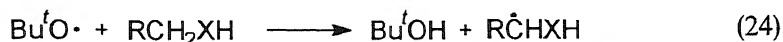
Homolityczny rozpad O—O w nadtlarkach dialkilowych zachodzi również pod wpływem innych rodników obecnych w układzie reakcyjnym (rozpad indukowany). Dotyczy to przede wszystkim nadtlareków posiadających w swej budowie I- i II-rzędowe grupy alkilowe R i R', w których możliwe jest oderwanie atomu wodoru z pozycji C_α [28]:



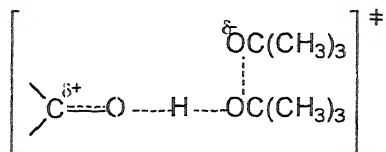
Znane są również reakcje indukowanego rozpadu nadtlareków di-trzeciorzędowych, np. [29]:



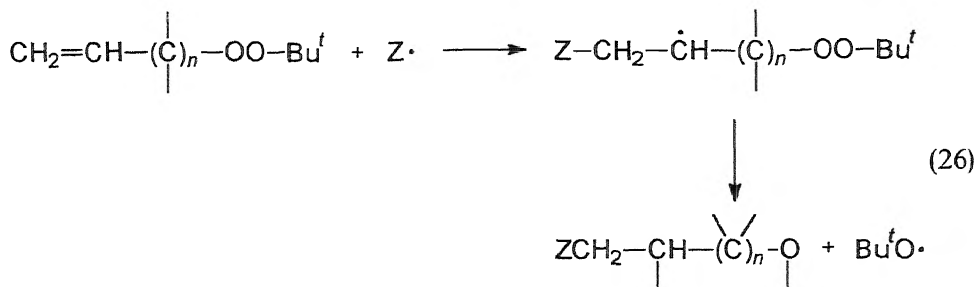
Reakcje indukowanego rozpadu nadtlareków dialkilowych zachodzą w rozpuszczalnikach protycznych (I- i II-rzędowe alkohole, I- i II-rzędowe aminy) [30, 31]:



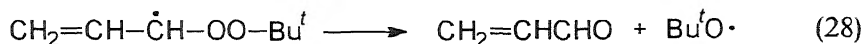
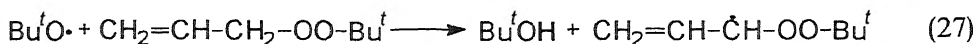
Przypuszcza się, że w pierwszym etapie tworzy się wiązanie wodorowe pomiędzy atomem wodoru grupy hydroksylowej lub aminowej a tlenem grupy nadtlarekowej, co prowadzi do powstania stanu przejściowego o następującej strukturze [32]:



Nadtlenki posiadające w swej strukturze wiązania wielokrotne szczególnie łatwo ulegają reakcji rozpadu indukowanego [33]. Reakcja ta może zachodzić poprzez addycję rodnika do wiązania podwójnego [34]:

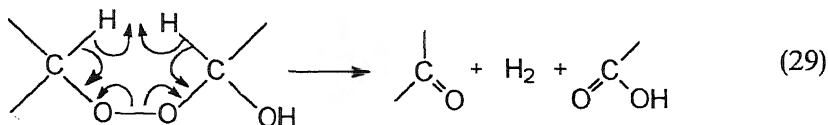


lub też przez oderwanie wodoru od allilowego atomu węgla [35]:



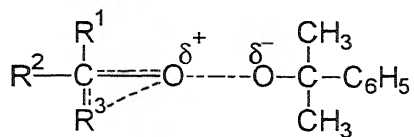
W wyniku reakcji indukowanego rozpadu homolitycznego nienasyconych układów nadtlenowych w różnych rozpuszczalnikach można otrzymać oksirany i oksetany [36–41].

Niektóre nadtlenki mogą rozpadać się w reakcjach uzgodnionych [42]. Reakcje takie zaobserwowano w przypadku nadtlenków podstawionych w pozycjach C_z grupami hydroksylowymi lub alkoksylowymi ($\text{RC}(\text{OH})\text{HO}_2\text{C}(\text{OH})\text{HR}$, $\text{RC}(\text{OR})\text{HO}_2\text{C}(\text{OR})\text{HR}$, $\text{R}_2\text{CHO}_2\text{C}(\text{OH})\text{HR}$), jak również niektórych di-II-rzędowych nadtlenków dialkilowych [43]:



Wpływ budowy grup R i R' na trwałość wiązania O—O w nadtlenkach dialkilowych nie jest dostatecznie zbadany, prawdopodobnie ze względu na trudności w syntezie odpowiednich substancji wzorcowych. W ostatnich czasach ukazały się prace, które wnoszą nowe spojrzenie na to zagadnienie. Richardson i współpr. [44] zaobserwowali niewielki, zmniejszający szybkość homolitycznego rozpadu O—O wpływ elektronoakceptorowych podstawników X w nadtlenkach typu $\text{Bu}^t\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{CH}_2\text{Cl}$, CH_2Br , CO_2CH_3 ,

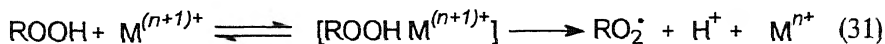
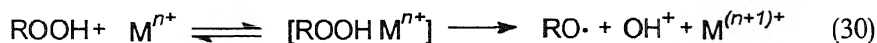
CH₂OCOCH₃). Interesujące badania nad rozpadem niesymetrycznych nadtlenczków dialkilowych Bu^tOOC(CH₃)₂Y [45] (Y – podstawniki alkilowe), cyklicznych i acyklicznych *gem*-nadtlenków [46] oraz α-oksy- i α-peroksynadtlenków [47] przedstawili Matsuyama i współpr. Wynika z nich, że elektrodonorowe podstawniki alkilowe w pozycji C_α zwiększają szybkość homolitycznego rozpadu O—O. Autorzy tłumaczą to zjawisko stabilizacją stanu przejściowego przez efekt indukcyjny i nadsprężenie C—H elektronodonorowych podstawników C_α. Wnioski te potwierdzają również nasze ostatnie prace nad rozpadem niesymetrycznych nadtlenków dialkilowych (ROOR', gdzie R = C₆H₅C(CH₃)₂; R' = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, *izo*-C₄H₉, *sec*-C₄H₉, *tert*-C₄H₉, C₇H₁₅, C₁₂H₂₅, CH₂CH = CH₂) [48], gdzie stwierdzono, że szybkość homolitycznego rozpadu nadtlenków dialkilowych różniących się rzędowością grup alkilowych R' maleje w następującej kolejności: *izo*-Bu > *tert*-Bu > *sec*-Bu > Bu > allil. Taki szereg reaktywności można wytłumaczyć mechanizmem reakcji zaproponowanym przez Matsuyamę i współpr. Zgodnie z nim w czasie reakcji rozpadu powstaje częściowo spolaryzowany stan przejściowy o następującej strukturze:



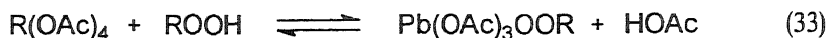
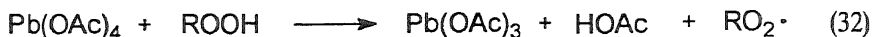
Stabilizujący wpływ podstawników w pozycji C_α jest sumą efektów indukcyjnych oraz nadsprężenia C—H. Ponadto stwierdzono, że szybkość rozpadu nadtlenków zmniejsza się wraz z długością łańcucha grupy alkilowej R', co można tłumaczyć tym, że wraz ze zwiększaniem się podstawnika R' rośnie bezwładność cząsteczki. Może to wpłynąć na zmniejszenie częstotliwości oscylacji wiązania O—O i w konsekwencji obniżyć jego podatność na zerwanie.

2. HOMOLITYCZNY ROZPAD WIĄZANIA NADTLENOWEGO POD WPLYWEM JONÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH

Obecność katalitycznych ilości jonów metali o zmiennej wartościowości przyspiesza homolityczny rozpad wiązania nadtlenowego w większości substancji nadtlenowych. Wodoronadtlenki rozpadają się z dużą szybkością w obecności kompleksów lub soli takich metali, jak np. Cu, Co, Mn, dając rodniki alkoksyłowe i alkilonadtlenowe [49]:

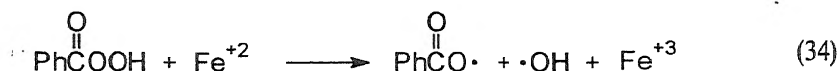


Szybkość tych reakcji zależy od rodzaju metalu oraz ligandów. Jony żelaza i tytanu dają wyłącznie rodniki alkoksyłowe, gdyż reakcja (31) jest bardzo wolna. W wyniku reakcji octanu ołowiu(IV) z wodoronadtlenkami powstają głównie rodniki alkilnadtlenowe (mechanizm SET). Możliwa jest również reakcja wymiany ligandów [50]:



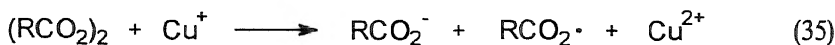
Powstające w wyniku katalizowanego rozpadu rodniki alkoksyłowe mogą zapoczątkować nowe łańcuchy kinetyczne, reagując z innymi substancjami. Przykładem może być proces utleniania alkanów i alkenów wodoronadtlenkami do nadtlenków lub reakcje addycji rodników alkoksyłowych do wiązania podwójnego z utworzeniem alkoholi.

Wytworzone wobec jonów metali rodniki alkoksyłowe i nadtlenowe mogą ulegać wewnątrzcząsteczkowym przekształceniom (otwarcie pierścienia, przegrupowanie). Nadtlenokwasy aromatyczne, takie jak kwas nadtlenobenzoesowy, pod wpływem soli Ti(III), Co(II), Fe(II), Cr(IV) rozpadają się według schematu [51]:

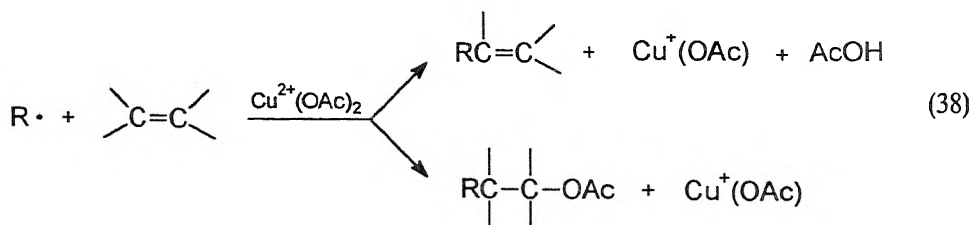


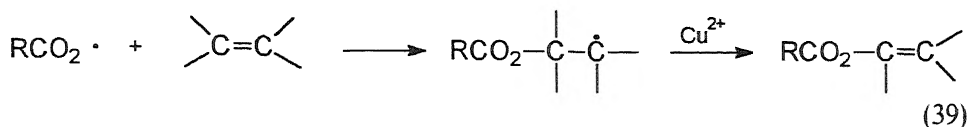
Reakcje tego typu wykorzystuje się do katalitycznego utleniania alkoholi drugorzędowych do ketonów [52]. Natomiast kwas nadtlenooctowy rozpuszczony w kwasie octowym, w obecności soli Cu(I) i Fe(II) ulega reakcji rozpadu z wytworzeniem tlenu oraz dwutlenku węgla.

Sole metali przejściowych (przede wszystkim Cu(I), Cu(II) oraz Fe(II)) wykorzystuje się jako katalizatory reakcji nadtlenków diacylowych z wieloma reagentami. Sole metali promują reakcje redoks, a powstające rodniki $\text{RCO}_2\cdot$ ulegają dalszym przemianom [53]:

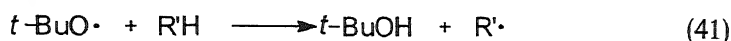
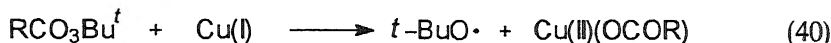


W syntezie organicznej katalizowany rozpad substancji nadtlenowych wykorzystuje się do podstawienia olefin grupami alkilowymi (z rodników $\text{R}\cdot$) lub acyloksyłowymi (z rodników $\text{RCO}_2\cdot$):



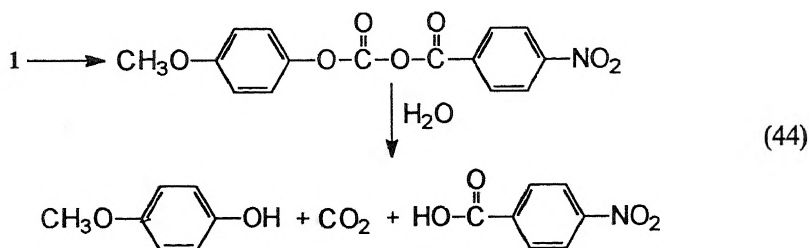
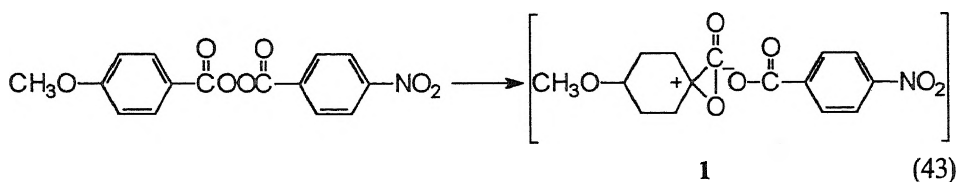


Katalizowany rozpad homolityczny nadtlenoestrów, zachodzący w obecności jonów miedzi, wykorzystuje się w syntezie organicznej do otrzymywania estrów z węglowodorów R'H. Reakcja przebiega według mechanizmu łańcuchowego [54]:



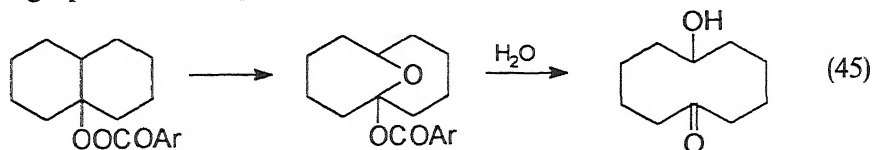
3. HETEROLITYCZNY ROZPAD WIĄZANIA NADTLENOWEGO

Reakcja jednocząsteczkowego rozpadu heterolitycznego substancji nadtlennych na jony jest mniej prawdopodobna niż rozpad homolityczny [3]. Jednak w przypadku niektórych układów nadtlennych reakcje takie są postulowane. Ponieważ istnienie wolnych oksykationów w roztworach jest mało prawdopodobne [55], heterolitycznemu rozpadowi O—O towarzyszy zwykle wewnątrzcząsteczkowe przegrupowanie. I tak, na przykład nadtlenek 4-metoksy-4'-nitrobenzoilowy, mający silnie spolaryzowane wiązanie O—O, ulega reakcji heterolitycznego rozpadu pod wpływem podwyższonej temperatury. Mechanizm reakcji, na podstawie eksperymentów z nadtlenkiem znakowanym izotopem ^{18}O , zaproponował Denney [56]:

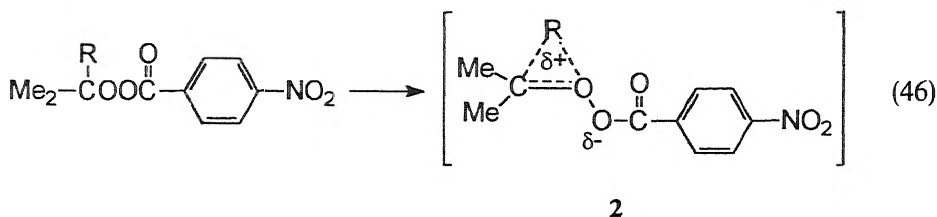


Uważa się, że według tego mechanizmu biegnie reakcja termicznego rozpadu niektórych nadtlennków diacylowych $\text{RC(O)OOC(O)R}'$, gdzie R, R' to II-, III-rzędowe podstawniki alkilowe lub podstawniki aryłowe [57, 58]. Do reak-

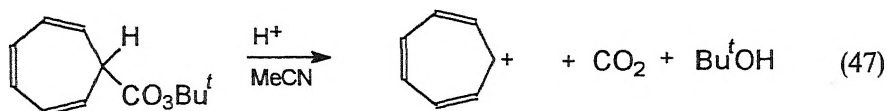
cji heterolitycznego rozpadu zalicza się również termiczny rozpad nadtlenoestrów (przegrupowanie Criegee) [59]:



Badania nad mechanizmem rozpadu podstawionych nadtlenoobenooesanów wykazały, że reakcja biegnie z wytworzeniem polarnego stanu przejściowego **2**, w którym ładunek dodatni jest lepiej stabilizowany [60]:

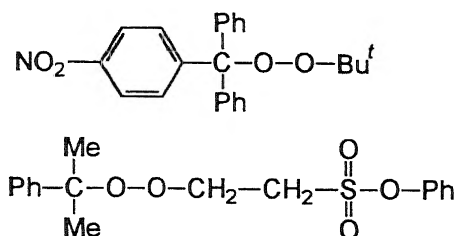


Szybkość reakcji jest w dużym stopniu zależna od polarności rozpuszczalnika oraz od elektrodonorowych właściwości grupy migrującej R [61]. W wyniku reakcji przegrupowania Criegee niektórych nadtlenoestrów można uzyskać stabilne karbokationy [62]:



Uważa się, że nadtlutki dialkylowe ROOR', gdzie R i R' to podstawniki alkilowe lub arylalkilowe, nie ulegają jednocząsteczkowemu rozpadowi heterolitycznemu na anion i kation alkoksylowy. Tłumaczy się to małą polaryzacją wiązania O—O w tych substancjach.

Jednakże w literaturze chemicznej znajdują się pojedyncze doniesienia, że niesymetryczne nadtlutki dialkylowe zawierające podstawniki zwiększające polaryzację wiązania O—O [63–65] mogą ulegać takim reakcjom, np.:



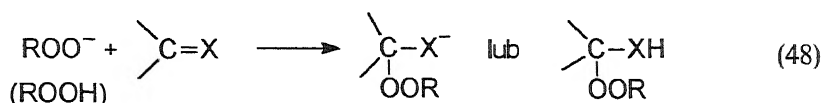
Pod wpływem ogrzewania w rozpuszczalnikach o małej polarności (kumena, bromobenzen) otrzymuje się produkty typu przegrupowania Crie-

gee. Tak więc jonowy rozpad wiązania O—O, chociaż mniej prawdopodobny niż reakcje rodnikowe, jest możliwy także w przypadku nadtlenców dialkilowych.

4. REAKCJE SUBSTANCJI NADTLENOWYCH Z ODCZYNNIKAMI ELEKTROFILOWYMI

Aniony nadtlenowe ROO^- należą do α -nukleofilów. Reakcje, w których substancje nadtlenowe są nukleofilami, można podzielić na:

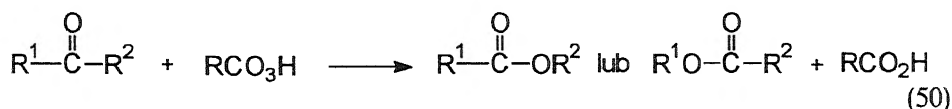
a) reakcje addycji:



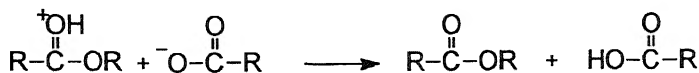
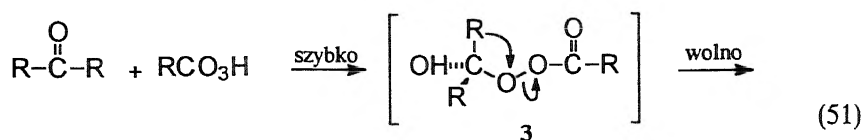
b) reakcje podstawienia:



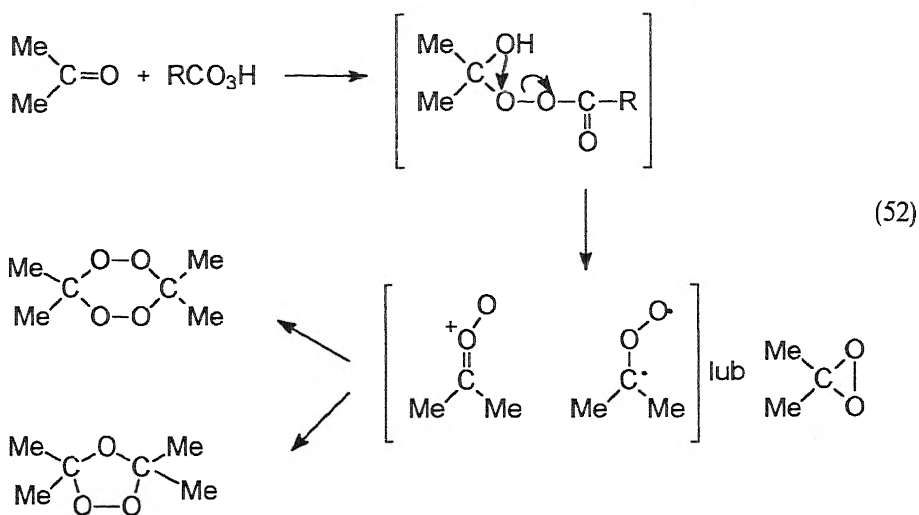
Przykładem reakcji pierwszego typu może być utlenianie związków karbonylowych za pomocą nadtlencokwasów, znane jako reakcja Baeyera–Villigera [66]:



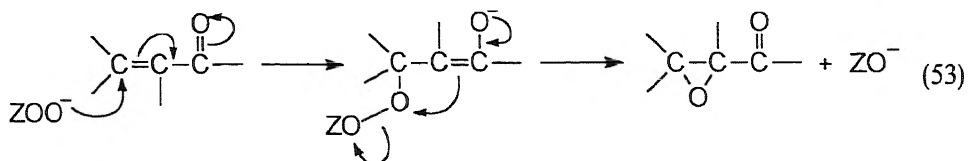
W pierwszym etapie reakcji następuje nukleofilowy atak nadtlencokwasu na karbonyłowy atom węgla, utworzenie się adduktu **3**, a następnie migracja grupy R do elektrofilowego atomu tlenu wiązania nadtlenowego [67]:



Alifatyczne acykliczne ketony, w których podstawniki R nie są zdolne do migracji (np. aceton), nie ulegają tej reakcji, dając zamiast estrów nadtlenciki. Wiązanie O—O w utworzonym addukcie keton–nadtlenokwas (**3**) może ulegać zarówno homolitycznemu, jak i heterolitycznemu rozpadowi [68, 69]:

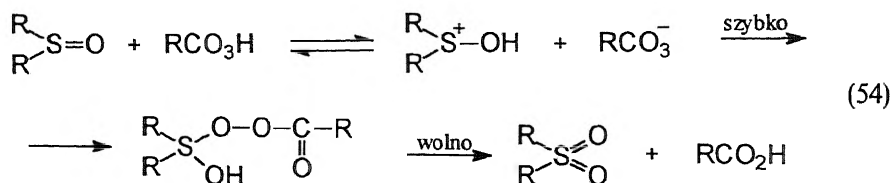


Reakcje epoksydacji α, β -nienasyconych ketonów i aldehydów za pomocą soli sodowych wodoronadtlenków alkilowych polegają na addycji anionu nadtlennego do atomu węgla C_β [70]:



Z = wodór, alkil.

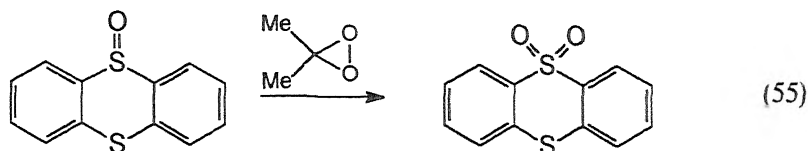
Interesującym przykładem reakcji z udziałem substancji nadtlennych w roli nukleofilu jest reakcja utleniania sulfotlenków do sulfonów za pomocą nadtlennokwasów. Przebiega ona w dwóch etapach – wytworzenia nukleofilowego anionu nadtlennokwasowego oraz jego ataku na atom siarki w cząsteczce sulfotlenku [71, 72]:



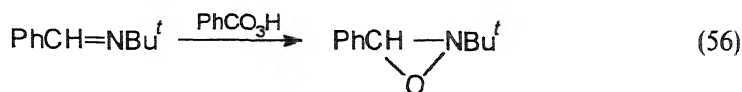
Podobny mechanizm proponuje się dla utleniania sulfotlenków nadtlennokwasami w środowisku alkalicznym [73]. Mechanizm ten jest o tyle interesujący, że utlenianie siarczków nadtlennokwasami przebiega przez atak atomu siarki na elektrofilowy atom tlenu nadtlennokwasu [74], podobnie zresztą jak utlenianie

siarczków wodoronadtlenkami czy nadtlenkami diacylowymi. Utlenianie siarczków i sulfotlenków nadtlenokwasami to przykład ambiwalentnego charakteru substancji nadtlenowych, które w zależności od warunków mogą przejawiać zarówno właściwości elektrofilowe, jak i nukleofilowe.

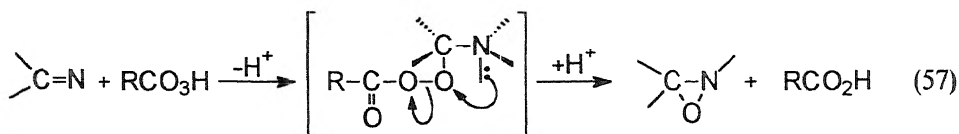
Nukleofilowe właściwości wykazuje także 1,2-dimetyldioksiran w reakcji utleniania sulfotlenku tiantrenu [75]:



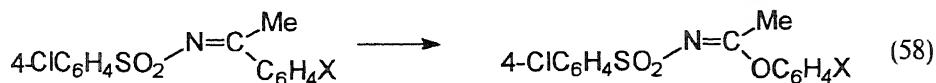
Utlenianie imin za pomocą nadtlenokwasów jest ważną metodą otrzymywania oksazyrydyn [76]:



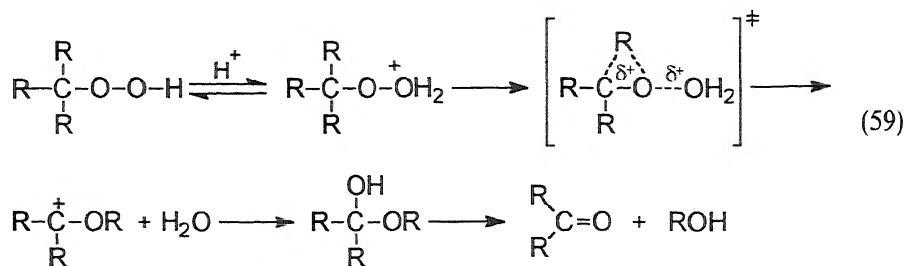
Istnieją dwie propozycje mechanizmu tej reakcji: jednoetapowy, nukleofilowy atak C=N na atom tlenu w cząsteczce nadtlenokwasu [77] oraz mechanizm dwuetapowy, analogiczny do mechanizmu reakcji Baeyera–Villigera [78]:



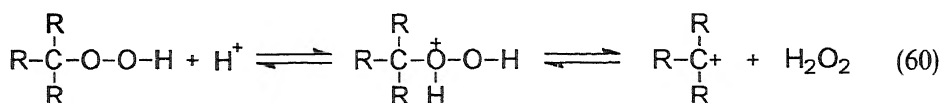
Ten ostatni mechanizm potwierdzają kinetyczne badania nad wpływem rozpuszczalników oraz katalizatora na szybkość reakcji, a także obliczenia kwantowochemiczne [79]. Dodatkowym jego potwierdzeniem może być wyodrębnienie typowego dla reakcji Baeyera–Villigera adduktu w przypadku utlenienia alifatycznego imin oraz sulfonoinimin kwasem 3-chloronadbenzoesowym [80]:



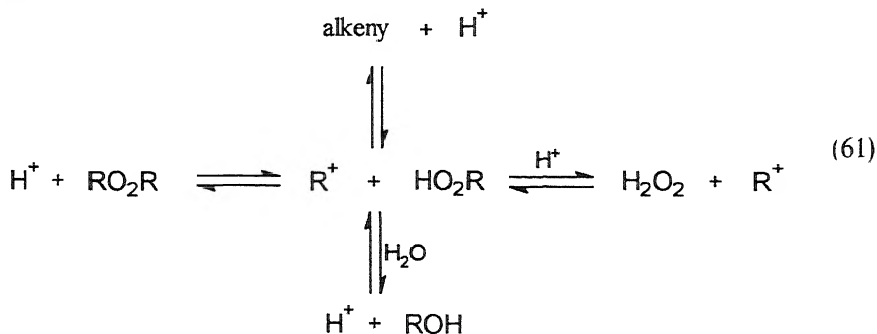
Do grupy reakcji, w których substancje nadtlenowe występują jako nukleofile, zaliczyć można także ich rozpad katalizowany kwasami. Wodoronadtlenki pod wpływem kwasów protonowych rozpadają się na odpowiednie alkohole i ketony. Pierwszym etapem reakcji jest atak protonu na „nukleofilowy” atom tlenu, a następnie przegrupowanie [81]:



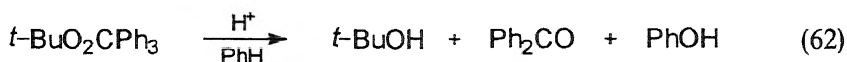
Możliwy jest również elektrofilowy atak protonu na atom tlenu sąsiadujący z atomem węgla w cząsteczce wodoronadtlenku. Rozerwaniu ulega wtedy wiązanie C—O:



Nadtlenki dialkylowe pod wpływem silnych kwasów ulegają podobnemu rozpadowi, szczególnie wtedy, gdy utworzony karbokation R^+ jest dobrze stabilizowany [81]:



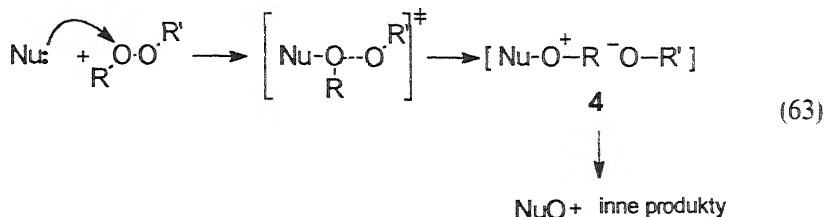
W niektórych przypadkach, kiedy karbokationy nie są stabilizowane (np. w niepolarnych rozpuszczalnikach), pod wpływem kwasów zachodzi przegrupowanie Criegee [82]:



5. REAKCJE SUBSTANCJI NADTLENOWYCH Z ODCZYNNIKAMI NUKLEOFILOWYMI

Dużą liczbę reakcji organicznych substancji nadtlenowych można zakwalifikować jako reakcje podstawienia nukleofilowego na „elektrofilowym” atomie tlenu wiązania O—O. Wiązanie to ulega następnie heterolitycznemu

rozpadowi z utworzeniem pary jonowej 4. W rezultacie otrzymuje się produkty utleniania cząsteczki nukleofila (NuO) lub też inne związki powstałe na skutek stabilizacji pary jonowej:



Według tego mechanizmu zachodzą reakcje utleniania alkenów, amin, hydroksyloamin, siarczków, dwusiarczków, enamin, fosfin, imin i wielu innych substancji o charakterze nukleofilowym. Najbardziej efektywne „elektrofilowe” utleniacze z grupy organicznych substancji nadtlenowych to nadtlenokwasy, nadtlenki diacylowe, a także dioksyirany i dioksetany.

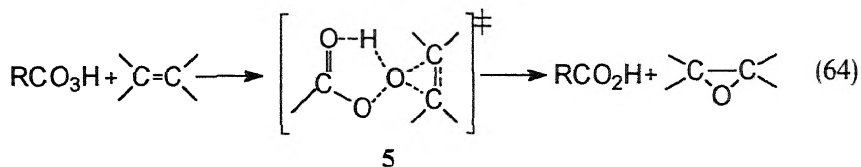
Obliczenia kwantowochemiczne prowadzone na przykładzie nadtlenokwasów [83, 84] wskazują na to, że elektrofilowe właściwości substancji nadtlenowych nie wynikają z oddziaływań elektrostatycznych (atomy tlenu wiązania O—O obdarzone są ujemnym ładunkiem), lecz z niskiego poziomu energetycznego niewiążącego orbitalu σ^* wiązania O—O. Umożliwia to efektywne nakładanie się orbitalu HOMO nukleofila i LUMO wiązania nadtlenowego [85].

Należy podkreślić, że w ostatnich latach coraz częściej dla reakcji substancji nadtlenowych z nukleofilami postuluje się mechanizm SET. Polega on na przeniesieniu pojedynczego elektronu z cząsteczki nukleofila na atom tlenu wiązania nadtlenowego, w wyniku czego w czasie reakcji powstają rodniki lub rodnikojony, a wiązanie nadtlenowe ulega rozerwaniu.

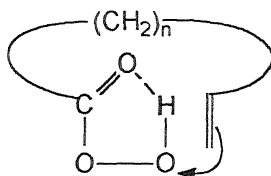
5.1. WODORONADTLENKI I NADTLENOKWASY ORGANICZNE

Nadtlenokwasy są bardzo efektywnymi „elektrofilowymi” utleniaczami. Wodoronadtlenki są mniej aktywne w reakcjach z nukleofilami, gdyż RO^- jest grupą trudniej odchodzącą niż RCOO^- .

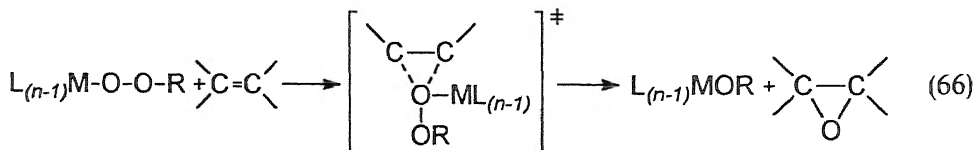
Charakterystyczna dla nadtlenokwasów jest reakcja „elektrofilowego” utleniania związków mających wolną parę elektronową lub wiązanie π . Przykładem jest reakcja epoksydacji alkenów za pomocą nadtlenokwasów (reakcja Prilesheieva). Para elektronowa orbitalu π wiązania podwójnego alkenu atakuje elektrofilowy atom tlenu wiązania nadtlenowego, tworząc stan przejściowy 5 [86]:



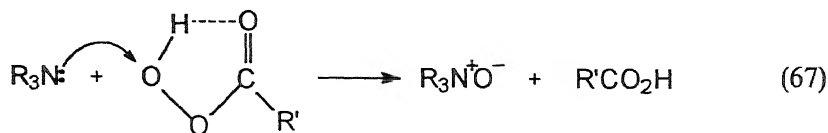
Gdy wiązanie podwójne usytuowane jest w odpowiedniej pozycji w stosunku do wiązania nadtlenowego, możliwa jest wewnątrzcząsteczkowa epoksydacja [87]:



Analogiczne reakcje z udziałem wodoronadtlenków zachodzą, jeśli cząsteczka wodoronadtlenku ma grupę aktywującą w pozycji C_α . Wodoronadtlenki posiadające grupy estrowe, aminowe, karbonylowe lub nitrylowe stosowane są do stereospecyficznego epoksydacji alkenów [88–90]. Niepodstawione wodoronadtlenki zdolne są do epoksydacji alkenów tylko w obecności katalizatorów – kompleksów lub soli wanadu, molibdenu oraz tytanu. Przypuszcza się, że w trakcie reakcji tworzą się kompleksy metaloalkilnadtenkowe, których zdolność utleniająca jest wielokrotnie wyższa niż wyjściowych wodoronadtlenków [91]:



Przykładem reakcji, w których związki nadtlenowe występują jako elektrofile, jest utlenianie związków zawierających azot przez nadtenokwasy i wodoronadtlenki. Typową, często stosowaną w praktyce reakcją jest utlenianie amin trzeciorzędowych do ich N-tlenków [92, 93]:



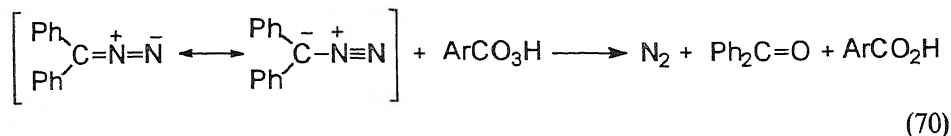
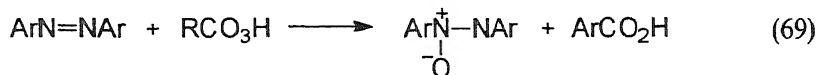
Utlenianie amin pierwszorzędowych nadtenokwasami zachodzi etapowo, poprzez utworzenie hydroksyloaminy aż do związków nitrowych [94]:



Podobne reakcje z udziałem wodoronadtlenków zachodzą tylko wtedy, gdy katalizowane są kompleksami wanadu, tytanu lub molibdenu [95]. Mechanizm tych reakcji jest podobny do reakcji utleniania olefin przez nadtenokwasy. Produkty utleniania amin pierwszorzędowych zależą od użytego do re-

akcji katalizatora, np. anilina utlenia się do nitrobenzenu w obecności kompleksów wanadu i molibdenu [96], a w obecności kompleksów tytanu do azoksybenzenu [97]. Mechanizm niekatalitycznego utleniania amin wodoronadtlenkami jest złożony i przebiega przez pośrednie produkty rodnikowe [98].

Również w przypadku reakcji utleniania związków azowych nadtlenokwasami postuluje się atak nukleofilowego atomu azotu na atom tlenu [99]. Utlenianie związków dwuazowych przebiega przez atak nukleofilowego atomu węgla na wiązanie nadtlenowe nadtlenokwasu [100]:



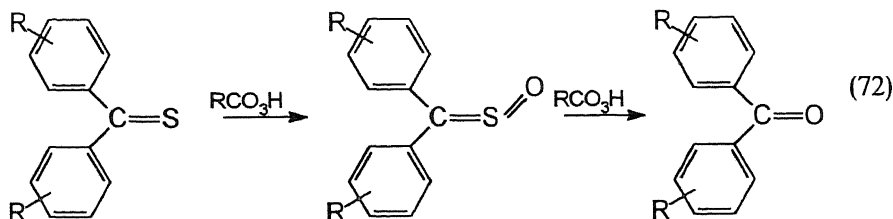
Reakcja nadtlenokwasów z iminami jest przykładem ambiwalentnego zachowania się nadtlenokwasów. Poprzednio opisano reakcje utleniania imin do oksazyrydyn, przebiegające zgodnie z mechanizmem analogicznym do mechanizmu reakcji Baeyera–Villigera. W przypadku utleniania 3,4-dihydroksyizo-chinoliny, gdzie addycja do wiązania C=N nie jest preferowana, zachodzi elektrofilowe utlenianie do nitronów [101] C=N → O.

Nadtlenokwasy stosuje się często jako dobre utleniacze związków organicznych zawierających siarkę. Utleniają one siarczki do sulfotlenków zgodnie z mechanizmem analogicznym do epoksydacji olefin [102]. Dalsze utlenianie sulfotlenków do sulfonów zachodzi ze znacznie mniejszą szybkością [103].

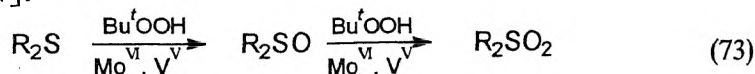
Tiole można utlenić za pomocą nadtlenokwasów do dwusiarczków, a gdy stosuje się nadmiar czynnika utleniającego, do kwasu alkilosulfonowego [104]:



Natomiast tiony można utlenić nadtlenokwasami do ketonów [105]:

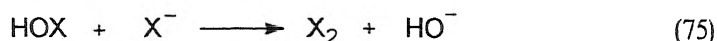


Wodoronadtlenki są gorszymi utleniaczami od nadtlenokwasów i ich reakcje z organicznymi związkami siarki zachodzą tylko wobec katalizatorów (Mo, W, Ti, V) [106, 107]:



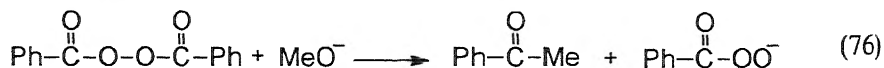
Organiczne związki fosforu na III stopniu utlenienia są silnymi nukleofilami i bardzo łatwo ulegają utlenieniu zarówno nadtlenokwasami [108], jak i wodoronadtlenkami [109]. Z fosforyn i fosfin otrzymuje się odpowiednie fosforany i tlenki fosfin.

Nadtlenokwasy i wodoronadtlenki utleniają również jony halogenkowe, a reakcja z jonem jodkowym, łatwo wchodzącym w reakcje zarówno z nad-tlenokwasami, jak i wodoronadtlenkami, znalazła swoje zastosowanie jako jodometryczna metoda oznaczania zawartości substancji nad-tlenowych [110]. Ogólnie, reakcje z jonami halogenkowymi będą przez ich nukleofilowy atak na atom tlenu wiązania nad-tlenowego [111]:

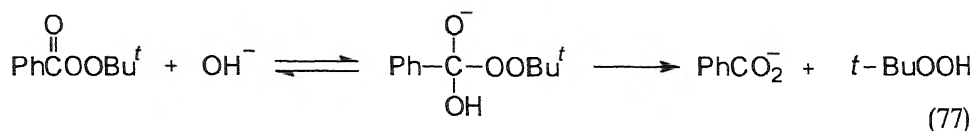


5.2. NADTLENKI DIACYLOWE I NADTLENOESTRY

Nadtlenki diacylowe, a zwłaszcza nad-tlenoestry są znacznie słabszymi elektrofilami niż nad-tlenokwasy organiczne. Niemniej znane są reakcje, w których nad-tlenki diacylowe i nad-tlenoestry reagują z odczynnikami nukleofilowymi. Twarde nukleofile, takie jak jony alkoksylo-we czy hydroksylo-we, atakują karbonylowy atom węgla, powodując zerwanie wiązania C—O [112]:

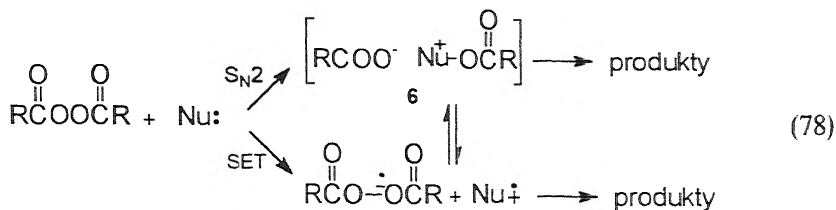


Podobna reakcja z udziałem nad-tlenoestrów prowadzi do utworzenia wodoronadtlenków [113]:



Inne odczynniki nukleofilowe, nie obdarzone ładunkiem, reagują z nad-tlenkami diacylowymi i nad-tlenoestrami poprzez atak na atom tlenu wiązania nad-tlenowego. Wykrycie za pomocą techniki ESR rodnikowych produktów pośrednich w reakcjach z niektórymi nukleofilami spowodowało, że zaproponowano dwa możliwe mechanizmy reakcji nad-tlenków diacylowych z nukleofilami:

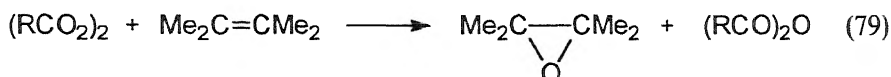
- 1) substytucja nukleofilowa na atomie tlenu wiązania nad-tlenowego z utworzeniem pary jonowej 6,
- 2) przeniesienie elektronu z cząsteczki nukleofila i utworzenie rodnikojonów (mechanizm SET):



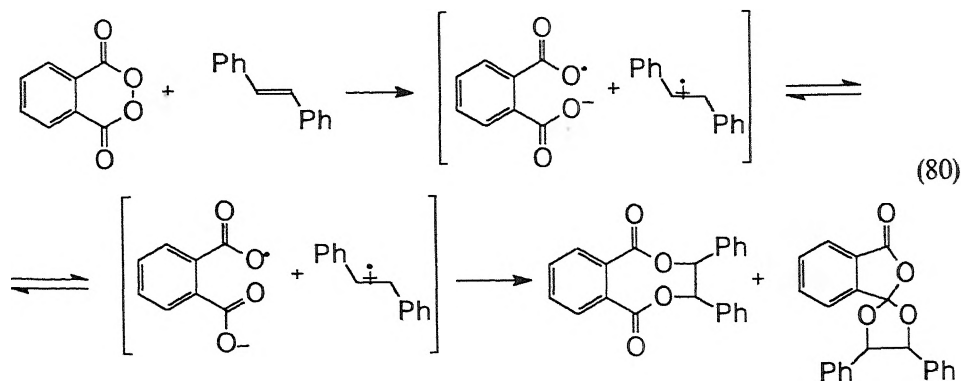
Rodnikowe produkty pośrednie mogą powstawać zarówno w wyniku reakcji SET, jak i homolitycznego rozpadu pary jonowej 6, tak więc jednoznaczne ustalenie prawidłowego mechanizmu jest trudne. Analiza produktów w większości przypadków nie rozstrzyga o mechanizmie tych reakcji. Aby rozwiązać ten problem, stosowano różne techniki, np.: badanie wpływu potencjału jonizującego odczynnika nukleofilowego na szybkość reakcji, eksperymenty z reagentami znakowanymi izotopami, kinetyczny efekt izotopowy, stosowanie „łapaczy” rodników i wiele innych.

Szeroko badane były reakcje nadtlenuków diacylowych i nadtlenoestrów z π -elektronowymi odczynnikami nukleofilowymi, takimi jak: alkeny, węglowodory aromatyczne, fenole, hydrochinony, pochodne pirołu, indolu, tiofenu. Dla większości tych reakcji proponuje się mechanizm SET.

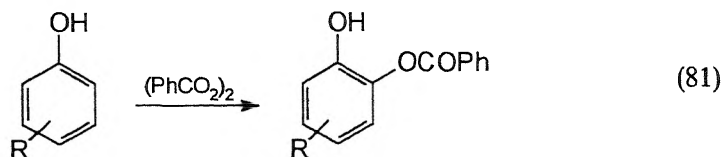
Nadtlenki diacylowe utleniają proste alkeny do epoksydów [114]:



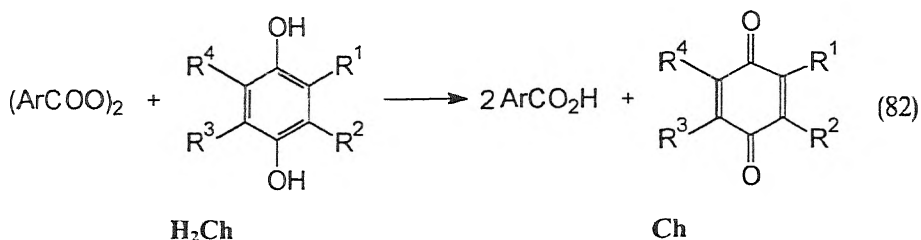
Cykliczne nadtlenki diacylowe w reakcji z *trans*-stilbenem dają ftalany oraz ftalidy [115]. Reakcja przebiega zgodnie z następującym schematem:



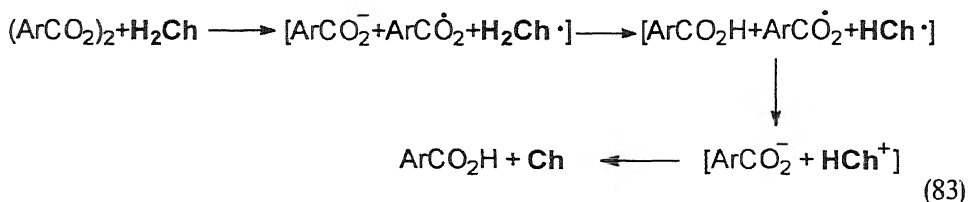
Reakcje nadtlenuków diacylowych ze związkami aromatycznymi, takimi jak fenole [116], dimetoksybenzeny [117] czy pochodne pirołu [118], prowadzą do otrzymania odpowiednich estrów, np.:



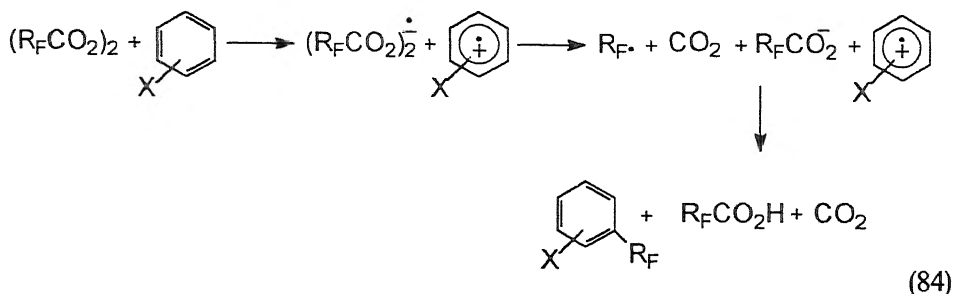
Hydrochinony wobec nadtlenców diacylowych utleniają się do odpowiednich chinonów:



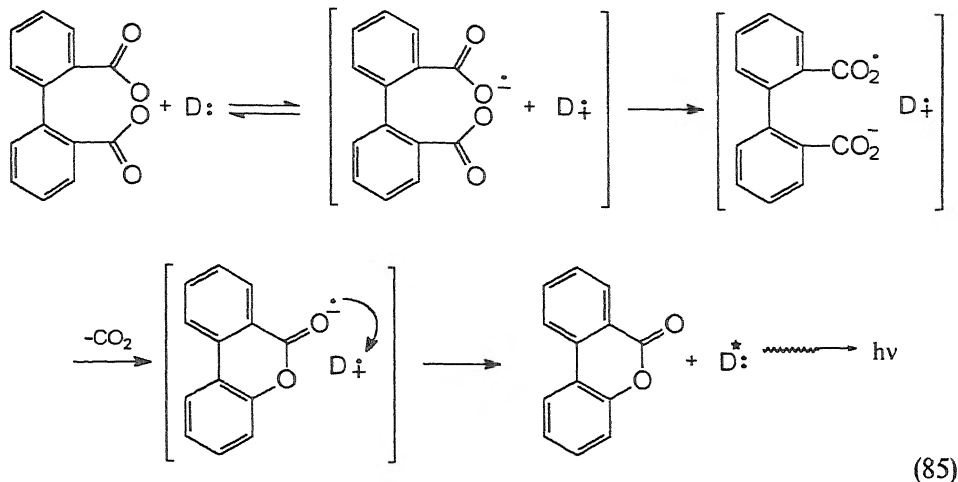
Reakcja zachodzi zgodnie z mechanizmem przeniesienia elektronu π z pierścienia aromatycznego do atomu tlenu wiązania nadtlennowego [119]:



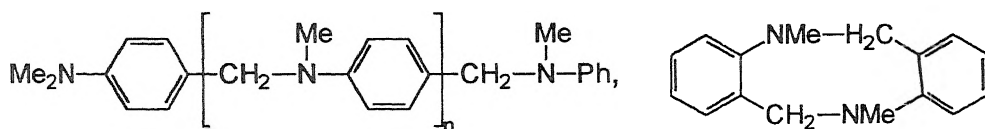
Nadtlenki diacylowe zawierające grupy fluoroalkilowe są szczególnie aktywnymi elektrofilami [120]. W wyniku ich reakcji ze związkami aromatycznymi można otrzymać produkty podstawienia grup fluoroalkilowych do pierścienia aromatycznego. Dla reakcji tej proponuje się mechanizm SET [121]:



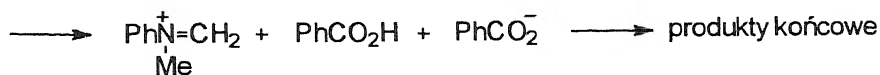
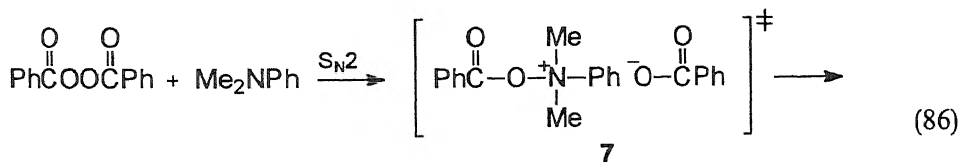
Niektóre związki aromatyczne (np. 9,10-difenyloantracen) powodują rozkład nadtlenców diacylowych zachodzący z emisją światła widzialnego [122]. Zjawisko to nosi nazwę chemicznie indukowanej luminescencji (*Chemical Induced Electron Exchange Luminescence* – CIEEL). Pierwszym etapem reakcji jest przeniesienie elektronu z cząsteczki donora elektronów (D), a następnie wytworzenie stanu wzbudzonego D*:



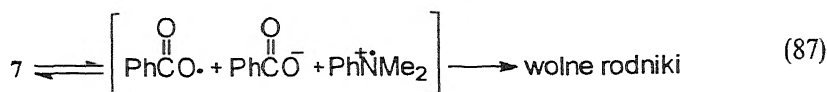
Bardzo intensywnie badane były reakcje nadtlenków diacylowych i nad-tlenoestrów z aminami. Już w latach pięćdziesiątych zauważono, że mieszanina nadtlenu dibenzoilu z aminami trzeciorzędowymi inicjuje reakcje polimeryzacji, a obecność rodnikowych produktów pośrednich w mieszaninach reakcyjnych zaobserwowano również za pomocą ESR. Produkty reakcji nadtlenków diacylowych z aminami zależą od budowy zastosowanej aminy, jak również od warunków reakcji [123]. Można to prześledzić na przykładzie modelowej już reakcji nadtlenu dibenzoilu z *N,N*-dimetyloaniliną. Produktami reakcji są głównie *N*-metyloamina, kwas benzoesowy oraz formaldehyd, ale obserwuje się również produkty wysokocząsteczkowe typu:



Dla reakcji postulowany był zarówno mechanizm ataku nukleofilowego S_N2 [124], jak i mechanizm przeniesienia elektronu SET [125]. Prace Pryora wskazują jednak, że początkowy etap reakcji zachodzi zgodnie z mechanizmem S_N2 [126]:

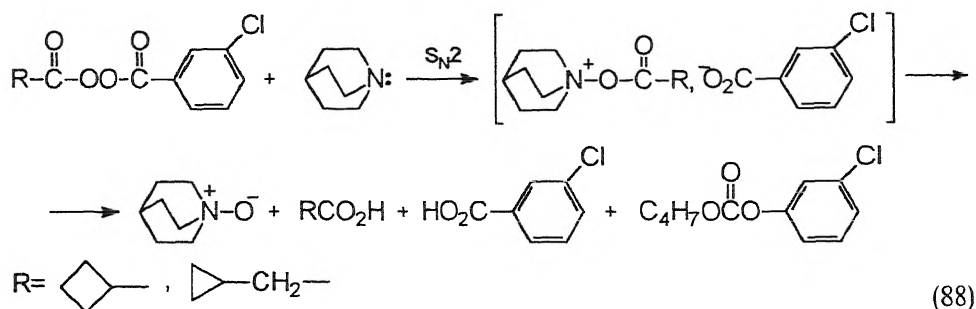


Obecność rodnikowych produktów pośrednich w reakcjach amin z nadtlenkami diacylowymi może być wynikiem rozpadu homolitycznego pary jonowej 7

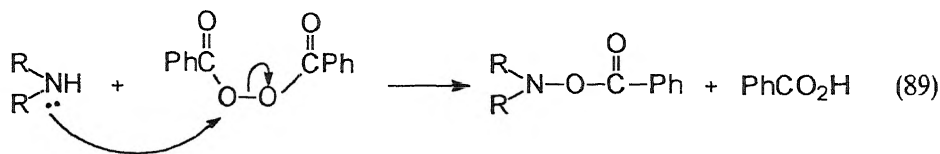


albo też, jak to proponują Nishimura i współpr., ubocznych reakcji SET [127].

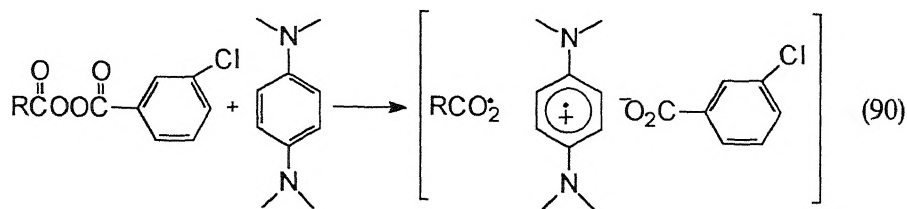
W wyniku reakcji amin biocyklicznych z niesymetrycznymi nadtlenkami diacylowymi powstają typowe produkty przeniesienia tlenu – N-tlenki amin. Tworzenie się takich produktów tłumaczy się mechanizmem S_N2 [128]:



Analogiczne reakcje z aminami pierwszo- [129–132] i drugorzędowymi [133, 134] prowadzą do utworzenia hydroksyloamin:

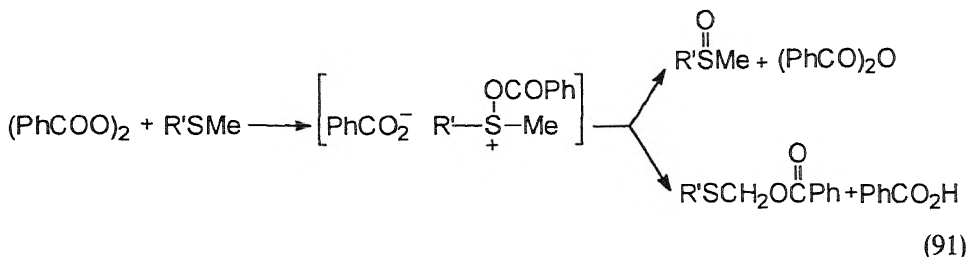


Jednakże istnieją przykłady amin, które reagują z nadtlenkami diacylowymi zgodnie z mechanizmem SET. N,N'-tetrametylo-*p*-fenylenodiamina, posiadająca niski potencjał jonizacyjny, może tworzyć stabilne rodnikokationy w reakcjach z nadtlenkami [135]:

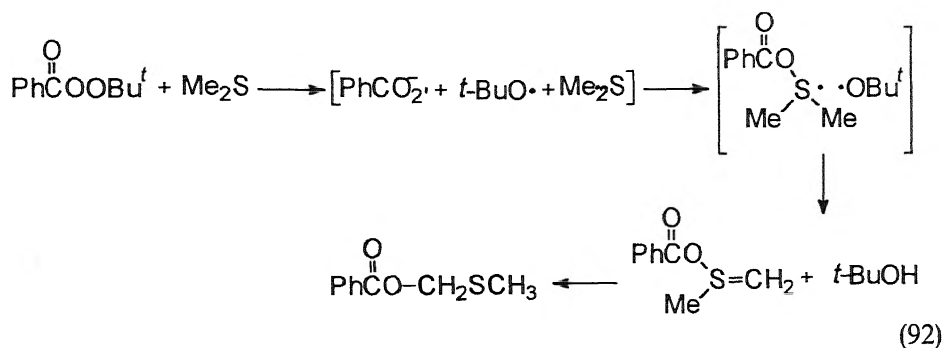


Nadtlenki diacylowe i nadtlenoestry łatwo reagują z siarczkami organicznymi. W przeciwieństwie jednak do reakcji utleniania siarczków nadtleno-

kwasami czy wodoronadtlenkami, w których otrzymuje się tylko sulfotlenki, w produktach tych reakcji znajdują się również bezwodniki, kwasy karboksylowe, estry alkilotiometylowe. Mechanizm tych reakcji, badany przez Pryora i współpr., nie jest jednoznacznie ustalony. W przypadku reakcji nadtlenu dibenzoilu z siarczkiem dimetylu, na podstawie kinetycznego efektu izotopowego, proponuje się mechanizm S_N2 [135, 136]:

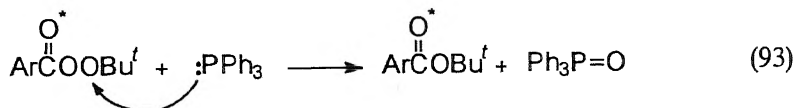


Natomiast nadtlendioestry organiczne reagują z siarczkami według mechanizmu SET, co zostało wykazane również na podstawie izotopowego efektu kinetycznego [119, 126]:

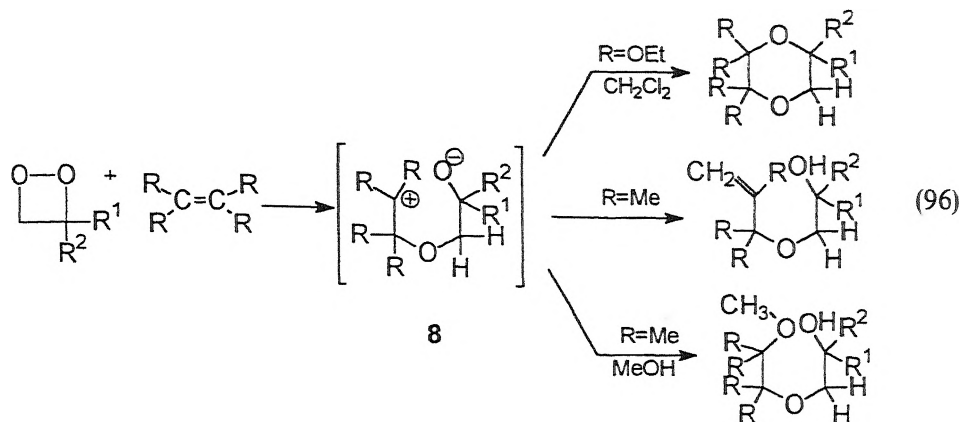


Autorzy podkreślają jednak, że mechanizm tych reakcji nie jest jednoznacznie ustalony [137, 138].

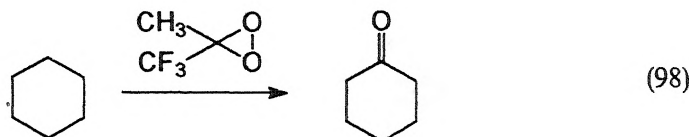
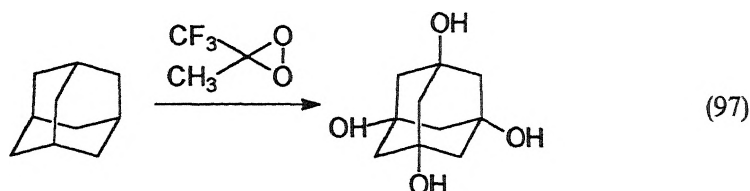
Reakcje nadtlenu diacylowych z fosfinami przebiegają zgodnie z mechanizmem S_N2 , co zostało potwierdzone za pomocą eksperymentów ze znaczącymi izotopem ^{18}O nadtlenukami diacylowymi [139] i nadtlendioestrami [140]:



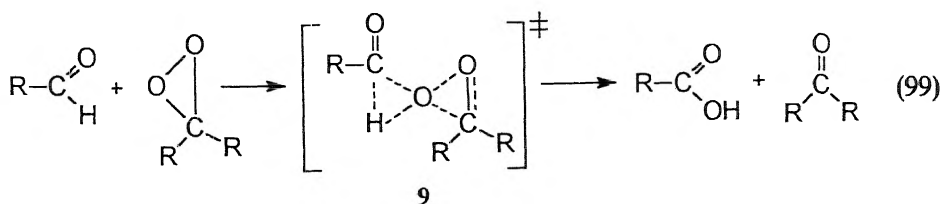
Odczynniki Grignarda łatwo wchodzi w reakcje z nadtlenukami diacylowymi i nadtlendioestrami [141, 142]. Reakcja biegnie poprzez nukleofilowy atak karbanionu na atom tlenu wiązania nadtlenowego:



Dioksyirany reagują również z nieaktywowanymi alkanami (mechanizm insercji) [156]. Alkany utleniają się w ten sposób do alkoholi [157], które mogą w dalszej kolejności utleniać się do ketonów [158]:



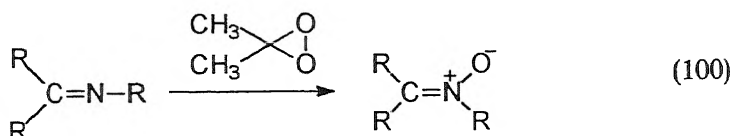
W podobny sposób reagują z dioksyranami aldehydy, dając produkty utlenienia – kwasy karboksylowe [159]. Reakcje insercji przebiegają poprzez stan przejściowy **9** [160], podobny do tego, jaki postuluje się dla epoksydacji alkenów nadlenokwasami.



Zarówno dioksyirany, jak i dioksetany łatwo utleniają substancje zawierające heteroatomy, takie jak fosfiny, siarczki, dwusiarczki, aminy, iminy i inne. Pod wpływem dioksyranów siarczki utleniają się do sulfotlenków [161], trze-

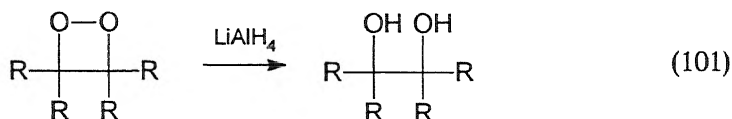
ciorzędowe aminy do odpowiednich N-tlenków [162], drugorzędowe aminy do N,N-podstawionych hydroksyloamin [163], natomiast aminy pierwszorzędowe do związków nitrowych [164]. Ta ostatnia reakcja zachodzi etapowo, poprzez stopniowe utlenianie amin do hydroksyloamin, związków nitrozowych, a te z kolei utleniają się do nitrozwiązków. Teoretyczne i eksperymentalne badania nad mechanizmem tych reakcji wskazują, że zachodzą one przez nukleofilowy atak heteroatomu w cząsteczce utlenianego związku na atom tlenu wiązania nadtlenowego [165–167].

Dioksyirany utleniają iminy do nitronów [168]:

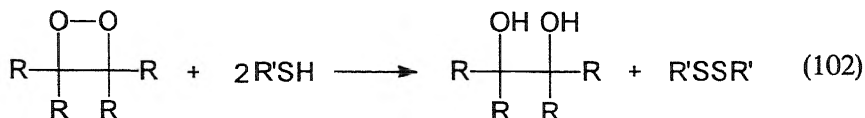


brak natomiast w produktach oksazyrydyn, które były głównymi produktami utleniania imin przez inne utleniacze, np. nadtlenokwasy.

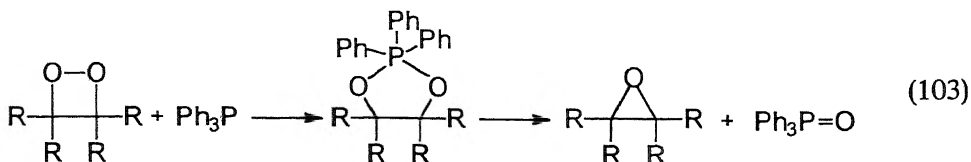
Dioksetany również ulegają przemianom pod wpływem substancji o charakterze nukleofilowym. Mechanizm tych przemian zależy w dużym stopniu od budowy dioksetanu. I tak, reakcje 3,3,4,4,-podstawionych-1,2-dioksetanów z odczynnikami nukleofilowymi przebiegają według mechanizmu SET lub insercji. Najwcześniej zbadanymi reakcjami tetra-podstawionych dioksetanów była ich redukcja do dioli pod wpływem LiAlH_4 [169]:



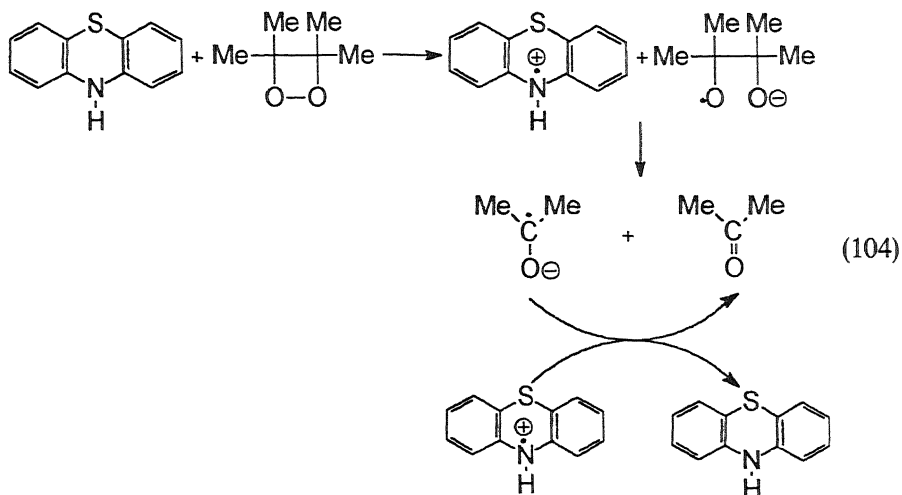
Redukcja taka zachodzi również pod wpływem tioli oraz biologicznie aktywnych reduktorów, takich jak dwunukleotyd nikotynoamidoadeninowy (forma zredukowana NADH), dwunukleotyd flawinoadeninowy (forma zredukowana FADH₂), kwas askorbinowy czy α -tokoferol [170]:



Dla wymienionych powyżej reakcji proponuje się mechanizm SET. Związki fosforu na trzecim stopniu utlenienia ulegają reakcji do wiązania O—O dioksetanów z wytworzeniem tlenków fosfin i epoksydów [171]:

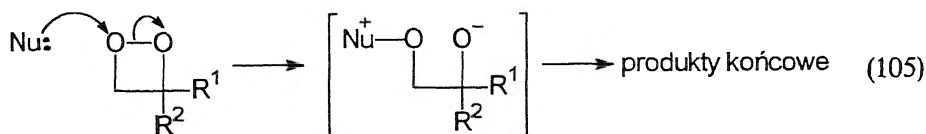


Również organiczne związki na drugim stopniu utlenienia ulegają reakcji insercji do wiązania O—O w tetrapodstawionych dioksetanach [172]. W wyniku reakcji amin z dioksetanami następuje rozpad pierścienia dioksetanu do związków karbonylowych. Pierwszym etapem takich reakcji jest transfer elektronu (mechanizm SET) z cząsteczki nukleofila do wiązania O—O dioksetanu i jego rozpad z utworzeniem się rodnikojonu [173]:



Reakcji rozpadu dioksetanów i dioksiranów w obecności niektórych amin czy alkenów (mechanizm SET) może towarzyszyć emisja światła widzialnego [174].

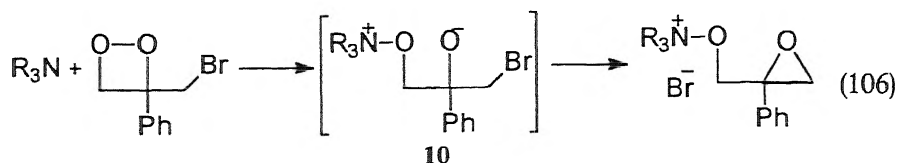
3,3-Dipodstawione 1,2-dioksetany charakteryzują się znacznie wyższą reaktywnością w reakcjach z odczynnikami nukleofilowymi niż ich 3,3,4,4-tetrapodstawione analogi. Ostatnie badania nad mechanizmem reakcji tych związków z alkenami, aminami, siarczkami, tiolami, enaminami, jonami cyjankowymi, rodankowymi, halogenkowymi czy hydroksyłowymi, przeprowadzone przez Adama [175], udowodniły, że sterycznie odslonięty atom tlenu 3,3-dipodstawionych dioksetanów jest centrum ataku reagentów nukleofilowych. W wyniku reakcji następuje heterolityczny rozpad wiązania O—O i utworzenie się jonów dwubiegunowych **10** jako produktów przejściowych:



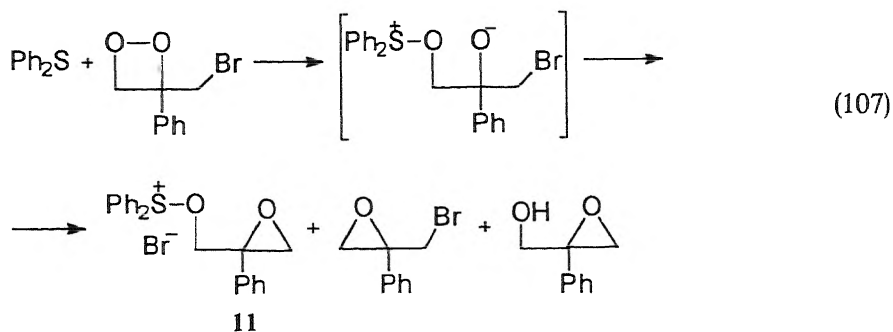
10

Zastosowanie 3-fenyl-3-bromometylo-1,2-dioksetanu było szczególnie użyteczne do wykazania mechanizmu S_N2 , umożliwiło bowiem wydzielenie soli

amoniowych **10** (w przypadku reakcji z III-rzędowymi aminami) lub sulfonio-
wych **11** (w przypadku reakcji z siarczkami):



$R_3N = \text{DABCO}, \text{Et}_3\text{N}$



Podobny mechanizm proponuje się dla reakcji 3,3-dibenzylo-1,2-dioksetanów z enaminami [176] oraz fosforanami [177].

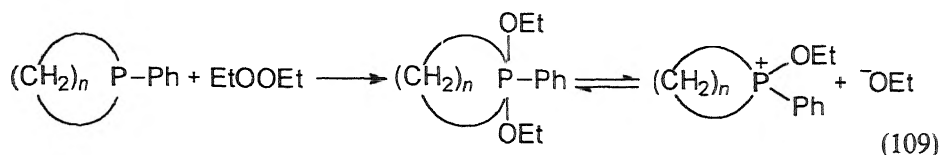
Badano również reakcje pochodnych dioksetanów – α -peroksylationów – z całą gamą odczynników nukleofilowych, takich jak olefiny, siarczki, sulfotlenki, aminy i fosfiny [178–180]. Większość przebadanych nukleofilów reaguje z α -peroksylationami według mechanizmu S_N2 , z wyjątkiem fosfin i sulfoforylationów, gdzie zachodzi reakcja insercji bifilowej.

5.4. NADTLENKI DIALKILOWE

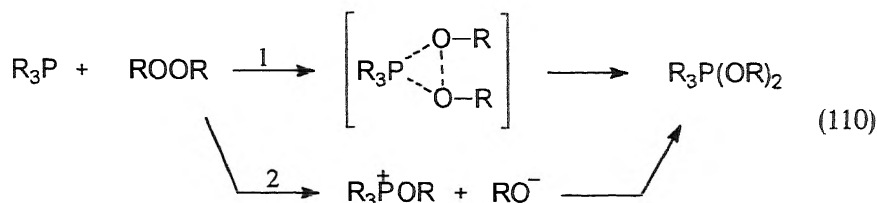
Reakcje nadtlenków dialkylowych przebiegające według mechanizmu jonowego są bardzo słabo przebadane. W literaturze chemicznej można znaleźć tylko pojedyncze doniesienia na temat reakcji nadtlenków dialkylowych z reagentami nukleofilowymi. Przykładem może być reakcja nadtlenków dialkylowych z fosfinami. Pierwszorzędowe nadtlenki, takie jak nadtlenek dimetylu lub dietylu, reagują z acyklicznymi i cyklicznymi fosfinami, dając związki fosforu na piątym stopniu utlenienia. Acykliczne fosfiny utleniają się zwykle do odpowiednich tlenków [181]:



natomiast cykliczne fosfiny do fosforanów, które łatwo ulegają jonizacji [182]:



Mechanizm tych reakcji może być dwojaki: (1) atak nukleofilowy wolnej pary elektronowej fosfiny na atom tlenu wiązania nadtlennego oraz (2) insercja do wiązania O—O:

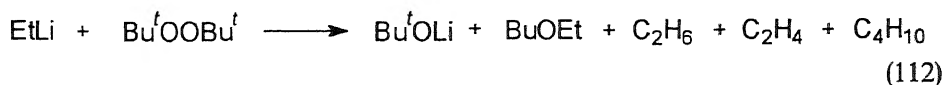


Mechanizm insercji (1) będzie preferowany, gdy środowiskiem reakcji są niepolarne, aprotonowe rozpuszczalniki, natomiast w rozpuszczalnikach silnie polarnych, gdzie możliwa jest stabilizacja jonów alkoksylowych, bardziej prawdopodobny jest mechanizm S_N2 (2). Potwierdzają to reakcje optycznie czynnych fosfin z nadtlentkiem etylu prowadzone w rozpuszczalniku woda/THF, gdzie uzyskano tlenek fosfiny z 66-procentową inwersją konfiguracji [183].

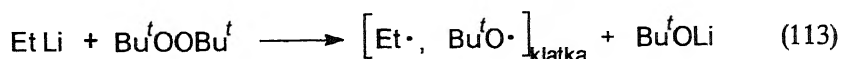
Opisano również reakcje nadtlentków dialkylowych z odczynnikami Grignarda. Nadtlentki dimetylu oraz metylo-*tert*-butylowy łatwo przekształcają się w odpowiednie etery pod wpływem PhMgBr lub PhLi [184]:

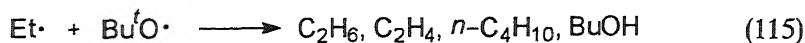
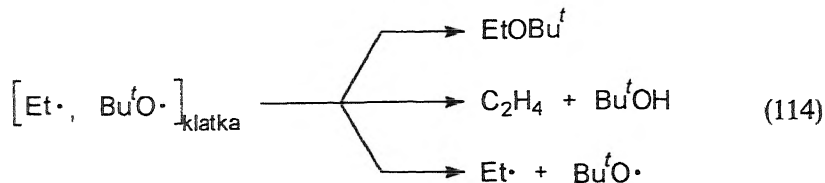


Reakcje z udziałem pierwszorzędowych nadtlentków przebiegają zgodnie z mechanizmem S_N2. Trzeciorzędowe nadtlentki dialkylowe reagują ze związkami litoorganicznymi z mniejszą szybkością, a w produktach oprócz eterów zidentyfikowano alkan, alkeny oraz alkohole. Produkty takie wskazują, że w układzie reakcyjnym bieżą także reakcje rodnikowe:

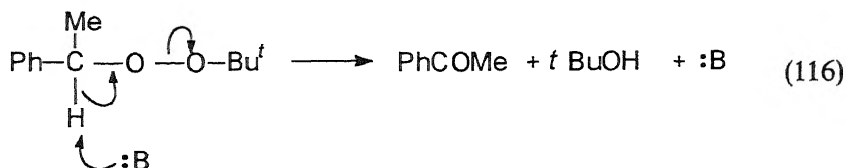


Obecność wolnych rodników potwierdzono również metodą ESR. Na podstawie badań kinetycznych oraz CIDNP (*Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization*) zaproponowano, że reakcja bieżą zgodnie z mechanizmem przeniesienia elektronu [185]:



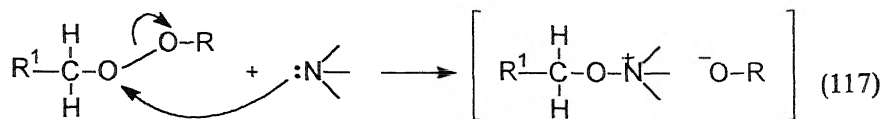


Nadtlenki dialkylowe posiadające I- lub II-rzędową grupę alkilową mogą ulegać rozpadowi na odpowiednie alkohole i aldehydy (ketony) pod wpływem substancji zasadowych, takich jak aminy, jony hydroksylowe lub metoksyłowe [186]. Badania kinetyczne prowadzone na przykładzie nadtlenu kumylo-wo-benzylowego z aminami trzeciorzędowymi wykazały, że szybkość reakcji zależna jest od stężenia obydwu reagentów, jak również od zasadowości aminy [187]. Reakcja będzie według mechanizmu β -eliminacji:



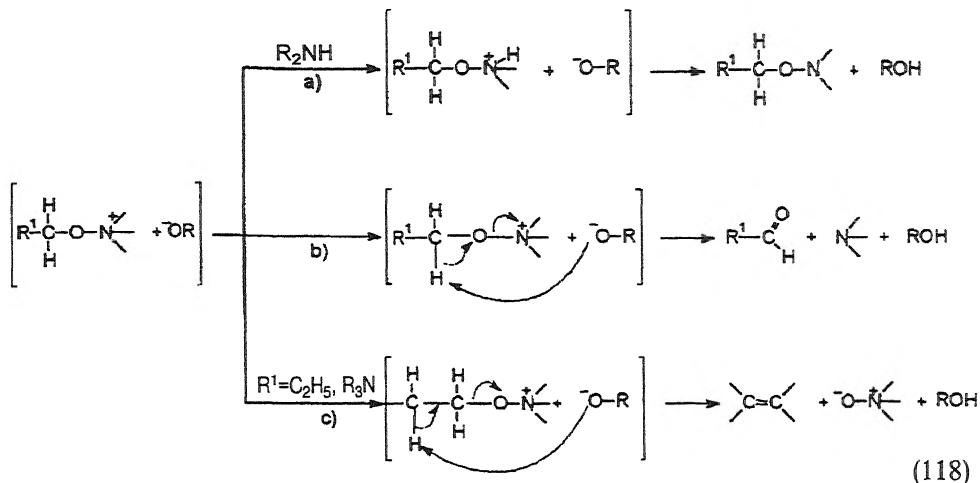
dając w większości przypadków odpowiednie ketony i alkohole z prawie 100-procentową wydajnością.

Chociaż β -eliminacja wydaje się najbardziej prawdopodobnym kierunkiem reakcji niesymetrycznych nadtlenu dialkylowych posiadających I- lub II-rzędowe podstawniki alkilowe, w przypadku reakcji niektórych nadtlenu z odczynnikami nukleofilowymi z grupy amin stwierdzono obecność produktów utleniania amin – hydroksyloamin oraz N-tlenków amin. Obecność produktów przeniesienia tlenu można tłumaczyć reakcją utleniania, której pierwszy etap będzie zgodnie z mechanizmem $\text{S}_{\text{N}}2$:



para jonowa 12

Para jonowa 12, w zależności od rzędowości aminy i budowy nadtlenu, może stabilizować się poprzez oderwanie protonu z cząsteczki aminy (a), oderwanie protonu α z cząsteczki nadtlenu (b) lub też oderwanie protonu β (c), jeżeli taki obecny jest w cząsteczce nadtlenu:



Niewielkie wydajności produktów utleniania świadczą o tym, że substytucja na atomie tlenu wiązania O—O jest reakcją mniej konkurencyjną w porównaniu z β -eliminacją. Wydaje się, że mechanizm reakcji (S_N2 versus β -eliminacja) uwarunkowany jest w dużym stopniu budową nadtlenu i rodzajem zastosowanej aminy. Produkty „elektrofilowego” utleniania amin obserwuje się jedynie w przypadku, gdy do reakcji stosuje się mniej zasadowe aminy (Bz_3N , Bu_2NH) oraz nadtenki posiadające mniej labilny atom wodoru w pozycji C_α (nadtlenek kumylowo-propylowy, nadtlenek kumylowo-allylowy) [188].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] C. A. Buehler, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 2177.
 [2] R. Curci, J. O. Edwards, [w:] *Organic Peroxides*, Vol. 1 (Ed. D. Swern), Wiley-Interscience, New York 1971, s. 201.
 [3] R. Curci, J. O. Edwards, *ibid.*, s. 203.
 [4] D. L. Ball, J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1125.
 [5] J. A. Howard, [w:] *Organic Peroxides*, Vol. I (Ed. D. Swern), Wiley-Interscience, New York 1971, s. 247.
 [6] D. Lefort, J. Fossey, M. Gruselle, J. Y. Nedelec, J. Sorba, *Tetrahedron*, 1985, **41**, 4237.
 [7] P. D. Bartlett, R. R. Hiatt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1398.
 [8] T. Nakamura, W. K. Busfield, I. D. Jenkins, E. Rizzardo, S. H. Thang, S. Suyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 10824.
 [9] T. Nakamura, Y. Watanabe, H. Tezuka, W. K. Busfield, *Chem. Lett.*, 1997, 1093.
 [10] T. Nakamura, W. K. Busfield, I. D. Jenkins, E. Rizzardo, S. H. Thang, S. Suyama, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 16.
 [11] Y. Sawaki, [w:] *Organic Peroxides* (Ed. W. Ando), John Wiley & Sons, New York 1992, s. 457.
 [12] R. Hiatt, [w:] *Organic Peroxides*, Vol. II (Ed. D. Swern), Wiley-Interscience, New York 1971, s. 813.
 [13] K. Fujimori, S. Oae, *Tetrahedron*, 1973, **29**, 65.

- [14] K. Fujimori, Y. Hirose, S. Oae, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1996, 405.
- [15] K. Fujimori, Y. Oshibe, Y. Hirose, S. Oae, *ibid.*, 1996, 413.
- [16] W. Adam, [w:] *The Chemistry of Peroxides* (Ed. S. Patai), Wiley, New York 1983, s. 891.
- [17] W. H. Richardson, M. B. Lovett, L. Olson, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 3523.
- [18] W. L. Antonovskii, *Organicheskiye perekisnye initsiatory*, (Ed. Khimiya Moskva), 1972, s. 80.
- [19] J. H. Raley, R. R. Rust, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 88.
- [20] M. Szwarc, J. S. Roberts, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 561.
- [21] A. V. Tobolsky, R. B. Mesrobian, *Organic Peroxides*, Wiley-Interscience, New York 1954.
- [22] J. H. Raley, R. R. Rust, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1336.
- [23] J. A. Offenbach, A. V. Tobolsky, *ibid.*, 1957, **79**, 278.
- [24] W. A. Pryor, A. Lee, C. E. Witt, *ibid.*, 1964, **86**, 4234.
- [25] L. Batt, S. W. Benson, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 895.
- [26] Y. Watanabe, H. Ishigaki, O. Hiroshi, *Polymer Journal*, **29**, 940.
- [27] M. S. Kharasch, P. Pauson, A. Fono, W. Nudenberg, *J. Org. Chem.*, 1953, **18**, 322.
- [28] R. Hiatt, [w:] *Organic Peroxides*, Vol. III (Ed. D. Swern), Wiley-Interscience, New York 1971, s. 34.
- [29] K. U. Ingold, B. P. Roberts, *Free-radical Substitution Reactions*, Wiley-Interscience, New York 1971.
- [30] E. S. Huyser, R. H. C. Feng, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 1727.
- [31] D. C. Neckers, A. P. Schaap, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **31**, 622.
- [32] E. S. Huyser, A. A. Kahl, *Chem. Comm.*, 1969, 1238.
- [33] R. Hiatt, V. G. K. Nair, *Can. J. Chem.*, 1980, **58**, 450.
- [34] X. Lubeigt, F. Flies, M. J. Bourgeois, E. Montaudon, *ibid.*, 1991, **69**, 1320.
- [35] C. Navarro, B. Maillard, *New J. Chem.*, 1992, **16**, 987.
- [36] E. Montaudon, L. Lemee, M.-J. Borgeois, *Can. J. Chem.*, 1995, **73**, 161.
- [37] D. Colombani, B. Maillard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1994, 745.
- [38] D. Colombani, B. Maillard, *ibid.*, 1994, 1259.
- [39] D. Colombani, B. Maillard, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 4765.
- [40] D. Colombani, B. Maillard, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 14855.
- [41] D. Colombani, *ibid.*, 1997, **53**, 2513.
- [42] L. J. Durham, C. F. Wurster, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **80**, 332.
- [43] R. Hiatt, S. Szilagyi, *Can. J. Chem.*, 1970, **48**, 615.
- [44] W. H. Richardson, M. B. Yelvington, A. H. Andrist, E. W. Ertley, R. S. Smith, T. D. Johnson, *J. Org. Chem.*, 1973, **38**, 4219.
- [45] K. Matsuyama, Y. Higuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, **64**, 259.
- [46] K. Matsuyama, Y. Higuchi, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 1766.
- [47] K. Matsuyama, T. Sugiura, Y. Minoshima, *ibid.*, 1995, **60**, 5520.
- [48] S. Baj, M. Dawid, *Pol. J. Chem.*, 1998, **72**, 2151.
- [49] J. F. Black, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 527.
- [50] J. A. Howard, [w:] *The Chemistry of Peroxides* (Ed. S. Patai), Wiley, New York 1983, s. 251.
- [51] B. Ashworth, B. C. Gilbert, R. G. G. Holms, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1978, 951.
- [52] E. J. Corey, E. P. Barrette, P. A. Magriotis, *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 5855.
- [53] R. Hiatt, [w:] *Organic Peroxides*, Vol. I (Ed. D. Swern), Wiley-Interscience, New York 1971, s. 891.
- [54] J. Kochi, *Tetrahedron*, 1962, **18**, 483.
- [55] W. A. Waters, *Mechanism of Oxidation of Organic Compounds*, Methuen, London 1964.
- [56] D. B. Denney, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 590.
- [57] J. E. Leffler, A. A. More, *ibid.*, 1972, **94**, 2483.

- [58] R. C. Lamb, L. L. Vestal, G. R. Cipau, S. Debnath, *J. Org. Chem.*, 1974, **39**, 2096.
[59] R. Criegee, *Chem. Ber.*, 1944, **77**, 722.
[60] E. Wistuba, C. Ruchardt, *Tetrahedron Lett.*, 1981, **22**, 3389.
[61] E. Hedaya, S. Winstein, *ibid.*, 1962, 563; *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 1661.
[62] C. Ruchardt, H. Schwarzer, *Chem. Ber.*, 1966, **99**, 1878.
[63] J. I. G. Cadogan, D. H. Hey, W. A. Sanderson, *J. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2735.
[64] M. S. Kharasch, A. C. Poshkus, A. Fono, W. Nudenberg, *J. Org. Chem.*, 1951, **16**, 1458.
[65] H. Kropf, C. R. Bernert, J. Lutjens, V. Pavicic, T. Weiss, *Tetrahedron*, 1970, **26**, 1347.
[66] A. von Baeyer, V. Villiger, *Chem. Ber.*, 1899, **32**, 3625.
[67] B. Plesnicar, [w:] *The Chemistry of Peroxides* (Ed. S. Patai), John Wiley & Sons, New York 1983, s. 559.
[68] J. O. Edwards, R. H. Pater, R. Curci, F. Di Furia, *Photochem. Photobiol.*, 1979, **30**, 63.
[69] R. W. Murray, V. Ramachandran, *ibid.*, 1979, **30**, 187.
[70] R. Curci, F. Di Furia, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 4085.
[71] K. B. Ibne-Rasa, J. O. Edwards, M. T. Kost, A. R. Gallopo, *Chem. Ind. (London)*, 1974, 946.
[72] R. Curci, R. A. Di Prete, J. O. Edwards, G. Modena, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**, 740.
[73] H. Sawaki, H. Kato, Y. Ogata, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 3832.
[74] C. G. Ovenberger, R. W. Cummins, *ibid.*, 1953, **75**, 4250.
[75] W. Adam, W. Haas, G. Sieker, *ibid.*, 1984, **106**, 5020.
[76] W. D. Emmons, A. S. Pagano, *ibid.*, 1955, **77**, 89.
[77] V. Madan, L. B. Clapp, *ibid.*, 1970, **92**, 4902.
[78] Y. Ogata, Y. Sawaki, *ibid.*, 1973, **95**, 4687.
[79] A. Azman, J. Koller, B. Plesnicar, *ibid.*, 1979, **101**, 1108.
[80] F. A. Davis, J. Jr. Lamendola, U. Nadir, W. Kluger, T. C. Sedergran, T. W. Panunto, R. Billmers, R. Jr. Jenkins, I. J. Turchi, W. H. Watson, J. S. Chen, M. Kimura, *ibid.*, 1980, **102**, 2000.
[81] B. Plesnicar, [w:] *The Chemistry of Peroxides* (Ed. S. Patai), Wiley, New York 1983, s. 555.
[82] V. P. Maslenikov, V. P. Sergeeva, V. A. Shushunov, *Zh. Obshch. Khim.*, 1967, **37**, 1727.
[83] L. M. Hiemelnd, G. Loew, *Tetrahedron*, 1977, **33**, 1029.
[84] B. Plesnicar, M. Tasevski, A. Azman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 743.
[85] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, New York 1978, s. 36.
[86] P. D. Bartlett, *Rec. Chem. Prog.*, 1950, **11**, 47.
[87] Jr. Rebeck, R. McCready, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 5602.
[88] K. Fujimori, S. Oae, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1989, 1335.
[89] A. L. Baumstark, P. C. Vasquez, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 1932.
[90] Jr. Rebeck, R. McCready, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 705.
[91] H. Mimoun, *J. Mol. Catal.*, 1980, **7**, 1.
[92] H. S. Mosher, L. Turner, A. Carlsmith, *Org. Synth. Coll. Vol.*, 1963, **4**, 828.
[93] M. V. Jovanovic, *Can. J. Chem.*, 1984, **62**, 1178.
[94] P. E. Eaton, G. E. Wicks, *J. Org. Chem.*, 1988, **55**, 5353.
[95] M. N. Sheng, J. G. Zajacek, *ibid.*, 1968, **33**, 588.
[96] G. R. Howe, R. R. Hiatt, *ibid.*, 1970, **35**, 4007.
[97] K. Kosswig, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1971, **749**, 206.
[98] R. Hiatt, [w:] *Organic Peroxides*, Vol. II (Ed. D. Swern), Wiley-Interscience, New York 1971, s. 71.
[99] T. Mitsuhashi, O. Simamura, Y. Tezuka, *J. Chem. Commun.*, 1970, 1300.
[100] F. Curci, F. DiFuria, F. Marcuzzi, *J. Org. Chem.*, 1971, **39**, 3295.
[101] Y. Ogata, Y. Sawaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 4692.
[102] C. R. Johnson, H. Difenbach, J. E. Keiser, J. C. Scharp, *Tetrahedron*, 1969, **25**, 5649.
[103] Y. Sawaki, Y. Ogata, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 3832.

- [104] W. G. Filby, K. Gunther, R. D. Perhorn, *J. Org. Chem.*, 1973, **38**, 4070.
- [105] A. Battablia, A. Dondoni, G. Maccagnani, G. Mazzanti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 1974, 609.
- [106] F. DiFuria, G. Modena, F. Curci, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4637.
- [107] S. Cenci, F. DiFuria, G. Modena, F. Curci, *J. O. Edwards, J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2, 1978, 979.
- [108] F. Fieser, M. Fieser, *Reagents Org. Synth.*, 1967, **1**, 1212, 1238.
- [109] M. S. Kharasch, R. A. Mosher, J. S. Bengelsdorf, *J. Org. Chem.*, 1960, **25**, 1000.
- [110] R. D. Mair, R. T. Hall, [w:] *Organic Peroxides*, Vol. II (Ed. D. Swern), Wiley-Interscience, New York 1971, s. 579.
- [111] Y. Sawaki, [w:] *Organic Peroxides* (Ed. W. Ando), John Wiley & Sons, New York 1992, s. 443.
- [112] T. G. Taylor, F. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 178.
- [113] V. L. Antonovskii, M. M. Buzlanova, Z. S. Frolova, *Kinet. Katal.*, 1967, **8**, 671.
- [114] F. D. Green, W. Adam, *J. Org. Chem.*, 1964, **29**, 136.
- [115] J. J. Zupancic, K. A. Horn, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 5279.
- [116] J. S. Chauhan, K. B. L. Mathur, *Indian J. Chem. (B)*, 1977, **15**, 51.
- [117] X. Jiang, C. Zhao, Y. Gong, *J. Phys. Org. Chem.*, 1991, **4**, 1.
- [118] R. Bonnett, P. Cornell, A. F. McDonagh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1, 1976, 794.
- [119] W. Adam, A. Schonberger, *Chem. Ber.*, 1992, **125**, 2149.
- [120] O. Kikuchi, A. Hiyama, H. Yoshida, K. Suzuki, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, 1978, **51**, 11.
- [121] M. Yoshida, *Reviews on Heteroatom Chemistry*, Vol. 8, Tokyo 1993.
- [122] G. B. Schuster, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **12**, 366.
- [123] R. Hiatt, [w:] *Organic Peroxides*, Vol. II (Ed. D. Swern), Wiley-Interscience, New York 1971, s. 799.
- [124] D. B. Denney, D. Z. Denney, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 1389.
- [125] L. Horner, *J. Polym. Sci.*, 1955, **18**, 438.
- [126] W. A. Pryor, W. H. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 7114.
- [127] N. Nishimura, T. Nakamura, Y. Sueishi, S. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1994, **67**, 165.
- [128] S. Srinivas, K. G. Taylor, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 1779.
- [129] M. Psiorz, G. Zinner, *Synthesis*, 217, 1984.
- [130] M. J. Milewska, A. Chimiak, *Synthesis*, 1990, 233.
- [131] R. J. Bergeron, O. Phanstiel IV, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 7140.
- [132] Q. X. Wang, J. King, O. Phanstiel IV, *ibid.*, 1997, **62**, 8104.
- [133] S. Kashino, Y. Mugino, S. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1967, **40**, 2004.
- [134] A. J. Bilovski, B. Ganem, *Synthesis*, 1983, 537.
- [135] W. Pryor, W. H. Jr. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 1582.
- [136] L. Horner, E. Schwenk, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1950, **556**, 69.
- [137] D. F. Church, W. A. Pryor, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 2866.
- [138] R. Leardini, D. Nanni, M. Santori, G. Zanardi, *Tetrahedron*, 1992, **48**, 3961.
- [139] M. A. Greenbaum, D. B. Denney, A. K. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 2563.
- [140] D. B. Denney, W. F. Goodyear, B. Goldstein, *ibid.*, 1961, **83**, 1726.
- [141] S. O. Lawesson, N. C. Yang, *ibid.*, 1959, **81**, 4231.
- [142] F. Marcuzzi, G. Melloni, *Synthesis*, 1976, 451.
- [143] W. Adam, [w:] *Organic Peroxides* (Ed. W. Ando), John Wiley & Sons, New York 1992, s. 204.
- [144] R. W. Murray, D. L. Shiang, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2, 1990, 349.
- [145] R. W. Murray, D. L. Shiang, M. Singh, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 3677.
- [146] R. Curci, A. Dinoi, M. F. Rubino, *Pure Appl. Chem.*, **67**, 811.
- [147] Y. Angelis, X. Zhang, M. Orfanopulos, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 5991.
- [148] W. Adam, R. Curci, L. D'Accolti, A. Dinoi, C. Fusco, F. Gasparini, R. Kluge, R. Paredes, M. Schulz, A. K. Smerz, L. A. Veroza, S. Weinkotz, R. Winde, *Chem. Eur. J.*, 1997, **3**, 105.

- [149] R. D. Bach, J. L. Andres, A. Owensby, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7207.
- [150] R. D. Bach, M. N. Glukhotsev, C. Gonzales, M. Marquez, C. M. Baboul, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.*, 1997, **101**, 6092.
- [151] K. N. Houk, J. Liu, N. C. DeMello, K. R. Condroski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10147.
- [152] C. Jenson, J. Liu, K. N. Houk, W. L. Jorgensen, *ibid.*, 1997, **119**, 12982.
- [153] A. Bravo, F. Fontana, G. Fronza, F. Minisci, L. Zhao, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 254.
- [154] J. Liu, K. N. Houk, *ibid.*, 1998, **63**, 8565.
- [155] W. Adam, S. Huckmann, F. Vargas, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 6315.
- [156] R. W. Murray, H. Gu, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 5673.
- [157] R. Mello, M. Fiorentino, O. Sciacovelli, R. Curci, *ibid.*, 1988, **53**, 3890.
- [158] R. Mello, M. Fiorentino, M. Fusco, R. Curci, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **111**, 6749.
- [159] A. L. Bumstarck, M. Beeson, P. C. Vasquez, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 5567.
- [160] W. Adam, G. Ascenio, R. Curci, M. E. Gonzales-Nunez, R. Mello, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 953.
- [161] R. W. Murray, R. Jeyaraman, *ibid.*, 1985, **50**, 2847.
- [162] A. R. Gallopo, J. O. Edwards, *ibid.*, 1981, **46**, 1684.
- [163] R. W. Murray, M. Singh, *Synth. Commun.*, 1989, **19**, 3509.
- [164] D. L. Zabrowski, A. E. Moorman, K. R. Beck, *Tetrahedron Lett.*, 1988, **29**, 4501.
- [165] W. Adam, D. Golsch, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 1993, **32**, 737.
- [166] K. Miaskiewicz, N. A. Teich, D. A. Smith, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 6493.
- [167] P. C. Buxton, J. N. Ennis, B. A. Marples, V. L. Waddington, T. R. Boehlow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1998, 265.
- [168] D. R. Boyd, P. B. Coulter, M. R. McGuckin, N. D. Sharma, W. B. Jennings, V. E. Wilson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1990, 301.
- [169] K. R. Kopecky, J. E. Filby, C. Mumford, P. A. Lockwood, J. Y. Ding, *Can. J. Chem.*, 1975, **53**, 1103.
- [170] W. Adam, B. Epe, D. Schiffmann, F. Vargas, F. Wild, *Free Rad. Res. Commun.*, 1989, **5**, 253.
- [171] A. L. Baumstark, C. J. McCloskey, T. E. Williams, D. R. Chrisope, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 3593.
- [172] H. H. Wasserman, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 905.
- [173] W. Adam, S. Huchmann, F. Vargas, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 6315.
- [174] G. B. Schuster, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **12**, 366.
- [175] W. Adam, M. Heil, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5591.
- [176] W. Adam, S. Andler, M. Heil, V. Voerckel, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 2680.
- [177] W. Adam, H. M. Harrer, A. Treiber, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7581.
- [178] W. Adam, L. Blancafort, *ibid.*, 1996, **118**, 4778.
- [179] W. Adam, L. Blancafort, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 8432.
- [180] W. Adam, L. Blancafort, *ibid.*, 1997, **62**, 1623.
- [181] D. B. Denney, S. T. D. Gough, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 138.
- [182] D. B. Denney, D. Z. Denney, C. D. Hall, K. L. Marsi, *ibid.*, 1972, **94**, 245.
- [183] D. B. Denney, N. G. Adin, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 2569.
- [184] G. A. Baramki, H. S. Chang, J. T. Edward, *Can. J. Chem.*, 1962, **40**, 441.
- [185] W. A. Nugent, F. Bertini, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 4945.
- [186] N. Kornblum, H. E. DelaMare, *ibid.*, 1951, **73**, 880.
- [187] R. P. Bell, A. O. McDougall, *ibid.*, 1958, 1697.
- [188] S. Baj, M. Dawid, w druku.

LITOWCE NA UJEMNYCH STOPNIACH
UTLENIEŃ

THE ALKALI METALS OF NEGATIVE
OXIDATION NUMBER

Andrzej Misiołek*, Violetta Łysiak,
Krystyna Jarzembek****

* *Zakład Ochrony Środowiska, Wyższa Szkoła Ekonomii i Administracji
ul. A. Frycza-Modrzewskiego 12, 41-907 Bytom*

** *Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego
ul. Szkolna 9, 41-006 Katowice*

Abstract

Wstęp

Konfiguracja elektronowa

Metody otrzymywania oraz właściwości fizyczne i chemiczne

Aniony litowców w roztworach

Związki krystaliczne zawierające aniony litowców

Spektroskopia NMR kationów i anionów litowców

Pary anionów metali

Spis stosowanych skrótów nazw związków chemicznych

Piśmiennictwo cytowane



Andrzej Misiolek urodził się w Namysłowie w 1961 r. Studia chemiczne na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Śląskiego ukończył w 1985 r. Pracę doktorską z zakresu chemii organicznej wykonaną w Centrum Chemii Polimerów PAN, w zespole prof. Zbigniewa Jedlińskiego, obronił w 1992 r. na Uniwersytecie Śląskim. Obecnie kieruje Zakładem Ochrony Środowiska w Wyższej Szkole Ekonomii i Administracji w Bytomiu i pełni funkcję prorektora w Górnośląskiej Wyższej Szkole Pedagogicznej w Mysłowicach.



Violetta Łysiak urodziła się w Grodzisku Wielkopolskim w 1972 r. Studia chemiczne na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Śląskiego ukończyła w 1996 r. Pracę magisterską z zakresu chemii organicznej wykonała w Zakładzie Chemii Organicznej Uniwersytetu Śląskiego, pod kierunkiem prof. Aleksandra Ratajczaka, gdzie obecnie pracuje na stanowisku asystenta naukowo-dydaktycznego.



Krystyna Jarzembek urodziła się w Rudzie Śląskiej w 1971 r. Studia chemiczne na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Śląskiego ukończyła w 1995 r. Pracę magisterską z zakresu chemii organicznej wykonała w Zakładzie Chemii Organicznej Uniwersytetu Śląskiego, pod kierunkiem prof. Aleksandra Ratajczaka, gdzie obecnie pracuje na stanowisku asystenta naukowo-dydaktycznego.

ABSTRACT

It is usually believed that alkali metals can only take positive oxidation number. In 50s and 60s the solutions of alkali metals in amines and liquid ammonia have been investigated, and the presence of solvated electrons (paramagnetic individuals) and of some diamagnetic individuals in these solutions was found [2, 5].

In 70s macrocycles have been used for the solubilization of alkali metals. The concentration of metals in solutions considerably increases in the presence of these compounds, which makes the solutions of alkali metals an interesting object for chemical and in particular physico-chemical investigations. These indicated that it is the alkali metal anion that is responsible for diamagnetism of the samples [8-14].

Until now a variety of methods have been developed which aimed at synthesis of the compounds containing the alkali metal anion found in solutions or as crystals (ionic crystals) [10, 19, 23, 38]. The physical and chemical properties of such compounds and their use in synthesis have been investigated [10, 49, 52, 55, 56].

WSTĘP

Zwyczajowo się uważać, że litowce, tworząc związki jonowe, występują wyłącznie na dodatnich stopniach utlenienia i stanowią w nich jednododatnie kationy. Metale alkaliczne przeprowadzone w stan pary występują w nim głównie w postaci atomów, choć ok. 1% pary stanowią cząsteczki dwuatomowe M_2 , w których stopień utlenienia atomów wynosi 0, a ich konfiguracja elektronowa jest podobna do konfiguracji elektronowej cząsteczki wodoru H_2 [1].

W latach 50. i 60. badając metodami spektroskopowymi (UV-VIS i NIR) roztwory litowców w aminach i ciekłym amoniaku, stwierdzono w nich obecność solwatowanych elektronów e^-_{solv} (indywidualne paramagnetyczne) i pewnych indywiduów diamagnetycznych, którym początkowo przypisywano strukturę dielektronu e_2^{2-} w stanie singletowym (spiny sparowane) [2–7]. Dopiero z początkiem lat 70., gdy do otrzymania roztworów litowców zastosowano związki makrocykliczne, stanowiące makrocykliczne ligandy — Lm (etery koronowe — Kor i kryptandy — Kpt), stwierdzono jednoznacznie, że diamagnetycznym indywiduum jest anion litowca M^- ($M = Na, K, Rb, Cs$) [8–12]. Ostatecznie więc wykazano możliwość istnienia litowców na ujemnych stopniach utlenienia.

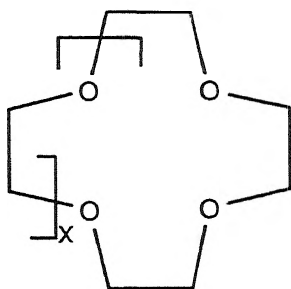
KONFIGURACJA ELEKTRONOWA

Pierwiastki grupy 1 mają jeden elektron walencyjny, który jest stosunkowo słabo związany, jego oderwanie od atomu jest łatwe, stąd niewielkie są wartości energii jonizacji (tab. 2). Konfigurację elektronową powłoki walencyjnej atomów można przedstawić jako ns^1 . Utrata elektronu powoduje powstanie odpowiedniego kationu M^+ , który uzyskuje bardzo stabilną konfigurację poprzedzającego go helowca ($Li^+ 1s^2$, $Na^+ [He] 2s^2 2p^6$, $K^+ [Ne] 3s^2 3p^6$, $Rb^+ [Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^6$, $Cs^+ [Kr] 5s^2 4d^{10} 5p^6$, $Fr^+ [Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$). Dodatkowo wartości powinowactwa elektronowego litowców (tab. 2) wskazują na stosunkowo słabe odpychanie elektronowe w powłoce walencyjnej (co jest również związane z dużymi rozmiarami atomów), sugerując możliwość przyjęcia elektronu i utworzenia anionu M^- o konfiguracji walencyjnej powłoki elektronowej ns^2 . W ten sposób aniony litowców uzyskują zamkniętą podpowłokę ns^2 o symetrii sferycznej, która powoduje brak kierunkowości w oddziaływaniach anionu z otoczeniem. Aniony te ze względu na swoje duże rozmiary są również silnie polaryzowalne [9]. Wykazano, że podstawowy term atomowy anionów litowców ma symbol $(ns^2)^1S$ oraz obliczono całkowite energie dla tych stanów [13]. Porównano też eksperymentalne i obliczone teoretycznie energie jonizacji oraz powinowactwa elektronowe [13, 14].

METODY OTRZYMYWANIA ORAZ WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE

ANIONY LITOWCÓW W ROZTWORACH

Kationy litowców M^+ są typowymi twardymi kwasami Lewisa, w związku z czym tworzą kompleksy z donorami tlenowymi, które stanowią twarde zasady [15]. Szczególnie łatwo solwatowane są przez etery, np. eter dietylowy, tetrahydrofuran (THF)⁽¹⁾, polietery liniowe (np. politlenek etylenu) i etery koronowe (Kor) lub kryptandy (Kpt), tworząc, szczególnie z tymi ostatnimi, trwałe kompleksy, w których atomy tlenu liganda wiążą się z kationem metalu głównie za pośrednictwem sił elektrostatycznych, lokując się w wybranych pozycjach sfery koordynacyjnej. Trwałość kompleksów kationów litowców z eterami koronowymi zależy zdecydowanie od dopasowania wielkości kationu do luki pierścienia makrocyclicznego, np. 12-korona-4, 18-korona-6 i 21-korona-7 tworzą najtrwalsze kompleksy odpowiednio z Na^+ , K^+ , Cs^+ [16].



$$x = 1, 2, 3, 4$$

Rys. 1. Schematyczne przedstawienie wzoru eterów koronowych m -korona- n , gdzie $m = 12, 15, 18, 21$, $n = 4, 5, 6, 7$. Wielkość luki w eterze koronowym zależy od wartości m (łączna liczba atomów węgla i tlenu tworzących pierścień) oraz n (liczba atomów tlenu wchodzących w skład pierścienia) i jest podana w tab. 1

Tabela 1. Zależność pomiędzy średnią jonu a rozmiarem luki w eterze koronowym

| Jony | Średnica jonu [Å] [17] | Rozmiar luki w eterze koronowym [Å] [17] | Eter koronowy |
|--------|---------------------------|------------------------------------------------|---------------|
| Cs^+ | 3,38 | 3,4–4,3 | 21-korona-7 |
| Rb^+ | 2,96 | 2,6–3,2 | 18-korona-6 |
| K^+ | 2,66 | 2,6–3,2 | 18-korona-6 |
| Na^+ | 1,90 | 1,7–2,2 | 15-korona-5 |
| Li^+ | 1,20 | 1,2–1,5 | 12-korona-4 |

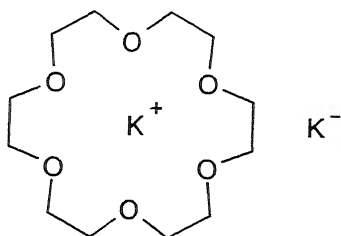
⁽¹⁾ Spis stosowanych skrótów nazw związków organicznych podano na końcu tekstu.

Metale alkaliczne zanurzone w bezwodnych eterach lub aminach rozpuszczają się przechodząc do roztworu w postaci kationów M^+ , solwatowanych elektronów e_s^- i anionów metali M^- , jednak stężenie metalu w roztworze nie przekracza 10^{-3} mol/dm³ [4, 18]. Proces rozpuszczenia opisano szeregiem równowagowych równań reakcji, które skrótowo można przedstawić następująco [10, 19]:



gdzie: $M_{(s)}$ – metal w stanie stałym, M^+ – kation metalu, M^- – anion metalu, e^-_{solv} – elektron solwatowany.

Dodanie do rozpuszczalnika czynnika kompleksującego kationy, np. eteru koronowego lub kryptandu, powoduje bardzo znaczne zwiększenie rozpuszczalności metalu aż do stężeń rzędu 2 mol/dm³ [20]. Otrzymuje się wówczas roztwór metalu, którego głównymi składnikami są kompleksowane kationy metalu M^+ (Lm) i aniony metalu M^- , oba diamagnetyczne.



Rys. 2. Kation potasu kompleksowany eterem koronowym 18-korona-6 i anion potasu

Istnieje więc możliwość uzyskania roztworu metalu, w którym metal występuje na ujemnym stopniu utlenienia, a stężenie anionów metalu M^- może sięgać blisko 1 mol/dm³. Roztwory takie mają bardzo intensywne niebieskie zabarwienie, co jest związane z absorpcją promieniowania w zakresie światła widzialnego, której natężenie jest bardzo wysokie (molowe współczynniki ekstynkcji ϵ_{max} są rzędu 10^5 – 10^6 dm³·mol⁻¹·cm⁻¹) [8, 12, 21, 22]. Absorpcja ta jest wywołana istnieniem anionów metali M^- , które w roztworach tych jako jedyne indywidualia absorbują w zakresie światła widzialnego [23]. Maksyma pasm absorpcyjnych dla poszczególnych anionów podano w tab. 2.

W zależności od sposobu przygotowania roztworu, rodzaju rozpuszczalnika i czynnika kompleksującego można też otrzymać roztwory, w których znacząca będzie zawartość paramagnetycznych indywiduali o wzorze $M^+(Lm)e^-_{solv}$ (badanych za pomocą spektroskopii EPR) [9, 36]. Można je traktować formalnie jako bardzo duży atom metalu, gdzie kation otoczony jest ligandem makrocyklicznym, natomiast elektron walencyjny, neutralizujący elek-

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne litowców, ich kationów i anionów

| Pierwiastek | Li | Na | K | Rb | Cs | Fr |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|
| Energia jonizacji [kJ/mol] [24] | 520 | 496 | 419 | 403 | 375 | |
| Powinowactwo elektro- nowe [kJ/mol] [24] | 59,6 | 52,9 | 48,4 | 46,9 | 45,5 | 44,4 ^(a) |
| Elektroujemność ^(b) [25] | 0,97 | 1,01 | 0,91 | 0,89 | 0,86 | 0,86 |
| Promień kationu kryształu jonowego M ⁺ [Å] [1] | 0,60 | 0,95 | 1,33 | 1,48 | 1,69 | |
| Promień atomowy metaliczny [Å] [1] | 1,549 | 1,896 | 2,349 | 2,480 | 2,670 | |
| Promień anionu M ⁻ [Å] ^(c) [26] | | 2,73 | 3,12 | 3,21 | 3,50 | |
| Konfiguracja elektronowa atomu | [He]2s ¹ | [Ne]3s ¹ | [Ar]4s ¹ | [Kr]5s ¹ | [Xe]6s ¹ | [Rn]7s ¹ |
| Energia hydratacji kationu M ⁺ [kJ/mol] [27] | -519 | -406 | -322 | -293 | -264 | |
| Max. absorpcji promie- niowania anionu M ⁻ [nm] ^(d) [12] | | 680 | 845 | 880 | 970 | |
| Współczynnik ekstynkcji $\epsilon_{\max} \cdot 10^{-5}$ [dm ³ · · mol ⁻¹ · cm ⁻¹] [12] | | 1,1 ± 0,1 | 1,2 ± 0,2 | 1,3 ± 0,2 | 1,4 ± 0,2 | |
| Promień kationu krypta- towego [Å] ^(e) [10] | 5,06 | 5,50 | 5,52 | 5,53 | 5,56 | |
| Przesunięcie chemiczne anionu M ⁻ , δ [ppm] | | -62 | -103 | -197 | -280 | |
| | | $\Delta\nu_{1/2} = 11$ Hz | $\Delta\nu_{1/2} = 20$ Hz | $\Delta\nu_{1/2} = 220$ Hz | | |
| | | [33] | [34] | [33] | [35] | |
| ΔH_F [kJ/mol] ^(f) [10] | 1,7 | 42,7 | 33,1 | 49,9 | 56,6 | |
| ΔH_{FC} [kJ/mol] ^(g) [10] | -306,3 | -279 | -273,2 | -260,6 | -256,8 | |
| Energia sieci krystalicznej metal U_R [kJ/mol] [28] | -690,4 | -595,4 | -514,6 | -489,5 | -410,0 | |
| | [28] | [29] | [30] | [31] | [32] | |

(a) Wartość obliczona.

(b) Obliczone metodą A. L. Allreda i E. G. Rochowa.

(c) Ponieważ promień anionu M⁻ zależy od rodzaju kationu krypatowego, podane wartości odnoszą się do kompleksów, w których przeciwjonem jest odpowiedni krypatand M⁺ [2.2.2].

(d) Roztwór w THF.

(e) Do otrzymania krypatatów użyto krypatandu [2.2.2].

(f) ΔH_F – energia tworzenia M⁺M⁻ zgodnie z równ. (4).(g) ΔH_{FC} – energia tworzenia M⁺(Lm)M⁻ zgodnie z równ. (5), gdzie: Lm – krypatand [2.2.2] dla Na, K, Rb, Cs oraz krypatand [2.1.1] dla Li.

trycznie kation, obsadza orbital s metalu, przy czym maksimum gęstości elektronowej przypada na powierzchnię kuli, na której znajdują się również atomy wodoru pochodzące od liganda [10, 16, 21, 37–41].

Roztwory zawierające zarówno M⁺(Lm)M⁻, jak i M⁺(Lm)e⁻_{solv} są bardzo wrażliwe na działanie tlenu, wody, związków aromatycznych i wielu innych substancji, w związku z czym ich przygotowanie wymaga atmosfery gazu obo-

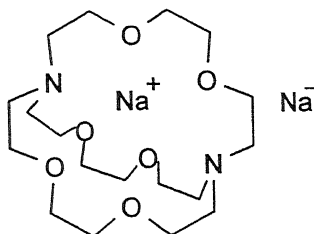
jętęgo lub próżni, dokładnie oczyszczonych, osuszonych i pozbawionych rozpuszczonego tlenu rozpuszczalników oraz związków kompleksujących [8, 10, 11, 20]. Warto również podkreślić, że ze względu na silnie redukujące właściwości anionów metali M^- i solwatowanych elektronów e^-_{solv} omawiane roztwory w temperaturze pokojowej są nietrwałe, gdyż redukują zarówno rozpuszczalnik, jak i makrocycliczny ligand, w wyniku czego ulegają dalszym reakcjom rozkładu [42–44].

Aniony litowców w roztworach można też otrzymać radiacyjnie, napromieniając roztwory ich soli (np. amidki, NaAlH_4) w eterach lub aminach (THF, DME, metyloamina) za pomocą akceleratorów elektronowych. Uzyskiwane stężenia anionów są rzędu 10^{-3} – 10^{-5} mol/dm³ [21, 22].

Interesujący jest fakt, że żadną z metod nie udało się otrzymać anionów litu, co związane jest najprawdopodobniej z jego nieco odmienną od pozostałych metali alkalicznych konfiguracją elektronową (nie są zapełnione orbitale *p*) [10].

ZWIĄZKI KRystaliczne Zawierające Aniony Litowców

W 1974 r. Dye i wsp. uzyskawszy ok. 0,2-molowy roztwór sodu w etyloaminie zawierający kryptand [2.2.2], ochłodzili go do -20°C , otrzymując w wyniku spontanicznej krystalizacji złoto zabarwione heksagonalne kryształy o metalicznym połysku [45, 46]. Ich analiza spektroskopowa, chemiczna i struktury krystalicznej wykazała, że są to kryształy związku jonowego o strukturze $\text{Na}^+[\text{222}]\text{Na}^-$, w którym anionem jest jon sodkowy Na^- .

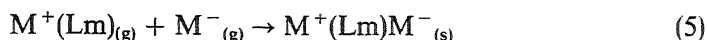


Rys. 3. Kation sodu kompleksowany kryptandem [2.2.2] i anion sodu ($\text{Na}^+[\text{222}]\text{Na}^-$)

W ten sposób po raz pierwszy zsyntezowano związek w postaci krystalicznego ciała stałego, w którym atom litowca przyjął stopień utlenienia -1 . Analizując niektóre stałe fizykochemiczne litowców (tab. 2): stosunkowo niskie energie sieciowe i energie jonizacji, a szczególnie dodatnie wartości powinowactwa elektronowego, nasuwa się wniosek, że energia potrzebna do przekształcenia kryształu metalu w hipotetyczny kryształ jonowy zgodnie z równaniem:



nie powinna być wysoka. Entalpie tworzenia ΔH_F tej reakcji wyliczone z cyklu Borna–Habera rzeczywiście nie przekraczają 60 kJ/mol, czyli reakcja taka jest tylko słabo endotermiczna, co sugeruje, że wystarczy niewielka stabilizacja kationu do utworzenia kryształu jonowego. Stabilizacja taka w wyniku kompleksowania eterem koronowym lub kryptandem powoduje wzrost wielkości kationu i zmniejszenie, w związku z tym, energii sieci jonowej. Wielkość skompleksowanego kationu $M^+(\text{Lm})$ jest porównywalna z wielkością anionu M^- , co powoduje zaś, że np. struktura krystaliczna $\text{Na}^+[\text{222}]\text{Na}^-$ stanowi sieć heksagonalną gęsto upakowaną [10, 46]. Wyznaczone entalpie tworzenia ΔH_{FC} reakcji:



wskazują, że taki proces jest już słabo egzotermiczny [10].

Stosując inne kryptandy lub etery koronowe, otrzymano stabilne termodynamicznie analogiczne alkalidy, w których anionami są: K^- , Rb^- , Cs^- , np. $\text{K}^+[\text{222}]\text{K}^-$, $\text{Rb}^+[\text{222}]\text{Rb}^-$, $\text{Rb}^+(18\text{-korona-6})\text{Rb}^-$, $\text{Cs}^+[\text{222}]\text{Cs}^-$ [26, 47, 48]. Charakterystyka nowego stanu utlenienia metali alkalicznych nie jest zatem ograniczona do pojedynczego kryptandu [2.2.2], ponieważ alkalidy można otrzymać stosując inne kryptandy lub etery koronowe.

SPEKTROSKOPIA NMR KATIONÓW I ANIONÓW LITOWCÓW

Badania za pomocą spektroskopii NMR (odpowiednio ^{23}Na NMR, ^{39}K NMR, ^{87}Rb NMR, ^{133}Cs NMR) alkalidów i ich roztworów wykazały obecność w widmie dwóch sygnałów. Pierwszy z nich, szeroki, leżący przy niskich wartościach pola, pochodzi od skompleksowanego kationu metalu $M^+(\text{Lm})$. Zależność jego przesunięcia chemicznego δ i szerokości połówkowej $\Delta\nu_{1/2}$ od rodzaju użytego rozpuszczalnika jest ściśle związana z topologią liganda [16, 33–35, 49–51]. Gdy topologia liganda pozwala na całkowitą inkluzję kationu do wnętrza luki molekularnej, obserwuje się niezależność δ i $\Delta\nu_{1/2}$ od rodzaju rozpuszczalnika. W przypadku gdy topologia liganda nie daje możliwości efektywnego ekranowania kationu, obserwuje się zależność δ i $\Delta\nu_{1/2}$ sygnału pochodzącego od kationu od rodzaju użytego rozpuszczalnika.

Drugie wąskie pasmo rezonansowe przy wysokich wartościach pola pochodzi od anionu litowca M^- (tab. 2). Jego przesunięcie chemiczne δ i szerokość połówkowa $\Delta\nu_{1/2}$ nie zależą od rodzaju użytego rozpuszczalnika, co wraz ze zwięzieniem tego sygnału wskazuje, że pochodzi on od indywidualium o symetrii sferycznej. Porównując charakter obu tych sygnałów, stwierdzono, że drugi sygnał pochodzi od anionu litowca, określanego przez Dye'a jako „prawdziwy” anion z dwoma elektronami na orbitalu ns , które skutecznie ekranują elektrony $(n-1)p$ od wpływu rozpuszczalnika [33–35, 49, 50, 52]. Warto również podkreślić, że zamiana czynnika kompleksującego, np. z kryptandu [2.2.2] na

18-korona-6, powoduje wymienne poszerzenie sygnałów pochodzących od kationu $M^+(Lm)$ i anionu M^- nawet w bardzo niskich temperaturach oraz koalescencję sygnałów przy podniesieniu temperatury [52].

PARY ANIONÓW METALI

Ostatnie badania struktur krystalicznych trzech alkalidów $K^+[222]K^-$ i $Rb^+[222]Rb^-$ o strukturze dimerycznej oraz $Rb^+(18\text{-korona-6})Rb^-$ o strukturze łańcuchowej wykazały dosyć nieoczekiwany efekt występowania anionów metali parami. Eksperymentalnie ustalone wartości dla odległości pomiędzy anionami w tych parach okazały się znacznie krótsze od spodziewanych wartości ($K^-—K^-$ lub $Rb—Rb^-$), oszacowanych na podstawie rozmiarów anionów. Odległość między anionami potasu $K^-—K^-$ w sieci krystalicznej $K^+[222]K^-$ jest o ok. 1 Å mniejsza niż minimalna średnica anionu i o ok. 1,3 Å mniejsza niż efektywna średnica anionu. Zjawisko o podobnych cechach zaobserwowano dla struktury krystalicznej alkalidu $Rb^+[222]Rb^-$. Fakt, iż nie stwierdzono występowania analogicznych par w przypadku anionów sodu, może świadczyć, że w wiązanie pomiędzy anionami potasu lub rubidu zaangażowane są orbitale d . Aniony sodu nie mają bowiem nisko położonych orbitali d , a orbitale $3p$ są zbyt wysoko energetyczne, by brać udział w wiązaniu [26]. Obliczenia za pomocą metod *ab initio* dla struktury elektronowej K_2^{2-} wskazują na możliwy mechanizm utworzenia wiązania między anionami potasu. Mechanizm ten sugeruje, że powodem tworzenia się wiązań anion–anion w alkalidach jest stabilizacja K_2^{2-} przez wewnętrzne pole elektryczne kryształu [26, 53].

Podobne układy typu anionowych klasterów metali alkalicznych ($Na^-_{n=2-5}$, $K^-_{n=2-7}$, $Rb^-_{n=2-3}$, $Cs^-_{n=2-3}$) badano za pomocą spektroskopii fotoelektronowej, wyznaczając dla nich wartości adiabatycznych powinowactw elektronowych [54]. W pracy tej zaprezentowano także widma fotoelektronowe anionów: Na^- , K^- , Rb^- , Cs^- [54].

Aniony litowców, mimo iż trudne do otrzymania, znalazły już szerokie zastosowanie w chemii organicznej i nieorganicznej jako silne reduktory oraz jako inicjatory procesów polimeryzacji anionowej [55–57].

SPIS STOSOWANYCH SKRÓTÓW NAZW ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH

| | |
|------------------|----------------------------------------------------------------|
| THF | – tetrahydrofuran |
| DME | – dimetoksyetan |
| 21-korona-7 | – 1,4,7,10,13,16,19-heptaoksacykloheptadekan |
| 18-korona-6 | – 1,4,7,10,13,16-heksaoksacyklooktadekan |
| 15-korona-5 | – 1,4,7,10,13-pentaoksacyklopentadekan |
| 12-korona-4 | – 1,4,7,10-tetraoksacyklododekan |
| kryptand [2.2.2] | – 4,7,13,16,21,24-heksaoksa-1,10-diazobicyklo[8.8.8]heksakozan |
| kryptand [2.1.1] | – 4,7,13,16,21-pentaoksa-1,10-diazobicyklo[8.8.5]trikozan |
| $M^+[222]$ | – kompleks kationu litowca z kryptandem [2.2.2] |

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] W. A. Hart, O. F. Beumel, T. P. Whaley. *The Chemistry of Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium and Francium*, Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, vol. 13, Pergamon Press, Oxford 1973.
- [2] S. Matalon, S. Golden, M. Ottolenghi, *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 3098.
- [3] F. Cafasso, B. Sundheim, *ibid.*, 1959, **31**, 809.
- [4] F. S. Dainton, D. M. Wiles, A. N. Wright, *J. Chem. Soc.*, 1960, 4283.
- [5] M. C. R. Symons, *Quart. Rev.*, 1959, **30**, 1628.
- [6] L. R. Dalton, J. D. Rynbrandt, E. M. Hansen, J. L. Dye, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 3969.
- [7] T. R. Tuttle, S. Golden, *Pure. Appl. Chem.*, 1970, 449.
- [8] M. T. Lok, F. J. Tehan, J. L. Dye, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 2975.
- [9] J. L. Dye, *Prog. Inorg. Chem.*, 1984, **32**, 327.
- [10] J. L. Dye, C. W. Andrews, S. E. Mathews, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 3065.
- [11] J. L. Dye, M. G. DeBacker, V. A. Nicely, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5226.
- [12] I. Lacoste, F. Schue, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **231**, 279.
- [13] T. Koga, H. Tatewaki, A. I. Thakkar, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 8140.
- [14] R. L. Graham, D. L. Yeager, A. Rizzo, *ibid.*, 1989, **91**, 5451.
- [15] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533.
- [16] I. M. Lehn, *Chemia supramolekularna*, Wyd. Inst. Chem. Fiz. PAN, Warszawa 1985.
- [17] G. W. Gokel, S. H. Korzeniowski, *Macrocyclic Polyether Syntheses*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1982.
- [18] I. L. Down, I. Lewis, B. Moore, G. W. Chinson, *J. Chem. Soc.*, 1957, 3767.
- [19] J. L. Dye, [w:] *Electrons in Fluids*, J. Jortner, L. R. Kestner (red.), Springer Verlag, West Berlin 1973, 77.
- [20] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, *Pol. J. Chem.*, 1981, **55**, 1933.
- [21] I. W. Fletcher, W. A. Seddon, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 3055.
- [22] G. A. Salmon, W. A. Seddon, I. W. Fletcher, *Can. J. Chem.*, 1974, **52**, 3259.
- [23] J. L. Dye, *Progress in Macrocyclic Chemistry*, vol. 1, R. M. Izatt, J. J. Christensen (red.), Wiley-Interscience, New York 1979, 63.
- [24] D. R. Lide (red.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, New York 1996.
- [25] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, **5**, 264.
- [26] R. H. Huang, D. L. Ward, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 5707.
- [27] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Chemia nieorganiczna. Podstawy*. PWN. Warszawa 1995.
- [28] *Gmelins Handbuch der Anorganische Chemie*, System-Nummer 20, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1960, 164.
- [29] *Gmelins Handbuch der Anorganische Chemie*, System-Nummer 21, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1965, 511.
- [30] *Gmelins Handbuch der Anorganische Chemie*, System-Nummer 22, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1936, 96.
- [31] *Gmelins Handbuch der Anorganische Chemie*, System-Nummer 24, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1937, 44.
- [32] C. A. Hampel (red.), *Rubidium and Cesium*, Rare Metals Handbook Reinhold, New York 1961.
- [33] J. L. Dye, C. W. Andrews, J. M. Ceraso, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 3076.
- [34] M. L. Tinkham, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 6129.
- [35] A. S. Ellaboudy, N. C. Pyper, P. P. Edwards, *ibid.*, 1988, **110**, 1618.
- [36] P. P. Edwards, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1982, **25**, 135.
- [37] M. Viguier, M. Abadie, F. Schue, B. Keampf, *European Polymer J.*, 1977, **13**, 213.
- [38] J. Lacoste, F. Schue, S. Bywater, B. Keampf, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1976, **14**, 201.

- [39] M. Viguier, A. Collet, F. Schue, *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 1578.
- [40] Z. Jedliński, A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, M. Szwarc, *ibid.*, 1984, **88**, 6094.
- [41] M. C. R. Symons, *Quart. Rev.*, 1959, **13**, 99.
- [42] Z. Jedliński, A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, *Makromol. Chem.*, 1986, **187**, 795.
- [43] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, *Pol. J. Chem.*, 1986, **60**, 577.
- [44] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Sokół, J. Grobelny, H. Janeczek, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 5193.
- [45] J. L. Dye, J. M. Ceraso, M. T. Lok, B. L. Barnett, F. J. Tehan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 608.
- [46] F. J. Tehan, B. L. Barnett, L. J. Dye, *ibid.*, 1974, **96**, 7203.
- [47] J. L. Dye, M. G. DeBacker, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1987, **38**, 271.
- [48] R. H. Huang, D. L. Ward, M. E. Kuchenmeister, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5561.
- [49] D. M. Holton, P. P. Edwards, D. C. Johnson, C. J. Page, W. McFarlane, B. Wood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 740.
- [50] M. L. Tinkham, A. Ellaboudy, J. L. Dye, P. B. Smith, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 14.
- [51] Y. M. Cahen, J. L. Dye, A. I. Popov, *ibid.*, 1975, **81**, 1289.
- [52] M. Sokół, J. Grobelny, Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, *ibid.*, 1993, **97**, 763.
- [53] F. Tientega, J. L. Dye, J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 3206.
- [54] K. M. McHough, J. G. Eaton, G. H. Lee, H. W. Sarkas, L. H. Kidder, J. T. Snodgrass, M. R. Manaa, K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 3792.
- [55] Z. Jedliński, A. Misiołek, A. Jankowski, H. Janeczek, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **433**, 231.
- [56] Z. Jedliński, *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 55.
- [57] Z. Jedliński, *Acta Chem. Scan.*, 1999, **53**, 157.

Praca wpłynęła do Redakcji 28 stycznia 2000

**BIOLOGICZNIE AKTYWNE BISFOSFONIANY.
STRUKTURA, SYNTEZA, WŁAŚCIWOŚCI
I DZIAŁANIE**

**BIOLOGICALLY ACTIVE BISPHOSPHONATES.
STRUCTURE, SYNTHESIS, PROPERTIES
AND ACTION**

Ewa Bałczewska*, Piotr Bałczewski**

** Zakład Chorób Błony Śluzowej, Jamy Ustnej i Przyzębia,
Instytut Stomatologii AM*

ul. Pomorska 251, 92-213 Łódź; fax: (42) 678 93 68

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

e-mail: pbalczew@bilbo.cbmm.lodz.pl; fax: (42) 684 71 26

Abstract

Wstęp

Struktura chemiczna bisfosfonianów

Właściwości i działanie bisfosfonianów

Zależność aktywności biologicznej od struktury chemicznej

Synteza chemiczna

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Doc. dr hab. **Piotr Bałczewski** pracuje w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi. Ukończył studia doktoranckie w Instytucie Chemii Organicznej PAN w Warszawie. Dwuletni staż podoktorancki odbył w Uniwersytecie w Manchester (Wielka Brytania), gdzie zajmował się totalną syntezą alkaloidów izolowanych z gąbek morskich. Przebywał również w ośrodkach naukowych w Mediolanie, Rzymie, Berlinie, Kairze, Beer-Shevie i Jerozolimie. Kieruje pracami Komisji ds. Kontaktów z Zagranicą przy Prezydium ZG PTCh w Warszawie.

Dotychczasowe zainteresowania badawcze koncentrowały się wokół syntezy i zastosowania hetero(fosforo-, tio-, seleno-, krzemo-, halo-)podstawionych fosfonianów w totalnych syntezach biomolekuł (antybiotyki cyklopentanoidowe, furanowe związki zapachowe), badań reakcji z udziałem karbenów i karboanionów fosfonianowych, badań efektu anomerycznego w α -fosforylowanych politianach. Ostatnio prowadzi badania nad reakcjami z udziałem rodników węglowych zawierających atom fosforu i ich zastosowaniem w syntezie organicznej.



Dr n. med. **Ewa Bałczewska** jest adiunktem w Zakładzie Chorób Błony Śluzowej Jamy Ustnej i Przyzębia Instytutu Stomatologii Akademii Medycznej w Łodzi. Od 1994 r. — wicedyrektor tego Instytutu.

Ostatnio zainteresowania naukowe dr Ewy Bałczewskiej dotyczą badań nad związkiem chorób przyzębia zwanych periodontopatiami (w potocznym znaczeniu — parodontoza) ze schorzeniem metabolicznym, jakim jest osteoporoza.

ABSTRACT

The increasing interest in design and medical applications of biologically active bisphosphonates and the lack of the relevant treatment of this subject in Polish language with emphasis of its chemical aspects, induced us, to review the literature up to April 2000 using Medline and Beilstein Cross Fire databases.

Bisphosphonates are chemically and enzymatically stable analogs of physiological pyrophosphates which constitute natural inhibitors of mineralisation. Although first bisphosphonates were synthesized in the middle of XIX century, the concept of their use as inhibitors of bone resorption appeared in 1968. One group of biologically active bisphosphonates, which includes the earliest bisphosphonates, constitutes methylenebisphosphonates bearing simple 1-alkyl, 1,1-dihalo, 1-thiophenyl and/or 1-hydroxy substituents at the P—C—P grouping with a specific affinity to the bone tissue (etidronate, clodronate, tiludronate). The ability of bisphosphonates to bind to crystals of hydroxyapatites and to prevent both crystal growth and dissolution is enhanced when 1-chlorine atom (as in clodronate) is replaced by 1-hydroxyl group (as in etidronate). Newer bisphosphonates having a basic primary nitrogen atom in an alkyl chain (as in pamidronate and alendronate) and the recent ones containing a tertiary nitrogen (as in ibandronate and olpadronate) or a nitrogen atom within the heterocyclic ring (as in risedronate and zoledronate) are much more potent antiresorptive compounds. The potency to inhibit bone resorption in rats increases from 1 to 10 000 in the sequence: etidronate < clodronate, tiludronate < pamidronate, neridronate < alendronate, olpadronate < ibandronate, risendronate < zoledronate. Very small effective antiresorptive doses of the newest bisphosphonates clearly show that these bisphosphonates inhibit bone resorption by direct cellular effects on osteoclasts or by indirect effect through stimulation of osteoblasts to produce an osteoclast — inhibitory protein factor.

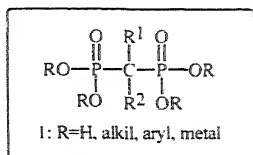
In this review historically first syntheses of bisphosphonates described by Menshutkin (1865) and von Bayer–Hofmann (1898) as well as representative syntheses of clodronate, tiludronate, pamidronate, alendronate and risedronate are presented.

WSTĘP

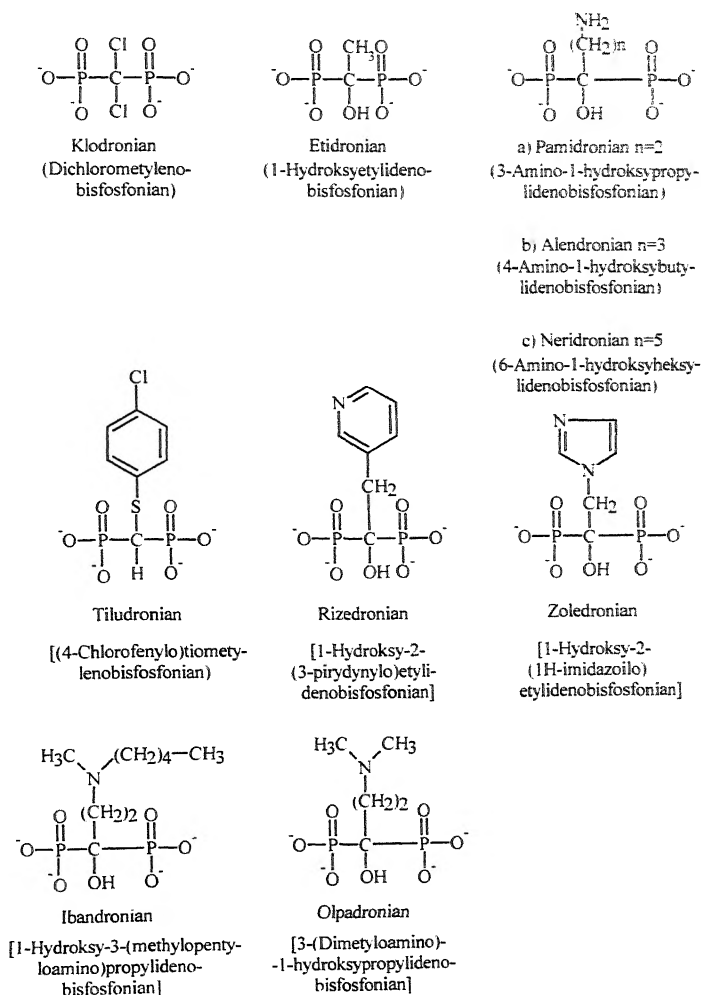
Bisfosfoniany (nieprawidłowo zwane bifosfonianami, difosfonianami lub dwufosfonianami) są bardzo ważną klasą związków chemicznych, które od niedawna znalazły zastosowanie w leczeniu chorób związanych z upośledzeniem metabolizmu wapnia (choroba Pageta, osteoporozy, szpiczak, osteoliza połączona z hiperkalcemią złośliwą w przebiegu chorób nowotworowych, nowotworowe przerzuty do kości, pierwotna nadczynność przytarczyc) oraz chorób przebiegających z nadmiernym odkładaniem się złogów fosforanu wapnia (arterioskleroza, kamienie nerkowe, artretyzm, zwapnienie sztucznych zastawek serca, okołostawowe i inne heterotopowe kostnienia) [1–3]. Główne zapotrzebowanie na bisfosfoniany jest związane z leczeniem osteoporozy ze względu na masowość występowania tej choroby, zwłaszcza w wysoko rozwiniętych krajach. Wyrazem poważnego zagrożenia populacji ze strony tej choroby, jak również jej powikłań (złamania kręgow kręgosłupa, dystalnego odcinka kości przedramienia i szyjki kości udowej) było ogłoszenie osteoporozy chorobą cywilizacyjną przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) w 1997 r. Spośród ok. 2500 znanych struktur jedynie siedem bisfosfonianów jest obecnie dopuszczonych do sprzedaży w blisko 80 krajach świata [1]. Należą do nich: klodronian (BonelosTM, OstacTM, OssitenTM, ClastobanTM, LytosTM, LodronatTM, ClasteonTM, LoronTM, DifosfonalTM); etidronian (DidronelTM, DidrocalTM, OsteodidroneTM, DiphosTM, DiphosphenTM/OsteumTM, OstoporTM, EtidronTM, DidrokitTM); pamidronian (AminomuxTM, Are-diaTM); alendronian (AdronatTM, AlendrosTM, DronalTM, FosamaxTM); tiludronian (SkelidTM) oraz najnowszej generacji rizedronian oraz ibandronian. Inne, jak np.: neridronian, olpadronian, inkadronian czy zoledronian, są na etapie zaawansowanych badań klinicznych [5]. Warto tu wspomnieć, że efektywność bisfosfonianów najnowszej generacji wielokrotnie przewyższa efektywność bisfosfonianów pierwszej generacji (np. zoledronian jest 10 000 razy bardziej aktywny niż etidronian). O randze badań w tej dziedzinie świadczy liczba cytowań w różnych bazach danych, np. w bazie medycznej Medline Express hasło: *bisphosphonate** or *biphosphonate** or *diphosphonate** wymienione jest w 5975 pracach w latach 1966–IV 2000, z czego w 1773 pracach jako główne hasło w tytule. W bazie chemicznej Beilstein Cross Fire do IV 2000 r. znaleziono 2483 różne struktury bisfosfonianowe. Dynamika przyrostu nowych związków wynosiła w ostatnich latach ok. 150 połączeń na rok, np. w 1999 r. – 82, 1998 r. – 172, 1997 r. – 134, a w 1996 r. – 204. W tym samym okresie (1966–IV 2000) odnotowano w bazie Medline jedynie 10 krótkich prac w języku polskim, w tym 3 przeglądy kliniczne [6, 7]. Brak stosownego opracowania kładącego nacisk na chemiczną stronę zagadnienia skłonił autorów do opracowania aktualnego przeglądu biologicznie aktywnych bisfosfonianów z uwzględnieniem struktur chemicznych, syntez i właściwości tej ważnej klasy związków fosforoorganicznych. Mechanizm działania bisfosfonianów na poziomie komórkowym i molekularnym jest w tym przeglądzie jedynie wzmiankowany i będzie tematem osobnego omówienia w specjalistycznym czasopiśmie.

STRUKTURA CHEMICZNA BISFOSFONIANÓW

Bisfosfoniany są związkami chemicznymi zawierającymi dwie grupy fosfonowe $P(O)(OH)_2$ połączone jednowęglowym mostkiem (schemat 1). Bisfosfoniany posiadają dwa wiązania węgiel-fosfor ($P-C$) usytuowane przy tym sa-



Schemat 1

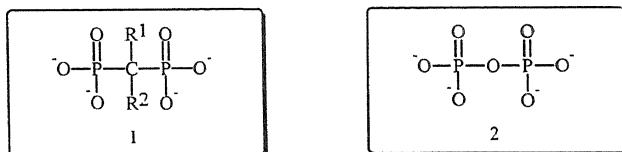


Schemat 2

mym atomie węgla, tworząc strukturę P—C—P, i z tego względu nazywane są też geminalnymi bisfosfonianami. Bisfosfoniany są pochodnymi czterozasadowego kwasu metylenobisfosfonowego **1** (R=H). Klinicznie powszechnie stosowane są sole disodowe **1** (R=Na) tego kwasu. Dla oznaczenia soli sodowych kwasów bisfosfonowych stosuje się też ich nazwy zwyczajowe, np.: sole sodowe kwasu kłodronowego (kłodroniowego), alendronowego (alendroniowego) lub w skrócie — kłodronian sodu, alendronian sodu itp. Struktury chemiczne bisfosfonianów dopuszczonych do obrotu farmaceutycznego lub znajdujących się w zaawansowanych badaniach klinicznych zamieszczone są na schemacie 2. Należy zwrócić uwagę, że wspólną strukturalną cechą bisfosfonianów z tej listy, poza kłodronianem i tiludronianem, jest występowanie grupy hydroksylowej w pozycji α do obu atomów fosforu, co zwiększa powinowactwo bisfosfonianów do hydroksyapatytu tkanki kostnej. W bisfosfonianach najnowszej generacji dodatkowo występuje dwu- lub trójwęglowy łańcuch zakończony grupą zawierającą atom azotu, co znacznie podnosi indeks terapeutyczny takich połączeń.

WŁAŚCIWOŚCI I DZIAŁANIE BISFOSFONIANÓW

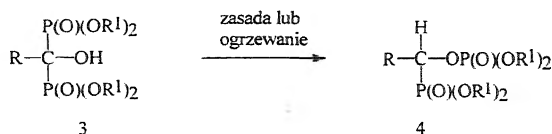
Omawiając właściwości bisfosfonianów **1** (w postaci soli, R = kation metalu), nie sposób nie wspomnieć o ich podobieństwie do właściwości naturalnie występujących nieorganicznych pirofosforanów **2** i o pierwszych pracach Williama Neumana i Herberta Fleischa [8, 9], którzy badając na początku lat 60. mechanizmy uwapnienia (kalcyfikacji) tkanek miękkich, pokazali, że płyny ustrojowe (np. osocze, mocz, ślina, maź stawowa) zawierają pirofosforany, które są inhibitorami tego procesu poprzez wiązanie z nowo tworzącymi się kryształami hydroksyapatytu (schemat 3). Ten sam proces kompleksowania jonów



Schemat 3

wapnia i magnezu przez polifosforany wykorzystywany był już wcześniej w działaniu proszków do prania i kompozycji zapobiegających osadzaniu się kamienia w kotłach i rurociągach. Obserwacje kompleksujących właściwości polifosforanów prowadziły z kolei do dalszych wniosków, że tworzenie się kamieni moczowych, nerkowych lub nazębnych i uwapnienie ścian naczyń krwionośnych może być związane z zaburzeniami metabolizmu pirofosforanów tworzących się w fizjologicznych procesach biochemicznych i wystarczy ich

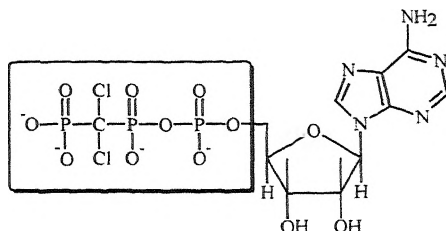
suplementacja, aby tym niekorzystnym procesom zapobiec. Okazało się, że pirofosforany podane jedynie drogą pozajelitową zapobiegały uwapnieniu tkanek miękkich, w przeciwnym razie pirofosforanowe wiązania P—O—P były enzymatycznie hydrolizowane w przewodzie pokarmowym przez fosfatazy do nieaktywnych monofosforanów. Stąd zrodziła się dalsza koncepcja [10] zastąpienia labilnego wiązania P—O—P wiązaniem P—C—P występującym w geminalnych bisfosfonianach 1, które jest niehydrolizowalne zarówno chemicznie, jak i enzymatycznie. W szczególności estry 3 ($R^1 =$ alkil) z grupą OH przy fosfonianowym atomie węgla ulegają, pod wpływem mocnych zasad i wysokiej temperatury, przegrupowaniu do pochodnych 4 (schemat 4). Siłą napędową tej reakcji jest tworzenie silnego wiązania fosfor-tlen. Ponadto bisfos-



Schemat 4

foniany posiadają wysokie powinowactwo nie tylko do jonów wapnia, ale do całego szeregu innych jonów metali (np. magnezu i żelaza), z którymi tworzą w zależności od pH roztworu zarówno rozpuszczalne, jak i nierozpuszczalne kompleksy i agregaty. Bisfosfoniany nawet w niskich stężeniach hamują *in vitro* wytrącanie się fosforanu wapnia, blokują transformację bezpostaciowego fosforanu wapnia do hydroksyapatytu i opóźniają jego agregację w duże skupiska, a także hamują rozpuszczanie się już utworzonych kryształów hydroksyapatytu. Działanie bisfosfonianów *in vivo* polega na hamowaniu mineralizacji uwapnionych tkanek, takich jak kości, chrząstki i zębina, a także zapobieganiu doświadczalnie wywołanym zwapnieniom naczyń krwionośnych, nerek i serca. Głównym efektem działania bisfosfonianów jest hamowanie resorpcji kości, co prowadzi do zmniejszenia obrotu kostnego. Nie stwierdzono jednak bezpośredniego związku pomiędzy zahamowaniem resorpcji kości a zmniejszeniem się rozpuszczalności kryształów fosforanu wapnia, co przemawia przeciw fizykochemicznemu wpływowi bisfosfonianów na resorpcję kości jako głównemu procesowi tego mechanizmu. Odkrycie, że bisfosfoniany działają w śladowych stężeniach, przemawia za komórkowym mechanizmem ich działania [1, 4]. Bisfosfoniany lokują się w zatokach resorpcyjnych Howshipa i w czasie resorpcji kości przez komórki zwane osteoklastami są uwalniane. Mogą wtedy działać w bardzo różnorodny sposób: zmieniać morfologię osteoklastów, ich rekrutację, różnicowanie się i aktywność resorpcyjną. W krańcowym przypadku są wchłaniane przez endocytozę do osteoklastu, powodując osłabienie biochemicznych mechanizmów tej dużej, wielojądrowej komórki, a w końcu mogą indukować jej apoptozę. Przypuszcza się, że bisfosfoniany mogą też hamować fuzję jednojądrowych prekursorów, prowadzącą do utworzenia osteoklastu.

W cytozolu osteoklastów bisfosfoniany hamują aktywność takich enzymów, jak H^+ ATP-azy pompy protonowej odpowiedzialnej za zakwaszenie środowiska zatoki Howshipa w czasie resorpcji kości, fosfatazy, proteazy i inne enzymy lizosomalne, enzymy szlaku miewalonowego (bisfosfoniany zawierające atom azotu, np. ibandronian czy rizedronian) odpowiedzialne za proces biosyntezy steroli i prenylowanie białek [4]. Bisfosfoniany starszej generacji, nie zawierające atomu azotu (etidronian, klodronian), które strukturalnie najbardziej przypominają pirofosforany, są metabolizowane do niehydrolizowalnych analogów ATP (schemat 5), przyczyniając się tym samym do osłabienia przemian energetycznych osteoklastu i do jego przyspieszonej śmierci.



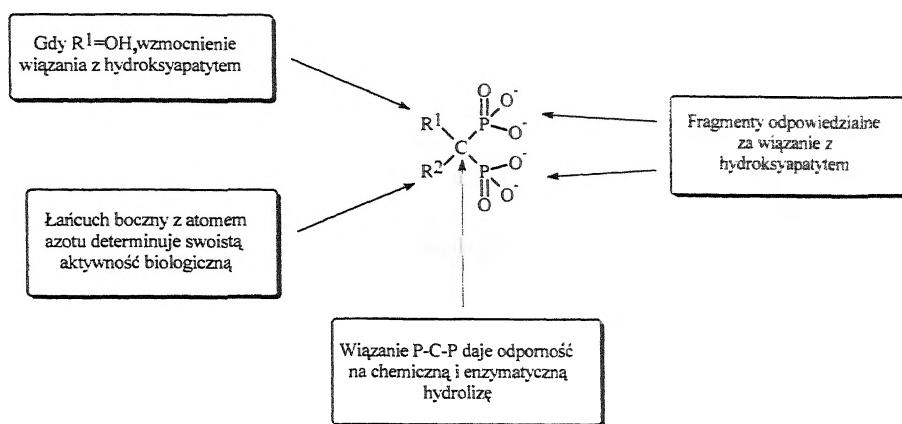
Schemat 5

Stwierdzono również, że bisfosfoniany z atomem azotu w łańcuchu bocznym przyspieszają apoptozę nie tylko komórek osteoklastów. Szczególnie interesujące jest ich działanie przeciwnowotworowe na linię komórkową ludzkiego szpiczaka. Ponadto bisfosfoniany hamują syntezę prostaglandyn (np. PGE_2), które są miejscowymi modulatorami przebudowy kości (efekt pobudzenia lub hamowania w zależności od stężenia) [3]. Oprócz omówionego działania bezpośredniego na osteoklasty, bisfosfoniany hamują proces resorpcji kości w sposób pośredni, stymulując w ilościach nanomolarnych osteoblasty do produkcji białkowego inhibitora aktywności osteoklastów. Do bogatego spektrum działania bisfosfonianów starszej generacji (klodronian, etidronian) warto jeszcze dodać działanie przeciwzapalne w artretyzmie, manifestujące się zmniejszeniem poziomu prozapalnych cytokin ($IL-1$, $IL-6$, TNF_α). W odróżnieniu od nich bisfosfoniany nowej generacji z atomem azotu mogą powodować reakcje ostrej fazy odpowiedzi u pacjentów, którym podano je po raz pierwszy [4]. Pełny opis działania bisfosfonianów na poziomie komórkowym i tkankowym jest zagadnieniem bardzo szerokim i przekracza ramy tego artykułu.

ZALEŻNOŚĆ AKTYWNOŚCI BIOLOGICZNEJ OD STRUKTURY CHEMICZNEJ

Ze względu na omówione wcześniej szerokie spektrum aktywności biologicznej bisfosfonianów, jak również różnorodne mechanizmy działania tych związków, nie ma dotąd jasnej zależności pomiędzy strukturą i aktywnością

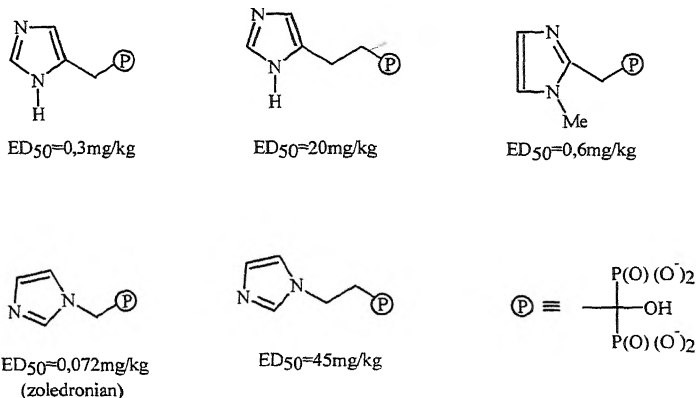
bisfosfonianów. Dlatego nie można precyzyjnie wyjaśnić, dlaczego np. antyresorpcyjne działanie zoledronianu jest ok. 10 000 razy silniejsze *in vivo* i *in vitro* niż etidronianu, alendronianu 1000 razy, pamidronianu 100 razy, a kłodronianu tylko 10 razy. W strukturze bisfosfonianów można natomiast wyróżnić pewne charakterystyczne elementy tej struktury odpowiedzialne za swoją aktywność biologiczną (schemat 6).



Schemat 6

Fragmenty oksyanionowe są oczywiście odpowiedzialne za silne wiązania bisfosfonianów z kationami metali, głównie wapnia i magnezu, co powoduje, że bisfosfoniany lokują się selektywnie w tkance kostnej. Grupa hydroksylowa w pozycji C1 bisfosfonianu wzmacnia jego wiązanie z jonami wapnia hydroksyapatytu kości. Uważa się, że duży, ogólny ładunek bisfosfonianów jest odpowiedzialny za ich niską jelitową wchłanianiałość. Drugi z podstawników R² w pozycji C1 komercyjnych bisfosfonianów jest węglowym łańcuchem decydującym o aktywności biologicznej. Jedynie kłodronian i tiludronian nie posiadają ani grupy OH, ani łańcucha węglowego przy węglu C1. Najbardziej aktywne bisfosfoniany zawierają od 1 (etidronian) do 3 atomów węgla (alendronian, optymalnie) w tym łańcuchu, który musi być zakończony grupą aminową lub grupą heterocykliczną zawierającą atom azotu (alendronian, neridronian, pamidronian). Podczas gdy alkilowanie grupy aminowej (ibandronian, olpadronian) wzmacnia potencjał antyresorpcyjny bisfosfonianów, to jej acylowanie, np. w pamidronianie, powoduje 12-krotny spadek aktywności antyresorpcyjnej. Osobną grupę bardzo aktywnych związków stanowią bisfosfoniany posiadające łańcuch boczny przy węglu C1 zakończony pierścieniem heterocyklicznym (np. pirydyna, imidazol) zawierającym jeden lub więcej atomów azotu (rizedronian, zoledronian). W przypadku bisfosfonianów zawierających imidazol, w tym zoledronianu, który ma najwyższy indeks terapeutyczny spośród wszystkich znanych bisfosfonianów (w II fazie badań klinicznych), zauważa się, jak

stosunkowo niewielkie zmiany struktury powodują duże zmiany w dawkach efektywnych ED_{50} przy hiperkalcemii wywołanej przez metabolit 1,25-dihydroksy witaminy D_3 u szczurów z wyciętą tarczycą i przytarczycami [4] (schemat 7).

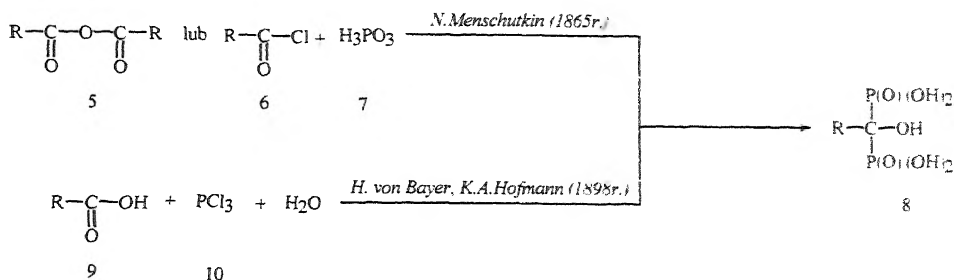


Spośród kilku tysięcy znanych struktur azotowe analogi bisfosfonianów zawierające ugrupowanie P—N—P, monoalkilofosfoniany (z ugrupowaniem P—C), jak również etylenobisfosfoniany (zawierające szkielet P—C—C—P) okazały się nieefektywne jako inhibitory resorpcji kości. Próby zastąpienia jednej z grup fosfonianowych przez grupę ketonową lub fosfininową również nie doprowadziły do odkrycia związków o dużej aktywności biologicznej [4, 5].

SYNTEZA CHEMICZNA

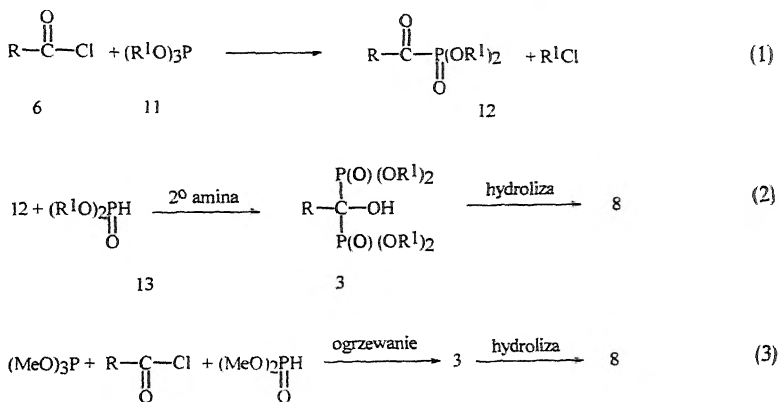
Historia odkrycia bisfosfonianów jest niezwykła. Były to związki znane już w XIX w. Ale ich pierwsze zastosowanie wiązało się nie z medycyną, lecz z przemysłem. Ich kompleksujące właściwości wykorzystano w przemyśłach tekstylnym, olejowym i nawozów sztucznych. Były wykorzystywane jako inhibitory korozji i zmiękczacze wody. Podobnie jak pirofosforany, używano ich w instalacjach wodnych do zabezpieczenia przed osadzaniem się tzw. kamienia kotłowego. Etidronian był pierwszym bisfosfonianem, który w 1971 r. został zastosowany w medycynie do leczenia choroby Pageta dopiero w ponad 100 lat od momentu, kiedy Menshutkin [11] w 1865 r. zademonstrował pierwszą metodę syntezy bisfosfonianów **8**, polegającą na kondensacji bezwodnika **5** lub chlorku kwasu karboksylowego **6** z kwasem fosforawym **7** (schemat 8).

W ponad 30 lat później von Bayer i Hofmann [12] pokazali alternatywną syntezę bisfosfonianów z kwasu karboksylowego **9** i trichlorku fosforu **10** w obecności wody. W obu przypadkach tworzą się mieszaniny mono- oraz po-



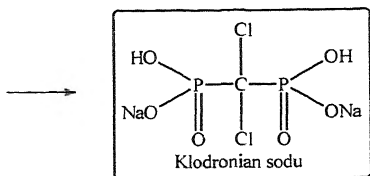
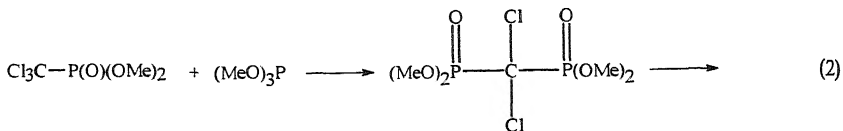
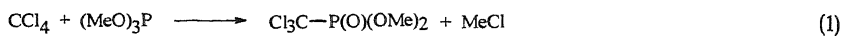
Schemat 8

limerycznych, zarówno liniowych, jak i cyklicznych struktur połączonych wiązaniami P—O—P, z których wydzieli się czysty kwas hydroksymetylenobisfosfonowy **8**. Na podkreślenie zasługuje fakt, że tę tetrapodstawioną pochodną metanu **8** otrzymuje się w jednym etapie reakcji z bardzo prostych i tanich odczynników chemicznych. Znacznie później odkryte reakcje syntezy estrów kwasu metylenobisfosfonowego **3**, z których po hydrolizie można otrzymać odpowiednie kwasy **8**, wykorzystywały jako substraty fosforyny dialkylowe **13** i trialkilowe **11** lub alternatywnie α -ketofosfoniany **12** jako produkty reakcji chlorków kwasowych **6** z fosforynami trialkilowymi **11** (schemat 9, równ. (1)–(3), [13]).

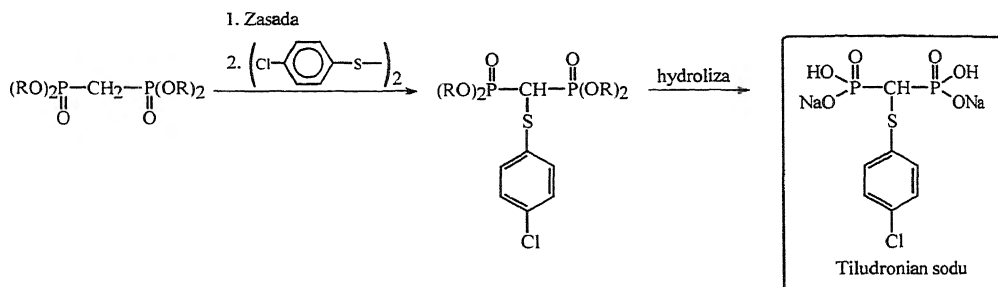


Schemat 9

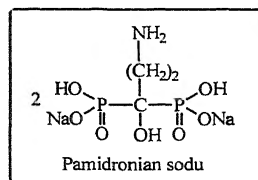
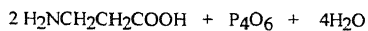
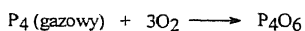
Ważnym elementem tych syntetycznych podejść był etap hydrolizy estrów **3**, w którym najlepsze okazały się estry metylowe (schemat 9, równ. (3)). W przypadku wyższych estrów (np. etylowych) w wyniku reakcji hydrolizy otrzymywano mieszaniny produktów: estru **3** i przegrupowanego estru **4** (schemat 4, *vide supra*, [14]). Spośród licznych syntetycznych podejść do biologicznie czynnych bisfosfonianów na kolejnych schematach przedstawiono wybrane metody syntezy kłodronianu (schemat 10, [15]), tiludronianu (schemat 11, [16]), pamidronianu (schemat 12, [17]), alendronianu (schemat 13, [18]) oraz rizedronianu (schemat 14, [4, 19]).



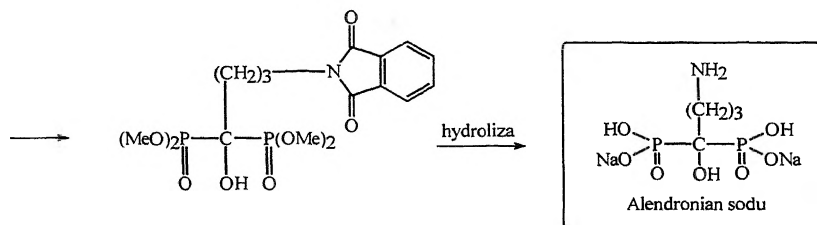
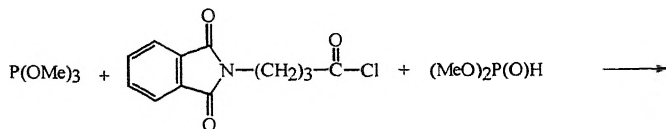
Schemat 10



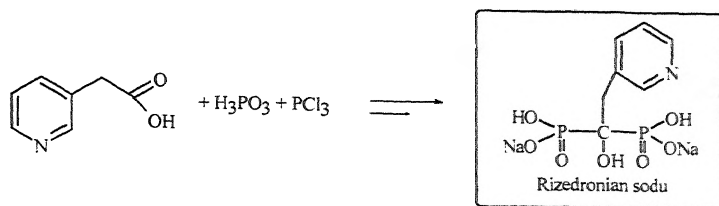
Schemat 11



Schemat 12



Schemat 13



Schemat 14

PODSUMOWANIE

Antyresorpcyjne właściwości bisfosfonianów stawiają je w grupie najskuteczniejszych leków stosowanych powszechnie w chorobach kości, a zwłaszcza w jednostkach chorobowych wymienionych na początku artykułu, obok estrogenów i progestagenów, kalcytoniny, witaminy D₃ i jej aktywnych metabolitów, preparatów wapnia, fluoru, androgenów, parathormonu, fosforanów nieorganicznych czy tiazydów. Bisfosfoniany są syntetycznymi niehydrolizowalnymi analogami pirofosforanów będących endogennymi fizjologicznymi inhibitorami mineralizacji. Ich główną właściwością jest hamowanie aktywności i żywotności kościogubnych komórek zwanych osteoklastami. Dzięki temu bisfosfoniany otworzyły w ostatnich latach nową erę w terapii chorób kości, które lawinowo nasilają się wraz z postępującym rozwojem cywilizacyjnym. W blisko 80 krajach świata dopuszczono przynajmniej jeden biologicznie aktywny bisfosfonian, a prace nad nowymi generacjami coraz to bardziej aktywnych związków (np. zoledronian) ciągle posuwają się do przodu. O ich dynamice i znaczeniu świadczy fakt, że na XIII Międzynarodowej Konferencji Chemii Fosforu w Jerozolimie w 1995 r. na temat bisfosfonianów zaprezentowano jedynie kilka prac, podczas gdy na następnej XIV Konferencji w Cincinnati w 1998 r. tylko temu zagadnieniu poświęcono jedną sekcję konferencji. Nowe generacje skutecznych bisfosfonianów i postęp w dziedzinie odkrywania mechanizmów ich działania na poziomie komórkowym i molekularnym ciągle rozszerzają spektrum biologicznego działania farmakologicznie aktywnych bisfosfonianów, włączając w to np. ich aktywność przeciwnowotworową, przeciwzapalną czy obniżającą poziom cholesterolu dzięki blokowaniu enzymów szlaku mewałonowego. Jednocześnie przy rozszerzonym spektrum działania wszystkie testy teratogenne, mitogenne i kancerogenne były jak dotąd ujemne. Nie opisano również interakcji z innymi lekami.

W podsumowaniu należy podkreślić, że bisfosfoniany są, jak pokazano, związkami o nieskomplikowanej strukturze, które niezwykle łatwo otrzymać z najprostszych i tanich odczynników, czasami w jednym lub dwóch etapach reakcji. O prostocie syntezy świadczy również fakt, że pierwsze bisfosfoniany potrafiono zsyntetyzować już w XIX w., kiedy rozwój chemii, a także technik analizy i oczyszczania mieszanin reakcyjnych był niewspółmiernie niski w sto-

sunku do chwili obecnej. Fakt ten ma olbrzymie znaczenie, gdyż koszty produkcji tych leków są przez to niezwykle niskie przy stale wzrastającym zapotrzebowaniu na nie ze strony coraz liczniejszej grupy chorych na całym świecie (jedynie w USA tylko osteoporozą jest dotkniętych ponad 25 mln osób [3]). W takich warunkach koszt pełnopłatnej miesięcznej kuracji alendronianem sodu w Polsce wynosi obecnie (IV 2000 r.) 185 zł za 280 mg substancji czynnej.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] H. Fleisch, [w:] *Bisphosphonates in Bone Disease: From the Laboratory to the Patient*, 3rd ed., The Parthenon Publishing Group, New York, London 1997 i literatura tam cytowana.
- [2] K. Galus, Z. Jaworski, K. Włodarski, [w:] *Choroby metaboliczne kości*, Med. Tour Press International, Wyd. Medyczne, Warszawa 1994 i literatura tam cytowana.
- [3] J. E. Badurski, A. Sawicki, S. Boczoń, [w:] J. E. Badurski (red.), *Osteoporoza*, Osteoprint, Białystok 1994.
- [4] *Proceedings of the XIVth International Conference (XIVth ICPC) on Phosphorus Chemistry*, Cincinnati, Ohio, USA; Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1999, **144–146**, 5–16, 321–328, 793–820 i literatura tam cytowana.
- [5] *XIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry – ICPC. Abstracts*, Jerusalem, Israel, July 16–21, 1995, 48–50.
- [6] T. Książek, *Pol. Arch. Med. Wew.*, 1981, **65**, 159–168, 169–175.
- [7] W. P. Olszyński, *Pol. Tyg. Lek.*, 1995, **50**, 56–58.
- [8] H. Fleisch, W. F. Neuman, *Am. J. Physiol.*, 1961, **200**, 1296.
- [9] H. Fleisch, S. Bisaz, *ibid.*, 1962, **203**, 671.
- [10] H. Fleisch, R. G. G. Russell, M. D. Francis, *Science*, 1969, **165**, 1262.
- [11] N. Menshutkin, *Liebigs Ann. Chem.*, 1865, **133**, 317.
- [12] H. von Bayer, K. A. Hofmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1898, **30**, 1973.
- [13] D. A. Nicholson, H. Vaughn, *J. Org. Chem.*, 1971, **36**, 3843.
- [14] A. N. Pudovik, E. S. Batyeva, J. I. Girfanova, A. A. Karel'ov, *Zh. Obshch. Khim.*, 1977, **48**, 1420.
- [15] W. P. Kuhar, E. J. Sagina, *Zh. Obshch. Khim.*, 1979, **49**, 1470.
- [16] M. Mikołajczyk, P. Bałczewski, S. Grzejszczak, *Synthesis*, 1980, 127 i wyniki niepublikowane.
- [17] U. Schülke, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 1990, **51/52**, 153.
- [18] Y. Leroux, D. E. L. Manouni, A. Safsas, A. Neuman, H. Gillier, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 1991, **63**, 181.
- [19] J. J. Benedict, C. M. Perkins, *European Patent*, No 186405 (1986) i ref. [4].

Praca wpłynęła do Redakcji 25 lutego 2000

**UTLENIONE POCHODNE CHOLESTEROLU.
WYSTĘPOWANIE, ROLA BIOLOGICZNA,
METODY ANALIZY**

**OXYGENATED DERIVATIVES OF CHOLESTEROL.
OCCURRENCE, BIOLOGICAL ACTIVITIES,
METHODS OF ANALYSIS**

Danuta Bodzek, Beata Janoszka, Tomasz Wielkoszyński

*Katedra i Zakład Chemii, Wydział Lekarski w Zabrze,
Śląska Akademia Medyczna w Katowicach
ul. Jordana 19, 41-808 Zabrze*

Abstract

1. Biologiczna rola oksycholesteroli
2. Analiza utlenionych pochodnych cholesterolu w materiale biologicznym
 - 2.1. Wyodrębnianie frakcji związków lipidowych z materiału biologicznego
 - 2.2. Metody izolacji frakcji oksysteroli z ekstraktu lipidów
 - 2.3. Metody identyfikacji i oznaczeń ilościowych oksysteroli

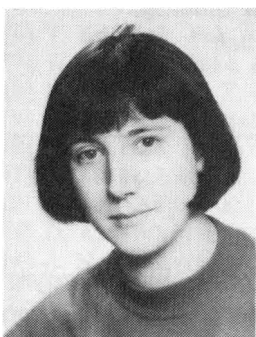
Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Danuta Bodzek ukończyła Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej w 1967 r.; doktorat w 1973 r. na tymże wydziale; w 1982 r. uzyskała stopień doktora habilitowanego w Instytucie Chemii Organicznej PAN w Warszawie, tytuł profesora nauk chemicznych – w 1996 r.

Od ukończenia studiów do 1985 r. pracowała w Polskiej Akademii Nauk, początkowo w Pracowni Petrochemii IChO PAN, a następnie w Zakładzie Petro- i Karbochemii PAN w Gliwicach, kolejno na stanowiskach inż. lab., adiunkta i docenta. W 1985 r. objęła funkcję kierownika Zakładu Chemii Ogólnej na Wydziale Lekarskim w Zabrze, Śląskiej Akademii Medycznej. Obecnie kierownik Katedry i Zakładu Chemii tego wydziału na stanowisku profesora nadzwyczajnego.

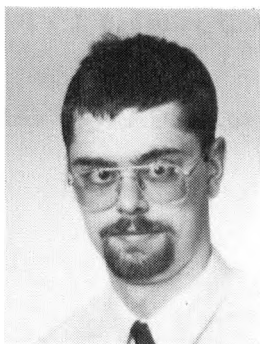
Uprawiana tematyka naukowa: metody rozdzielania, identyfikacji i badania struktury składników mieszanin związków organicznych pochodzenia naturalnego i technicznego, analityka związków organicznych zanieczyszczających środowisko i ich metabolitów, chromatografia, spektrometria mas.



Dr Beata Janoszka jest absolwentką Uniwersytetu Śląskiego, Wydziału Mat.-Fiz.-Chem., kierunek: chemia, specjalność: chemia analityczna (rok ukończenia – 1988); doktorat – 1995 r. w Politechnice Śląskiej na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki.

Od ukończenia studiów do chwili obecnej pracuje w Śląskiej Akademii Medycznej w Katedrze Chemii Wydziału Lekarskiego w Zabrze, kolejno na stanowiskach stażysty, asystenta, a od 1996 r. – adiunkta.

Uprawiana tematyka naukowa: metody chromatograficzne i spektrometria mas w analizie składników materiałów biologicznych oraz zanieczyszczeń organicznych środowiska.



Lek. med. Tomasz Wielkoszyński ukończył Wydział Lekarski w Zabrze, Śląskiej Akademii Medycznej, w 1999 r., odbywa staż podyplomowy w Wojewódzkim Szpitalu Specjalistycznym nr 4 w Bytomiu.

Od I roku studiów jest związany z Katedrą Chemii Wydziału Lekarskiego w Zabrze Śląskiej Akademii Medycznej jako członek Koła STN, obecnie pracuje w tej katedrze na etacie technicznym.

Zainteresowania naukowe: patobiochemia miażdżycy, zaburzenia gospodarki antyoksydantami, procesy wolnorodnikowe organizmu, diagnostyka laboratoryjna, analityka kliniczna.

ABSTRACT

The trends of cholesterol oxidation in living organisms and the main products of this process have been presented [1-7]. Biological activity of oxysterols have been characterised as well as their occurrence in biological material [8-32].

A three-step analytical procedure of oxysterols determination has been suggested. A range and conditions for the following methods (Solid Phase Extraction, Thin Layer Chromatography, Gas Chromatography, High Performance Liquid Chromatography, Mass Spectrometry) application in oxysterols separation, identification and quantitative determination have been discussed [36-63].

Reagents most often used for oxysterol derivatization as well as reagents used for oxysterol visualization after the separation by TLC method have been presented. Some difficulties in analysing these compounds have been mentioned.

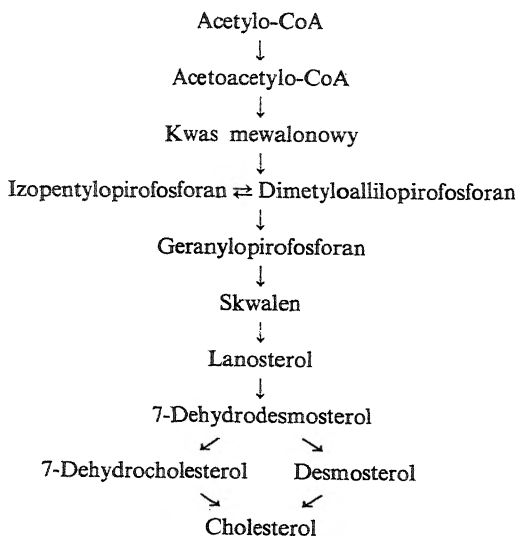
1. BIOLOGICZNA ROLA OKSYCHOLESTEROLI

Cholesterol jest jednym z najważniejszych steroli organizmów żywych, jest składnikiem strukturalnym błon komórkowych oraz lipoprotein osocza, substratem do syntezy kwasów żółciowych i hormonów steroidowych. W organizmie w warunkach fizjologicznych występuje jako wolny cholesterol (ok. 35%) lub w formie zestryfikowanej kwasami tłuszczowymi.

Będąc typowym produktem metabolizmu zwierzęcego, cholesterol znajduje się w takich pokarmach, jak: żółtko jaja, mięso, tłuszcz zwierzęcy, wątroba, mózg itp. Jest dobrze wchłaniany w przewodzie pokarmowym, jego fizjologiczne stężenie w osoczu jest zmienne i wynosi ok. 130–260 mg/dl. Przyjmuje się, że około połowy sumarycznej zawartości cholesterolu pochodzi z biosyntezy w organizmie, pozostała ilość jest dostarczana z pokarmem. Badania ze związkami znaczoneymi izotopami doprowadziły do wyjaśnienia procesu biosyntezy cholesterolu i związków pokrewnych. Praktycznie wszystkie tkanki zawierające komórki jądrzaste są zdolne do syntezy cholesterolu, za proces ten odpowiedzialna jest zarówno frakcja mikrosomalna (siateczka śródplazmatyczna), jak i frakcja cytozolowa komórki, a materiałem wyjściowym jest acetylo-CoA. Uproszczony schemat syntezy cholesterolu w organizmach żywych przedstawiono na rys. 1.

Równowaga zawartości cholesterolu w tkankach uzależniona jest od wielu czynników, z których najważniejsze to:

– wychwytywanie cholesterolu z lipoprotein o małej gęstości (LDL) przez błony komórkowe i mający również miejsce proces odwrotny: transport



Rys. 1. Uproszczony schemat biosyntezy cholesterolu

zwrotny cholesterolu z błon biologicznych do wątroby realizowany przez lipoproteiny o wysokiej gęstości (HDL);

– estryfikacja cholesterolu przez ACAT* i LCAT** oraz proces hydrolyzy jego estrów katalizowany przez esterazę cholesterolową;

– systematyczna biosynteza cholesterolu (ok. 500 mg/24 godz.) i równoczesne zużywanie go do syntezy innych steroidów, przede wszystkim hormonów i kwasów żółciowych.

W ostatnim okresie pojawiło się wiele prac dokumentujących wielokierunkowe procesy utleniania cholesterolu w organizmach żywych oraz podejmujących próby wyjaśnienia roli biologicznej powstających produktów utlenienia [1–7].

Cholesterol jako nienasycony lipid podlega w organizmie łatwo wolnorodnikowemu procesowi utleniania, podobnie jak wielonienasycone kwasy tłuszczowe. Najłatwiej przebiega utlenianie atomu węgla w pozycji C-7; poprzez pośredni produkt 7-wodoronadtlenek tworzone są izomeryczne pochodne hydroksylowe 7 β - i 7 α -hydroksycholesterole. Dehydrogenacja 7-hydroksycholesterolu prowadzi do 7-ketocholesterolu, a dodatkowe uwodornienie atomów węgla w pozycjach C-5 i C-6 do 7-ketocholestanolu. Na rys. 2 przedstawiono główne produkty utleniania cholesterolu w pozycji C-7.

Kolejny kierunek utleniania cholesterolu ma miejsce na atomach węgla tworzących podwójne wiązanie (C-5 i C-6), gdzie łatwo zachodzi epoksydacja, w której efekcie powstają izomeryczne epoksydy: 5 α ,6 α -epoksycholestan-3 β -ol oraz 5 β ,6 β -epoksycholestan-3 β -ol. Ich hydratacja prowadzi do powstania cholestan-3 β ,5 α ,6 β -triolu [6]. Struktury produktów utleniania cholesterolu w pozycjach C-5 i C-6 przedstawiono na rys. 3.

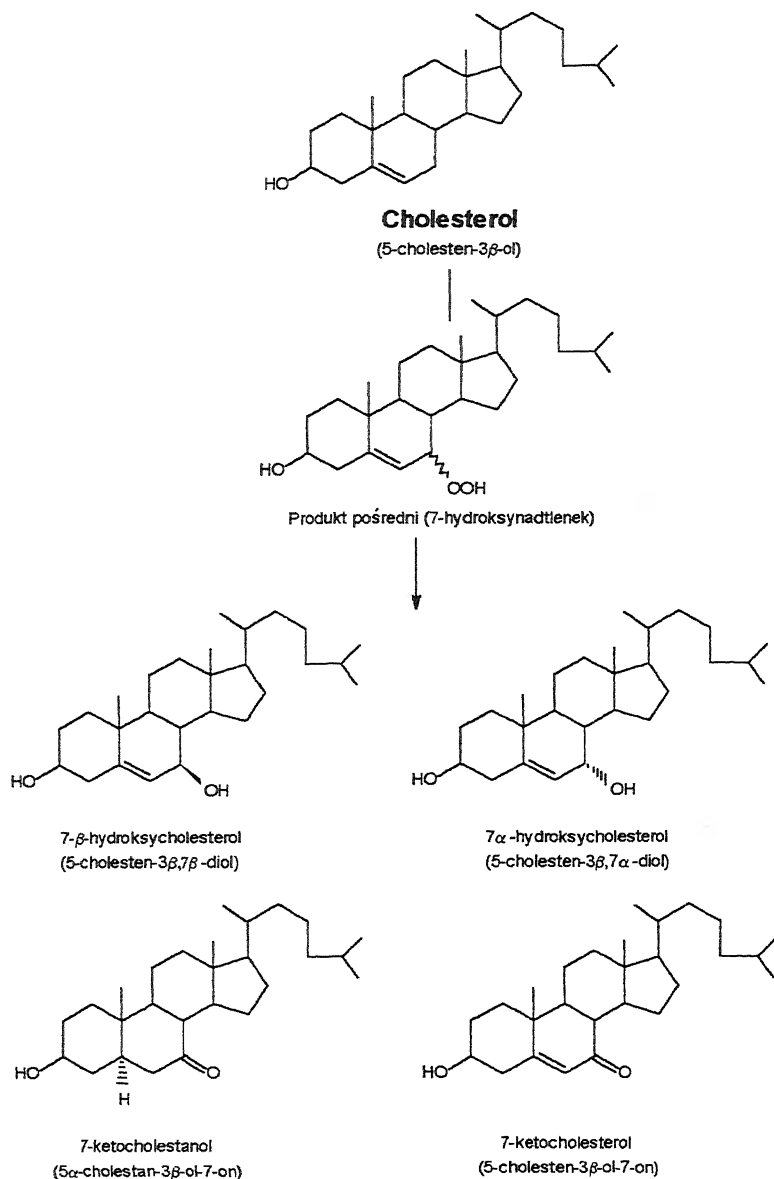
Możliwe jest również utlenienie atomów węgla bocznego łańcucha cholesterolu, przede wszystkim w pozycjach 20, 24, 25 i 26 [2]. Struktury otrzymanych hydroksypochodnych przedstawiono na rys. 4.

Reakcje wolnorodnikowe sprzyjające tworzeniu oksysteroli mogą przebiegać zarówno *in vivo*, jak i *in vitro*. W organizmach zwierzęcych oksysterole powstają przede wszystkim w efekcie działania nadtlenków kwasów tłuszczowych i rodników lipidowych na cholesterol oraz w wyniku enzymatycznego utleniania cząsteczek tego sterolu na szlakach syntezy kwasów żółciowych i hormonów sterydowych. Ich obecność stwierdzana jest w organizmie człowieka we krwi oraz różnych tkankach zarówno zdrowych, jak i zmienionych chorobowo [6, 7].

Organizm człowieka może być ponadto narażony na działanie egzogennej oksysteroli zawartych w pokarmach, szczególnie w tłuszczach zwierzęcych i innych wysokocholesterolowych produktach białkowych pochodzenia zwierzęcego. Brakuje wyczerpujących danych co do oceny, czy i w jakim stop-

* ACAT – acylotransferaza acylo-CoA.

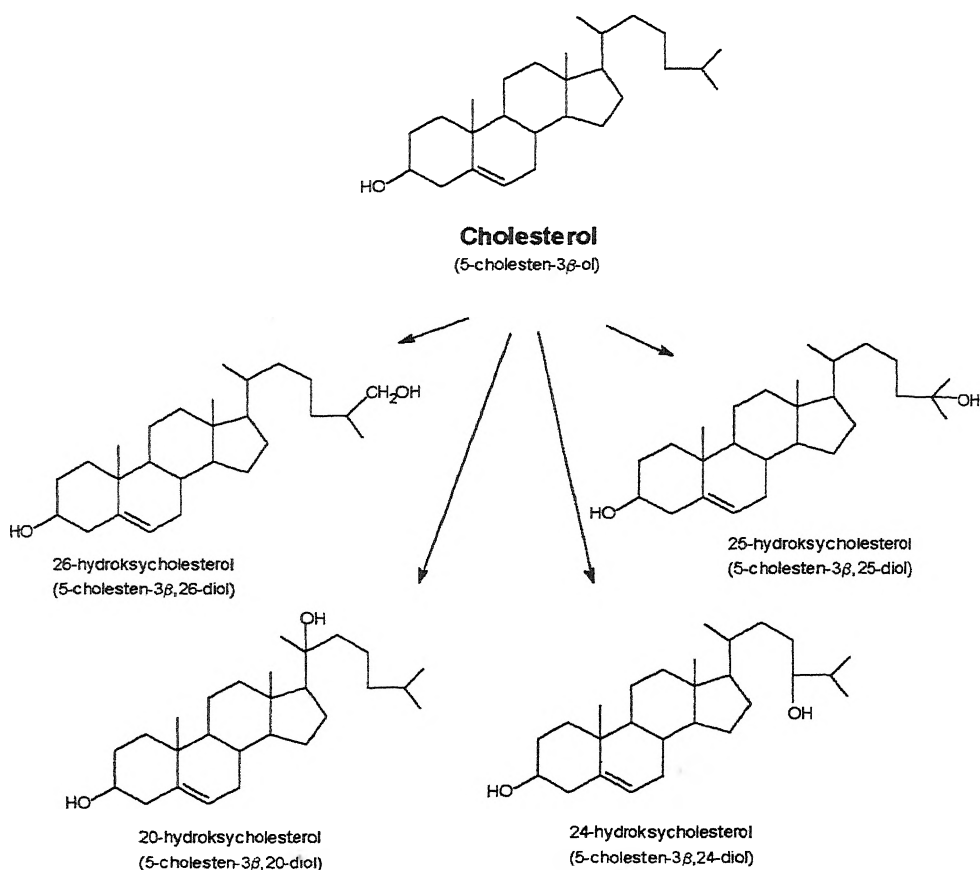
** LCAT – acylotransferaza lecytyna-cholesterol.



Rys. 2. Główne produkty utleniania cholesterolu w pozycji C-7

niu oksycholesterole pochodzące z żywności są niebezpieczne dla organizmów żywych. Istnieją jednak przesłanki wskazujące na istotną rolę oksysteroli w patogenezie różnorodnych chorób.

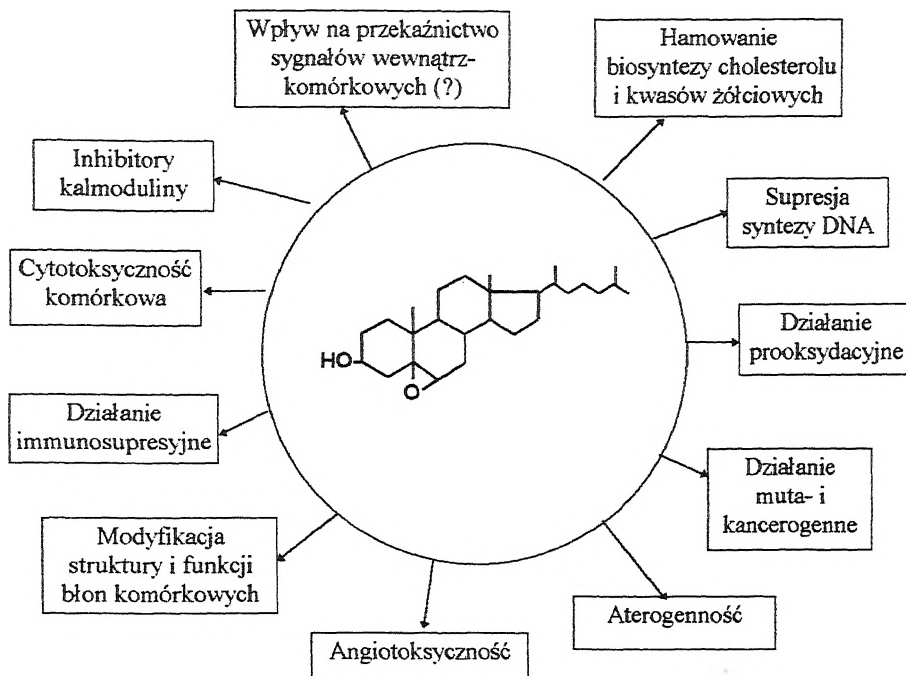
Oksysterole wykazują szerokie spektrum działań biologicznych, do których należą cytotoksyczność komórkowa – zarówno *in vitro*, jak i *in vivo* [8, 9],



Rys. 4. Główne produkty utleniania cholesterolu w łańcuchu bocznym

czyszczonego cholesterolu, zawierającego oksysterole, wywoływało u nich bardziej zaawansowane zmiany miażdżycowe niż te, które występowały u zwierząt w grupie kontrolnej otrzymującej czysty (wolny od oksysteroli) cholesterol [14, 19]. Dodatkowo, na podstawie analizy homogenatów ludzkich naczyń tętniczych, stwierdzono, że zawartość 26- i 24-hydroksycholesterolu rośnie wraz z zaawansowaniem zmian miażdżycowych w ścianie naczynia. W blaszkach miażdżycowych zidentyfikowano m.in. takie związki, jak: 7 α - i 25-hydroksycholesterole, 7-ketocholesterol, 5 α ,6 α - i 5 β ,6 β -epoksycholesterole, cholestan-3,5-dien-7-on, 5 α -cholestan-3 β -ol oraz wykazujący najsilniejsze działanie miażdżycotwórcze cholestan-3 β ,5 α ,6 β -triol [20].

Obszerny przegląd prac dotyczących aktywności oksysteroli opublikowany został m.in. przez Hwanga [1] Penga i Morina [21] oraz Boesingera [22]. Wśród oksysteroli szczególnie toksyczne, jak wykazano na hodowlach komórkowych i w badaniach na zwierzętach, są 25-hydroksycholesterol, 5 α ,6 α -epoksycholesterol oraz cholestan-3 β ,5 α ,6 β -triol [18, 19, 23, 24].



Rys. 5. Biologiczne efekty działania oksysteroli

Te właśnie oksysterole zawarte w żywności ulegają wchłonięciu ze światła jelita, wbudowując się w skład cząstek lipoproteinowych. Stwierdzono również (*in vitro*) wzmożoną adhezję płytek krwi do komórek śródbłonkowych w trakcie inkubacji z tymi właśnie oksysterolami, podczas gdy pozostałe oksysterole i czysty cholesterol nie dawały tego efektu [21].

Jednak pytanie, czy podwyższony poziom oksysteroli we frakcji LDL – której przypisuje się znaczący udział w rozwoju miażdżycy – ma bezpośredni wpływ na proces formowania ogniska miażdżycowego, pozostaje nadal bez jednoznacznej odpowiedzi.

Oksysterolom, szczególnie 24-, 25- oraz 26-hydroksycholesterolom, jak również związkom epoksydowym i 7-hydroksypocholesterolu przypisuje się ponadto ważną rolę regulacyjną w homeostazie wewnątrzkomórkowej gospodarki cholesterolu [1, 24, 25]. Synteza cholesterolu jest regulowana na etapie reduktazy HMG-CoA (3-hydroksy-3-metyloglutarylokoenzymu A). Istnieje przypuszczenie, że utlenione formy cholesterolu mogą hamować biosyntezę cholesterolu poprzez indukcję syntezy enzymów rozkładających reduktazę HMG-CoA.

Propozycja uznania cholesterolu za wspomagający regulator biosyntezy została podana w wątpliwość już kilkanaście lat temu przez Kandutschę i Chena [26], którzy jako pierwsi donieśli, że oczyszczony cholesterol nie po-

woduje hamowania biosyntezy cholesterolu lub redukcji aktywności reduktazy HMG-CoA w pierwotnych hodowlach fibroblastów płodów myszy lub komórek wątroby, podczas gdy znaczne obniżenie aktywności reduktazy HMG-CoA, a co za tym idzie hamowanie procesu syntezy cholesterolu stwierdzono zarówno w przypadku stosowania cholesterolu zawierającego produkty jego utlenienia, jak i dla indywidualnych związków z grupy oksysteroli: 7α - i 7β -hydroksycholesterolu oraz 7-ketocholesterolu. Można było zatem sformułować hipotezę, że nie sam cholesterol jest regulatorem biosyntezy cholesterolu, lecz jego utlenione formy [25, 27]. Hamowanie biosyntezy cholesterolu przez oksysterole również było obserwowane *in vivo* [28].

Z innych biologicznych cech oksysteroli stwierdzono ich działanie immunosupresyjne: wykazano aktywność w procesach hamowania proliferacji i transformacji limfocytów, hamowania aktywności komórek NK (*natural killer*). Przypisuje im się również hamujący wpływ na aktywność kalmoduliny – białka wiążącego wapń, uczestniczącego w procesach komórkowych zależnych od stężeń wapnia [1, 3, 29, 30].

Nadal wiele pytań dotyczących funkcji i roli biologicznej oksysteroli pozostaje bez jednoznacznej odpowiedzi, m.in. nie do końca poznana jest ich rola fizjologiczna w organizmie oraz udział w patogenezie wielu chorób o podłożu wolnorodnikowym, jak również ich potencjalna rola terapeutyczna.

W odniesieniu do tej ostatniej roli badania idą obecnie w trzech kierunkach. Biorąc pod uwagę udokumentowaną zdolność oksysteroli do hamowania biosyntezy cholesterolu, poszukuje się syntetycznych oksysteroli zdolnych do obniżenia poziomu cholesterolu w organizmie bez wywoływania efektów ubocznych [31]. Kolejnym kierunkiem badawczym jest uściślenie cytotoksycznych właściwości oksysteroli pod względem selektywnego oddziaływania na komórki nowotworowe. Ten kierunek badawczy inspirowany jest obecnie ze względu na fakt, że niektóre oksysterole wykazują silne toksyczne właściwości w stosunku do komórek nowotworowych, przy czym stwierdzono ich względną nieszkodliwość dla komórek zdrowych [32], co stwarza możliwość wykorzystania ich w chemioterapii nowotworów. Dalszych badań wymagają również ich własności immunosupresyjne, ze względu na ewentualny potencjał kliniczny, np. podczas transplantacji organów oraz w leczeniu chorób autoimmunologicznych.

2. ANALIZA UTLENIONYCH POCHODNYCH CHOLESTEROLU W MATERIALE BIOLOGICZNYM

Oznaczanie produktów utleniania cholesterolu w materiale biologicznym (surowica, tkanki), jak również w produktach spożywczych od lat stanowi przedmiot zainteresowania biochemików i chemików analityków. Ze względu na różnorodność form występowania w organizmach żywych cholesterolu

i związków pokrewnych, w tym produktów jego utlenienia, w toku tej analizy często stosuje się złożone procedury analityczne.

Pomiary stężeń cholesterolu całkowitego w surowicy są zwykle przeprowadzane rutynowymi metodami kolorymetrycznymi, w tym najczęściej enzymatycznymi. Metody chromatograficzne są stosowane wyłącznie jako referencyjne lub rozstrzygające w przypadkach wymagających potwierdzenia lub uściślenia wyników uzyskanych metodami rutynowymi. Do identyfikacji natomiast fitosteroli, cholestanolu, produktów utlenienia steroli (w tym cholesterolu) i innych ich pochodnych metody chromatograficzne są niezastąpione, ponieważ związki te nie są możliwe do odróżnienia w procedurach rutynowych.

Trudności, jakie napotyka się w analizie jakościowej, a zwłaszcza ilościowej oksysteroli, wynikają m.in. z faktu, iż oksysterole są składnikami frakcji lipidowych o na ogół dużej złożoności; w próbkach biologicznych występują zwykle w niewielkich stężeniach (w osoczu np. od kilku do kilkuset ng w 1 ml), a więc ich zawartość może być tysiąckrotnie niższa od zawartości cholesterolu. Oksysterole, będące pochodnymi epoksydowymi, hydroksylowymi lub karbonylowymi cholesterolu, stanowią izomery, pomiędzy którymi różnice występują najczęściej w położeniu zawierającej tlen grupy funkcyjnej.

Podczas analizy oksysteroli konieczne jest zapewnienie zachowawczych warunków ze względu na możliwość przemian oksysteroli w podwyższonej temperaturze, jak również z uwagi na możliwość przebiegu, przy dostępie tlenu, dalszych, niekontrolowanych reakcji utleniania cholesterolu.

W ostatnim dziesięcioleciu pojawiło się w piśmiennictwie wiele doniesień omawiających procedury oznaczania oksysteroli, w których stosuje się różnorodne techniki ich separacji i identyfikacji [33–42]. Obecne badania prowadzone są w kierunku doboru możliwie najmniej pracochłonnych, lecz równocześnie precyzyjnych, dających powtarzalne wyniki procedur, zarówno wyodrębniania tej grupy związków z materiału biologicznego, jak i oznaczania ich składu jakościowo-ilościowego.

Analiza utlenionych form cholesterolu obejmuje następujące etapy:

- wyodrębnianie frakcji związków lipidowych z materiału biologicznego,
- wyizolowanie oksysteroli z frakcji lipidowej,
- identyfikację i oznaczanie ilościowe oksysteroli.

Etap pierwszy realizowany jest najczęściej różnymi technikami ekstrakcji materiału biologicznego (czasami poddawanego wcześniej hydrolizie alkalicznej). Etap drugi zmierza do oddzielenia nadmiaru cholesterolu i ewentualnie innych związków towarzyszących od jego utlenionych pochodnych. Koncentrat oksysteroli otrzymywany jest zwykle techniką ekstrakcji do fazy stałej lub innymi technikami chromatograficznymi. Etap ostatni wymaga zastosowania czułych i specyficznych instrumentalnych metod identyfikacyjnych.

2.1. WYODRĘBNIANIE FRAKCJI ZWIĄZKÓW LIPIDOWYCH Z MATERIAŁU BIOLOGICZNEGO

Proces wyodrębniania z materiału biologicznego zawierającego sterole frakcji lipidów obejmuje zwykle etap hydrolizy, ekstrakcji rozpuszczalnikowej lub ekstrakcji do fazy stałej, a także często chromatografię kolumnową lub cienkowarstwową [42], przy czym poszczególne etapy mogą być stosowane wymiennie oraz w różnej kolejności. Stopień złożoności procedury zależy od rodzaju analizowanego materiału. Stężenie oksysteroli oznacza się najczęściej w surowicy lub osoczu krwi, badaniom poddaje się również inne próbki pochodzenia biologicznego (np. blaszki miażdżycowe, aspirat z sutka itd.), a wiele prac opublikowanych w ostatnim okresie dotyczy również oznaczania utlenionych form cholesterolu w żywności [6, 43, 44].

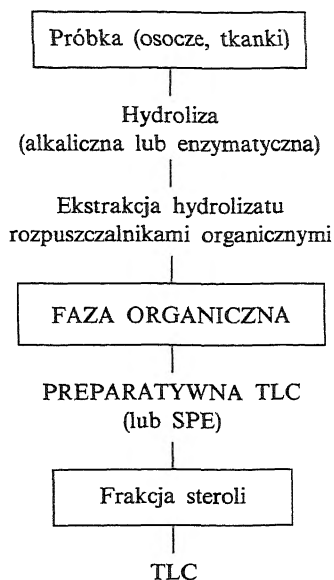
Ekstrakcja lipidów. Wydzielanie frakcji lipidów z próbek pochodzenia biologicznego najczęściej prowadzi się drogą ekstrakcji mieszaniną chloroformu i metanolu o różnym składzie objętościowym [7, 42, 43, 45–51]. Ekstrakcję lipidów prowadzono również heksanem [34, 52], mieszaniną izooktanu z chloroformem [33, 42] oraz mieszaniną etanol–chloroform [36]. Aby zapobiec utlenianiu cholesterolu, do próbek dodaje się zwykle antyutleniacza, którego funkcję może pełnić BHT (2,6-di-tertbutylo-4-metylofenol). Ponadto często stosowany jest dodatek substancji chelatujących jony metali grup pobocznych (Fe, Cu, Mn), np. EDTA, dla zapobieżenia stymulowanej przez te metale produkcji wolnych rodników atakujących nieutlenione jeszcze lipidy i mogących zawyżać wyniki oznaczeń oksysteroli [36].

Hydroliza lipidów. Jest to zabieg często stosowany ze względu na to, że oksysterole w materiale biologicznym w kilkudziesięciu procentach występują w formie zestryfikowanej długiogańcuchowymi kwasami tłuszczowymi. Z piśmiennictwa wynika, że ciekłe próbki pochodzenia biologicznego (np. osocze) poddawane są w pierwszej kolejności hydrolizie, a następnie ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym w celu wydzielenia wolnych steroli [36–38]. Procedury oznaczania oksysteroli w produktach żywnościowych oraz tkankach preferowały kolejność odwrotną – w pierwszym etapie ekstrahowana jest frakcja lipidów, która następnie jest hydrolizowana [46, 53, 54]. Hydrolizę zwykle przeprowadza się przy użyciu alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu bądź, rzadziej, prowadzi się hydrolizę enzymatyczną za pomocą esterazy cholesterolowej [33]. Wykazano, iż podwyższenie temperatury hydrolizy może prowadzić do izomeryzacji niektórych oksysteroli, stąd tendencja do utrzymywania temperatury pokojowej [53, 54].

2.2. METODY IZOLACJI FRAKCJI OKSYSTEROLI Z EKSTRAKTU LIPIDÓW

Ze względu na niskie stężenie oksysteroli w porównaniu z zawartością cholesterolu ekstrakt lipidów wymaga oczyszczenia i rozdzielania celem wyizolowania frakcji utlenionych steroli. Najczęściej do wyodrębnienia frakcji oksy-

steroli stosuje się techniki chromatograficzne. Na rys. 6 przedstawiono schemat procedury analitycznej oznaczania oksysteroli w materiale biologicznym, w którym podstawową techniką wyodrębniania jest chromatografia cienkowarstwowa, na rys. 7 natomiast – schemat procedury analitycznej ekstrakcji do fazy stałej (SPE).

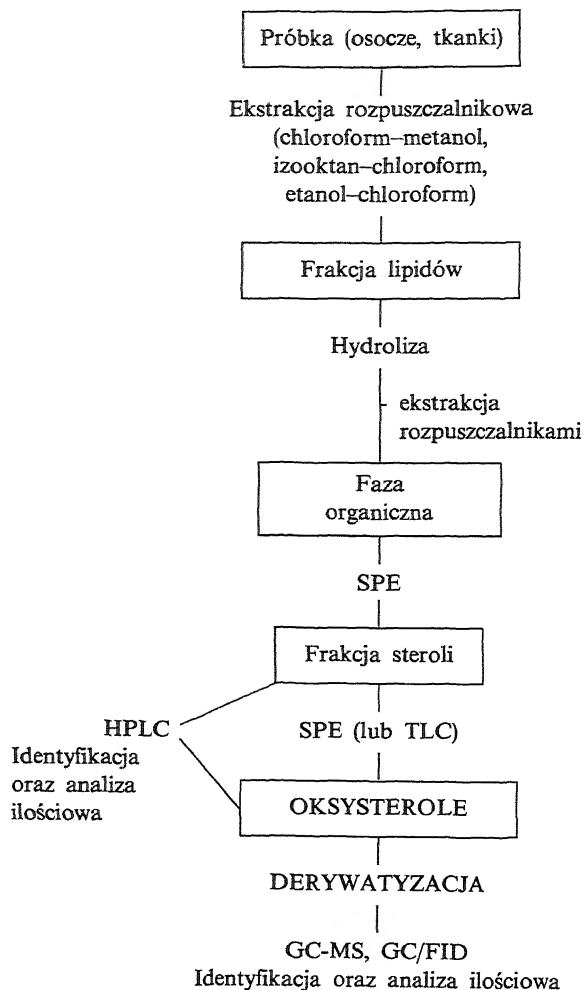


Procedura analizy TLC:

- ekstrakcja oksysteroli z fazy stacjonarnej w celu analizy GC-MS, HPLC/GCFID,
- wizualizacja chromatogramów TLC,
- identyfikacja oparta na porównaniu wartości R_f z substancjami wzorcowymi,
- oznaczanie ilościowe (densytometria).

Rys. 6. Schemat (I) procedury analizy oksysteroli w materiale biologicznym prowadzonej na podstawie techniki TLC

Chromatografia cienkowarstwowa (TLC). Stosowana jest najczęściej w celu preparatywnego wydzielenia z lipidów frakcji oksysteroli bądź do rozdzielenia mieszaniny oksysteroli, przed ich oznaczeniem ilościowym techniką HPLC lub GC-MS. Fazę stacjonarną najczęściej stanowi żel krzemionkowy [33, 35, 37, 44, 49, 50, 53, 55], czasem impregnowany związkami srebra [7, 50], a fazy ruchome – mieszaniny rozpuszczalników organicznych: chloroformu [37, 44], eteru etylowego [7, 35, 53, 55] lub octanu etylu [7, 49] z acetonem [37], heptanem [55], heksanem [42, 53–56] bądź benzenem [49]. Technika TLC umożliwia oddzielenie cholesterolu od bardziej polarnych frakcji oksysteroli, a następnie poprzez zastosowanie odpowiednio dobranego składu fazy ruchomej, jak również dwu- lub trójkrotne rozwijanie chromatogramów, rozdział mieszaniny oksysteroli na indywidualne związki, które po przeprowadzeniu



Ryc. 7. Schemat (II) analizy oksysteroli w materiale biologicznym, prowadzonej na podstawie techniki SPE

reakcji barwnych mogą być oznaczane ilościowo planimetrycznie lub densytopometrycznie [42, 53–56].

Sterole rozdzielane techniką chromatografii cienkowarstwowej identyfikuje się, zwykle wywołując barwne charakterystyczne reakcje chemiczne przy użyciu różnych odczynników, z których najważniejsze wymieniono w tab. 1. W przypadku gdy rozdziały prowadzone są na fazie stacjonarnej zawierającej wskaźnik fluorescencyjny, oksysterole wygaszające fluorescencję (głównie ketosterole) identyfikowano obserwując chromatogramy w świetle lampy UV [55].

Tabela 1. Odczynniki stosowane do wizualizacji steroli rozdzielonych techniką TLC [33, 38, 40, 42, 53–56, 61]

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Pary jodu | 25% roztwór wodny kwasu <i>p</i> -toluenosulfonowego, 110°C, 5 min |
| 70% H ₂ SO ₄ nasycony K ₂ Cr ₂ O ₇ , 120°C | 2% chloramina |
| 10% CuSO ₄ w 8% H ₃ PO ₄ | 0,01% rodamina B w EtOH |
| 10% kwas fosfomolibdenowy w EtOH | 0,005% berberyna w EtOH |
| 0,01% 2,6-dichlorofluoresceina w EtOH | odczynnik Liebermana-Burcharda |
| 50% H ₂ SO ₄ , 110°C, 5 min | kwas fosforowolframowy |

Ekstrakcja do fazy stałej (SPE). SPE jest techniką dość powszechnie stosowaną w analizie oksysteroli z uwagi na dostępność (firmowych) kolumnenek SPE z różnymi wypełnieniami. Może być ona stosowana do rozdziału ekstraktu lipidów na klasy związków, w tym do wyodrębniania koncentratu steroli, z którego izoluje się następnie oksysterole drogą powtórnej ekstrakcji do fazy stałej, semipreparatywnej TLC lub HPLC [6, 35, 43, 44, 57]. Fazą stacjonarną najczęściej stosowaną w technice SPE jest żel krzemionkowy (SPE-SiOH), często modyfikowany grupami aminopropylowymi (SPE-NH₂) lub dodatkowymi grupami hydroksylowymi (SPE-Diol) [42, 46].

Procedura SPE, której mechanizm rozdziału na żelu krzemionkowym polega na adsorpcji składników analizowanej mieszaniny, a następnie stopniowej elucji rozpuszczalnikami o rosnącej polarności, pozwala wstępnie usunąć związki „przeszkadzające” w oznaczaniu steroli, głównie triacyloglicerole oraz wolny cholesterol i jego estry, a także fosfolipidy i kwasy tłuszczowe. Konieczność usunięcia triacylogliceroli i estrów cholesterolu dotyczy wyłącznie ekstraktów lipidowych nie poddawanych, przed rozdziałem SPE, hydrolizie. Triacyloglicerole, estry cholesterolu oraz cholesterol zaadsorbowany na fazie stacjonarnej wymywano mieszaninami heksanu z innymi niepolarnymi rozpuszczalnikami organicznymi. W następnej kolejności, stosując aceton [6, 39, 46, 58, 63] lub heksan z 2-propanolem [57], eluowano frakcję związków bardziej polarnych niż cholesterol, zawierającą jego utlenione pochodne, tj. oksycholesterole.

W przypadku gdy fazą stacjonarną był żel krzemionkowy modyfikowany łańcuchami oktadecylowymi (faza RP-C18), frakcję oksysteroli eluowano mieszaniną silnie polarnych rozpuszczalników zawierającą metanol [55] lub acetonitryl, 2-propanol i wodę [33]. Wzorce oksysteroli dodawane do próbek i wydzielane techniką SPE odzyskiwano w 80 do 100%. Największe straty zanotowano przy oznaczaniu cholestantriolu, który prawdopodobnie zostaje najsilniej zaadsorbowany na żelu krzemionkowym [44, 46, 57].

2.3. METODY IDENTYFIKACJI I OZNACZEŃ ILOŚCIOWYCH OKSYSTEROLI

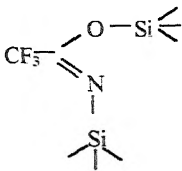
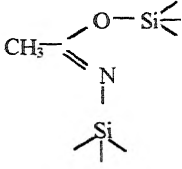
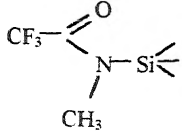
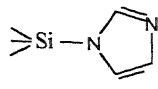
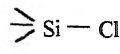
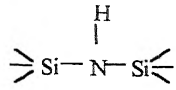
Technika HPLC w analizie oksysteroli może być stosowana zarówno do rozdziłu koncentratu steroli na podfrakcje lub indywidualne składniki, które poddawane są następnie analizie ilościowej GC-MS, jak również bezpośrednio do analiz ilościowych wybranych związków tej grupy [33, 42, 43, 57]. Zastosowanie HPLC w połączeniu z detektorem UV lub z refraktometrem różnicowym okazało się przydatne do oznaczeń ilościowych przede wszystkim 7-ketocholesterolu, gdyż pozostałe oksycholesterole wykazują słabą absorpcję światła ultrafioletowego, co przy uwzględnieniu ich niskich stężeń w materiale biologicznym stwarza trudności w oznaczeniach ilościowych przy zastosowaniu konwencjonalnych detektorów HPLC [40, 52, 59].

Do rozdziłu oksysteroli techniką HPLC stosowano kolumny z fazą normalną, wypełnione żelą krzemionkowym (Porasil) [45] lub żelą modyfikowanym grupami cyjanopropylowymi (Lichrosorb CN) [33], elucję prowadzono zazwyczaj węglowodorami alifatycznymi (heksan, heptan) z domieszką 2-propanolu [33, 45, 47]. Częściej stosowano kolumny z fazą odwróconą RP-C18 (żel krzemionkowy chemicznie modyfikowany grupami oktadecylowymi) [43, 53, 57] i elucję metanolem lub z gradientowo programowanym składem mieszaniny 2-propanol-acetonitryl [43]. W piśmiennictwie [44] opisano również metodę upochodnienia oksysteroli chlorkiem *p*-nitrobenzylowym przed ich rozdzielaniem HPLC i detekcją w świetle UV, co umożliwia obniżenie granicy detekcji.

Trudności związane z ilościowym oznaczeniem oksysteroli przy zastosowaniu konwencjonalnych detektorów eliminuje zastosowanie spektrometru masowego jako detektora chromatografu cieczowego. System LC/MS wyposażony w ogrzewany nebulizer roztworu wypływającego z kolumny oraz rozdzielacz na kolumnie Lichrosorb RP-18 zastosowali do rozdziłu oksysteroli Careri, Feretti i wsp. [40, 59]. Granice detekcji oksysteroli rozdzielanych w takich warunkach obniżyły się do 0,2–0,8 ng [46, 59].

Chromatografia gazowa ma tę przewagę nad innymi metodami, że stwarza możliwość rozdziłu, identyfikacji oraz równoczesnego oznaczania ilościowego składników mieszanin i jest najpowszechniej stosowaną techniką w analizie oksycholesteroli w materiałach biologicznych [7, 34, 36–39, 41–44, 46, 49, 50]. Związki te przed analizą GC zostają zazwyczaj przeprowadzone w chemicznie i termicznie stabilniejsze, bardziej lotne pochodne. W tab. 2 wymieniono odczynniki najczęściej stosowane do derywatywacji oksysteroli. Wydajność i powtarzalność tego procesu zależy od liczby i położenia względem siebie grup hydroksylowych w cząsteczce sterolu. Istotnym warunkiem uzyskania dobrej wydajności procesu jest dokładne usunięcie wody ze środowiska reakcji [60]. Najczęściej przeprowadza się oksysterole w etery trimetylosililowe. Korzystne parametry derywatywujące wykazuje N,O-bis(trimetylosilil)trifluoroacetamid (BSTFA) będący cieczą w temperaturze pokojowej i tworzący lotne, łatwe do

Tabela 2. Odczynniki stosowane do sililacji oksysteroli

| Nazwa | Wzór |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| N,O-Bis(trimetylosilil)trifluoroacetamid (BSTFA) |  |
| N,O-Bis(trimetylosilil)acetamid (BSA) |  |
| N-Metylo-N-trimetylosililtrifluoroacetamid (MSTFA) |  |
| Trimetylosililimidazol (TMSIM) |  |
| Trimetylochlorosilan (TMCS) |  |
| Heksametylodisilazan (HMDS) |  |

usunięcia produkty uboczne. Pirydyna, dodawana do BSTFA w niewielkiej ilości, działa katalitycznie na przebieg reakcji. Derywatywacja grup hydroksylo- wych może być przeprowadzona również za pomocą mieszaniny dwu i trzech czynników sililujących wymienionych w tab. 2.

Oksycholesterole mogą zostać również przeprowadzone w etery *tert*-buty- lodimetylosililowe (TBDMS), które są bardziej stabilne, jednak charakteryzują się znacznie wyższymi masami cząsteczkowymi [38], co wpływa na wydłużenie czasu retencji podczas analizy GC.

Do rozdzielu pochodnych oksysteroli stosowane są najczęściej kolumny kapilarne z fazą niepolarną (dimetylosilikonową lub rzadziej metylofenylosiliko- nową), np. Ultra 1, DB-1, HP-5MS, SE-54, Ultra-2 i in. [37–39, 44, 46, 49], a do detekcji detektory płomieniowo-jonizacyjne FID [52] lub masowe – stwarzają-

ce większe możliwości identyfikacji. Układy GC-MS pozwalają m.in. na równoczesne prowadzenie oznaczeń ilościowych w systemie detekcji powierzchni sygnałów pochodzących od charakterystycznych dla danej substancji jonów fragmentacyjnych (metoda SIM) [36, 43, 44, 59]; granice detekcji eterów trimetylosililowych oksycholesteroli wynoszą wówczas od 0,5 do 3 ng [44].

Analiza ilościowa oksysteroli metodą GC przeprowadzana jest zwykle w obecności wzorca wewnętrznego, który może być dodawany bądź na początku procedury separacyjnej (przed hydrolizą), bądź też bezpośrednio przed derywatyzacją. Korzystne jest stosowanie dwu różnych wzorców, pozwala to bowiem na ocenę zarówno wydajności etapu ekstrakcji i hydrolizy, jak i procesu derywatywacji. Najczęściej w charakterze wzorca stosowano 5 α -cholestan [49, 62], a z innych związków: 19-hydroksycholesterol, 22-ketocholesterol, 6-ketocholesterol, stigmasterol lub α -epoksysitosterol [33, 39, 43, 44, 46]; przed użyciem któregośkolwiek z nich należy wykluczyć ich obecność w badanym materiale. Z tego też powodu w wybranych laboratoriach (w USA i Szwecji) stosowano wzorce oksysteroli deuterowane lub znaczone węglem ^{14}C [7, 37, 38].

SPME (*Solid Phase Microextraction*) to nowa, nie wymagająca użycia rozpuszczalników metoda zateżania analizowanych substancji przed ich oznaczeniami ilościowymi techniką GC. Polega na adsorpcji analizowanego związku obecnego w ciekłej próbce (woda, mocz, surowica, osocze) na adsorbencie, którym pokryte jest włókno krzemowe umiejscowione w igle strzykawki w sposób umożliwiający następnie bezpośrednią desorpcję (odparowanie) badanego związku w iniektorze chromatografu gazowego.

W piśmiennictwie brak doniesień na temat zastosowania SPME do zateżania oksycholesteroli. Podjęto jednak próby oznaczania techniką SPME-GC-MS wybranych hormonów steroidowych wyizolowanych z surowicy [41]. Włókno z zaadsorbowanymi steroidami poddawano ekspozycji par BSTFA, a powstałe trimetylosilany oznaczano następnie techniką GC-MS. Możliwość zastosowania SPME stwarza korzystną perspektywę opracowania prostej i szybkiej metody oznaczania oksycholesteroli, zwłaszcza w dostępnym w tak małej objętości materiale biologicznym, jakim jest osocze lub surowica.

Spektrometria mas jest, jak dotąd, najbardziej efektywną metodą identyfikacji związków organicznych. Wymaga jednak wstępnego rozdzielenia złożonych mieszanin, co może być zrealizowane w układzie sprzężonym spektrometru z chromatografem gazowym lub cieczowym. Skuteczność analityczna tych systemów zależy przede wszystkim od selektywności rozdzielania chromatograficznego, a następnie od klasy detektora masowego, tj. od jego zdolności rozdzielczej oraz sposobu jonizacji, wśród których najczęstsza jest jonizacja strumieniem elektronów o energii 70 eV. W tych warunkach etery oksycholesteroli tworzą jony molekularne i liczne charakterystyczne jony fragmentacyjne [60, 63]. Najłatwiej ulega derywatywacji grupa hydroksylowa w pozycji 3 β . Należy jednak uwzględnić możliwość powstawania eterów di- lub trisililowych. Wielopodstawione pochodne TBDMS tworzą się z trudem, co wynika głównie z dużej

zawady przestrzennej grup przy sąsiadujących atomach węgla. Derywatywacja każdej kolejnej grupy hydroksylowej powoduje przyrost masy cząsteczkowej o 72 j.m.a. (wodór w cząsteczce zostaje podstawiony grupą $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ o masie 73) w przypadku powstawania pochodnych TMS oraz przyrost masy o 114 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$) – w przypadku pochodnych TBDMS [38, 60].

Oznaczanie oksycholesteroli techniką LC-MS nie wymaga przeprowadzania ich w związki lotne, co znacznie upraszcza tok analizy.

Ze względu na dużą liczbę jonów fragmentacyjnych tworzonych przy jonizacji EI o 70 eV stosuje się również inne techniki jonizacji, przede wszystkim jonizację chemiczną (CPCI lub NCI), w której wyniku uzyskuje się mniej złożone widma masowe [59].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. L. Hwang, *BioEssays*, 1991, **13**, 583.
- [2] L. L. Smith, *Lipids*, 1997, **44**, 87.
- [3] L. L. Smith, B. H. Johnson, *Free Rad. Biol. Med.*, 1989, **7**, 285.
- [4] S. E. Sancier, A. A. Kandutsch, A. K. Sayen, D. K. Swahn, T. A. Spencer, *J. Biol. Chem.*, 1989, **264**, 6863.
- [5] O. Viera, J. Saranjinha, V. Madeira, L. Almeida, *Prich. Pharmac.*, 1998, **55**, 333.
- [6] C. B. Johnson, *J. Chromatogr. A*, 1996, **736**, 205.
- [7] L. Aringer, P. Eneroth, *J. Lipid Res.*, 1994, **15**, 389.
- [8] N. A. Higley, S. L. Taylor, *J. Food Chem. Toxicol.*, 1984, **22**, 983.
- [9] S. M. Naseem, F. P. Heald, *Biochem. Int.*, 1987, **14**, 71.
- [10] A. Sevanian, A. R. Peterson, *J. Food Chem. Toxicol.*, 1986, **24**, 1103.
- [11] R. J. Morin, B. Hu, S. K. Peng, A. Sevanian, *J. Clin. Lab. Anal.*, 1991, **5**, 219.
- [12] D. L. Dorset, *Biochim. Biophys. Acta*, 1992, **1127**, 293.
- [13] S. K. Peng, B. Hu, R. J. Morin, *J. Clin. Lab. Anal.*, 1991, **5**, 144.
- [14] H. Imai, N. T. Werthessen, C. B. Taylor, K. T. Lee, *Arch. Path. Lab. Med.*, 1976, **100**.
- [15] R. J. Morin, S. K. Peng, *Ann. Clin. Lab. Sci.*, 1989, **19**, 225.
- [16] K. Naresh, O. P. Singhal, *J. Sci. Food Agric.*, 1991, **55**, 497.
- [17] H. N. Hodis, D. W. Crawford, A. Sevanian, *Atherosclerosis*, 1991, **89**, 117.
- [18] S. K. Peng, C. B. Taylor, J. C. Hill, R. J. Morin, *ibid.*, 198, **554**, 121.
- [19] M. S. Jacobson, M. G. Price, A. E. Shamoo, F. P. Heald, *ibid.*, 1985, **57**, 209.
- [20] E. Bartnikowska, *Żywnienie Człowieka Metabol.*, 1995, **22**, 78.
- [21] S. K. Peng, R. J. Morin, [w:] *Biological Effects of Cholesterol Oxides*, CRC: Boca Raton, FL, 1992.
- [22] S. Boesinger, W. Suf, E. Brandl, *Int. Dairy J.*, 1993, **3**, 1.
- [23] S. K. Peng, B. Hu, A. Y. Peng, R. J. Morin, *Artery*, 1993, **20**, 122.
- [24] S. E. Saucier, A. A. Kandutsch, F. R. Taylor, T. A. Spencer, S. Phirwa, A. K. Gayen, *J. Biol. Chem.*, 1985, **260**, 14571.
- [25] G. F. Gibbons, C. R. Pullinger, H. W. Chen, W. K. Cavene, A. A. Kandutsch, *ibid.*, 1980, **255**, 395.
- [26] A. A. Kandutsch, H. W. Chen, *J. Biol. Chem.*, 1973, **248**, 8408.
- [27] A. A. Kandutsch, H. W. Chen, H. J. Heiniger, *Science*, 1978, **201**, 498.
- [28] A. A. Kandutsch, H. J. Heiniger, H. W. Chen, *Biochim. Biophys. Acta*, 1977, **486**, 260.
- [29] C. L. Tipton, P. C. Leung, J. S. Johnson, R. J. Brooks, D. C. Beitz, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1987, **146**, 1166.
- [30] Y. H. C. Moog, Jr., C. Waltzinger, B. Luu, P. Bischoff, *Immunology*, 1990, **70**, 344.
- [31] G. J. Schroepfer, *Ann. Rev. Biochem.*, 1981, **50**, 585.

- [32] H. Hietter, P. Bischoff, J. P. Beck, G. Ourisson, B. Luu, *Cancer Biochem. Biophys.*, 1986, **9**, 75.
- [33] J. Nourooz-Zadeh, *J. Agric. Food Chem.*, 1990, **38**, 1667.
- [34] T. Yoshida, A. Honada, N. Tanaka, Y. Matsuzaki, B. He, T. Osuga, *J. Chromatogr.*, 1993, **613**, 185.
- [35] M. F. Cabori, A. Costa, M. F. Rodrigues-Estrade, G. Lercke, *Chromatographia*, 1997, **46**, 151.
- [36] S. Dzeletovic, O. Breuer, E. Lund, U. Diczfalusy, *Anal. Biochem.*, 1995, **225**, 73.
- [37] L. D. Gruenke, J. Cymerman-Craig, N. L. Petrakis, M. B. Lyon, *Biomed. Environ. Mass Spectrom.*, 1987, **14**, 335.
- [38] O. Breuer, *J. Lipid Res.*, 1995, **36**, 2275.
- [39] H. G. Schmarr, H. B. Gross, T. Shibamoto, *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 512.
- [40] P. Manini, R. Andreoli, M. Careri, L. Elviri, M. Musci, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1981, **2**, 883.
- [41] P. Okeyo, S. M. Rentz, N. H. Snow, *J. High. Resol. Chromatogr.*, 1997, **20**, 171.
- [42] E. B. Hoving, *J. Chromatogr. B*, 1995, **671**, 341.
- [43] K. Sugino, J. Terao, H. Murakami, S. Matsushita, *J. Agric. Food Chem.*, 1986, **34**, 36.
- [44] J. A. Garcia-Regueiro, C. Maraschiello, *J. Chromatogr.*, 1997, **764**, 279.
- [45] L. S. Tsai, K. Ijichi, C. A. Hudson, J. J. Meehan, *Lipids*, 1980, **15**, 124.
- [46] M. Careri, A. Mangia, M. Musci, G. Parolari, *Chromatographia*, 1998, **47**, 42.
- [47] A. Sevanian, L. L. McLeod, *Lipids*, 1987, **22**, 627.
- [48] C. J. W. Brooks, W. A. Harland, G. Steel, *Biochim. Biophys. Acta*, 1966, **125**, 620.
- [49] S. Bhadra, M. A. Q. Arshad, Z. Rymaszewski, E. Norman, R. Wherley, M. T. R. Subbiah, *Biochim. Biophys. Res. Commun.*, 1991, **176**, 431.
- [50] M. F. Gray, T. D. V. Lawrie, C. J. W. Brooks, *Lipids*, 1971, **6**, 836.
- [51] N. Rifai, G. Russell Warnick, M. H. Dominiczak (red.), *Handbook of Lipoprotein Testing*, AACC Press, Washington 1997.
- [52] A. Tomasik, W. Jacheć, R. Tarnawski, J. Wodniecki, L. Poloński, M. Tendera, *Diagn. Lab.*, 1997, **33**, 191.
- [53] M. S. Jacobson, *Lancet*, 1987, **19**, 656.
- [54] C. J. W. Brooks, W. J. Cole, T. D. Lawrie, J. Mac Lachlan, J. H. Borthwick, G. M. Barret, *J. Steroid Biochem.*, 1983, **19**, 189.
- [55] E. T. Finocchiaro, K. Lee, T. Richardson, *JAOCS*, 1984, **61**, 877.
- [56] L. Kovacs, A. Zalka, R. Dobo', J. Pucso, *J. Chromatogr.*, 1996, **382**, 308.
- [57] O. Breuer, S. Dzeletovic, E. Lund, U. Diczfalusy, *Biochim. Biophys. Acta*, 1996, **1302**, 145.
- [58] J. G. Alvarez, J. C. Touchstone, *J. Chromatogr.*, 1992, **577**, 142.
- [59] M. Careri, D. Feretti, P. Manini, M. Musci, *J. Chromatogr. A.*, 1998, **794**, 253.
- [60] K. Blau, J. Walket (red.), *Handbook of Derivatives for Chromatography*, J. Wiley & Sons, New York 1996.
- [61] W. Wardas, A. Pyka, *J. Planar Chromatogr.*, 1998, **11**, 70.
- [62] S. von Park, P. B. Addis, *Anal. Biochem.*, 1985, **149**, 275.
- [63] K. Osada, T. Inoue, S. Nakamura, M. Sugano, *Biochim. Biophys. Acta*, 1999, **1427**, 337.

FELIETON NAUKOWY



**NOTATKI CHAOTYCZNE
XXXI. CHEMIA I MINERALOGIA W TWÓRCZOŚCI
JULIUSZA SŁOWACKIEGO**

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 20 doktorów chemii, z których trzech się habilitowało. Autor 6 książek, 240 prac oryginalnych i ponad 80 artykułów przeglądowych oraz dotyczących historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych”.

Kilka miesięcy temu upłynął Rok Juliusza Słowackiego. Podczas jego trwania kilka razy przyszło mi słyszeć w audycjach radiowych i programach telewizyjnych, jaki to z naszego poety był chemik hobbysta. Przerzuciłem więc jego dzieła, by się przekonać, jak to było naprawdę. Zdarzyło mi się to po raz wtóry w życiu. Bo bardzo wcześniej (zapewne nawet za wcześniej) przewertowałem „Dzieła” Słowackiego, jakie znalazłem w bibliotece ojca. Było to solidne wydanie z lat 1903/1904, przygotowane bodaj przez Hoesika. Straszne sceny, w których lubował się poeta, niemało udręczyły wtedy moją wyobraźnię. No, ale teraz chodziło o coś zupełnie innego.

To, że Słowacki interesował się naukami przyrodniczymi, nie może dziwić. Wprawdzie w Wilnie studiował nauki prawne, ale w tym kierunku musiało oddziaływać całe jego otoczenie. Ojczym, August Bécu, był przecież profesorem patologii Uniwersytetu Wileńskiego. Znany jest m.in. jako autor uczonej publikacji pt. *Postrzeżenie mleka zielonego u położnicy* [1]. Przyjaciół młodości – Ludwik Szpitznagel – był synem profesora historii naturalnej tej samej uczelni. Był Szpitznagel ojciec znawcą minerałów i ich „chemicznego egzaminowania” i to mogło też wpłynąć za zainteresowania przyszłego poety. No i wreszcie – bliskość Śniadeckich. Córka Jędrzeja była młodzieńczą miłością Słowackiego. W roku 1826 spędzał Słowacki wakacje u Jędrzeja Śniadeckiego w Bołtupiu. Zimą 1827/1828 roku przebywał u Balińskich w Jaszunach, majątku synowicy Jana Śniadeckiego, gdzie też przemieszkiwał i sam uczony. Zresztą przypomnijmy, że aby podjąć studia prawnicze, należało wcześniej zdobyć stopień kandydata filozofii, tzn. ukończyć studia na roku „ogólnokształcącym”, gdzie poważne miejsce zajmowała fizyka, chemia i mineralogia. Tak to przynajmniej opisuje F. Hechel (późniejszy profesor UJ), który stopień kandydata filozofii zdobywał w Wilnie w roku 1811 [2]. Trudno przypuścić, by inaczej być miało w roku 1825, kiedy Słowacki rozpoczynał studia uniwersyteckie.

Sam zresztą poeta wyraźnie wskazywał na ważną rolę Śniadeckich we własnym zainteresowaniu się chemią. „Chcąc być doktorem – pisał do Zygmunta Krasieńskiego (w lutym roku 1846) – trzeba się uczyć doktorstwa u Broussais’go, chemikiem – u Śniadeckich, astronomem u Aragów, politykiem nawet chcąc zostać, trzeba konstytucyjne rządy i formy przyjąć za nauczyciela”.

Zainteresowanie naukami przyrodniczymi dokumentują także późniejsze lektury poety. „Pracuję teraz ciągle – pisał z Genewy do matki w styczniu roku 1834 – czytam bardzo wiele, rzuciłem się cały w filozofię niemiecką – pomimo wielu czczych marzeń idealizmu karmi ona moją imaginację”. Niedługo zaś potem donosił: „Usiadłszy na trawie, zapaliłem cygaro i rozłożyłem dzieło Herschla o fizyce, chemii, astronomii etc.” To dzieło to zapewne *A preliminary discourse on the study of natural philosophy* J. F. W. Herschla, które wtedy świeżo ukazało się w przekładzie francuskim. Co za piorunująca mieszanka! Wymysły niemieckiej *Naturphilosophie* czytane jednym tchem z klasycznym wykładem metody indukcyjnej w przyrodoznawstwie! Osiągnięcia nauki śledził też Słowacki, czytając rubrykę naukową w „Constitutionel”. W swoim

raptularzyku odnotował np. (w styczniu roku 1846) sprawozdanie z prac Faradaya nad działaniem elektryczności i „siły magnetycznej” na światło. W notatkach z lat 1847–1849 zapisał, że Thenard usiłował połączyć w jedno ciało fosfor, węgiel i „wodoród”. „Dotąd – czytamy tam – dwa te ostatnie łączono w arseniku i wydawały smrodliwy płód (...) Fosfor trudniejszy był zjednoczyć i podobny arsenikowi płód wydał, który się jednak ulatniał i w kryształ piękny zamieniał. Gdyby – medytował dalej poeta – ogień i wodoród złączył który chemik w świetle, miałyby atom twórczy – ale tego ani przeczuwają”. W tym ostatnim zdaniu jest cała „chemia” Słowackiego. Wiadomości o realnych osiągnięciach nauki raz po raz przeszywa strzała pozbawionej dyscypliny badacza wyobraźni poety, realizującej się w mętnych i trudnych do odcyfrowania zawłościach słownych. Czasami refleksja poety jest pełna dezaprobaty i przygany. Nie podoba mu się np. diskutowane w „Constitutionnel”, a podane przez Joule’a, wyjaśnienie przyczyny zjawisk cieplnych – że jest nią „oscylacja cząsteczek w ciele albo skondensowanie płynu, czyli ciepłiku przez ruch”. Dla poety bowiem są to przejawy działania ducha w ciałach. Cele badań, jakie rysuje Słowacki, też zdradzają marzyciela, a nie badacza. „Kto by mocen był – zapisał np. w swoim notatniku – strumień magnetyczny od którejkolwiek strony świata odwrócić, sprawiłby głód – zarazę – i śmierć. Przedtem elektryczną siłą zarządzą ludzie i będą panami mórz pałac okręta. Teraz ciepłikiem rządzą (proch)” (zob. *Notatki różne*). Poecie wydawało się, że zgłębił tajemnicę Przyrody (o czym dalej). Lękał się, że ktoś może odkryć ją niezależnie od niego. „Najstraszniejszy dreszcz trwogi – donosił Zygmuntowi Krasińskiemu (w roku 1846) – który przebiegł przez żyły moje, było to w tych dniach, gdy na Akademii Scjentyścycznej Paryskiej wniesiono tysiãcfuntowe żelazo, aby nim poruszyć jeden słońca złotego promyk i z drogi go zawrócić (...) Chwała Bogu, Chrystus cały uszedł z rąk rzymskich żołdaków, którzy tak blisko byli jego przeświętej natury, jak straszliwie przerazili mnie, że odkryją to prawo, które ja od czterech lat naprzód noszę w duchu moim, a czekam, aż godzina wielka uderzy, ale też gotów jestem z sobą wziąć w świat ducha, jeśli sumnienie moje przeciwko roztajemniczeniu wiedzy ludzkiej będzie zawsze trwało w oporze”.

Ta wielka tajemnica, jaką jakoby zgłębił poeta, polegała na totalnym uduchowieniu Przyrody. Cytowana wypowiedź, jeśli brać ją dosłownie, może oznaczać, że poeta identyfikował światło z boską naturą Chrystusa. Ale zostawmy na razie tę sprawę. Jak widzimy, lektura „Constitutionnel” przenosiła poetę w krainy wyobraźni płodzącej fantastyczne pomysły. Najlepiej to zreszta skwitował sam poeta w *Beniowskim*:

Czasami myśl w Etherze pływa
Przez piękne bardzo przelatując śnicia.

Czasami – bądźmy sprawiedliwi – wśród fantastycznych pomysłów poety pojawiały się i godne pilnej uwagi. I tak np., jak wskazał J. Zieliński [3], na kilka lat przed odkryciem Daguerre’a rozmyślał Słowacki nad szansą wynale-

zienia środka, „który by lepiej niż pismo i malarstwo wystawiał przedmioty”. „Dziwna i głupia myśl!” – zapisał.

W twórczości poetyckiej Słowackiego dość często znaleźć można ślady jego wiedzy przyrodniczej. Wyraźnie był on urzeczony zjawiskami magnetycznymi. W wierszu *Do hr Gustawa Olizara* pisał o igle magnesowej, „która od słońca swój kierunek bierze”. „Od słońca”, znaczy tu – na północ. Bo z kolei w *Kordianie* pojawia się metafora: „Polska już ostygła... Jak magnesu igła na północ obrócona w Sybir patrzy mroźny...” Sympatię zaś ludzi wywołuje posiadanie w sercu Bożego ziarna, które „działa jak ziarno magnesu” (*Książd Marek*).

W *Beniowskim* porównuje poeta rzucane przez tłum kobiet kamienie do deszczu aerolitów. Wie, że głos nie rozchodzi się w próżni (*List do Rembowskiego*), wie też, że można wydobyć „tęczę z pryzmatu” (*Król Duch. Rapsod trzeci*). Co więcej, zdaje sobie sprawę z własności promieni podczerwonych. W „atomie światła” znajduje się ciepłik. „Tak mię – mówi poeta – Newtoniczne światła atomy nauczają” (*Dialog jednolity z Helionem i Helois*). Podziela też poeta powszechne w tamtym czasie przekonanie, iż kształt kryształu wynika z kształtu atomów stanowiących jego załączek. „Pierwszy atom i zawiązek – czytamy w wystąpieniu pt. *Głos brata Juliusza Słowackiego do zgromadzonych* (1848) – z którego kryształ powstać ma, już ten kształt i tę formę zachowuje, która następnie kształtem i formą całego kryształu staje się”.

Neodparcie nasuwa się myśl, że wyobraźnię poety mocno poruszyły oglądane – być może jeszcze w dzieciństwie – doświadczenia chemiczne, takie jak np. spalanie „kwiatu siarczanego”. „Kwiat siarczany”, to, jak pisze Śniadecki [4], „zupełnie przez sublimacją oczyszczona siarka”. Motyw płonącej siarki kilkakrotnie pojawia się w twórczości Słowackiego. „Na wieży błękitne siarki widać płomyki” czytamy w poemacie *Żmija*. „Jasność błękitnawa siarki” bije z „łona” płynącej fregaty tureckiej w poemacie *Lambro*. I wreszcie ten fragment *Snu srebrnego Salomei*:

(...) Lecz gdybym mogła z opalów,
Z pereł, brylantów, z koralów
Pleść jako Oceanidy
Wieniec na zielonej fali,
Albo z siarki co się pali
Robić powój pasożytny,
I włos długi, rozczesany,
Owijając w ten kwiat błękitny,
Pałący się kwiat siarczany;
I pokazać się tej szlachcie
Taką, jaką w myślach jestem:
Nazwałiby mnie azbestem (...)

Obok siarki bohaterem tego ustępu jest azbest. Jego odporność na działanie ognia też urzekła poetę. Bo jako „amiant” pojawia się on kilka razy w jego

wierszach. Pisze np. (zob. *Fantazy*): „A ten szal — amiant — owinał płomienie i przepalony srebrniał w moich oczach, amiant prawdziwy...” Albo:

Są wyroki i burze ogniste z płomieni,
Z których człowiek wychodzi jak amiant wymyty,
Bielszy niż płótno, długo leżące na blechu
Dni zwyczajnych...

(*Agezylausz*)

Wiedza poety na temat minerałów może zresztą nawet zaimponować. W wierszu *Poeta i natchnienie*, pisanym w roku 1843, znajdujemy np. opis harfy zdobionej „labradorskimi kamieniami Sybiru”. Istotnie, spat labradorski, pierwotnie znaleziony na Labradorze, odkryto również nad jeziorem Bajkał. Na podobnie zdumiewający szczegół natrafić można na stronicach *Anhellego*. Szaman i Anhelli napotykają w kopalniach Sybiru obłąkanego księdza, który popełnia samobójstwo zjadając potajemnie „zgniły ołów”. Przymiotnik „zgniły” oznacza tu zapewne zielonkawy kolor rudy ołowiu. Takiego koloru (zielona) ruda istotnie występowała w kopalniach berezowskich na Sybirze. Co więcej, chroniczne zatrucie ołowiem rzeczywiście prowadzi do ciężkich psychoz.

Często występuje też w twórczości Słowackiego zielony grysztan — octan miedzi. Bohater *Króla Ducha* ukrywa więc np. twarz w czarnym, ołowianym czerepie, nie chcąc pokazywać „grysztanowego oblicza”. Zmagając się zaś z mocami gwiazd, trawi je jadem „duchowego grysztanu”. Z kolei Piast Dantyszek, podróżujący po piekle, napotyka carycę Katarzynę, z której czarnych piersi ciecze „grysztanowa krew”.

Kolory „miedzi” bywają zresztą różne u poety. Najwyraźniej dotyczą one różnych związków miedzi. W poemacie o podróży Piasta Dantyszka do piekła niebo jest „zielone jak z miedzi”. Najwyraźniej kolor nieba kojarzył się pocie ze wspomnianym „grysztanem”. Za to w poemacie *Król Duch* na rozplamionym niebie toczą się „chmury miedziane — szkaradne”. Są one zapewne podświetlone zorzą i czerwone jak miedź metaliczna. Z kolei Pycha, żona Piasta, skłamawszy, „czarną się stała jak miedź”. Pewnie pocie skojarzyło się to z utlenianiem miedzi do jej czarnego tlenku.

Jak się powszechnie mówi, metafora jest jądrem wszelkiej poezji. W metaforach tworzonych przez Słowackiego uderza obfitość skojarzeń chemicznych, a zwłaszcza mineralogicznych. Na przykład — oczy. Mogą w nich błyskać światła „jak w mglistym opalu” (*Beniowski*). Mogą się z nich lać „dwa z ametystów blaski” i mogą one być „białą perłą ciała”, ale i być „jak ołowiem, blaszane” (*Król Duch*). Mogą się „kryształić” jak szafir (*Poeta i natchnienie*). U dziecka zaś bywają „przezroczyście, zielone jak selenity”. Selenit, przypomnijmy, to jedna z postaci mineralnych siarczanu wapnia. Występuje on m.in. na Litwie. Ale współczesny Słowackiemu wileński mineralog, Drzewiński, nie wymienia w swym dziele zielonych selenitów. Bywają one, według niego, białe, wodnożółtawe, szarawe, śnieżne, szare, popielate, dymowe, żółtawe, żółtomiodowe albo

brunatnawe, ale przecież nie zielone [5]. Gdzie też zielone selenity mógł widzieć poeta?

W metaforach „mineralogicznych” Słowackiego dominują kamienie szlachetne. Był nimi wyraźnie urzeczony. Ciągłe znajdujemy u niego rubinowe zorze, szafiry nieba, szmaragdowe łąki i lasy, brylanty rosy. Dzisiaj są to porównania trywialne. Czy takimi też były w czasach, gdy tworzył Słowacki? Nie wiem. Ale na pewno był on odkrywcą takich porównań, jak w opisie greckiego miasta Zante: „Zante szmaragdami siana, w szczerych szafirów oprawna lazury” (*Podróż do Ziemi Świętej*). Wiedza poety o kamieniach szlachetnych może zaimponować nie mniej niż umiejętność spożytkowania jej w poezji. Niebo jest więc „w słonecznej pogodzie jak turkusowy szlak” (*Beniowski*). Rzeka to „gościniec płynnego szafiru” (*List do Aleksandra H.*). Opal to „łza jedna zamieniona w tęczę” (*Zawisza Czarny*). Miecz ognisty jest „podobny koronie z hyacyntu i chryzolit” (*Książd Marek*). Turkusy i opale to „straszydła i kwiaty” śmierci (*Genezis z ducha*). Natomiast „Pan nasz (...) czeka nas w bramie z jednej perły (...) na tęczy siedmio-kamiennej (...), na mgłach chalcedonowych i na rzekach płynącego szmaragdu, i na chryzolitowych gwiazdnicach widzę ten mur złoty i bramę gołębiej srebrności” (*Dialog troisty, z Helionem, Helois i Przeciwnikami*). Zauważmy, że tęczę „siedmio-kamienną” dałoby się przecież zbudować z siedmiu rodzajów kamieni szlachetnych.

Prócz wymienionych, diament, topaz, bursztyn, kryształ górski, lazuryt (jako „lapis lazuli”), marmur i alabaster często pojawiają się w metaforach poety. Alabaster resztą nie tylko dla podkreślenia bieli ludzkiego ciała. Dzień też bywa u Słowackiego alabastrowy (*W Szwajcarii*), podobnie jak pieśń może być z opalów (*Beniowski*). Perły i korale pojawiają się w różnych skojarzeniach. Na przykład: „zabki o kryształ dzwonią (...) rzekłbyć, że perła o dyjament dzwoni” (*Beniowski*). Albo, tym razem o kwiatach: „perły — jaśminy i maki korale” (*Król Duch*). Tutaj nawet twory świata przyrody żywej nabierają cech minerałów. Zakończmy to wyliczenie dwoma jeszcze porównaniami. Tym o Paryżu: „miasto w chmurze topi się we mgłach gasnących opalu...” (*Paryż*). I tym o poezji Bohdana Zaleskiego: „wiersz Bohdana, gdzie w ciągłym przymusie pała różowy brylant (...) na turkusie”.

Nie można natomiast powiedzieć, by Słowacki miał dokładniejsze pojęcie o laboratorium chemicznym. Pewnie widział lub widywał je w Uniwersytecie Wileńskim. W instrumentarium tamtego dominowały jeszcze, niczym w laboratorium alchemicznym, piece. W inwentarzu tego laboratorium, sporządzonym w roku 1800, figurują dwa piece stałe i 10 przenośnych pieców do różnych celów. Zdaje się, że tak właśnie wyobrażał sobie poeta laboratorium w zamku bohatera poematu *Wacław*, gdzie wśród „kominów i tygli” przygotował ów Wacław truciznę dla siebie i syna. Podobne też musiało być w wyobraźni poety laboratorium astrologa-alchemika, jaki się pojawia jako jedna z postaci dramatu *Maria Stuart*. Zauważmy, że u Słowackiego astrologa tego, a więc w pewnym sensie człowieka nauki, cechuje niemałe zwątpienie w sens własnej pracy. W jego usta wkłada poeta takie słowa:

Nicość nauki — gorzki owoc doświadczenie!
 Myśleć, zgłębiać — i potem wszystkiemu nie wierzyć,
 Dręczyć się, żeby okrąg swych marzeń rozszerzyć...

„Z głupstwa rosną nauki — odpowiada mu błazen Nick — a z nauk szaleństwo”. Jednak raczej nie można mniemać, że taka właśnie była opinia poety o badaniu naukowym, bo równie dobrze słowa te mogły wyniknąć z chwilowego jego nastroju bądź akurat przybranej pozy.

Jest u Słowackiego jeszcze jeden wizerunek „chemicznego” laboratorium. To walpurgiczne laboratorium czarownic (w *Kordianie*) przyrządzających w swoich kotłach materiał na wodzów przyszłego powstania — powstania listopadowego. Czytamy tam:

Żywioty ziemi i łądu,
 W atmosferowej szklenicy
 Zamknięte i w jednej złane,
 Przez chemików połamane;
 Kwasy, gaz węglowy
 Zlewam w kocioł platynowy;
 Dmijcie duchy!

A dalej:

Wrzucić do kotła dyament,
 Dyament w ogniu topnieje;
 Wylać sekretny atrament
 Z Talleyranda kałamarza,
 Co w niewidzialność blednieje
 Od okularów rozsądku...
 I dąć w kocioł... w kotła wrzątku
 Obaczymy co się stwarza.

W tych wersetach tyle jest wątków chemicznych, że trzeba by tu rozległego komentarza. Zwróćmy uwagę jedynie na „kocioł platynowy”, dowodzący, że poeta wiedział o rewolucji, jaką w analityce chemicznej sprawiło wprowadzenie (w pierwszej połowie wieku XIX) do praktyki laboratoryjnej naczyń platynowych. I na użycie nazewnictwa chemicznego wypracowanego przez Śniadeckiego. Język chemiczny Śniadeckiego pojawia się jeszcze i w *Fantazym*, jako „niedokwasy” kobiecych serc. Termin „niedokwas” oznaczał tlenki na niższych stopniach utlenienia. U Słowackiego uzyskał on nobilitację poetycką.

To, co powiedzieliśmy do tej pory, wyraźnie wskazuje, że Słowacki miał sporo wiadomości chemiczno-mineralogicznych i orientował się w dokonaniach nauki swojego czasu. Ale poszedł też „dalej”. W końcowych latach życia opracował własną teorię Wszystkiego, a właściwie raczej wizję ewolucji Przyrody poczętej z Ducha. Rozwinął ją w tekście *Genesis z Ducha*, w *Liście do J. N. Rembowskiiego* i we fragmentach zamierzonego dzieła filozoficznego. Myśli te często są brane za dowód specjalnych chemicznych przemyśleń poety. Musimy

więc zająć się nimi, przynajmniej krótko. Główna idea tych przemyśleń jest następująca: „Materia wszelka jest dzieckiem ducha i przez ducha ojca swego ma być na końcu wieków pożartą” (*Dialog jednolity z Helionem i Helois*). Rozwijająca się w czasie, tj. ewoluująca Przyroda jest w gruncie rzeczy ewolucją ducha. „Dopóki nie pojmiemy — pisał — co to jest duch, który ma za matkę Objaw Boga, materię — a za ojca Boga — dopóty nie pojmiemy świata...” Ewolucja ducha obejmowałaby, według mniemań poety, całość Przyrody. Zanotował więc: „Podług nas ten sam duch jest w kamieniu, roślinie, zwierzęciu — człowieku” (*Zapiski i materiały do zamierzonego dzieła z filozofii*). Jak również: „rozum jest już w duchu, który utworzył diament — a dziś jest w każdym organicznym stworzeniu” (*Notatki w raptularzu*). Za sprawą pracy ducha (duchów?) rodzić by się miały i przeistaczać, zmieniając swą postać, fenomeny Przyrody. „W każdym ciele, choćby nieorganicznym — wnosił więc poeta — jest duch wyrabiający z siebie magnetyczny płyn — elektryczny — i ciepłik; — duch ten zapomożony przez miesięczną wodę i przez odkupiciela światło objawia się w istotach organicznych... Możemy więc powiedzieć, że chrzest — przyjmuje glob — na wyjście z kamieni w królestwo roślinne” (*Notatki z dziennika z lat 1847–1849*). Tutaj pora na kilka pobieżnych uwag. „Miesięczna woda” to zapewne woda księżycowa, coś z arsenału pojęć dawnych alchemików. Wyraźnie też przejawia się tutaj sposób rozumienia przez Słowackiego magnetyzmu i elektryczności. Są to dla niego (co było typowe dla początków wieku XIX) pewne płyny nieważkie. Za sprawą ducha, z którego powstały, mogą się one przekształcać w atomy ciał, bo „transformacja ciał, czyli odmiana form, leży tylko w wewnętrznej świętej potędze ducha naszego” (*List do Rembowskiiego*).

Poeta kilkakrotnie rozważał sprawę etapów ewolucji Przyrody. Spośród sformułowanych przez niego schematów tej ewolucji przytoczmy tu bodaj najpełniejszy:

| | |
|-------------------------|-------------------------|
| | Stwórca |
| Syn Słowo | Duch Św. Miłość |
| | Duch |
| Duch miłość (Atrakcja) | Duch Wola (Ruch) |
| | Wola Ruch |
| Wola duch | Wola siła (magnetyzm) |
| | Magnetyzm |
| Magnetyzm siła | Magnetyzm elektryczność |
| | Elektryczność |
| Elektryczność magnetyzm | Elektryczność ciepłik |
| | Ciepłik |
| Ciepłik | Ciepłik światło |
| | Światło |
| Światło ciepłik | Światło atom (proch) |
| | Proch |
| Proch światło | Proch forma (gazy) |

„Atom bowiem, czyli proch albo gazu pierwiastek — objaśnia poeta — jest dopiero siódmym dziecięciem w ducha rodzącego procesie” (*Dialog troisty z Helionem, Helois i Przeciwnikami*).

Słowną wizję ewolucji Przyrody rozwinął Słowacki m.in. w *Szkicach dodatków do listu* (do Rembowskiiego). „... Śrządek globu — czytamy tam — ogniem jest — to jest duchem, który się przemienił miłością i wolą w siły magnetyczne, z tych przedzierzgnął się w elektryczność... a następnie przez kłótnie i rozbratanie tychże sił (która to kłótnia (skutkiem lenistwa duchów) w śrządku trójc uśpionych powstała) zmuszony do błyśnięcia... wydał światu przeciwny pierwiastek — ogień — szatana ziemi — bo wiecznego rozkładcę i niszczyciela form cielesnych. Następnie przez pomoc słońca... i przez opór ogniowych i magnetyczno-elektrycznych potęg — pierwiastek złożony ciał globowych jest wodą... Nie tak jak Tales chciał, sam przez się założyciel świata, ale z Ducha ziemi i z Ducha odkupiciela — trzeci wynikły atomu architekt. Z tych prac gazy — a następnie atmosfera. Z dalszych prac ducha wspieranego przez słońce cała skorupa ziemi — i ciągle silniejsze nad ogniami wnątrznymi panowanie...”

Rzuca się w oczy, że Słowacki widział swą ewolucję Przyrody raczej w skali Ziemi, a nie w skali Kosmosu. Ale myśli poety nie chcemy tutaj komentować szczegółowo. Interesuje nas raczej pytanie, skąd poeta zaczerpnął podniety do swoich rozmyślań. I tutaj czeka nas niespodzianka. Bo przede wszystkim wiązalibyśmy przecież te rozmyślenia z wpływem filozofów niemieckich, których poeta studiował. Sam on natomiast wskazuje na profesora chemii w Krzemieńcu, Stefana Zienowicza. (Pisałem o nim w jednej z poprzednich Notatek.) „Pierwszą więc nauką — pisze Słowacki — jest nauka Ducha — czyli teologia. Pierwszą zaś z nauk, po nauce Ducha idących, będzie chemia z fizyką złączona... szukająca duchowych prac w złożeniu ciał widzialnych. Lecz w chemii terazniejszej, która na 54 wynalezionych ciałach niezłożonych stanęła, przyjdzie do syntezy ducha dalekie. Nie tak w fizyce... Nieznany, lecz sławy wiecznej kiedyś spodziewać się mogący — Zienowicz, profesor liceum krzemienieckiego... już fizykę i chemię wyprowadzał — z wszechmocną prawie potęgą wytłumaczenia, z pierwiastków sił elektrycznych — był więc już tylko o jeden wyraz daleki od ducha..., a pięćdziesiąt cztery razy wyższym nad wszystkich dzisiejszych świata analityków... Tak jak Kopernik wyższy był ideą prawdziwą od uczeńszych swego wieku astronomów... Pokaże się więc, że nie tylko odkrycie systemu słonecznego i odkrycie Ameryki do Polski należy — ale wszelkie rewelacyjne, to jest Boskie, syntetyczne wiedze z niej wyszły...”

Słowacki musiał się zetknąć osobiście z Zienowiczem, kiedy po ukończeniu studiów przez ponad pół roku przebywał w Krzemieńcu. Nauczyciel krzemienieckiej chemii bardzo silnie, jak widzimy, wpłynął na ogólnoprzyrodnicze poglądy poety i jest to fakt właściwie niedoceniany w jego biografii. Natomiast nadzieje Słowackiego, że Zienowicz osiągnie sławę Kopernika, spełzły na niczym. Nikt już dzisiaj o nim nie pamięta. Z wizji natomiast własnej Słowac-

kiego pozostała już tylko jako coś żywego myśl o wielkim procesie ewolucyjnym, w którym stopniowo rozwijała się Przyroda. Przyrodnik polski ubiegłego wieku, Z. Kramsztyk, zwracał uwagę na podobieństwo poglądów Słowackiego i późniejszych poglądów Henryka Bergsona wyrażonych w jego *Ewolucji twórczej* [6]. Brak mi jednak kompetencji, by pójść tym tropem.

Z koncepcji ewolucji Przyrody rozwijanej przez Słowackiego wynikały formułowane przez niego definicje poszczególnych nauk, wśród których pierwsze miejsce oddawał fizyce i chemii. „Fizyka – pisał – jest nauka dróg, którymi duch działa na formę – przez wodę + magnetyzm + elektryczność + ciepłik. (Z celem ducha w objawieniu się widzialnym.)”. A chemia? „Chemia – nauką pracy ducha, którą w złożeniu ciał przez wodę + magnetyzm + elektryczność + ciepłik + pierwiastek miesięczny (Obroniciela) + pierwiastek słoneczny (Odkupiciela) (Z celem ducha w stworzeniu ciał.)”.

Ewolucja Przyrody w ujęciu Słowackiego dotyczyła również świata żywego. Wyraził to we własnych definicjach botaniki i zoologii. „Botanika. Nauka pracy ducha, którą odbył w tworach organizowanych na globie (Androgeny Sokratesowe). (Z celem ducha w stworzeniu człowieka.) Zoologia. D – to w ptakach i zwierzętach (Z celem tworu człowieka.)”.

„Więc jeżeli – wywodził dalej poeta – chemikami jesteśmy – możemy powiedzieć *a priori* – że wszystko się składa z wody i ognia, które są w atomie powietrznym – a nad którymi panuje duch przez wewnętrzny pierwiastek święty światła”. Trudno doprawdy przypuścić, aby te myśli mogły w najmniejszym nawet stopniu służyć badaniu chemicznemu, nawet w czasach, gdy były formułowane. Za to w dosłownym brzmieniu można by je umieścić w tekście księgi alchemicznej. Nikt by zapewne nawet nie poznał, że pochodzą z innego dzieła.

Zwróćmy jednak uwagę na to, że duch – sprawca ewolucji Przyrody i równocześnie jej substrat – nabierał w myślach Słowackiego cech siły spajającej atomy ciał. Oto np. obraz stapiania granitu w ujęciu naszego poety: „Stopienie się – pisał – jest to oddanie ducha, który cząstki kamienne spajał i w kształt na przykład granitu ułożył. Stopienie się więc jest niejako śmiercią granitu” (*Dzieła filozoficznego ciąg dalszy*).

Tyle o wizji, jaką miał poeta o naturze i ewolucji Wszechrzeczy. Bardzo była ona daleka od współczesnego mu przyrodoznawstwa, aczkolwiek mogła go samego zauroczyć ideą ewolucji właśnie. Idee Słowackiego pozostawały pod wyraźnym wpływem dziedzictwa starej i nowej filozofii przyrody, a w małym stopniu dyskusji naukowych swojego czasu. Koncepcje Słowackiego rozwijały się na podłożu rozległych wprawdzie, ale oderwanych od rzeczywistości spekulacji, które do rozumienia realnych zjawisk chemicznych niczego nie wносиły. Miał natomiast poeta określone zainteresowania naukowe, zwłaszcza chemiczno-mineralogiczne, co znalazło żywe odbicie w jego poezji.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Bécu, *Postrzeżenie mleka zielonego u położnicy*, Pam. Tow. Lek. Wileńskiego, 1818, 1, 204–208.
- [2] F. Hechel, *Człowiek nauki taki jakim był*, T. 1, *Młodość, studia i podróże, 1794–1834*, Kraków, s. 17–18.
- [3] J. Zieliński, *Szataniol. Powikłane życie Juliusza Słowackiego*, Warszawa 2000, s. 119.
- [4] J. Śniadecki, *Początki chemii*, T. 1, Wilno 1816, s. 154.
- [5] E. Drzewiński, *Początki mineralogii*, Wilno 1816, s. 295–296.
- [6] Z. Kramsztyk, *Poglądy Słowackiego na ewolucję przyrody: „Genezis z ducha”*, Krytyka lekarska, 1914, 33–46.

KRONIKA



SPRAWOZDANIE KOMITETU GŁÓWNEGO OLIMPIADY CHEMICZNEJ Z XLVI OLIMPIADY W ROKU SZKOLNYM 1999/2000

W roku szkolnym 1999/2000 odbyła się XLVI Olimpiada Chemiczna. Zawody, tak jak w latach poprzednich, rozpoczęły się etapem wstępnym, w trakcie którego uczniowie indywidualnie w dowolnym miejscu i czasie, a także korzystając z potrzebnych im materiałów, rozwiązywali zadania zamieszczone w folderze. Folder dotarł do szkół w czerwcu 1999 r. Na podstawie rozwiązanych zadań etapu wstępnego nauczyciele zakwalifikowali 769 uczniów do etapu pierwszego (tab. 1).

Tabela 1. Liczba uczestników XLVI Olimpiady Chemicznej w okręgach

| Lp. | Okręg | Liczba uczestników | | | | |
|-----|-------------|--------------------|---------|----------|----------|------------|
| | | I Etap | II Etap | III Etap | Laureaci | Wyróżnieni |
| 1 | białostocki | 26 | 10 | 1 | 0 | 0 |
| 2 | gdański | 62 | 34 | 8 | 2 | 1 |
| 3 | katowicki | 82 | 29 | 4 | 0 | 1 |
| 4 | kielecki | 27 | 14 | 1 | 0 | 0 |
| 5 | krakowski | 61 | 31 | 11 | 5 | 1 |
| 6 | lubelski | 59 | 29 | 8 | 0 | 1 |
| 7 | łódzki | 97 | 58 | 23 | 11 | 1 |
| 8 | poznański | 49 | 30 | 14 | 1 | 1 |
| 9 | rzeszowski | 53 | 27 | 9 | 1 | 3 |
| 10 | szczeciński | 32 | 13 | 2 | 2 | 0 |
| 11 | toruński | 66 | 44 | 4 | 0 | 0 |
| 12 | warszawski | 61 | 41 | 18 | 5 | 1 |
| 13 | wrocławski | 94 | 42 | 6 | 2 | 0 |
| | Polska | 769 | 402 | 109 | 29 | 10 |

Etap I zorganizowano 20 listopada 1999 r. w kilkunastu większych miastach Polski pod nadzorem komisji powołanych przez Komitety Okręgowe. Na podstawie uzyskanych wyników Komitety Okręgowe zakwalifikowały do następnego etapu 393 zawodników (tab. 1).

Etap II miał miejsce 4 i 5 lutego 2000 r. w 13 punktach będących siedzibami Komitetów Okręgowych. Do III etapu (finału) Komitet Główny zakwalifikował 109 uczniów.

Finał odbył się 24 i 25 marca 2000 r. w salach i pracowniach Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Podczas III etapu, podobnie jak w etapie II, zawodnicy mieli do rozwiązania 5 zadań teoretycznych i dwa zadania laboratoryjne. Zawodnicy, podobnie jak w roku ubiegłym, bardzo dobrze poradzi sobie z obydwojema zadaniami laboratoryjnymi.

Po sprawdzeniu zadań Komitet Główny wyłonił 29 laureatów, a 10 wyróżnił (tab. 2) oraz wybrał 4 reprezentantów Polski na Olimpiadę Międzynarodową. Zwycięzca zdobył 86,5 punkta laureatem można było zostać po uzyskaniu 67,5 punkta, a wyróżnionym 63,75 punkta.

Na XXXII Olimpiadę Międzynarodową do Kopenhagi w Danii pojadą: Maciej Gorzkowski z LO im. B. Prusa w Skierniewicach, Piotr Król z II LO im. M. Konopnickiej w Opolu, Łukasz Sobczak z I LO im. M. Kopernika w Łodzi i Artur Stefanowicz z LO im. H. Świąteczkiego w Międzyrzeczu.

Laureaci, wyróżnieni i ich opiekunowie zostali zaproszeni na uroczyste zakończenie Olimpiady w sobotę 13 maja do Auli Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

W tym roku zakończenie Olimpiady stanowiło szczególne wydarzenie dla uczniów i grona pedagogicznego VI LO im. J. Kochanowskiego w Radomiu. Wśród tegorocznych laureatów było aż pięciu uczniów z tego liceum, a od początku startów w Olimpiadach Chemicznych już 100 uczniów uzyskało ten tytuł. Wszystkich 100 laureatów przygotowywał dr Stanisław Banaszekiewicz, który początkowo współpracował ze swoją żoną mgr Anną Banaszekiewicz, a po Jej przejściu na emeryturę z mgr Ewą Serafin.

W tym uroczystym dniu odwiedzili nas goście, którzy wspierali Komitet Główny zarówno w pracy, jak i finansowo w nagradzaniu laureatów. Byli nimi: minister edukacji narodowej prof. dr hab. Mirosław Handke, dr Michał Cyrański z Zarządu Polskiego Towarzystwa Chemicznego, prof. dr hab. Marek Chmielewski, który reprezentował Komitet Chemii PAN oraz dyrektora Instytutu Chemii Organicznej PAN, prof. Mieczysława Mąkoszę, prof. dr hab. Janusz Lipkowski, dyrektor Instytutu Chemii Fizycznej PAN, prof. dr hab. Zbigniew Marjańczyk, dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, prof. dr hab. Stanisław Głąb i dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik – dziekan i prodziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego oraz mgr inż. Marian Skop, prezes NOWICHEM-ZACH. Sp. z o.o. z Chorzowa.

Profesorowie Jerzy Szydłowski i Piotr Wrona (przewodniczący i zastępca przewodniczącego Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej) wręczyli laure-

Tabela 2. Laureaci i wyróżnieni XLVI Olimpiady Chemicznej

| Lp. | Nazwisko | Imię | Klasa | Okręg | Szkoła | Nauczyciel |
|----------|-------------|------------|-------|--------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Laureaci | | | | | | |
| 1 | Gorzkowski | Maciej | IV | war. | LO im. B. Prusa, Skiernewice | mgr Joanna Lenkiewicz |
| 2 | Sobczak | Łukasz | III | łódz. | I LO im. M. Kopernika, Łódź | mgr Stanisława Hejwowska, mgr Justyna Staluszka |
| 3 | Zawadzki | Łukasz | IV | łódz. | VI LO im. J. Kochanowskiego, Radom | dr Stanisław Banaszkiewicz, mgr Ewa Serafin |
| 4 | Stefanowicz | Artur | IV | szcz. | LO im. H. Święcickiego, Międzyrzecz | mgr Jan Musiał |
| 5 | Król | Piotr | IV | wroc. | II LO im. M. Konopnickiej, Opole | mgr Ewelina Żarnowska |
| 6 | Błazewicz | Daniel | IV | krak. | VIII LO im. S. Wyspiańskiego, Kraków | mgr Iwona Król, mgr Paweł Kozyra |
| 7 | Karbowiak | Michał | II | łódz. | I LO im. M. Kopernika, Łódź | mgr Stanisława Hejwowska, mgr Justyna Staluszka |
| 8 | Karpiński | Michał | III | war. | V LO im. Ks. Józefa Poniatowskiego, Warszawa | mgr Krzysztof Kuśmierczyk |
| 9 | Kula | Łukasz | IV | szcz. | II LO im. Mieszka I, Szczecin | mgr Teresa Kołogrecka-Bajek |
| 10 | Żuralski | Piotr | II | gdan. | LO im. Wł. Broniewskiego, Lubawa | mgr Zdzisław Zaleski |
| 11 | Chaładaj | Wojciech | IV | łódz. | XII LO St. Wyspiańskiego, Łódź | mgr Jan Antoniak, dr Ryszard Marcinkowski |
| 12 | Skrzypczyk | Piotr | IV | rzesz. | I LO im. Komisji Edukacji Narodowej, Sanok | mgr Jan Bukład |
| 13 | Sulikowski | Daniel | IV | poz. | LO im. B. Chrobrego, Gubin | mgr Marianna Kobuz |
| 14 | Lewandowski | Bartosz | IV | gdan. | LO im. W. Kętrzyńskiego, Kętrzyn | mgr Jan Krysztopik |
| 15 | Cudziło | Andrzej | IV | war. | V LO im. Ks. Józefa Poniatowskiego, Warszawa | mgr Krzysztof Kuśmierczyk |
| 16 | Szadkowski | Szymon | IV | łódz. | XXI LO im. B. Prusa, Łódź | mgr Elżbieta Żeberkiewicz, mgr Jan Antoniak |
| 17 | Obarska | Agnieszka | III | łódz. | VI LO im. J. Kochanowskiego, Radom | dr Stanisław Banaszkiewicz, mgr Ewa Serafin |
| 18 | Plich | Adam | IV | war. | LO im. B. Prusa, Skierniewice | mgr Joanna Lenkiewicz |
| 19 | Goryca | Krzysztof | IV | łódz. | VI LO im. J. Kochanowskiego, Radom | dr Stanisław Banaszkiewicz, mgr Ewa Serafin |
| 20 | Wacław | Bartłomiej | IV | krak. | LO im. M. Wadowity, Wadowice | mgr Stanisław Szaleniec |
| 21 | Miłoś | Grzegorz | II | rzesz. | II LO im. M. Kopernika, Mielec | mgr Anna Lewandowska |
| 22 | Świątek | Karolina | III | łódz. | VI LO im. J. Kochanowskiego, Radom | dr Stanisław Banaszkiewicz, mgr Ewa Serafin |
| 23 | Duszewski | Piotr | III | łódz. | I LO im. M. Kopernika, Łódź | mgr Stanisława Hejwowska, mgr Jan Antoniak, mgr Justyna Staluszka |

cd. tab. 2

| Lp. | Nazwisko | Imię | Klasa | Okręg | Szkoła | Nauczyciel |
|-----|-------------|------------|-------|-------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 24 | Skomorowski | Wojciech | II | łódz. | VI LO im. J. Kochanowskiego, Radom | dr Stanisław Banaszkiwicz, mgr Ewa Serafin |
| 25 | Liguziński | Piotr | IV | krak. | I LO im. B. Nowodworskiego, Kraków | mgr Maria Kluz |
| 26 | Żmudzki | Paweł | IV | krak. | V LO im. A. Witkowskiego, Kraków | dr Krystyna Łopata |
| 27 | Rutkowska | Aleksandra | III | war. | I Społeczne LO, Warszawa | mgr Monika Karłowicz, mgr Monika Jędrzejewska |
| 28 | Klajn | Rafał | III | wroc. | XIV LO im. Polonii Belgijskiej, Wrocław | dr Ludmiła Szterenberga |
| 29 | Lejkowski | Michał | IV | łódz. | XXVI LO im. K. K. Baczyńskiego, Łódź | mgr Zdzisława Olejniczak, dr Ryszard Marcinkowski |

Wyróżnieni

| | | | | | | |
|----|-------------|-----------|-----|--------|----------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 30 | Banachewicz | Wiktor | IV | lub. | I LO im. S. Staszica, Lublin | mgr S. Siwecka, mgr J. Be-recka |
| 31 | Kwiendacz | Jacek | III | kat. | I LO im. Powstańców Śląskich, Rybnik | mgr Joanna Naczyńska |
| 32 | Michalik | Jakub | II | krak. | Z. Sz. Og. im. J. Długosza, Nowy Sącz | mgr Zbigniew Kasprzak |
| 33 | Szary | Cezary | IV | gdan. | I LO im. St. Żeromskiego, Łębork | mgr Justyna Kwaśniak, mgr Helena Szkut |
| 34 | Putyrski | Mateusz | II | poz. | LO im. St. Staszica, Trzcianka | mgr Czesława Mickiewicz |
| 35 | Pełka | Grzegorz | IV | war. | V LO im. Ks. Józefa Poniatowskiego, Warszawa | mgr Krzysztof Kuśmierczyk |
| 36 | Radoń | Mariusz | III | krak. | V LO im. A. Witkowskiego, Kraków | dr Anna Reizner |
| 37 | Gaca | Anna | III | łódz. | VI LO im. J. Kochanowskiego, Radom | dr Stanisław Banaszkiwicz, mgr Ewa Serafin |
| 38 | Jamróż | Krzysztof | II | rzesz. | IV LO im. M. Kopernika | mgr Alicja Ćwiok |
| 39 | Bajda | Marek | IV | rzesz. | IV LO im. M. Kopernika | mgr Irena Mysza |

atom, wyróżnionym oraz ich nauczycielom (tab. 2) dyplomy i nagrody od Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej oraz książki подарowane przez Wydawnictwo Naukowe PWN i Wydawnictwo Prószyński i s-ka.

Profesor dr hab. Mirosław Handke, który także był laureatem X Olimpiady Chemicznej w 1964 r. wręczył laureatom listy gratulacyjne oraz piękne albumy o Warszawie. Ponadto nagrody otrzymały następujące szkoły i nauczyciele:

- VI LO im. J. Kochanowskiego w Radomiu – 100 laureatów od początku startów w Olimpiadach Chemicznych,
- II LO im. J. Zamoyskiego w Lublinie – 83 laureatów,
- I LO im. M. Kopernika w Łodzi – 79 laureatów,

– mgr Anna Banaszkiewicz, mgr Bronisława Ginter, dr Ludmiła Szterenberg, dr Stanisław Banaszkiewicz, mgr Stanisław Górzyński, mgr Jan Krysztopik, mgr Teofil Lawgmin i mgr Edward Spilarewicz.

Tak jak w poprzednich latach były przyznawane także nagrody specjalne:

– zwycięzca XLVI Olimpiady Chemicznej Maciej Gorzkowski otrzymał DVD unfundowane przez Komitet Chemii PAN,

– Łukasz Sobczak, od Dziekana Wydziału Chemii UW, oraz Łukasz Zawadzki, od Dziekana Wydziału Chemicznego PW, otrzymali również DVD.

Nagrody za najlepiej rozwiązane zadania z chemii organicznej, od Dyrektora Instytutu Chemii Organicznej PAN, otrzymali Paweł Żmudzki i Adam Plich.

Nagrody za najlepiej rozwiązane zadania z chemii fizycznej, od Dyrektora Instytutu Chemii Fizycznej PAN, otrzymali Krzysztof Jamróż i Mateusz Putyrski.

Nagrodę dla najmłodszego laureata Michała Karbowiaka ufundował Prezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Był to medal im. M. Skłodowskiej-Curie.

Tradycyjnie p. Marek Ruzikowski ufundował nagrody, w postaci złotych bransoletek dziewczętom – laureatkom i jednej wyróżnionej w XLVI Olimpiadzie Chemicznej.

Również 4 laureaci z klas II zostali nagrodzeni kalkulatorami inżynierskimi przez mgr. inż. Mariana Skopa.

Wszyscy otrzymali ponadto zaświadczenia laureata lub wyróżnionego, które wystawia Komitet Główny. Są one podstawą odpowiednich uprawnień przy przyjmowaniu na I rok studiów wyższych. Pięć osób otrzymało zaświadczenia uprawniające do rozpoczęcia (bez egzaminów) studiów medycznych w wybranej przez siebie uczelni.

Zakończenie jednej Olimpiady to czas rozpoczęcia przygotowań do następnej. XLVII Olimpiada Chemiczna odbędzie się w następujących terminach: I etap – 18 listopada 2000 r., II etap – 2 i 3 lutego 2001 r., III etap – 30 i 31 marca 2001 r.

Maria Szelałowska

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, 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. Ruzewicza *Ludzie i dzieła. Studia nad historią chemii na ziemiach polskich*, wyd. Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, cena 10 zł.

NOWE WYDAWNICTWA



J. E. Andrews, P. Blimblecombe, T. D. Jickells, P. S. Liss, **Wprowadzenie do chemii środowiska**, tłumaczenie z jęz. angielskiego – Iwo Polo, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000

Wprowadzenie do chemii środowiska to nowoczesny podręcznik chemii środowiska napisany przez wykładowców Uniwersytetu Anglii Wschodniej w Norwich i przeznaczony dla studentów, a także innych czytelników, również tych, których znajomość chemii jest raczej niewielka. Aby umożliwić wszystkim czytelnikom pełne zrozumienie omawianych zagadnień i przedstawić ich wyczerpujący opis chemiczny wraz z równaniami reakcji, autorzy wprowadzili wydzielone ramki, w których umieszczone są podstawowe wiadomości z chemii, niezbędne do zrozumienia odpowiedniego fragmentu tekstu. W ramach znajdzie też czytelnik dodatkowe informacje dotyczące np. obliczeń stężeń, analizy wykresów zależności E_h -pH, a także dane termodynamiczne dla wybranych reakcji, opis procesów redoks i wiązań wodorowych. To tylko niektóre przykłady materiału uzupełniającego zamieszczonego w książce, dzięki czemu mogą z niej korzystać także studenci dopiero rozpoczynający studia.

Podręcznik zasługuje na wysoką ocenę co najmniej z dwóch powodów: pierwszy to przedstawienie zjawisk zachodzących w środowisku na tle procesów naturalnych, a nie w często stosowanej konwencji omówienia tylko tych procesów, które związane są z obecnością zanieczyszczeń, drugi to zintegrowane spojrzenie na problematykę krążenia materii między atmosferą, hydrosferą i środowiskiem lądowym. Całościowy obraz środowiska jest najlepiej pokazany w ostatnim rozdziale „Zmiany globalne”, w którym omówiony jest obieg węgla, siarki i chlorofluorowęglodorów. Przedstawiając w kolejnych rozdziałach charakterystykę atmosfery, środowiska lądowego i oceanów, autorzy zwrócili uwagę na duże różnice szybkości procesów związanych i niezwiązanych z działalnością człowieka. Zwykle procesy spowodowane gospodarczą działalnością ludzi są znacznie szybsze od procesów naturalnych i dlatego ich konsekwencje są wyraźniej widoczne. Autorzy dostarczają czytelnikowi konkretnych wiadomości i równocześnie przedstawiają pewną filozofię patrzenia na naturalne środowisko człowieka. Wskazują, że do rozsądnego przewidywania dalekosiężnych konsekwencji zakłóceń wprowadzanych przez ludzi do procesów naturalnych i efektywnego zapobiegania negatywnym skutkom działalności gospodarczej konieczna jest znajomość praw chemicznych. Prawa te rządzą geochemicznymi przemianami skorupy ziemskiej, a także pozwalają przewidzieć reakcje związków chemicznych wprowadzonych celowo lub przypadkowo do obiegu.

W rozdziale poświęconym oceanom, największym zbiornikom hydrosfery, umieszczono wiele zagadnień, które raczej rzadko są omawiane w podręcznikach. Warto zwrócić uwagę na wydzielone fragmenty dotyczące estuariów (ujść rzek, w których zaznaczony jest wpływ morza) jako

środowiska różniącego się zarówno od mórz otwartych, jak i kontynentalnych wód powierzchniowych. Dalej przedstawiona jest chemia jonów występujących w dużych stężeniach w wodach morskich i procesy z ich udziałem, takie jak tworzenie minerałów ewaporytowych oraz biotyczne i abiotyczne tworzenie osadów węglanu wapnia.

Książka jest bogato i dobrze ilustrowana, zawiera liczne przykłady i odnośniki do literatury uzupełniającej. Jest napisana jasno, zrozumiałym językiem, bardzo dobrze przetłumaczona. Może być z całym przekonaniem polecona studentom chemii i nauk przyrodniczych jako podręcznik chemii środowiska, a także jako przydatna lektura wszystkim czytelnikom, którzy interesują się naturalnym środowiskiem człowieka.

Anna Trzeciak

B. J. Alloway, D. C. Ayres, **Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska**, tłumaczenie z jęz. angielskiego – Stanisław Kłosowicz, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999

W przedmowie Autorzy określają skażenie jako jeden z najważniejszych problemów środowiska naturalnego, a zarazem zagrożenie dla zdrowia ludzi i ekosystemów. Można na pewno zgodzić się z takim twierdzeniem. Zamiarem autorów, którzy adresują swoją książkę do studentów i czytelników mających podstawową wiedzę w zakresie chemii, jest przedstawienie wszystkich głównych grup substancji skażających, ich źródeł, właściwości, transportu w środowisku i wpływu na różne obiekty.

Pierwsza część książki, „Zagadnienia podstawowe”, zawiera m.in. omówienie sposobów przenoszenia i monitorowania substancji szkodliwych metodami chromatograficznymi i absorpcyjnymi. W drugiej części, „Substancje szkodliwe”, przedstawione są ozon, tlenki węgla, azotu i siarki, metale ciężkie i nuklidy promieniotwórcze. Kolejny rozdział dotyczy organicznych substancji szkodliwych i skażenia wewnątrz pomieszczeń, a ostatni poświęcony jest odpadom. Większość tematów poruszonych w tej książce można znaleźć także w innych opracowaniach poświęconych ochronie środowiska, ale warto zwrócić uwagę na końcowe rozdziały dotyczące pestycydów, herbicydów, polichlorowanych difenylu, dioksyn, skażeń w pomieszczeniach i odpadów. Czytelnik znajdzie tutaj encyklopedyczne wiadomości o wielu związkach zarówno pochodzenia naturalnego, jak i produkowanych przez człowieka.

W tekście użyto wiele skrótów utworzonych od pierwszych liter określeń angielskich, często są to skróty dosyć specyficzne i wprowadzone chyba tylko na potrzeby tej książki. Ich lista zajmuje pięć stron, a celowość użycia niektórych z nich wydaje się dyskusyjna, np. „BHT = hydroksytoluen butylowany”, BOD zamiast BZT, „BWR = reaktor z wrzącą wodą”, „NPE = etanolan nonylofenolu”. Wprowadzenie licznych skrótów nie ułatwia lektury, a nawet utrudnia zrozumienie tekstu. Dotyczy to także tabel, np. w tabeli 2.4 na liście najbardziej niebezpiecznych substancji znajdują się „linuron”, „omethoat”, „dichlorvos”, a nic bliższego o tych substancjach nie wiadomo, nawet tego, do jakiej grupy związków należą. Książka jest rodzajem kompendium, zawierającym dużą ilość interesujących zestawień, tablic, norm europejskich, danych statystycznych i liczbowych oraz raczej skromny opis zjawisk zachodzących w środowisku z niewielką ilością reakcji chemicznych. Ta publikacja może być przydatna doświadczonym specjalistom w dziedzinie chemii i ochrony środowiska, którzy potrafią wykorzystać zawarte w niej dane oraz odnośniki bibliograficzne.

Z ostrożnością można polecić tę książkę studentom, ponieważ niektóre sformułowania dotyczące chemicznego opisu procesów nie są całkiem zgodne z wiedzą i językiem chemii albo są zbyt mało precyzyjne. Wymieniam kilka przykładów: „na zestalonym i spolimeryzowanym w znacznym stopniu humusie metale ulegają adsorpcji na skutek tworzenia się chelatów”, „adsorpcja specyficzna przebiega z udziałem niektórych kationów metali ciężkich i większości anionów, które tworzą częściowo kowalencyjne wiązania z ligandami powierzchniowych adsorbentów, zwłaszcza uwodnionych tlenków Fe, Mn i Al”, „H⁺, który zachowuje się jak jon trójwartościowy”.

Drobniejsze uwagi dotyczą nomenklatury – zamiast nazwy ditlenek stosuje się dwutlenek (np. węgla), a w spisie treści (rozdz. 5.1.6) napisano chłofluorowęglowodany zamiast chlorofluorowęglowodory. W spisie skrótów dziwnie wyglądają konsekwentnie zastosowane oznaczenia w nawiasach „związek” albo „odczynnik chemiczny”. Na przykład rozróżnienie: „dichloroeten (związek)”, „kwas etylenodiaminotetraoctowy (odczynnik chemiczny)” jest niepotrzebne.

Anna Trzeciak

Zygfryd Witkiewicz, **Podstawy chromatografii**, wyd. trzecie rozszerzone, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000, s. 442, oprawa kartonowa

Po ośmiu latach od pierwszego wydania *Podstaw chromatografii* (WNT 1992) pojawiło się trzecie, rozszerzone wydanie tej popularnej książki. Duże zainteresowanie poprzednimi wydaniami chyba najlepiej wyjaśniają słowa autora zawarte w przedmowie: „Chromatografia jest metodą analityczną, która wciąż się rozwija, a jej zastosowanie jest coraz większe. To powoduje, że interesuje się nią coraz więcej ludzi...”.

Podobnie jak w poprzednich wydaniach, po krótkim wprowadzeniu kolejne rozdziały zawierają omówienie głównych rodzajów i technik chromatograficznych. W powiązaniu ze stosowaną aparaturą w zwięzły i przystępny sposób zostaje przedstawiona teoria i praktyka rozdziału chromatograficznego.

W trzecim wydaniu *Podstaw chromatografii* autor uwzględnił terminologię zaproponowaną w opracowaniu *Nomenklatura chromatograficzna* (PTCh 1996).

Książka, oprócz znanych z poprzednich wydań rozdziałów dotyczących chromatografii gazowej, ciekowej oraz chromatografii z fazą ruchomą w stanie nadkrytycznym, zawiera nowy rozdział poświęcony kapilarnym technikom elektromigracyjnym. Techniki te cieszą się coraz większym zainteresowaniem i znajdują wiele nowych zastosowań zwłaszcza w medycynie i biochemii. Takie zalety, jak duża sprawność i szybkość rozdziału, a zwłaszcza możliwość analizowania bardzo małych próbek powodują, że techniki elektromigracyjne coraz częściej zastępują chromatografię ciekową (HPLC). Nie bez znaczenia jest również fakt, że dzięki małemu zużyciu odczynników koszt analiz może być znacznie obniżony.

Ostatni rozdział poświęcony przygotowaniu próbek do analizy chromatograficznej, mimo skromnej objętości, jest bardzo cennym dopełnieniem całości. Często bowiem błędy popełnione na tym etapie skazują cały proces analityczny na niepowodzenie.

Po przeczytaniu *Podstaw chromatografii* całkowicie zgadzam się ze słowami autora, że: „Książka zawiera głównie podstawowe informacje praktyczne, które **umożliwiają rozpoczęcie pracy i samodzielne doskonalenie umiejętności**”.

Marek Hojnik

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”

REGULAMIN DLA AUTORÓW

„Wiadomości Chemiczne” publikują artykuły referatowe, nie oryginalne prace doświadczalne, dotyczące wszystkich dziedzin chemii i nie drukowane przedtem w innych czasopismach. Artykuły publikowane w „Wiadomościach Chemicznych” nie mogą być bez zgody Redakcji drukowane w innych czasopismach. Treść artykułów powinna odpowiadać stanowi wiedzy w chwili pisania artykułu. Piśmiennictwo cytowane powinno uwzględniać najnowsze prace krajowe i zagraniczne z dziedziny, której dotyczy artykuł.

Maszynopisy (wydruki komputerowe) należy nadsyłać do Redakcji w **dwóch egzemplarzach**: oryginał i kopia lub kserokopia pisana jednostronnie, z zachowaniem podwójnej interlinii i marginesu szerokości 5 cm z lewej strony; pierwszy wiersz akapitu należy zaznaczyć wcięciem na 5 uderzeń w klawisz.

Na pierwszej stronie pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz spis rozdziałów. Praca powinna zawierać obszerne streszczenie w języku angielskim (do 1¹/₂ stron maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście). Na osobnej karcie 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. Przesyłanie 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 jedną 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 2001 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 2001 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

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Wiesław Z. ANTKOWIAK: Profesor Maciej Wiewiórowski jako współtwórca nowoczesnych badań chemicznych w Polsce | 939 |
| Andrzej EJCHART, Adam GRYFF-KELLER: Wpływ częściowego uporządkowania orientacji cząsteczek na ich widma NMR dużej zdolności rozdzielczej | 949 |
| Jerzy POLACZEK, Wojciech DOMANOWSKI: Kompleksy mocznika z wiązaniem wodorowym | 971 |
| Iwona SZAMREJ: Rola kompleksów van der Waalsa w procesach wychwytu elektronów termicznych w fazie gazowej | 991 |
| Stefan BAJ, Małgorzata DAWID: O kierunkach przemian wiązania nadtlennego i właściwościach utleniających organicznych związków nadtlennych | 1023 |
| Andrzej MISIOLEK, Violetta ŁYSIAK, Krystyna JARZEMBEK: Litowce na ujemnych stopniach utlenienia | 1063 |
| Ewa BALCZEWSKA, Piotr BALCZEWSKI: Biologicznie aktywne bisfosfoniany. Struktura, synteza, właściwości i działanie | 1075 |
| Danuta BODZEK, Beata JANOSZKA, Tomasz WIELKOSZYŃSKI: Utlenione pochodne cholesterolu. Występowanie, rola biologiczna, metody analizy | 1089 |
| Felieton naukowy | |
| Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXXI. Chemia i mineralogia w twórczości Juliusza Słowackiego | 1109 |
| Kronika | 1121 |
| Nowe wydawnictwa | 1127 |

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| Kazimiera Anna WILK: Jubileusz 45-lecia pracy naukowej i 70. urodzin profesora Bogdana Burczyka | |
| Jacek MŁOCHOWSKI, Monika BRZĄSZCZ, Mirosław GIURG, Halina WÓJTOWICZ: Związki selenu jako odczynniki i katalizatory w reakcjach utleniania związków organicznych | |
| Beata DUSZYŃSKA, Stanisław MISZTAŁ: Ligandy receptorów serotoninowych w terapii migreny | |
| Barbara MAŁAWSKA: Kierunki poszukiwania nowych leków wpływających na procesy uczenia i zapamiętywania | |
| Edyta PARUCH: Naturalne i syntetyczne antyfidanty owadów. Część I | |
| Edyta PARUCH: Naturalne i syntetyczne antyfidanty owadów. Część II | |
| Andrzej KRYSZTAFKIEWICZ, Teofil JESIONOWSKI: Krzemionka koloidalna – struktura i właściwości | |
| Adam KJEJNA: Stulecie wzoru i stałej Plancka | |
| Anthony R. BUTLER, Christopher GLIDEWELL, Joseph NEEDHAM, Sharee PRITCHARD: Złoto mozaikowe w Europie i Chinach (tłum. Jan Morawiec) | |

Felieton naukowy

Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXXII. Pół wieku temu

Informacje

**WIADOMOŚCI CHEMICZNE 2000, 54****ARTYKUŁY**

- Roman F. NALEWAJSKI: Teoria funkcjonałów gęstości: podstawy realizacji Kohna-Shama i pojęcia dla chemii (1-2), 1.
- Andrzej BARAŃSKI: Kwantowochemiczne studia reakcji [2+4] cykloaddycji N-tlenku formyloiminy (1-2), 53.
- Ewa Daniela RACZYŃSKA: Wewnętrzna solwatacja a reakcje przeniesienia protonu w fazie gazowej dla związków azotowych (1-2), 67.
- Lechosław ŁOMOZIK, Anna GĄSOWSKA: Jony metali jako czynnik ingerujący w oddziaływaniach poliamin z fragmentami kwasów nukleinowych (1-2), 87.
- Janusz RACHOŃ: Fosforowe odczynniki nukleofilowe typu $>P-O^-$ w reakcjach halofilowej substytucji (1-2), 105.
- Andrzej STOLARZEWICZ, Dorota NEUGEBAUER: O metodach syntezy polieterów z monomerów oksiranowych (1-2), 127.
- Krystyna PYRZYŃSKA: Związki selenu w środowisku naturalnym (1-2), 139.
- Józef HURWIC: Pokłosie obchodów 100-lecia odkrycia polonu i radu. Trudności i nieporozumienia związane z odkryciem polonu (3-4), 177.
- Wojciech BARTKOWIAK, Józef LIPIŃSKI: Ciągłe i dyskretne modele rozpuszczalnika w badaniach struktury elektronowej (3-4), 183.
- Arnold JARCZEWSKI: Reakcje przeniesienia protonu od C-kwasów do zasad organicznych w rozpuszczalnikach aprotonowych (3-4), 203.
- Przemysław MASTALERZ: Kłamstwa ekologiczne (3-4), 227.
- Halina ABRAMCZYK: Zastosowanie spektroskopii Ramana w chemii radiacyjnej i w innych dziedzinach badań (3-4), 325.
- Michał Ksawery CYRAŃSKI, Tadeusz Marek KRYGOWSKI: Aromatyczność – podstawowe pojęcie współczesnej chemii organicznej (5-6), 357.
- Janusz NOWAKOWSKI: Metody matematyczne w chemii: wybrane zastosowania teorii grafów (5-6), 371.
- Krystyna BRANDT, Mariola SIWY, Dariusz LACH: Od oddziaływań supramolekularnych do molekularnych (5-6), 389.
- Ewa MILLER: Badania luminescencyjne w żelach silanowych (5-6), 435.
- Anna WESOŁOWSKA: Grupy farmakoforowe arylopiiperazynowych ligandów receptorów serotoninowych 5-HT_{1A} (5-6), 457.

- Michał SYCZEWSKI, Iwona CIEŚLOWSKA-GLIŃSKA: Dinitroamina (DNA), związki z grupą $-N(NO_2)_2$ jako potencjalne składniki materiałów energetycznych (5-6), 473.
- Stanisław GRYGLEWICZ: Degradacja polichlorowanych difenyli (PCB) (5-6), 499.
- Michał Ksawery CYRAŃSKI, Tadeusz Marek KRYGOWSKI: Ilościowe kryteria aromatyczności (7-8), 533.
- Andrzej F. BOROWSKI: Homogeniczne uwodornienie arenów (7-8), 565.
- Jacek GÓRALSKI, Jacek GRAMS, Iwona LUDOMIRSKA, Tadeusz PARYJCZAK, Izabela RZEŹNICKA: Depozyty węglowe na katalizatorach i metody ich badania (7-8), 591.
- Barbara NAWROT: Selekcja kwasów nukleinowych *in vitro* (7-8), 615.
- Piotr GAJDEK: Mikrocystyny sinic w zbiornikach wodnych (7-8), 637.
- Hanna GULIŃSKA, Andrzej BUREWICZ: Podręcznik multimedialny w kształceniu chemicznym (7-8), 651.
- Romuald PIOSIK: Realizacja w szkole podstawowej tematu „Chemia a sztuka” metodą projektu (7-8), 677.
- Elżbieta MIKICIUK-OLASIK, Katarzyna BŁASZCZAK-ŚWIĄTKIEWICZ: Kierunki poszukiwania preparatów przeciwnowotworowych (9-10), 705.
- Jacek SKARŻEWSKI, Elżbieta OSTRYCHARZ: Postępy w stereoselektywnym utlenianiu sulfidów (9-10), 725.
- Aneta SZYMAŃSKA, Ewa WIECZERZAK, Leszek ŁANKIEWICZ: Wybrane zastosowania bornan-10,2-sultamu (sultamu Opolzera) w asymetrycznej syntezie organicznej (9-10), 759.
- Bronisław JAŃCZUK, Wiesław WÓJCIK, Anna ZDZIENNICKA, Maria Luisa GONZÁLEZ-MARTÍN, José Morales BRUQUE: Swobodna energia międzycząsteczkowa a swobodna energia adsorpcji i micelizacji substancji powierzchniowo czynnych (9-10), 793.
- Stanisław KOWALAK, Krystian STAWIŃSKI: Mezoporowate sita molekularne, otrzymywanie i właściwości (9-10), 817.
- Jens ABILDGAARD, Poul Erik HANSEN: Modelowe obliczenia kwantowomechaniczne w chemii. Struktura, widma oscylacyjne, przesunięcia chemiczne i efekt izotopowy w przesunięciach chemicznych (9-10), 845.
- Henryk BUCHOWSKI: Termodynamika roztworów nasyconych a rozpuszczalność (9-10), 889.
- Wiesław Z. ANTKOWIAK: Profesor Maciej Wiewiórowski jako współtwórca nowoczesnych badań chemicznych w Polsce (11-12), 939.
- Andrzej EJCHART, Adam GRYFF-KELLER: Wpływ częściowego uporządkowania orientacji cząsteczek na ich widma NMR dużej zdolności rozdzielczej (11-12), 949.
- Jerzy POLACZEK, Wojciech DOMANOWSKI: Kompleksy mocznika z wiązaniem wodorowym (11-12), 971.

- Iwona SZAMREJ: Rola kompleksów van der Waalsa w procesach wychwytu elektronów termicznych w fazie gazowej (11-12), 991.
- Stefan BAJ, Małgorzata DAWID: O kierunkach przemian wiązania nadtlennego i właściwościach utleniających organicznych związków nadtlennych (11-12), 1023.
- Andrzej MISIOLEK, Violetta ŁYSIAK, Krystyna JARZEMBEK: Litowce na ujemnych stopniach utlenienia (11-12), 1063.
- Ewa BAŁCZEWSKA, Piotr BAŁCZEWSKI: Biologicznie aktywne bisfosfoniany. Struktura, synteza, właściwości i działanie (11-12), 1075.
- Danuta BODZEK, Beata JANOSZKA, Tomasz WIELKOSZYŃSKI: Utlenione pochodne cholesterolu. Występowanie, rola biologiczna, metody analizy (11-12), 1089.

FELIETONY

- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXVI. Rady spod dużego palca (1-2), 151.
- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXVII. O zasadzie ograniczonego zaufania (3-4), 345.
- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXVIII. O „niedoodkryciach” (5-6), 517.
- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXIX. O definicji chemii i pewnej niedawnej decyzji Komitetu Badań Naukowych (7-8), 691.
- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXX. O pamięci i jej perfidnym wrogu: chorobie Alzheimer’a (9-10), 915.
- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXXI. Chemia i mineralogia w twórczości Juliusza Słowackiego (11-12), 1109.

KRONIKA, INFORMACJE I LISTY DO REDAKCJI

- XLII Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Rzeszowie. 6-10 września 1999 r. Jan Kalembkiewicz, Stanisław Kopacz (1-2), 161.
- Międzynarodowa Konferencja „Czystość środowiska naturalnego w naszym mieście”, Lwów, 21-24 września 1999 r. Stanisław Kopacz (1-2), 164.
- Jubileuszowy XLIII Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego. Łódź, 10-15 września 2000 r. (1-2), 171.
- IV Polskie Sympozjum: Proekologiczne pestycydy, Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, 12-16 czerwca 2000 r., Łądek-Zdrój (1-2), 174.

- IIIrd International Conference on Arthropods: Chemical, Physiological and Environmental Aspects, Stefan Kopec Memorial Conference, Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii. 23-28 września 2001, Łądek-Zdrój (5-6), 525.
- Doktorat honoris causa Prof. dr. hab. Józefa J. Ziółkowskiego na Uniwersytecie w Sankt Petersburgu 22 maja 2000 r. (5-6), 527.
- Dotyczy artykułu p. P. Mastalerza pt. Kłamstwa ekologiczne, opublikowanego w „Wiadomościach Chemicznych” Nr 3-4, 2000, 227-325, Andrzej Huczko (9-10), 925.
- Odpowiedź na list p. dr hab. Andrzeja Huczki, Przemysław Mastalerz (9-10), 926.
- III Ogólnopolska Konferencja „Flawonoidy i ich zastosowanie”, Maria Kopacz, Stanisław Kopacz (9-10), 929.
- Sprawozdanie Komitetu Głównego XLVI Olimpiady Chemicznej w roku szkolnym 1999/2000, Maria Szelałowska (11-12), 1121.

NOWE WYDAWNICTWA

- Jacek GLIŃSKI: Andrzej Cygański, Chemiczne metody analizy ilościowej (1-2), 167.
- Anna TRZECIAK: Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska, praca zbiorowa pod red. Jacka Namieśnika i Zygmunta Jamrógiewicza (1-2), 168.
- Anna TRZECIAK: S. F. A. Kettle, Fizyczna chemia nieorganiczna na przykładzie chemii koordynacyjnej (1-2), 169.
- Zjawiska relaksacji molekularnej, praca zbiorowa pod red. Jerzego P. Hawranka i Lucjana Sobczyka (3-4), 355.
- Jacek GLIŃSKI: Andrzej Cygański, Bogdan Ptaszyński, Jacek Krystek, Obliczenia w chemii analitycznej (5-6), 529.
- Kazimierz ZIĘBORAK: Ignacy Z. Siemion, Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej (7-8), 699.
- Katarzyna WAJDA-HERMANOWICZ: Jacek Namieśnik, Zygmunt Jamrógiewicz, Michał Pilarczyk i Liberto Torres, Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy (7-8), 700.
- Bożena N. KOLARZ: H. Saechtling, Tworzywa sztuczne — Poradnik, (9-10), 931.
- Krystyna CHMIELEŃSKA: James Dudley Herron, Lekcja chemii. O skutecznym sposobie uczenia (9-10), 932.
- Krystyna MARKSOWA: Sigmund F. Zakrzewski, Podstawy toksykologii środowiska, wyd. III (9-10), 933.

-
- Witold RYBAK: praca zbiorowa, (red.) Z. Dunin-Borkowska, Z. R. Grabowski, J. Herbich, Ł. Kaczmarek, J. Taraszewska, Laboratorium chemiczne (9-10), 933.
- Krystyna MARKSOWA: Wiesław Malinka, Zarys chemii kosmetycznej (9-10), 935.
- Anna TRZECIAK: J. E. Andrews, P. Blimblecombe, T. D. Jickells, P. S. Liss, Wprowadzenie do chemii środowiska (11-12), 1127.
- Anna TRZECIAK: B. J. Alloway, D. C. Ayres, Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska (11-12), 1128.
- Marek HOJNIAK: Zygfryd Witkiewicz, Podstawy chromatografii (11-12), 1129.

INDEKS AUTORÓW

- Abildgaard Jens
(9-10), 845
- Abramczyk Halina
(3-4), 325
- Antkowiak Wiesław Z.
(11-12), 939
- Baj Stefan
(11-12), 1023
- Bałczewska Ewa
(11-12), 1075
- Bałczewski Piotr
(11-12), 1075
- Barański Andrzej
(1-2), 53
- Bartkowiak Wojciech
(3-4), 183
- Błaszczak-Świątkiewicz
Katarzyna
(9-10), 705
- Bodzek Danuta
(11-12), 1089
- Borowski Andrzej F.
(7-8), 565
- Brandt Krystyna
(5-6), 389
- Bruque José Morales
(9-10), 793
- Buchowski Henryk
(9-10), 889
- Burewicz Andrzej
(7-8), 651
- Chmieleńska Krystyna
(9-10), 932
- Cieślowska-Glińska
Iwona
(5-6), 473
- Cyrański Michał
Ksawery
(5-6), 357
(7-8), 533
- Dawid Małgorzata
(11-12), 1023
- Domanowski Wojciech
(11-12), 971
- Ejchart Andrzej
(11-12), 949
- Gajdek Piotr
(7-8), 637
- Gąsowska Anna
(1-2), 87
- Gliński Jacek
(1-2), 167
(5-6), 529
- González-Martín
Luisa
(9-10), 793
- Góralski Jacek
(7-8), 591
- Grams Jacek
(7-8), 591
- Gryff-Keller Adam
(11-12), 949
- Gryglewicz Stanisław
(5-6), 499
- Gulińska Hanna
(7-8), 651
- Hansen Poul Erik
(9-10), 845
- Hojniak Marek
(11-12), 1129
- Huczko Andrzej
(9-10), 925
- Hurwic Józef
(3-4), 177
- Janoszka Beata
(11-12), 1089
- Jańczuk Bronisław
(9-10), 793
- Jarczewski Arnold
(3-4), 203
- Jarzembek Krystyna
(11-12), 1063
- Kalembkiewicz Jan
(1-2), 161
- Kolarz Bożena N.
(9-10), 931
- Kopacz Maria
(9-10), 929
- Kopacz Stanisław
(1-2), 161, 164
(9-10), 929
- Kowalak Stanisław
(9-10), 817
- Krygowski Tadeusz
Marek
(5-6), 357
(7-8), 533
- Lach Dariusz
(5-6), 389
- Lipiński Józef
(3-4), 183
- Ludomirska Iwona
(7-8), 591
- Łankiewicz Leszek
(9-10), 759
- Łomozik Lechosław
(1-2), 87
- Łysiak Violetta
(11-12), 1063
- Marksowa Krystyna
(9-10), 933, 935
- Mastalerz Przemysław
(3-4), 227
(9-10), 926
- Mikiciuk-Olasik Elżbieta
(9-10), 705
- Miller Ewa
(5-6), 435
- Misiołek Andrzej
(11-12), 1063
- Nalewajski Roman F.
(1-2), 1
- Nawrot Barbara
(7-8), 615
- Neugebauer Dorota
(1-2), 127
- Nowakowski Janusz
(5-6), 371
- Ostrycharz Elżbieta
(9-10), 725
- Paryjczak Tadeusz
(7-8), 591

| | | |
|-----------------------|----------------------|----------------------|
| Piosik Romuald | (9-10), 915 | Trzeciak Anna |
| (7-8), 677 | (11-12), 1109 | (1-2), 168, 169 |
| Polaczek Jerzy | Siwy Mariola | (11-12), 1127, 1128 |
| (11-12), 971 | (5-6), 389 | Wajda-Hermanowicz |
| Pyrzyńska Krystyna | Skarżewski Jacek | Katarzyna |
| (1-2), 139 | (9-10), 725 | (7-8), 700 |
| Rachoń Janusz | Stawiński Krystian | Wesołowska Anna |
| (1-2), 105 | (9-10), 817 | (5-6), 457 |
| Raczyńska Ewa Daniela | Stolarzewicz Andrzej | Wieczerek Ewa |
| (1-2), 67 | (1-2), 127 | (9-10), 759 |
| Rybak Witold | Syczewski Michał | Wielkoszyński Tomasz |
| (9-10), 933 | (5-6), 473 | (11-12), 1089 |
| Rzeźnicka Izabela | Szamrej Iwona | Wójcik Wiesław |
| (7-8), 591 | (11-12), 991 | (9-10), 793 |
| Siemion Ignacy Z. | Szelągowska Maria | Zdziennicka Anna |
| (1-2), 151 | (11-12), 1121 | (9-10), 793 |
| (3-4), 345 | Szymańska Aneta | Zięborak Kazimierz |
| (5-6), 517 | (9-10), 759 | (7-8), 699 |
| (7-8), 691 | | |

SPIS TREŚCI

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Wiesław Z. ANTKOWIAK: Profesor Maciej Wiewiórowski jako współtwórca nowoczesnych badań chemicznych w Polsce | 939 |
| Andrzej EJCHART, Adam GRYFF-KELLER: Wpływ częściowego uporządkowania orientacji cząsteczek na ich widma NMR dużej zdolności rozdzielczej | 949 |
| Jerzy POLACZEK, Wojciech DOMANOWSKI: Kompleksy mocznika z wiązaniem wodorowym | 971 |
| Iwona SZAMREJ: Rola kompleksów van der Waalsa w procesach wychwytu elektronów termicznych w fazie gazowej | 991 |
| Stefan BAJ, Małgorzata DAWID: O kierunkach przemian wiązania nadtlenowego i właściwościach utleniających organicznych związków nadtlenowych | 1023 |
| Andrzej MISIOLEK, Violetta ŁYSIAK, Krystyna JARZEMBEK: Litowce na ujemnych stopniach utlenienia | 1063 |
| Ewa BALCZEWSKA, Piotr BALCZEWSKI: Biologicznie aktywne bisfosfoniany. Struktura, synteza, właściwości i działanie | 1075 |
| Danuta BODZEK, Beata JANOSZKA, Tomasz WIELKOSZYŃSKI: Utlenione pochodne cholesterolu. Występowanie, rola biologiczna, metody analizy | 1089 |
| Felieton naukowy | |
| Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXXI. Chemia i mineralogia w twórczości Juliusza Słowackiego | 1109 |
| Kronika | 1121 |
| Nowe wydawnictwa | 1127 |

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| Kazimiera Anna WILK: Jubileusz 45-lecia pracy naukowej i 70. urodzin profesora Bogdana Burczyka | |
| Jacek MŁOCHOWSKI, Monika BRZĄSZCZ, Mirosław GIURG, Halina WÓJTOWICZ: Związki selenu jako odczynniki i katalizatory w reakcjach utleniania związków organicznych | |
| Beata DUSZYŃSKA, Stanisław MISZTAŁ: Ligandy receptorów serotoninowych w terapii migreny | |
| Barbara MAŁAWSKA: Kierunki poszukiwania nowych leków wpływających na procesy uczenia i zapamiętywania | |
| Edyta PARUCH: Naturalne i syntetyczne antyfidanty owadów. Część I | |
| Edyta PARUCH: Naturalne i syntetyczne antyfidanty owadów. Część II | |
| Andrzej KRYSZTAFKIEWICZ, Teofil JESIONOWSKI: Krzemionka koloidalna – struktura i właściwości | |
| Adam KIEJNA: Stulecie wzoru i stałej Plancka | |
| Anthony R. BUTLER, Christopher GLIDEWELL, Joseph NEEDHAM, Sharee PRITCHARD: Złoto mozaikowe w Europie i Chinach (tłum. Jan Morawiec) | |

Felieton naukowy

Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXXII. Pół wieku temu

Informacje