

# WIADOMOŚCI *chemiczne*

A 1263 II

DI. 3



1999

(53)

7-8

(625 - 626)



# **CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO**

Publikacja dotowana przez KBN

## **RADA REDAKCYJNA**

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

## **Z REDAKCJĄ STALE WSPÓŁPRACUJĄ**

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

## **KOMITET REDAKCYJNY**

**BOGDAN BURCZYK, JERZY P. HAWRANEK, ADAM JEZIEŃSKI, 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>**

**© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 1999**

**REDAKTOR WYDAWNICTWA  
AGNIESZKA FLASIŃSKA**

**REDAKTOR TECHNICZNY  
BOŻENA SOBOTA**

**ISSN 0043-5104**

**ISBN 83-229-1936-0**

**Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w maju 1999**

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

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



## ŚP. PROFESOR PIOTR MODRAK

**Stanisław Olszewski**

*Instytut Chemii Fizycznej PAN  
ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa*



W ostatnim dniu stycznia 1999 r. zmarł w Warszawie po długiej chorobie profesor Piotr Modrak. Był — od połowy roku 1997 — profesorem nauk chemicznych, od kwietnia roku 1995 zaś zastępcą dyrektora do spraw naukowych w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk.

Piotr Modrak — urodzony w Warszawie 3 września 1939 r. — był pracownikiem nauki o podwójnym wykształceniu uniwersyteckim, ukończył bowiem studia magisterskie zarówno z chemii, jak i z fizyki, oba kierunki na uczelni warszawskiej. Na początku lat sześćdziesiątych rozpoczął pracę naukową na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w katedrze elektrochemii, aby — po blisko trzech latach asystentury — zmienić kierunek badań na chemię kwantową. W tej ostatniej dziedzinie pracował twórczo przez lat blisko trzydzieści pięć, całą swoją karierę naukową — od studiów doktoranckich aż po profesurę — wiążąc z Instytutem Chemii Fizycznej PAN.

Początkowo Modrak pracuje nad strukturą elektronową atomów lekkich pierwiastków, dla których przeprowadza nowatorskie wówczas rozwiązania równań pola samouzgodnionego z tzw. jednoelektronowym potencjałem korelacji międzyelektronowych, wprowadzonym w postaci funkcji globalnej gęstości elektronowej układu [1, 2]. Obliczenia te wyprzedzają zbliżone ideowo podejście Kohna-Shama do zagadnienia korelacji międzyelektronowych w układach wieloelektronowych i tegoż podejścia późniejsze, bardzo liczne, modyfikacje i zastosowania. Odtąd właściwie cały swój wysiłek badawczy Modrak kieruje na opracowywanie nowych metod chemii i mechaniki kwantowej ciała stałego. I tak — na początku lat siedemdziesiątych — w swojej pracy habilitacyjnej [4, 5, 8] pokazuje, jak obliczyć wpływ domieszek niemagnetycznych na własności temperaturowe ferromagnetyków opisywanych przybliżeniem Heisenberga. Z kolei przeprowadza bardzo rozbudowane obliczenia mające na celu przystosowanie standardowej metody liniowej kombinacji orbitali atomowych (LCAO) dla kryształów do sytuacji, w której warunki brzegowe dla kryształu są odmienne niż typowe warunki Blocha [7, 12], następnie — w cyklu prac [9, 11, 13, 14] — pokazuje, jak zastosować metodę momentów, rozwijaną zwykle dla widm fononowych, do obliczeń gęstości stanów elektronowych w metalach, wreszcie wprowadza nową oryginalną metodę wariacyjnych obliczeń funkcji Wanniera [17, 19, 20, 21, 25]; metodę tę rozwija także dla przypadku, gdy obszar kryształu opisanego funkcjami Wanniera zbliża się do powierzchni kryształu [20].

W ostatnich latach Modrak bardzo intensywnie, i niemal wyłącznie, zajął się opracowywaniem metod kwantowych w zastosowaniu do opisu własności powierzchni kryształów stopów metali, zwłaszcza metali przejściowych. Dotyczy to zwłaszcza opisu efektów związanych z segregacją atomów na powierzchniach stopów [23, 24, 26, 29, 32], zostaje przy tym jednocześnie uwzględniony wpływ zjawiska chemisorpcji [35, 36]. Zagadnieniom segregacji na powierzchniach stopów Modrak poświęca znakomity artykuł przeglądowy opublikowany w „Progress of Surface Science” [34]. Inne jego prace z okresu zainteresowań powierzchnią kryształów dotyczyły m.in. obliczenia struktury elektrono-

wej na powierzchni fluorku wapnia oraz zagadnienia segregacji powierzchniowej izotopów wodoru w wodorkach metali przejściowych [31]. Wreszcie, w ostatniej swojej publikacji [37], Modrak opracowuje problem temperaturowej zależności spontanicznej magnetyzacji dla układów stanowiących powierzchnie bądź cienkie warstwy atomowe w anizotropowych ferromagnetykach opisanych hamiltonianem typu Heisenberga.

Dominującą cechą osobowości naukowej Piotra Modraka było dążenie do perfekcji. Wszystko pragnął robić w sposób wzorowy – i osiągał to. Poczynając od znakomicie przygotowanej pracy doktorskiej, kończąc na publikacjach, zawsze niezwykle starannie napisanych i sprawdzonych. Ta ogromna solidność Modraka, jego krytycyzm i autokrytycyzm naukowy, jednały mu uznanie każdego, kto mógł się z tymi cechami jego charakteru zetknąć.

Pod koniec życia profesor Modrak, wówczas jeszcze docent, został wybrany na zastępcę dyrektora Instytutu Chemii Fizycznej PAN. I tutaj – jak można było tego oczekiwać – charakter Modraka owocował w stosunkach międzyludzkich: zawsze starał się być rzetelny w podejmowaniu zobowiązań i skrupulatny w ich realizacji. Obie te cechy były połączone z głęboką kulturą osobistą i związanym z nią taktem. Dla tych, z którymi pracował i którzy znali go bliżej, pozostał jako osobowość, o której pamięta się właściwie zawsze.

#### LISTA PUBLIKACJI PROFESORA PIOTRA MODRAKA

- [1] *Self-consistent-field method including correlation effect for two-electron atomic systems*, Chem. Phys. Letters, 1967, **1**, 61–63.
- [2] *Self-consistent-field method including correlation effect for atomic systems. Three- and four-electron atomic systems*, Intern. J. Quantum Chem., 1968, **2**, 857–866.
- [3] *Simple ab-initio method of calculating the cohesive properties of alkali metals*, Acta Physica Hung., 1971, **30**, 175–180.
- [4] *Effect of non-magnetic impurities on the temperature dependence of the magnetization of a Heisenberg ferromagnet at low temperatures*, Physica, 1974, **72**, 43–72.
- [5] *The effect of non-magnetic impurities on the specific heat of a Heisenberg ferromagnet at low temperatures*, Physica, 1974, **76**, 186–192.
- [6] *On the low temperature expansion of the thermodynamical integral for fcc lattice*, J. Computational Phys., 1975, **18**, 342–346.
- [7] P. Modrak and S. Olszewski, *Non-Bloch electron states in perfect cubic crystals*, Phys. Rev., 1976, **B14**, 2387–2397.
- [8] *Heisenberg ferromagnet containing a non-magnetic impurity. Local mean spin deviations*, Physica, 1977, **86–88**, B+C, 719–721.
- [9] P. Modrak and K. Józwiak, *Calculation of the density of states of*

- tight-binding s-bands for simple cubic and body-centred cubic lattices by the modified moments method*, J. Phys. C: Solid State Phys., 1979, **12**, 4217–4227.
- [10] K. L. Liu, B. Bergersen and P. Modrak, *Impurity band density of states in the atomic limit*, Can. J. Phys., 1980, **58**, 1142–1150.
- [11] P. Modrak, B. Bergersen and K. L. Liu, *Density of states of a disordered Hubbard model using the modified moments method*, Solid St. Commun., 1980, **36**, 499–502.
- [12] T. Bulski, P. Modrak and S. Olszewski, *Density of non-Bloch electron states in the body centred cubic lattice*, Acta Phys. Polon., 1981, **A60**, 183–197.
- [13] *Calculation of the density of states of tight-binding d-band for simple cubic lattice*, Intern. J. Quantum Chem., 1981, **20**, 591–600.
- [14] P. Modrak and B. Jasiński, *On the numerical calculations of the density of states in tight-binding approximation*, J. Computational Phys., 1981, **40**, 250–253.
- [15] K. L. Liu, P. Modrak and B. Bergersen, *The effect of a magnetic field on the impurity band density of states in the atomic limit*, Can. J. Phys., 1982, **60**, 1743–1750.
- [16] P. Modrak, S. Olszewski and T. Bulski, *Effect of the boundary of the Brillouin zone on electron scattering by impurities in metals*, Acta Phys. Polon., 1983, **A63**, 639–662.
- [17] P. Modrak and R. Wojnecki, *Modified method of variational calculation of Wannier functions*, J. Phys. C: Solid State Phys., 1986, **19**, 4011–4023.
- [18] M. Brejnak and P. Modrak, *The lattice relaxation of a metal surface in the tight-binding approximation*, Acta Phys. Polon., 1987, **A71**, 619–636.
- [19] P. Modrak and R. Wojnecki, *Modified method of variational calculations of Wannier functions: Wannier functions for d-band of Cu and paramagnetic Ni*, Phys. Rev., 1987, **B36**, 5830–5839.
- [20] *Modified method of variational calculation of generalized Wannier functions for the crystal with a model surface potential*, Physica, 1988, **B152**, 367–375.
- [21] P. Modrak and R. Wojnecki, *Wannier functions for d-band of ferromagnetic nickel*, Phys. stat. sol. (b), 1989, **152**, 203–205.
- [22] P. Modrak and S. Olszewski, *Crystal structure of high- $T_c$  superconductors and the valence of their constituent atoms*, Mod. Phys. Letters, 1989, **B3**, 625–628.
- [23] M. Brejnak and P. Modrak, *Surface segregation effect for transition-metal alloys in the coherent-potential approximation: general considerations and calculations for Cu-Ni alloys*, J. Phys.: Condens. Matter, 1990, **2**, 869–885.
- [24] M. Brejnak and P. Modrak, *Electronic theory of surface segregation for dilute transition metal alloys: Predictions based on rigid-band-like approach*, Surface Sci., 1991, **247**, 215–221.
- [25] *Calculation of Wannier functions for the d-s band of Cu by a modified variational method*, Phys. Rev., 1992, **B46**, 15716–15725.

- 
- [26] M. Brejnak and P. Modrak, *Electronic theory of surface segregation in the coherent potential approximation. The surface segregation in CoNi, IrPt and RhPt*, Surf. Sci., 1993, **280**, L285–L290.
- [27] R. Wojnecki and P. Modrak, *Calculation of two-center integrals between Slater-type orbitals*, Comput. Chem., 1993, **17**, 287–290.
- [28] B. Stankiewicz and P. Modrak, *Electronic structure of CaF<sub>2</sub>: LCAO calculations for slabs with the (111) free surface*, Vacuum, 1994, **45**, 205–208.
- [29] M. Brejnak, J. Kudrnovsky and P. Modrak, *Electronic theory of surface segregation in transition metal alloys*, Surf. Sci., 1994, **307–309**, 821–825.
- [30] M. Brejnak and P. Modrak, *Calculations of multilayer relaxation at surfaces of transition metals in the tight-binding approximation*, Surf. Sci., 1994, **310**, L614–L620.
- [31] M. Brejnak, A. Holas and P. Modrak, *Surface segregation of hydrogen isotopes in transition-metal hydrides*, Surf. Sci., 1994, **311**, 404–410.
- [32] *Theory of the surface segregation in transition metal alloys and in transition metal hydrides*, Progr. Surf. Sci., 1995, **48**, 233–244.
- [33] B. Stankiewicz and P. Modrak, *Surface electronic structure calculation of CaF<sub>2</sub>*, Surf. Sci., 1995, **331–333**, 1441–1445.
- [34] *Electronic theory of surface segregation in binary transition metal alloys*, Progr. Surf. Sci., 1995, **49**, 227–264.
- [35] *Tight-binding Ising-model study of chemisorption effects on surface segregation in transition-metal alloys*, Surf. Sci., 1996, **349**, L123–L127.
- [36] *Electronic theory of chemisorption effect on surface segregation in transition-metal alloys*, Surf. Sci., 1997, **380**, L491–L495.
- [37] *Surface and thin film magnetization of isotropic and anisotropic Heisenberg ferromagnet at low temperatures*, Acta Phys. Polon., 1998, A **93**, 785–797.





**40 LAT WODORKU NIKLU**  
**40 YEARS OF NICKEL HYDRIDE**

**Bogdan Baranowski**

*Instytut Chemii Fizycznej PAN,  
ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa*

---

Abstract

Droga do odkrycia

Badania elektrochemiczne

Pułapka wysokociśnieniowa

Termodynamika i kinetyka wodorku niklu

Inne własności fizykochemiczne wodorku niklu

Konsekwencje dla innych układów

Piśmiennictwo cytowane

---

---

**ABSTRACT**

40 years ago the first two papers were describing the electrochemical preparation of solid nickel hydride [1, 2]. The sequence of events is presented, which led to this discovery [1, 2, 4], starting from a diffusion anomaly [4], caused by a non-uniform distribution of hydrogen in nickel cathodes. The late discovery of nickel hydride, as compared to palladium hydride discovered in 1866, is due to two reasons: a) the limited penetration depth of nickel hydride [1, 2], (Fig. 1 and b) the high activity of gaseous hydrogen, necessary for a direct synthesis from the elements [21, 23, 25, 29]. This required the construction of a new high pressure equipment (Fig. 3), necessary for high pressures of gaseous hydrogen of the order  $10^4$  bar at room temperature [23, 25, 27–30]. These devices enabled not only the measurements of isotherms of formation and destruction of nickel hydride (Fig. 4) [29, 30], but also its kinetics under near equilibrium conditions [21, 41]. The thermodynamics of nickel hydride [23, 33, 34] is characterized, and the magnetic [45–50] and electronic properties are mentioned [51–58]. The new high pressure technique was the ladder for the discovery of superconductivity in palladium hydride [66, 67], as well as the way for preparation of new hydrides [68–72]. Some review articles are mentioned [71–79].

---

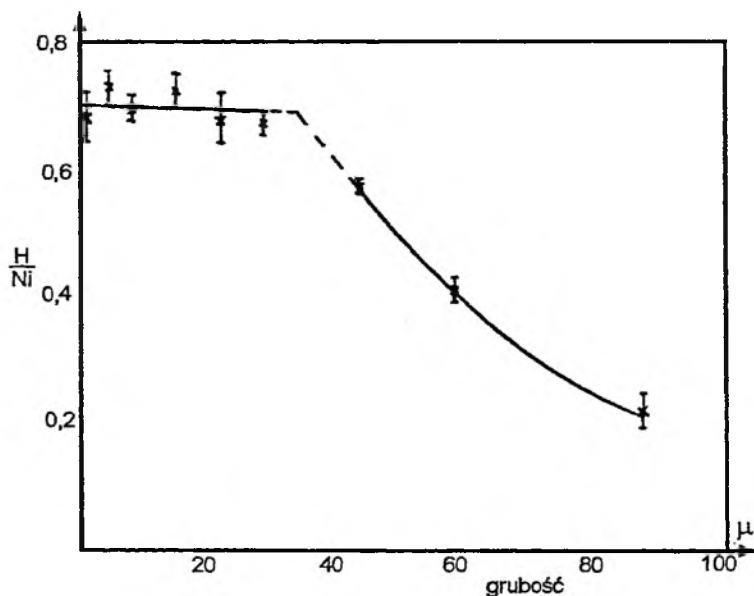
---

W 1959 r. opublikowane zostały dwie prace [1, 2], które opisywały otrzymanie wodoru niklu metodą elektrochemiczną. W niniejszym artykule przedstawię drogę do tego odkrycia, badania fizykochemiczne i dalsze konsekwencje dla rozwoju techniki wysokociśnieniowej gazowego wodoru, otrzymanie nowych wodoroków metali przejściowych i nowych wyników w znanych dotychczas wodorokach metalicznych. Zadaniem tego przeglądu nie jest bynajmniej przedstawienie pełnej literatury zagadnienia, a jedynie pewnych wątków w celu naświetlenia rozwoju problematyki naukowej i aparaturowej.

## DROGA DO ODKRYCIA

Otrzymanie wodoru niklu nie było wynikiem systematycznego poszukiwania tej fazy, lecz okazało się jedynie „produktem ubocznym” innego wątku badawczego, który warto zwięźle przedstawić. Po przejściu w 1956 r. z Katedry Chemii Teoretycznej UJ w Krakowie do Zakładu Fizykochemii Procesów Elektrodoowych Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie włączyłem się do prac nad oddziaływaniem wodoru katodowego z żelazem i niklem, prowadzonych przez M. i Z. Śmiałowskich. Zaproponowałem wtedy, korzystając z zaplecza teoretycznego własnej pracy doktorskiej, wyznaczenie współczynników dyfuzji wodoru z kinetyki jego desorpcji z drutów nasyconych katodowo. Pierwsza praca dotyczyła dyfuzji wodoru w żelazie [3]. Stosowano drut o przekroju 0,45 mm, otrzymując przebieg kinetyczny sugerujący dwa różne współczynniki dyfuzji. Aby się upewnić, że dyfuzja wodoru w metalu determinuje kinetykę desorpcji, zastosowano w następnej pracy do podobnych pomiarów w niklu druty o promieniu przekroju  $5 \cdot 10^{-2}$ – $7,5 \cdot 10^{-3}$  cm [4]. Okazało się, że gdy promień drutu się zmniejsza, obliczone współczynniki dyfuzji znacznie maleją, a zawartość wodoru na jednostkę masy znacznie wzrasta (Fig. 2 w [4]). Ostatnia zależność dowodziła braku jednolitego nasycenia wodorem badanych drutów i sugerowała istnienie cienkiej, bogatej w wodór warstwy powierzchniowej. Należało zatem określić 1) grubość tej warstwy i 2) stężenie wodoru w tej warstwie. Zrobiono to następująco: osadzono na podłożu miedzianym warstwy elektrolityczne niklu o wzrastającej grubości i badano zawartość wodoru w funkcji tej grubości. Ten pomysł pozostawiłem p. Śmiałowskiej do realizacji przed moim wyjazdem na 3-miesięczny pobyt u Prigogine'a na początku roku 1958. Po moim powrocie z Brukseli na początku kwietnia tegoż roku nie zastałem już Państwa Śmiałowskich w Warszawie, ponieważ wyjechali wcześniej na roczny pobyt do Paryża, gdzie prof. Śmiałowski kierował Stacją Naukową PAN. Wyniki badań przedstawione mi przez dr. Raczyńskiego były tak rozstrzelone, że nie widziałem innej możliwości, jak przeprowadzenie ich od nowa samodzielnie. Do tej pory nie wykonywałem w Warszawie żadnych doświadczeń osobiście. Chodziłem w „aureoli” nietykającego teoretyka, któremu trudno byłoby przypisać umiejętności doświadczalne. (Później, w roku 1963,

prof. Śmiałowski zaproponował mi organizację i kierownictwo „grupy teoretycznej” w naszym Instytucie, z czego nie skorzystałem.) Pod nieobecność państwa Śmiałowskich rozpocząłem doświadczenia od zapewnienia powtarzalności wyników, co jest szczegółowo opisane w [1]. Przyczyną wspomnianych niepowtarzalności były niejednorodności podłoża miedziowego i osadzanych na nim warstw elektrolitycznego niklu. Wielokrotne wyżarzania pozwoliły usunąć te przyczyny. W żmudnych i pracochłonnych doświadczeniach, w których uczestniczyła dzielnie inteligentna i pracowita pani Zofia Bachorzewska, świeżo wypromowany technik chemik, udało się po kilku tygodniach uzyskać powtarzalne wyniki, dowodzące ograniczonej głębokości wnikania wysokonasyczonej warstwy niklu o stosunku atomowym H/Ni  $\sim 0,7-0,8$ , co było dotychczas nie spotykane dla tego metalu. Przy ciśnieniu wodoru 1 atm powyższy stosunek w Ni wynosi w temp. pokojowej około  $6 \cdot 10^{-5}$ , a więc jest o cztery rzędy wielkości mniejszy. Rys. 1 przedstawia te wyniki, łącznie z błędem doświadczalnym.



Rys. 1. Ograniczona głębokość wnikania wodoru niklu [1, 2]

Jak widać, wysokonasyczona warstwa niklu ma grubość około 30  $\mu$ m. W tej głębokości wnikania tkwi jedna — ale jak zobaczymy — nie jedyna przyczyna, dlaczego wodorek niklu był tak późno odkryty, w porównaniu z wodorkiem palladu znanym od 1866 r. [5, 6].

## BADANIA ELEKTROCHEMICZNE

Kiedy prof. Śmiałowski przyjechał na kilka dni do Warszawy jesienią 1958 roku, mogłem mu już przedstawić pierwsze wyniki ograniczonej głębokości wnikania, przedstawione na rys. 1. Równolegle były prowadzone inne badania elektrochemiczne, mające na celu określenie fazowego charakteru bogatej w wodór warstwy niklu oraz kinetyki tworzenia i rozkładu tej fazy. Zaczynając od niskich gęstości prądu otrzymuje się stosunek atomowy H/Ni do wartości ok. 0,03, po czym następował, przy pewnej krytycznej gęstości prądu, przeskok do ok. 0,6–0,7 [7]. Zachowanie to dowodzi istnienia dwóch faz:  $\alpha$  – o małej i fazy  $\beta$  – o dużej zawartości wodoru. Jest tu więc pełna analogia do układu Pd-H [6]. Analogia ta jest również widoczna w zależności H/Ni od temperatury przy ustalonej gęstości prądu. Okazało się, że w wąskim zakresie temperatury zawartość wodoru spada gwałtownie od 0,7 do wartości dużo poniżej 0,1 [7, 8]. Kinetyka rozkładu [9] wodorku niklu wykazała niedyfuzyjny charakter kinetyczny [10], jej pierwszorzędowość i energię aktywacji około 14 kcal/mol. W kinetyce tworzenia wodorku niklu [11] natomiast były elementy kinetyki dyfuzyjnej, reprezentowane przez prawo pierwiastkowe, ale wyłącznie dla pierwszy raz nasyconych próbek niklowych. Wielokrotnie nasycone i desorbowane próbki reprezentowały kinetykę pierwszorzędową o dużo mniejszej energii aktywacji niż kinetyka rozkładu.

Wyniki opisane w pracach [1, 2, 7–11] otrzymane były w czasie rocznego pobytu państwa Śmiałowskich w Paryżu. Po ich powrocie przedstawiłem je w postaci pięciu komunikatów do biuletynu PAN [1, 7, 9–11], proponując prof. Śmiałowskiemu współautorstwo. Przyjął je wyłącznie dla prac [1, 2], zaznaczając równocześnie, że resztę powinienem opublikować pod moim wyłącznie nazwiskiem. Prace [2] i [8] były w pewnym sensie skrótem prac opublikowanych obszernie w biuletynach PAN. Z badań elektrochemicznych opublikowałem jeszcze wspólną pracę w 1964 r. [12], w której rozwinąłem wyniki opublikowane w [7]. Wcześniej pracę elektrochemiczną opublikowali państwo Śmiałowscy w 1963 r. [12].

Po opublikowaniu prac [1, 2, 7–11] A. Janko stwierdził, że wodorek niklu charakteryzuje się – w porównaniu z czystym niklem – nieciągłym wzrostem parametru sieci fcc [13, 14]. W tym samym roku struktura ta została potwierdzona elektronograficznie [15]. Wyniki te, potwierdzające podobieństwo wodorku niklu do wodorku palladu, były później tematem pracy doktorskiej A. Janko [16].

W 1962 r., w podobnych warunkach elektrochemicznych jak wodorek niklu, otrzymany został deuterek niklu [17], wykazując mniejszą głębokość wnikania niż wodorek niklu. Szczegóły tej syntezy były częścią późniejszej pracy doktorskiej A. Stroki [18].

Zgodnie z zasadą, że zwycięstwo ma wielu ojców, w październiku 1961 r. ukazał się w „Physics and Chemistry of Solids”, a więc w tym samym czaso-

piśmie, w którym 2 lata wcześniej publikowaliśmy pierwsze wyniki o wodorku niklu, 4-stronicowy „list do wydawcy” pod tytułem *A note on nickel hydride* [19], w którym autorzy zignorowali nasze wcześniejsze prace – sugerowali zatem, że to oni właśnie odkryli wodorek niklu. Już w grudniu tegoż roku wysłaliśmy do tego samego czasopisma *Some remarks on „A note on nickel hydride”* [20], co zostało opublikowane wkrótce po ukazaniu się pracy [19]. Wykazaliśmy w naszej notatce brak w pracy [19] nowych wyników. Wiele szczegółów w [19] wykazuje jasno, że autorzy znali nasze wcześniejsze wyniki, nie cytując ich z pełną premedytacją. Na szczęście był to jedyny przypadek ponownego „odkrycia” wodorku niklu. Przykro, że uczestniczył w nim Polak, podobno wcześniejszy student AGH w Krakowie.

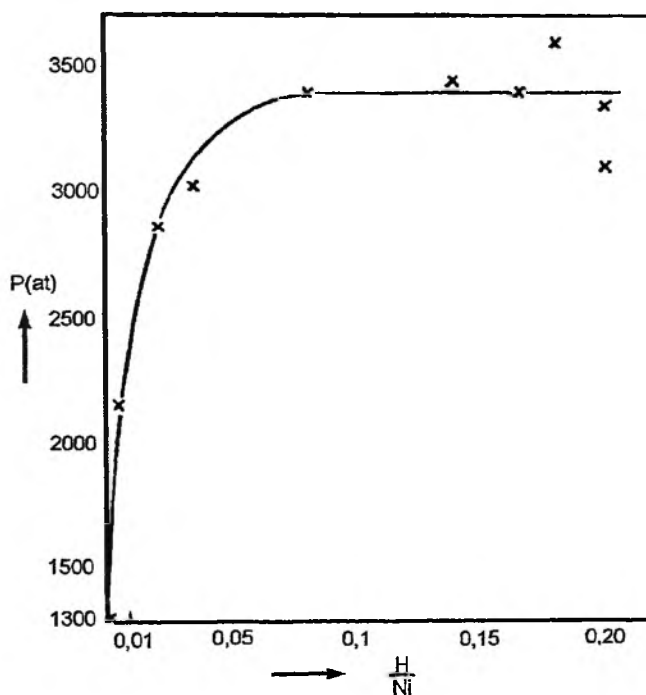
W odniesieniu do dalszej ilościowej charakterystyki fizykochemicznej wodorku niklu możliwości badań elektrochemicznych były wyczerpane. Nie wchodziła w grę możliwość obliczenia potencjału termodynamicznego tworzenia tej fazy z potencjału elektrodowego w warunkach syntezy, ze względu na znaczne wartości nad napięcia i obecność dodatków (tiomocznik, związki arsenu), niezbędnych do aktywnej syntezy tej fazy. Na szczęście nie popadliśmy w optymizm, wykazany w 1989 r. przez Fleischmana i Ponsa, którzy z nad napięcia obliczyli ciśnienie wodoru rzędu  $10^{24}$  atm. Należało zatem szukać zupełnie nowej metodyki badawczej.

## PULAPKA WYSOKOCIŚNIENIOWA

Jak wspomniano, wodorek niklu otrzymany elektrochemicznie rozkłada się w temperaturze pokojowej na wodór i nikiel. Można było sobie zatem postawić pytanie, jakie jest maksymalne ciśnienie wodoru, które może powstać przy takim rozkładzie. Najprościej należało zamknąć możliwie dużą ilość wodorku niklu w małej objętości i mierzyć wytworzone ciśnienie. Takie pomiary wykonano, wypełniając cylindryczne naczynko z brązu pastylkami wodorku niklu z folią glinową, prasowanymi w niskiej temperaturze dla uniknięcia rozkładu fazy wodorkowej. Naczynko było zamykane manometrem Bourdona, mierzącym ciśnienie powstałego wodoru po podgrzaniu do temperatury pokojowej [21]. Wielokrotnie uzyskano w ten sposób maksymalne ciśnienie wodoru do  $2 \cdot 10^3$  atm, z dużymi trudnościami w uszczelnieniu takich ciśnień. Pojedyncza pastylka z wodorkiem niklu, osadzonym na glinie, poddawana w zwykłej matrycy do wytwarzania tabletek ciśnieniom do  $20 \cdot 10^3$  atm wykazywała wyraźnie zahamowanie rozkładu (zob. Fig. 2 w [21]). A zatem stwierdzono, że ciśnienie rozkładu wodorku niklu w temperaturze pokojowej leży między 2 a 20 tys. atmosfer. Ścisłe ustalenie tej wartości wymagało spełnienia dwóch warunków: a) otrzymania dużej ilości czystego wodorku niklu, tj. wyeliminowania stosowanej dotychczas folii aluminiowej [21]), b) konstrukcji aparatury

wysokociśnieniowej, zdolnej do pomiaru ciśnienia gazowego wodoru do  $10^4$  atm i utrzymywania go przez wiele dni (a nawet tygodni).

Pierwszy warunek został spełniony przez osadzanie warstw elektrolitycznego niklu na częściowo utlenionym podłożu glinowym. Wielokrotne nasycanie elektrochemiczne wodorem takich warstw pozwalało je następnie oddzielić mechanicznie od podłoża glinowego i tym samym otrzymać gramowe ilości czystego wodoru niklu, który był następnie w niskiej temperaturze pastylkowany [22]. Warunek drugi zrealizowano przy współpracy z inż. R. Rohnem z naszych warsztatów, który zaprojektował i wykonał aparaturę wysokociśnieniową, spełniającą wymienione warunki [23]: cylindryczny pojemnik miedziany wypełniony był tabletkami wodoru niklu (ok. 10 g w jednym doświadczeniu) i zamykany uszczelnieniem Bridgmana — pojemnikiem z manganinowym miernikiem ciśnienia. Całość umieszczona była w klinowym naczyniu stalowym, wzmocnionym drugą osłoną stalową (zob. Fig. 1 w [23]). W takim urządzeniu określono ciśnienie rozkładu wodoru niklu w  $25^\circ\text{C}$  na  $3400 \pm 70$  atm. Wyniki przedstawione są na rys. 2. Pierwsze wyniki opublikowano wcześniej [24]. Obok próbek wodoru niklu umieszczono folie czystego niklu (uprzednio nie przeprowadzonego w wodorek), a także nikiel otrzymany uprzednio z rozkładu próbki wodorkowej. Próbki takie utrzymywane w ciś-



Rys. 2. Ciśnienie równowagowe gazowego wodoru nad wodorkiem niklu w toku jego rozkładu [23, 24]

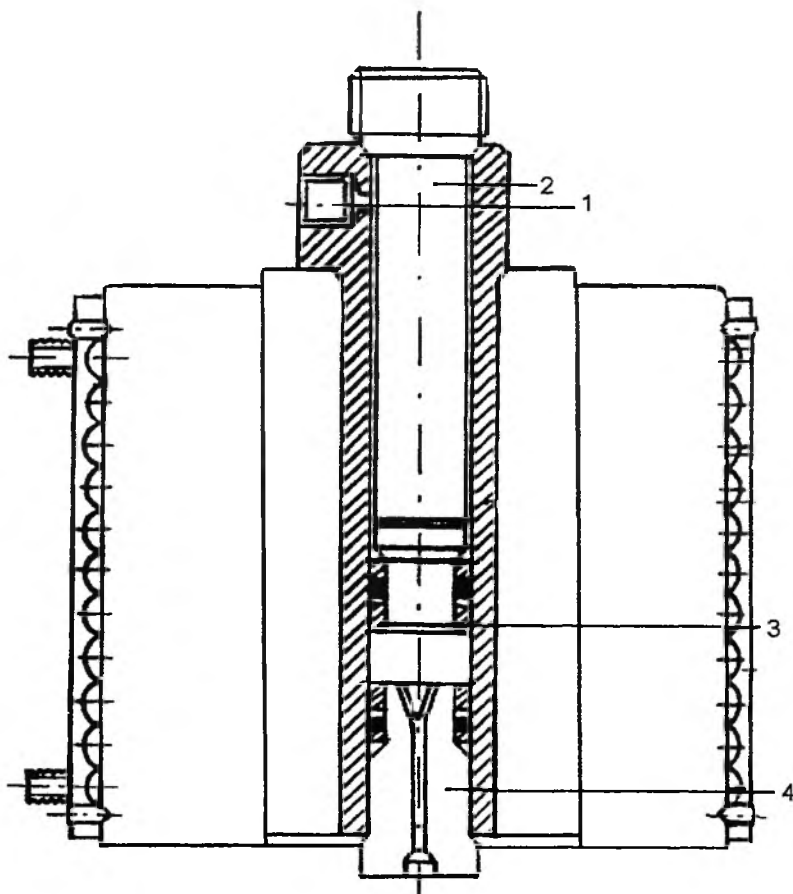
nieniu stacjonarnym wodoru nad wodorkiem niklu ( $\sim 3400$  atm) nie przecho-  
dziły nigdy w wodorek. Dowodziło to, że do syntezy wodorku niklu z gazo-  
wego wodoru potrzebne będzie wyższe ciśnienie wodoru. Zaistniała zatem po-  
trzeba konstrukcji aparatury wysokociśnieniowej, pozwalającej na wytworze-  
nie ciśnienia gazowego wodoru rzędu  $10^4$  atm.

Pierwsza taka aparatura została zbudowana we współpracy z dr. Wiś-  
niewskim z Politechniki Warszawskiej [25]. Wykorzystano w niej doświadcze-  
nie z poprzedniej aparatury wysokociśnieniowej [23], w której wodór zam-  
knięto w naczyniu miedzowym. Źródłem wodoru była butla gazowa (do  
 $150$  atm), z niej napełniono wodorem naczynie miedzowe poprzez naftę, która  
przenosiła ciśnienie wytworzone tłokiem poruszonym prasą hydrauliczną (szkic  
na s. 274 [25]). Umieszczona w górnej (gazowej) części cylindra miedzianego  
próbka folii niklowej ( $2-3$   $\mu\text{m}$ ) wykazywała małe oporu elektrycznego przy  
ciśnieniu ok.  $10^4$  atm, jego wzrost przy obniżeniu ciśnienia poniżej  $4 \cdot 10^3$  atm  
i ponowne malenie przy wzroście do  $1,3 \cdot 10^4$  atm. Wymontowana w niskiej  
temperaturze próbka niklowa wykazała obecność fazy wodorkowej, przy uży-  
ciu zarówno metody rentgenowskiej, jak i spektrometrii mas. Była to więc  
pierwsza bezpośrednia synteza wodorku niklu z metalicznego niklu i gazowego  
wodoru. Badania te rozszerzono następnie na większy zakres ciśnień (do ok.  
 $15$  kbar), uzyskując ważne informacje kinetyczne i strukturalne i ustalając ciś-  
nienie tworzenia wodorku niklu na ok.  $8$  kbar gazowego wodoru w temp.  $25^\circ\text{C}$   
[26]. Aparatura wysokociśnieniowa opisana w [25] wykazywała pewne braki,  
które wymagały radykalnych zmian: 1) gazowy wodór oddzielony był od stalo-  
wych ścian komory wysokociśnieniowej warstwą cieczy organicznej, przez któ-  
rą mógł dyfundować, zwłaszcza przy zmianach ciśnienia, czyli przy ruchu tłoka.  
Powodowało to częste pęknięcie naczynia stalowego, w którym zawartość  
wodoru rzędu ppm jest już destrukcyjna. Groziło nam osiągnięcie bariery ekono-  
micznej, kiedy koszty aparatury wysokociśnieniowej nie były współmierne  
do otrzymanych wyników; 2) obecność wodoru i cieczy organicznej nie zapew-  
niała jednoznacznej aktywności wodoru w fazie gazowej, w której mogły się  
zawsze znajdować nieznanne ilości składników organicznych; 3) ograniczenie  
wyjściowego ciśnienia wodoru do zawartego w butli wodorowej oznaczało też  
ograniczenie końcowego ciśnienia wodoru.

Wszystkie wymienione braki wyeliminowała aparatura rozwinięta we  
współpracy z W. Bujnowskim z Instytutu Fizyki PAN w Warszawie. Z jednej  
strony, skonstruowano aparaturę, w której gazowy wodór był oddzielony od  
cieczy przenoszonej ciśnieniem tłokiem [27, 28] i pozwalającej na uzyskanie  
ciśnień do  $25$ , a później do  $30$  kbar gazowego wodoru, z drugiej – skonstru-  
owano aparaturę, w której gazowy wodór był ściskany do  $10$ , a później do  
 $15$  kbar w naczyniu z brązu berylowego bez kontaktu z cieczą. Schemat naczy-  
nia ciśnieniowego przedstawia rys. 3 [29].

W górnym położeniu tłoka przez kapilarę (1) napełnia się naczynie gazo-  
wym wodorem o ciśnieniu do  $1$  kbar, otrzymywanym z kompresora gazowego.

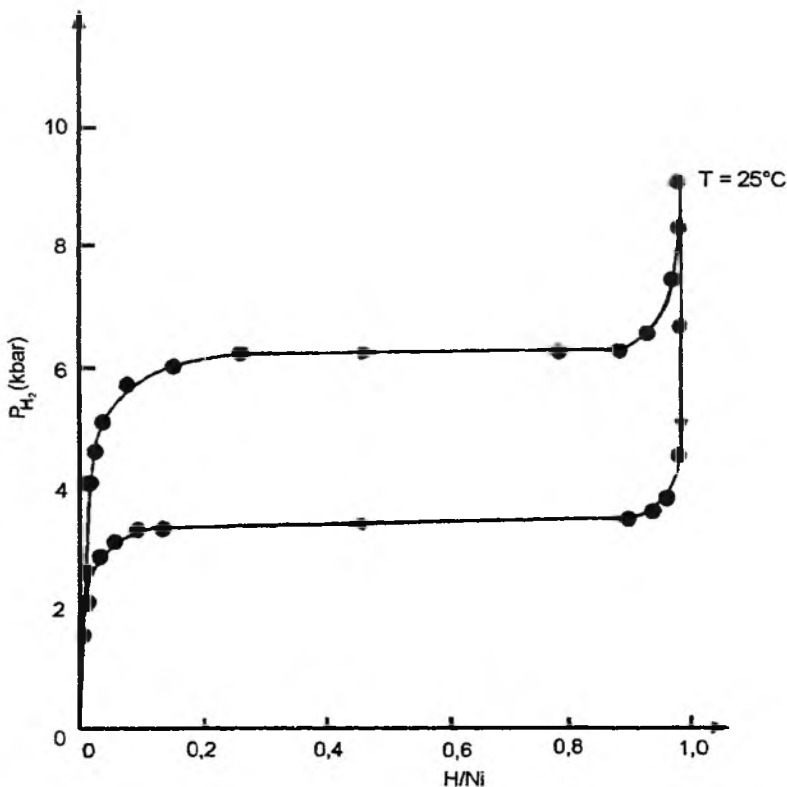




Rys. 3. Schemat „suchej” aparatury wysokociśnieniowej na gazowy wodór: (1) kapilara do napełniania wodorem, (2) ruchomy tłok, (3) objętość pracująca wysokociśnieniowego wodoru, (4) korek zamykający naczynie z przepustami elektrycznymi

Następnie ruch tłoka w dół (2) odcina kapilarę od objętości pracującej (3), pozwalając na podwyższenie ciśnienia gazu, mierzonego kalibrowaną cewką manganinową. Izolowane przepusty metalowe przechodzą przez korek (4) zamykający naczynie ciśnieniowe od dołu. Napełniając naczynie sproszkowanym niklem (ok. 20 g), można śledzić ilościowo czujnikiem mechanicznym przez pomiar przesuwu tłoka (2) z dokładnością do 0,01 mm absorpcję i desorpcję wodoru, towarzyszącą tworzeniu i rozkładowi wodorku i w ten sposób wyznaczać izotermy absorpcji i desorpcji wodorku niklu [30]. Na rys. 4 przedstawiono przykład takiego przebiegu.

Podana kolejność wydarzeń przedstawia proces wciągania w „pułapkę wysokociśnieniową”, co było logiczną konsekwencją zamierzenia oderwania się od metod elektrochemicznych i przejścia do badania własności fizykochemicznych wodorku niklu w warunkach równowagi termodynamicznej między fazą stałą



Rys. 4. Izoterma absorpcji i desorpcji wodorku niklu w  $25^\circ C$

niklu a gazowym wodorem. Technika wysokociśnieniowa nie jest tutaj efektywnym luksusem, a jedynie twardą i trudną koniecznością, tym bardziej że stosowana jest do najtrudniejszego: do uszczelniania gazu, do tego jeszcze agresywnego w stosunku do stali, niezbędnej w aparaturze wysokociśnieniowej w powyższym zakresie ciśnień i objętości. Rys. 4 przedstawia drugą, poza wymienioną wcześniej ograniczoną głębokością wnikania, przyczynę późnego odkrycia wodorku niklu (w porównaniu z wodorkiem palladu, odkrytym w 1866 r. [5]): jest nim wysoka aktywność wodoru, inaczej mówiąc — wysokie ciśnienia tego gazu niezbędne do syntezy wodorku niklu. Nasuwa się przy tym przypuszczenie, że nikiel nie jest jedynym metalem, który wymaga wysokiej aktywności wodoru do syntezy wodorku. Jak zobaczymy, przypuszczenie to jest prawdziwe.

## TERMODYNAMIKA I KINETYKA WODORKU NIKLU

Wyznaczone ciśnienie stacjonarne wodoru nad wodorkiem niklu [23, 24] posłużyło do obliczenia potencjału termodynamicznego tworzenia tej fazy przy założeniu, że ciśnienie desorpcji reprezentuje tę równowagę. Wykorzystując

stosowaną uprzednio procedurę obliczania dla wodoru palladu [31], obliczono dla  $\text{Ni}_2\text{H}$  potencjał termodynamiczny tworzenia w  $25^\circ\text{C}$  na  $5,4 \pm 0,02$  kcal/mol  $\text{H}_2$  [23]. Korzystano przy tym z równania stanu gazowego wodoru, wyznaczonego w Laboratorium van der Waalsa w Amsterdamie do 3 kbar [32]. Wyznaczone z dużą dokładnością współczynniki rozwinęcia pozwalają na ekstrapolację do wysokich ciśnień. Z wyznaczonej entalpii rozkładu wodoru niklu [33, 34], co było tematem pracy doktorskiej I. Czarnoty [35],  $-2,1 \pm 0,14$  kcal/mol  $\text{H}_2$  – można było obliczyć entropię tworzenia wodoru niklu na  $-26 \pm 0,5$  cal/stopień mol  $\text{H}_2$  [23]. Z ciśnienia rozkładu deuteru niklu w  $25^\circ\text{C}$  ( $4,01 \pm 0,09$  kbar  $\text{D}_2$  [18]) obliczono potencjał termodynamiczny tworzenia  $\text{Ni}_2\text{D}$  równy  $5,86 \pm 0,03$  kcal/mol  $\text{D}_2$  [18]. Występuje zatem wyraźny efekt izotopowy w potencjale termodynamicznym tworzenia. W tym samym kierunku zmienia się ciśnienie tworzenia, które dla deuteru niklu w  $25^\circ\text{C}$  wynosi 7,5 kbar [36]. Jest to ogólny trend efektów izotopowych w układach metal – wodór. Ciepło właściwe wodoru niklu zostało zmierzone od 10 do 300 K [37], pozwalając tym samym na obliczenie entropii, która na mol  $\text{NiH}_{0,5}$  wynosi w temp. 300 K 8,74 cal/mol stopień. Na entropię tworzenia wodoru niklu o składzie  $\text{NiH}_{0,5}$  otrzymuje się, uwzględniając znane entropie niklu i gazowego wodoru, wartość  $-25,4$  cal/mol stop.  $\text{H}_2$ , co zgadza się, w granicy oszacowanego błędu, z wartością wyznaczoną wcześniej [23] z potencjału termodynamicznego tworzenia i entalpii desorpcji [34, 35].

Przejścia w fazę wodorową niklu i z powrotem do fazy ubogiej w wodór (faza  $\alpha$ ) były badane w szerokim zakresie temperatur i ciśnień przez grupę rosyjską [38]. Ekstrapolacja danych doświadczalnych prowadzi do punktu krytycznego w temperaturze powyżej 600 K i ciśnień powyżej 15 kbar gazowego wodoru. Dane te należy jednak przyjmować z pewnym sceptycyzmem, ponieważ wodór w stosowanej aparaturze nie był czysty. Zanieczyszczenia organicznymi składnikami, które były wykorzystane do uszczelnienia, mogą przesuwac aktywność wodoru do znacznie niższych wartości od podawanych w tej pracy. Niedawno obawa ta sprawdziła się na przykładzie tworzenia i rozkładu wodoru rodu [39].

Kinetyka tworzenia i rozkładu wodoru niklu była wyżej omawiana na podstawie prac [9–11]. Bardzo skrupulatną analizę kinetyki rozpadu wodoru i deuteru niklu, otrzymywanych elektrochemicznie w obecności dwutlenku selenu, przeprowadził Stroka [18, 40]. Wielokrotnie trenowane (tj. nasycone i desorbowane próbki): folie niklowe o dwóch grubościach (10 i 20  $\mu\text{m}$ ), wykazały I-rzędową kinetykę rozkładu wodoru i deuteru, których stałe kinetyczne można przedstawić wzorami:

$$K_H = 1,02 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{11530}{RT}\right) \text{s}^{-1}, \quad K_D = 1,54 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{10630}{RT}\right) \text{s}^{-1}.$$

Jak widać, czynnik częstościowy jest dla rozkładu wodoru większy niż dla rozkładu deuteru, dla energii aktywacji natomiast kolejność jest odwrotna (wyższa dla wodoru niż dla deuteru).

Zupełnie inna natomiast jest kinetyka tworzenia i rozkładu wodorku niklu w pobliżu izoterm absorpcji lub desorpcji (por. rys. 4). Wychodząc z jakiegoś punktu na plateau ab- lub desorpcji możemy wymusić proces dalszego tworzenia lub dalszego rozkładu wodorku niklu, zwiększając lub obniżając ciśnienie wodoru o niewielką wartość (rzędu kilkuset atmosfer przy ciśnieniach tych plateau rzędu kilku tysięcy atmosfer). Dokonując takiej zmiany dostatecznie szybko, co jest łatwo osiągalne przez odpowiedni przesuw tłoka, możemy śledzić proces tworzenia (w pobliżu plateau tworzenia) i proces rozkładu (w pobliżu plateau rozkładu), obserwując przebieg zmian ciśnienia wodoru w czasie. Oznacza to ponowny powrót układu do plateau, w punkcie odpowiednio przesuniętym w kierunku wyższych składów (w procesie tworzenia) lub niższych składów (w procesie rozkładu) [41, 42]. Przebieg zmian relaksacji ciśnieniowej spełnia logarytmiczną zależność od czasu, wykazując w granicy błędu doświadczalnego tę samą stałą kinetyczną dla procesu tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej. Ponadto proces ten nie jest aktywowany termicznie (przy zmianie temperatury o  $20^\circ$  stała kinetyczna nie zmienia się). W jaki sposób można zrozumieć tak różne kinetyki tworzenia i rozkładu wodorku niklu? W wypadku relaksacji w pobliżu izoterm ab- i desorpcji prawdopodobnym procesem determinującym globalną kinetykę wydaje się proces adsorpcji lub desorpcji wysokociśnieniowego gazowego wodoru na rozwiniętej powierzchni metalu. Brak energii aktywacji potwierdza tę koncepcję [43, 44]. Inny proces powierzchniowy determinuje prawdopodobnie kinetykę w ciśnieniach dalekich od równowagowych [40, 42], gdzie z kolei stała kinetyczna zależy od pH środowiska. Należy przypuszczać, że procesy rekombinacji wodoru na powierzchni odgrywają tutaj rolę procesu najpowolniejszego.

## INNE WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE WODORKU NIKLU

Z innych własności fizykochemicznych wodorku niklu szczególnie zainteresowanie wzbudzały własności elektronowe i magnetyczne. Woderek ten jest typowym metalem, podobnie jak woderek palladu. Najbardziej spektakularną zmianą przy przejściu niklu w woderek jest utrata ferromagnetyzmu. Było to badane zarówno w Polsce [45, 46], jak i w Niemczech Wschodnich [47, 48] oraz Zachodnich [49, 50]. Narzucającym się wytłumaczeniem zaniku ferromagnetyzmu niklu po intensywnym nawodorowaniu jest wypełnienie elektronami wodoru luk pasma *d* wyjściowego czystego metalu. Tym samym przejście to jest analogiczne do utraty paramagnetyzmu palladu przy przejściu w woderek. Jest to dalszy przykład podobieństwa wodorków tych dwóch metali. Nie udało się natomiast zaobserwować w wodorku niklu, podobnej do znanej dla wodorku palladu, anomalii oporu elektrycznego w niskich temperaturach. Wykryto natomiast niespodziewanie minimum oporu elektrycznego [51], zinterpretowane jako efekt Kondo. Systematyczne badania potwierdziły objaśnienie

przyczyny wystąpienia powyższego minimum oporu elektrycznego obecnością nieniklowych zanieczyszczeń ferromagnetycznych, których wpływ ujawnia się po zaniku ferromagnetyzmu metalu bazowego (niklu) [52, 53]. Również termosiła wodorku niklu była przedmiotem systematycznych badań [54, 55], wykazując wartości absolutnej siły termoelektrycznej zbliżone do czystej miedzi i na ogół ilościowo zależne od stężenia wodoru. Wielokrotnie było też badane przewodnictwo elektryczne wodorku niklu [26, 56, 57, 58], wykazujące kilkunastoprocentowy wzrost w stosunku do niklu metalicznego. A zatem wodorek niklu jest bardziej „metaliczny” niż czysty nikiel. Podobną właściwość wykazuje wodorek palladu, ale dopiero przy bardzo wysokich ciśnieniach wodoru [59].

Poza wymienionymi badaniami zaniku ferromagnetyzmu w wodorku niklu [45–50], magnetyczne badania tej fazy były bardzo wnikliwe i wszechstronne. Szczegółowe ich omówienie wykracza poza ramy tego skrótowego przeglądu. Wspomnę jednak o metodzie, której realizacja wymagała szczególnej precyzji i zaangażowania. Chodzi o pomiar momentu magnetycznego *in situ* w warunkach wysokociśnieniowego gazowego wodoru. Zrealizowane to zostało przez konstrukcję miniaturowej aparatury [60, 61]. Pozwoliło to na wykazanie zaniku ferromagnetyzmu przy tworzeniu i jego ponownym powstawaniu przy rozkładzie wodorku niklu. Badania późniejsze dotyczyły ponownego pojawiania się fazy ferromagnetycznej przy rozkładzie wodorku niklu [62, 63], a także szczegółowej analizy krzywych magnesowania w obu kierunkach zmian pola magnetycznego [64].

## KONSEKWENCJE DLA INNYCH UKŁADÓW

W niniejszym omówieniu pominięte zostały całkowicie fazy wodorkowe otrzymywane dla stopów niklu z innymi metalami. Dotyczy to głównie stopów z Cu, Pd, Fe oraz Co. Warto jednak wspomnieć o wykorzystaniu rozwiniętej dla badań wodorku niklu aparatury wysokociśnieniowej na inne układy metal–wodór. Pierwszym takim układem był wodorek palladu, który okazał się interesujący nawet dla ciśnień 30 kbar gazowego wodoru, wykazując ciągłą zmianę oporu elektrycznego, który w powyższym granicznym ciśnieniu jest ponad 15% niższy od ciśnienia czystego palladu [65]. Wysokie ciśnienia gazowego wodoru były również drabiną, która pozwoliła na odkrycie nadprzewodnictwa w wodorku palladu [66] w konsekwencji wczesnego badania anomalii oporu elektrycznego tego wodorku w niskich temperaturach [67]. Aparatura wysokociśnieniowa pozwoliła na syntezę wodorku chromu [68], manganu [69] i glinu [70], a grupie Poniatowskiego w Czerniogółowce na wykrycie wodorków żelaza, kobaltu i rodu [71]. Tak więc rozwój wysokociśnieniowej aparatury na gazowy wodór, wymuszony otrzymaniem wodorku niklu na drodze elektrochemicznej, przyczynił się do wykrycia nie znanych dotychczas wodorków metalicznych VI, VII i VIII podgrupy metali przejściowych. Należy przypuszczać,

że rozwinięta ostatnio metoda badań wysokociśnieniowych wodoru w kowadłach diamentowych [71] pozwoli na uściślenie wyników otrzymanych w warunkach niepewnej aktywności gazowego wodoru [72], a także na otrzymanie nie znanych dotychczas wodorków metalicznych.

Własności wodorku niklu i innych układów metal-wodór w obszarze wysokich ciśnień gazowego wodoru były przedmiotem wielu artykułów przeglądowych [71, 73-80].

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] B. Baranowski, M. Śmiałowski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1959, 7, 663.
- [2] B. Baranowski, M. Śmiałowski, J. Phys. Chem. Solids, 1959, 12, 206.
- [3] B. Baranowski, Z. Szklarska-Śmiałowska, M. Śmiałowski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1957, 5, 191.
- [4] B. Baranowski, Z. Szklarska-Śmiałowska, M. Śmiałowski, *ibid.*, 1958, 6, 179.
- [5] T. Graham, Phil. Trans. R. Soc., 1866, 156, 415.
- [6] F. A. Lewis, *The Palladium Hydrogen System*, Academic Press, London, N. Y. 1967.
- [7] B. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1959, 7, 897.
- [8] B. Baranowski, Naturwiss., 1959, 46, 666.
- [9] B. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., 1959, 7, 981.
- [10] B. Baranowski, *ibid.*, 1959, 7, 887.
- [11] B. Baranowski, *ibid.*, 1959, 7, 907.
- [12] Z. Szklarska-Śmiałowska, M. Śmiałowski, J. Electrochem Soc., 1963, 110, 444.
- [13] A. Janko, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1960, 8, 131.
- [14] A. Janko, Naturwiss., 1960, 47, 225.
- [15] A. Janko, P. Michel, C. R. Acad. Sci. Paris, 251, 1001.
- [16] A. Janko, *Badania strukturalne niklu nasyconego katodowo wodorem i deuterem*, IChF 1965.
- [17] A. Stroka, B. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1962, 10, 147.
- [18] A. Stroka, *Różnice w warunkach tworzenia i rozpadu deuterku i wodorku niklu*, IChF 1970.
- [19] T. Boniszewski, G. C. Smith, J. Phys. Chem. Solids, 1961, 21, 115.
- [20] B. Baranowski, M. Śmiałowski, *ibid.*, 1962, 23, 429.
- [21] B. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1962, 10, 451.
- [22] B. Baranowski, Roczn. Chemii, 1964, 38, 1019.
- [23] B. Baranowski, K. Bocheńska, Z. Phys. Chem. (N.F.), 1965, 45, 140.
- [24] B. Baranowski, K. Bocheńska, Roczn. Chemii, 1964, 38, 1419.
- [25] B. Baranowski, R. Wiśniewski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1966, 14, 273.
- [26] B. Baranowski, K. Bocheńska, A. Majchrzak, Roczn. Chemii, 1967, 41, 2071.
- [27] B. Baranowski, W. Bujnowski, *ibid.*, 1970, 44, 2271.
- [28] B. Baranowski, Plat. Met. Rev., 1972, 16, 10.
- [29] B. Baranowski, M. Tkacz, W. Bujnowski, High Temp. - High Press., 1976, 8, 656.
- [30] B. Baranowski, M. Tkacz, W. Bujnowski, Roczn. Chemii, 1975, 49, 437.
- [31] D. M. Nace, J. G. Aston, J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 3619.
- [32] W. de Graaff, *Compressibility isotherms and thermodynamic functions of hydrogen and deuterium*, Amsterdam 1960.
- [33] B. Baranowski, I. Czarnota, Naturwiss., 1964, 51, 262.
- [34] I. Czarnota, B. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1966, 14, 191.
- [35] I. Czarnota-Kubaszewska, *Entalpia tworzenia wodorku i deuterku niklu*, IChF 1967.

- [36] A. Stroka, A. Freilich, *Roczn. Chem.* 1970, **44**, 235.
- [37] G. Wolf, B. Baranowski, *J. Phys. Chem. Solids*, 1971, **32**, 1649.
- [38] V. E. Antonov, I. T. Belasch, E. G. Ponyatowski, *DAN* 1976, **233**, 1114.
- [39] M. Tkacz, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, No 2084.
- [40] A. Stroka, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1968, **16**, 65.
- [41] B. Baranowski, M. Tkacz, *Physica*, 1986, **140B**, 668.
- [42] B. Baranowski, M. Tkacz, *Z. Phys. Chem.*, 1989, **163**, 457.
- [43] P. T. Landsberg, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1079.
- [44] K. D. Rendulic, A. J. Winkler, *ibid.*, 1983, **79**, 5151.
- [45] Z. Kozłowski, S. Kubiak, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1961, **9**, 409.
- [46] L. Kozłowski, S. Kubiak, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1963, **11**, 235.
- [47] W. Andrä, *Phys. Stat. Sol.*, 1961, **1**, K135.
- [48] W. Andrä, *J. Phys. Soc. Japan*, 1962, **17**, 585.
- [49] H. J. Bauer, E. Schmidbauer, *Naturwiss.*, 1961, **48**, 425.
- [50] H. J. Bauer, E. Schmidbauer, *Z. Phys.*, 1961, **164**, 367.
- [51] B. Baranowski, J. Szymaszek, *Phys. Stat. Sol.*, 1967, **K37**, 20.
- [52] H. J. Bauer, K. H. W. Bauer, *Z. Naturf.*, 1967, **22a**, 575.
- [53] H. J. Bauer, K. A. Kohler, I. Dietrich, H. G. Kaderiet, *Phys. Lett.*, 1970, **31A**, 57.
- [54] B. Baranowski, *Phys. Stat. Sol.*, 1964, **7**, K141.
- [55] B. Baranowski, T. Skośkiewicz, *Acta Phys. Polon.* 1968, **33**, 349.
- [56] B. Baranowski, *Acta Met.*, 1964, **12**, 322.
- [57] H. J. Bauer, *Z. Phys.* 1964, **177**, 1.
- [58] Z. Szklarska-Śmiałowska, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1960, **8**, 305.
- [59] A. W. Szafranski, B. Baranowski, *Phys. Stat. Sol.*, (a) 1972, **9**, 435.
- [60] H. J. Bauer, B. Baranowski, *Phys. Stat. Sol.*, 1977, **40**, K35.
- [61] H. J. Bauer, *J. Phys.*, E, 1977, **10**, 332.
- [62] H. J. Bauer, V. Ruczka, *Z. ang. Phys.* 1966, **21**, 18.
- [63] H. J. Bauer, E. Prenger, K. Stierstadt, *Z. Naturf.*, 1967, **22a**, 549.
- [64] W. E. Martin, J. Wieser, *J. Phys. E*, 1985, **18**, 342.
- [65] A. W. Szafranski, B. Baranowski, *Phys. Stat. Sol.*, (a) 1972, **9**, 435.
- [66] T. Skośkiewicz, *ibid.*, (a) 1972, **11**, K123.
- [67] T. Skośkiewicz, B. Baranowski, *ibid.*, 1968, **30**, K33.
- [68] B. Baranowski, K. Bojarski, *Roczn. Chem.*, 1972, **46**, 1403.
- [69] M. Krukowski, B. Baranowski, *ibid.*, 1975, **49**, 1183.
- [70] M. Tkacz, S. Filipek, B. Baranowski, *Polish J. Chem.*, 1983, **57**, 561.
- [71] E. G. Ponyatovsky, V. E. Antonov, I. T. Belash, *Problems in Solid-State Physics*, red. A. M. Prokhorov, A. S. Prokhorov, Mir, Moskwa, 1984, pp. 109–171.
- [72] M. Tkacz, *Polish J. Chem.*, 1995, **69**, 1205.
- [73] B. Baranowski, *Plat. Met. Rev.*, 1972, **16**, 10.
- [74] B. Baranowski, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 714.
- [75] B. Baranowski, *Hydride und Deuteride des Nickels und von Kupfer—Nickel—Legierungen*, [w:] *Festkörperchemie*, red. V. Boldyrev, K. Meyer, VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-Industrie, Leipzig, 1973, s. 364–383.
- [76] B. Baranowski, *Metal—Hydrogen Systems at High Hydrogen Pressures*, [w:] *Hydrogen in Metals II*, red. G. Alefeld and J. Völkl, Springer Verlag, 1978, s. 157–200.
- [77] B. Baranowski, *Z. Phys. Chem.*, (N.F.), 1979, **114**, 59.
- [78] B. Baranowski, *J. Less - Comm. Met.* 1984, **101**, 115.
- [79] B. Baranowski, *Bridgman Lecture, Proc. XV. AIRAPT, Conference, Warsaw 1995*, red. W. A. Trzeciakowski, World Scient. Publ. Singapore 1996, s. 3–13.
- [80] Y. Sakamoto, *Nickel—Hydrogen System* (w druku).





# HYDROKSYIMINOWE POCHODNE CUKRÓW THE HYDROXYIMINO DERIVATIVES OF SUGARS

**Beata Liberek, Zygfryd Smiatacz**

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

---

## Abstract

### Wstęp

1. Zastosowanie chlorków 2-deoksy-2-nitrozo- $\alpha$ -D-glikopiranozyli do syntezy 2-hydroksyiminowych pochodnych cukrów – metoda Lemieux
2. Zastosowanie metody Lemieux do syntezy biologicznie ważnych połączeń cukrowych
3. 1,5-Anhydro-2-hydroksyiminowe pochodne cukrów
  - 3.1. 1,5-Anhydro-2-ulozy
  - 3.2. Halogenki 2-hydroksyiminoglikozyłowe
4. Inne metody syntezy hydroksyiminowych pochodnych cukrowych
5. N i O 2-Deoksy-2-hydroksyimino-glikopiranozydy niektórych amin i pochodnych  $\alpha$ -hydroksy-L-aminokwasów

Piśmiennictwo cytowane

---

## ABSTRACT

The article presents the methods of synthesis, properties and applications of hydroxyimino derivatives of pyranoses and pyranosides. Sugar oximes possessing hydroxyimino group at first, second, third or fourth carbon atom of the pyranoid ring are well known. Here, we focus on the 2-deoxy-2-hydroxyimino derivatives of saccharides, because of the interest they have received. It is due both to the ease in preparation of 2-hydroxyimino sugars and their utility as substrates in synthesis of many important mono- and oligosaccharides structures.

The chemistry of the 2-deoxy-2-hydroxyimino sugars was mostly investigated by R. U. Lemieux and F. W. Lichtenthaler.

Lemieux *et al.* [2, 4] worked out a general method of synthesis of 2-hydroxyimino-D-glycopyranosides, which was highly  $\alpha$ -stereoselective (nitrosyl chloride method). The addition of nitrosyl chloride to an acetylated glycal led to the formation of a dimeric adduct of O-acetyl-2-deoxy-2-nitroso- $\alpha$ -D-glycopyranosyl chloride which reacted with the alcohol giving O-acetyl-2-deoxy-2-hydroxyimino- $\alpha$ -D-glycopyranoside. The derivatives of 2-deoxy-2-hydroxyimino glycosides were modified at C-2 to obtain 2-acetamido-2-deoxy- $\alpha$ -D-glycopyranosides [10, 11] and  $\alpha$ -D-glycopyranosides [5-9], respectively.

Jeanloz [13], Van Heeswijk [15], Heyns [16], Paulsen [17], and Mallams [18-22] have employed a nitrosyl chloride pathway to the synthesis of some important biological compounds. Unfortunately, usage of more sophisticated donors or acceptors caused the reaction to be less stereoselective.

Lichtenthaler *et al.* [24-37] have elaborated a different methodology of the synthesis of the derivatives of sugars with 2-deoxy-2-hydroxyimino structure. It starts with the conversion of starting saccharide into its 2-hydroxyglycal ester, followed by the three-step sequence hydroxylaminolysis  $\rightarrow$  benzoylation  $\rightarrow$  photobromination, which provides 2-deoxy-2-hydroxyimino- $\alpha$ -D-glycopyranosyl bromide, an useful synthetic intermediate in Koenings-Knorr type glycosylation.

Other methods of synthesis of hydroxyimino sugars consist both in reaction of the corresponding keto-derivative with hydroxylamine [38-45] or reaction of the suitable glycosyl bromide with alkylcobalttoxime [49-51].

Nitrosyl chloride pathway was employed to the synthesis of N- and O-glycopyranosides with 2-deoxy-2-hydroxyimino structure of some amines and  $\alpha$ -hydroxy-L-amino acid derivatives [54-62]. Obtained N- and O-glycosides were modified in many ways [63-66].

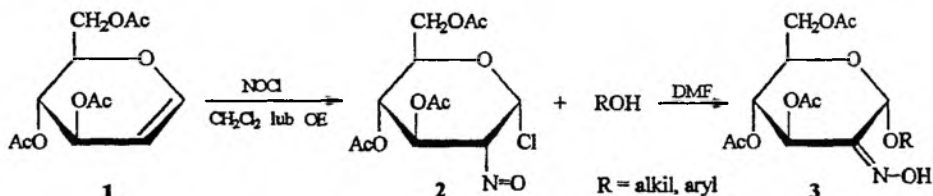
## WSTĘP

Znane są pochodne cukrów, w których grupa hydroksyiminowa zlokalizowana jest na pierwszym, drugim, trzecim bądź czwartym atomie węgla pierścienia piranozowego. Najwcześniej i najlepiej poznano oksymy cukrów, w których grupa hydroksyiminowa związana jest z anomerycznym atomem węgla. Jednak zainteresowanie badaczy skupione jest głównie na 2-deoksy-2-hydroksyiminowych pochodnych. Spowodowane jest to łatwością ich otrzymywania oraz użytecznością jako prekursorów wielu, często biologicznie aktywnych pochodnych cukrów. I tak, ulegają one redukcji do 2-aminowych pochodnych cukrów oraz deoksymacji, w wyniku której powstają 2-ketony, a ich redukcja daje alkohole o ekwatorialnym bądź aksjalnym ułożeniu grupy OH w zależności od natury i orientacji podstawników na sąsiadujących atomach węgla. Z kolei podstawniki w pozycji  $\alpha$  w stosunku do grupy  $>C=N-OH$  ulegają łatwo reakcji eliminacji bądź podstawienia, a to pozwala modyfikować pierścień cukrowy w pozycji C-1 i C-3.

Chemia hydroksyiminocukrów wiąże się ściśle z pracami przede wszystkim R. U. Lemieux oraz F. W. Lichtenthalera. Aktywnie pracują w tej dziedzinie również zespoły Paulsena, Troncheta, Antonakisa, Pintera, Mallamsa oraz nasz z Uniwersytetu Gdańskiego.

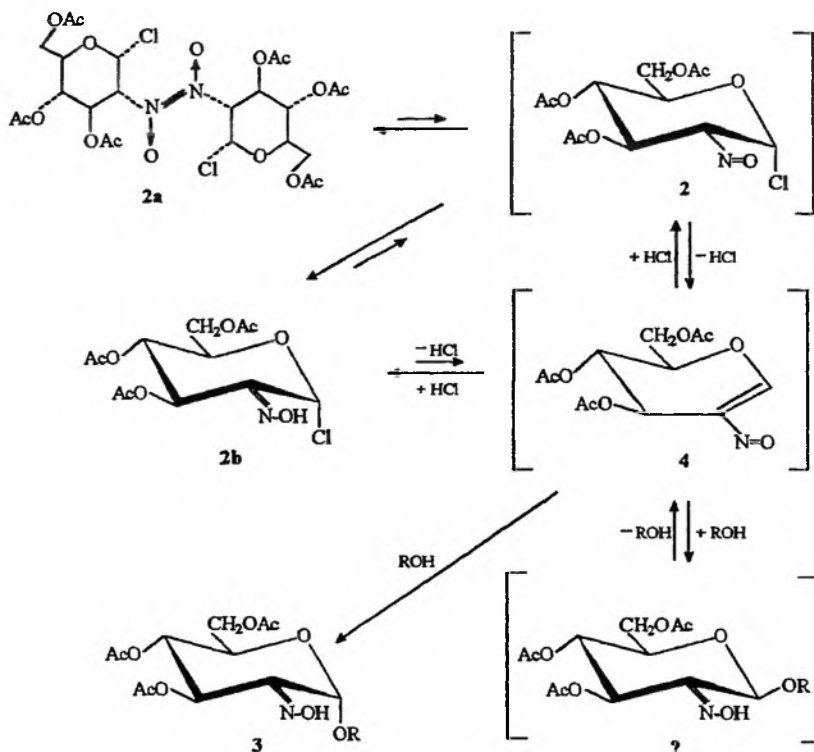
### 1. ZASTOSOWANIE CHLORKÓW 2-DEOKSY-2-NITROZO- $\alpha$ -D-GLIKOPIRANOZYLI DO SYNTEZY 2-HYDROKSYIMINOWYCH POCHODNYCH CUKRÓW — METODA LEMIEUX

Pierwsze prace dotyczące cukrów z grupą hydroksyiminową przy drugim atomie węgla pochodzą z zespołu Lemieux [1]. W reakcjach chlorku nitrozyłu z acetylowanymi 1,5-anhydro-2-deoksy-D-heks-1-enitolami o konfiguracji *arabino* (**1**) i *likso* oraz 1,5-anhydro-2-deoksy-D-*treo*-pent-1-enitolem Lemieux otrzymał acetylowane chlorki 2-deoksy-2-nitrozo-glikozyłowe, odpowiednio o konfiguracji  $\alpha$ -D-gluko (**2**),  $\alpha$ -D-galakto i  $\alpha$ -D-ksylo. Reakcje 2-nitrozo chlorków (**2**) z prostymi alkoholami i fenolami odznaczały się wysoką stereoselektywnością i prowadziły do  $\alpha$ -glikozydów z grupą hydroksyiminową przy drugim atomie węgla (**3**) [2]. Grupa  $>C=N-OH$  miała orientację Z (schemat 1).



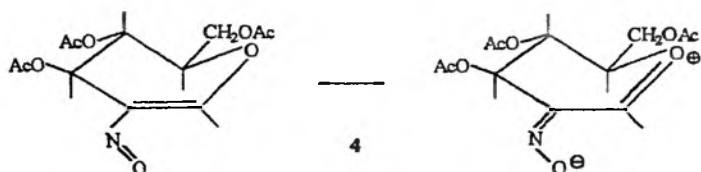
Schemat 1

Lemieux zaproponował następujący mechanizm reakcji glikozydacji [3, 4] (schemat 2). Dimeryczny w stanie krystalicznym chlorek 3,4,6-tri-O-acetylo-2-deoksy-2-nitrozo- $\alpha$ -D-glukopiranozyłu (**2a**) w roztworze DMF ulega rozpadowi do monomeru **2**, a następnie przemianie w chlorek 3,4,6-tri-O-acetylo-2-deoksy-2-hydroksyiminino- $\alpha$ -D-arabino-heksopiranozyłu (**2b**). Związki **2** i **2b**, uwalniając cząsteczkę chlorowodoru, tworzą bardzo reaktywny związek pośredni – 3,4,6-tri-O-acetylo-2-nitrozo-D-glukal (**4**), który w reakcjach z odczynnikami nukleofilowymi daje odpowiednie glikozydy (**3**).



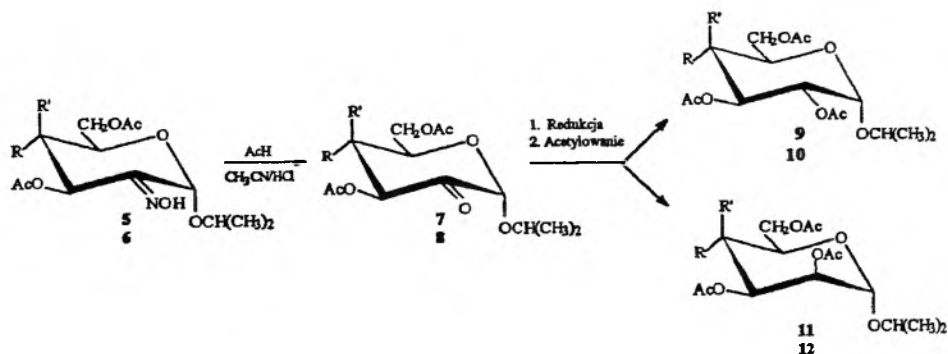
Schemat 2

Lemieux zakładał [2], że związek **4** występuje w konformacji  ${}^4H_5$  (schemat 3) i ma konfigurację *cis* grupy nitrozowej względem podwójnego wiązania glukoalu. Konformacja  ${}^4H_5$  powoduje, że ze względów sterycznych i elektro-nowych alkohol zbliża się do anomerycznego atomu węgla od strony zapewniającej powstanie wiązania  $\alpha$ -glikozydowego i odtworzenie konformacji  ${}^4C_1$  pierścienia cukrowego. Konfiguracja *cis* grupy nitrozowej w związku **4** determinuje powstawanie grupy hydroksyiminowej o orientacji *Z*. Lemieux nie wykluczał jednak, że pośrednio w czasie trwania reakcji tworzy się  $\beta$ -hydroksyimi-noglikozyd, który następnie anomeryzuje do  $\alpha$ -glikozydu.



Schemat 3

Opisaną metodę glikozydacji zastosował Lemieux do otrzymania 2-hydroksyiminowych  $\alpha$ -D-glikozydów prostych alkoholi i fenoli [2], glicerolu [5], cholesterolu i mentolu [6], do syntezy disacharydów połączonych wiązaniem  $\alpha$ -glikozydowym [2, 4, 7] oraz analogów kanamycyn [8]. Glikozydy te Lemieux przekształcał, w wyniku deoksymacji układu 2-hydroksyiminowego (aldehyd octowy/HCl w acetonitrylu), w 2-ulozydy, które następnie poddawał redukcji i po acetylowaniu uzyskiwał odpowiednie O-acetylo-glikozydy [5–7, 9] (schemat 4). Stereoselektywność redukcji powstałych przejściowo ulozydów zależała ściśle od budowy wyjściowego ketonu i od użytego czynnika redukującego [5].

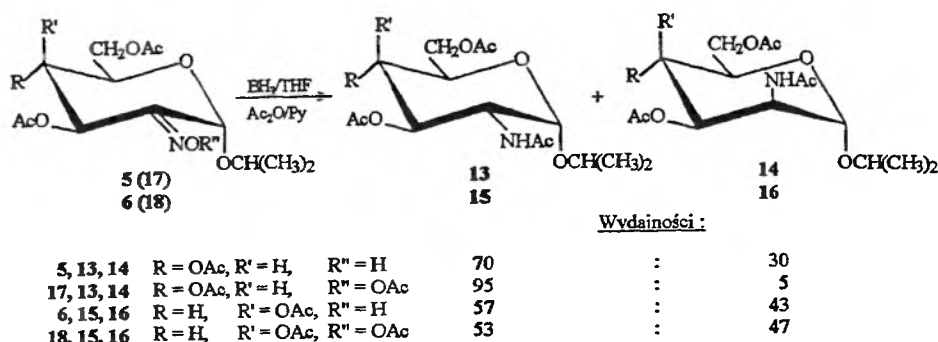


Schemat 4. R = OAc, R' = H (5, 7, 9, 11); R = H, R' = OAc (6, 8, 10, 12)

W celu otrzymania 2-aminowych pochodnych Lemieux poddawał redukcji 2-hydroksyiminowe glikozydy. Stereoselektywność i wydajność tej reakcji zależała od rodzaju użytego reduktora ( $\text{BH}_3$  w THF,  $\text{LiAlH}_4$  w THF,  $\text{Pd}/\text{NH}_2\text{-NH}_2$ ), budowy wyjściowego glikozydu oraz od tego, czy grupa hydroksylowa oksymu była wolna, czy też zacetylowana [10] (schemat 5). W ten sposób otrzymał również 2'-amino-2'-deoksy-disacharydy [11].

Opisaną metodę Lemieux wykorzystał również do otrzymania chlorku 2-deoksy-2-ftalimido- $\beta$ -D-laktozyli – użytecznego substratu do syntezy 2-amino-2-deoksy- $\beta$ -D-laktozydów [12].

Na koniec należy nadmienić, że o ile reakcja glikozydacji metodą Lemieux w wypadku prostych alkoholi i niektórych cukrów odznaczała się wysoką stereospecyficznością i prowadziła wyłącznie do  $\alpha$ -glikozydów, o tyle jej zastosowanie w reakcjach z innymi nukleofilami często prowadziło do mieszaniny anomerów.



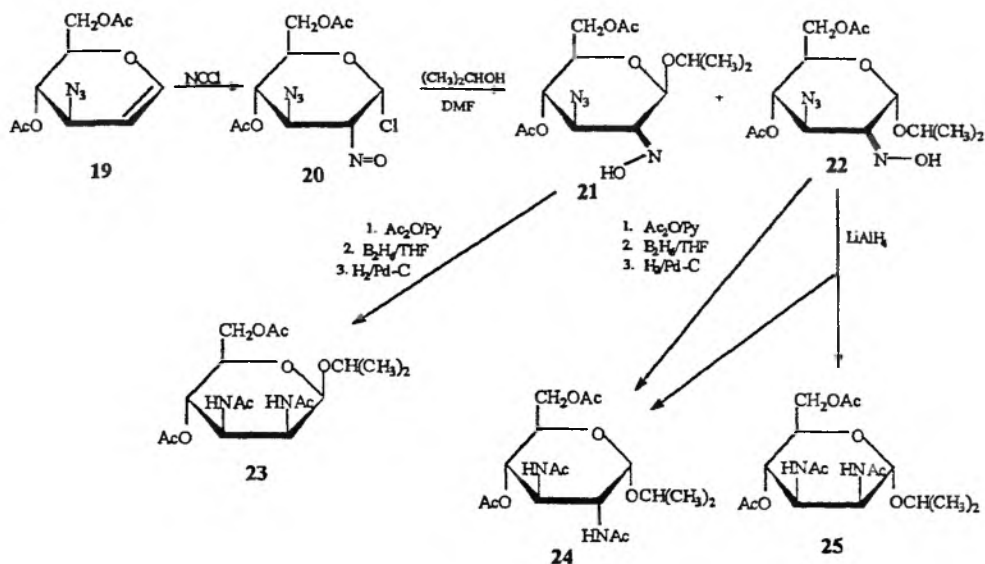
Schemat 5

## 2. ZASTOSOWANIE METODY LEMIEUX DO SYNTEZY BIOLOGICZNIE WAŻNYCH POŁĄCZEŃ CUKROWYCH

Zaproponowana przez Lemieux strategia otrzymywania 2-hydroksyimi- $\alpha$ -D-glikozydów została z powodzeniem zastosowana przez innych badaczy do syntezy wielu biologicznie ważnych połączeń cukrowych. Już w 1972 r. Jeanloz i Miyai [13], co prawda bez sukcesu, jeśli chodzi o otrzymanie zamierzonego wiązania  $\alpha$ -glikozydowego, próbowali wykorzystać metodę chlorko- $\alpha$ -nitrozową do syntezy dwucukru o budowie 6-O-(2-acetamido-2-deoksy- $\alpha$ -D-galaktopiranozylo)-D-galaktopiranozydu. Grupa 2-acetamido-2-deoksy- $\alpha$ -D-galaktopiranozylova połączona z innymi cukrami jest główną determinantą decydującą o przynależności grupowej krwi [14].

Van Heeswijk i wsp. [15], korzystając z procedury Lemieux, otrzymali 5-O-(2-acetamido-2-deoksy- $\alpha$ -D-glukopiranozylo)- $\beta$ -D-glukofuranozę, redukując dwucukier, w którym jednostki sacharydowe połączone są glikozydowo wiązaniem (1  $\rightarrow$  5). Takie dwucukry występują w świecie roślinnym i mikrobiologicznym, choć są rzadkością. Z korzeni manioku np. wyizolowano sacharyd zwany maniokozą, a będący 5-O- $\alpha$ -D-glukopiranozylo-D-glukofuranozą.

Heyns i Hohlweg [16] w syntezach związków 2-hydroksyiminowych stosowali 3-azydowe pochodne glikali. I tak, w reakcji chlorku nitrozyłu z 4,6-di-O-acetylo-3-azydo-1,2,3-trideoksy-D-*arabino*-heks-1-enopiranozą (19, schemat 6) otrzymali odpowiednio chlorek 4,6-di-O-acetylo-3-azydo-2,3-dideoksy-2-nitrozo- $\alpha$ -D-glukopiranozyłu (20). Reakcja chlorku 20 z alkoholem izopropylowym nie była stereoselektywna i dawała mieszaninę anomerów, przy czym anomer  $\alpha$  (22) miał konfigurację *Z* ugrupowania hydroksyiminowego, a anomer  $\beta$  (21) konfigurację *E*. Po redukcji zarówno anomeru  $\alpha$ , jak i  $\beta$  otrzymano odpowiednie 2,3-diamino-2,3-dideoksy pochodne (23, 24, 25). Stereoselektywność redukcji zależała od warunków reakcji (schemat 6). Z kolei kondensacja chlorku 4,6-di-O-acetylo-3-azydo-2,3-dideoksy-2-nitrozo- $\beta$ -D-altropira-



Schemat 6

nozyli z alkoholem izopropylowym prowadziła głównie do  $\alpha$ -glikozydów, będących mieszaniną izomerów hydroksyiminowych *Z* oraz *E* [16].

Z reguły 2-hydroksyiminowym glikozydom przypisywano albo konfigurację *Z* oksymu [9], albo w ogóle nie rozpatrywano jej przestrzennego ułożenia. Po raz pierwszy Heyns i wsp. ustalili, że otrzymali izomery *Z* i *E* tego samego  $\alpha$ -anomeru. Możliwość powstawania izomeru *E* wynika z faktu, iż odpowiednie oksymy cukrowe mają konfigurację  ${}^4\text{C}_1\text{-}\alpha\text{-D-rybo}$ . Wcześniej syntezowane metodą Lemieux heksopiranozydy miały budowę  ${}^4\text{C}_1\text{-}\alpha\text{-D-arabino}$  bądź  ${}^4\text{C}_1\text{-}\alpha\text{-D-likso}$ , w których duża grupa 3-OAc zajmuje pozycję ekwatorialną i jest zawadą przestrzenną dla ugrupowania hydroksyiminowego, tworzącego z sąsiadującymi ekwatorialnymi podstawnikami niekorzystny, prawie koplarny układ. W wypadku związków o budowie  ${}^4\text{C}_1\text{-}\alpha\text{-D-rybo}$  grupa azydkowa przy C-3 zajmuje pozycję aksjalną i tym samym przestaje być zawadą przestrzenną dla grupy hydroksyiminowej. Z kolei orientacja *E* oksymu 21 wiąże się z konfiguracją  $\beta$  anomerycznego atomu węgla.

Metodę chlorkowo-nitrozową zastosowano w syntezach powszechnie znanych antybiotyków i ich pochodnych. I tak, Paulsen i wsp. [17], wychodząc z chlorku 2 lub z jego enancjomery L, zsyntezowali odpowiednio D- i L-streptobiozaminę. L-Streptobiozamina jest disacharydowym składnikiem streptomycyny.

Wiele prac na temat syntezy różnych gentamycyn i ich pochodnych, otrzymywanych głównie według metody chlorkowo-nitrozowej Lemieux, opublikował Mallams. W pierwszej kolejności zsyntezował on garaminę — pseudodisacharydowy fragment gentamycyn, powiązany glikozydowo z resztą cukrową



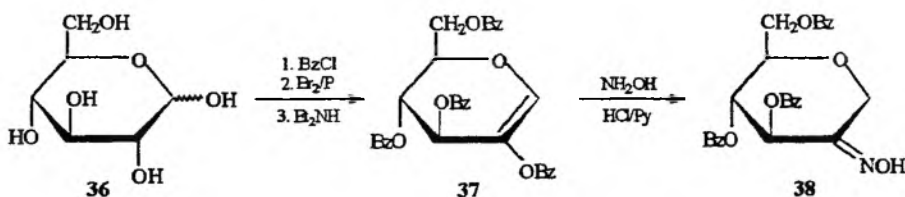


(34) i gentamycyna B (35), które są produktami fermentacji *Micromonospora purpea*, oraz ich 3'-deoksy-6'-N-metylowe analogi [21].

Podsumowując powyższy przegląd chcielibyśmy podkreślić fakt, iż per-O-acetylo-D-glikale, w których podstawnik przy atomie węgla C-3 skierowany jest w dół pierścienia cukrowego (D-allal [20], 3-azydo-3-deoksy-D-allal [16] oraz D-arabinal [22, 23]), wymuszają addycję chlorku nitrozyłu do wiązania podwójnego glikalu od góry pierścienia, co prowadzi do powstania odpowiedniego chlorku o konfiguracji  $\beta$ , a nie  $\alpha$ . Z kolei  $\beta$ -chlorki występują głównie w konformacji  ${}^1C_4$ , a nie  ${}^4C_1$ .

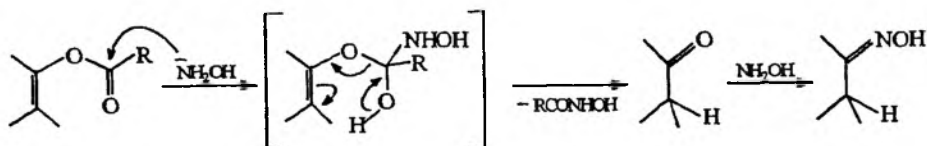
### 3. 1,5-ANHYDRO-2-HYDROKSYIMINOWE POCHODNE CUKRÓW

Wydajną metodę syntezy 2-hydroksyiminowych pochodnych cukrowych zaproponował Lichtenthaler [24]. Wyjściowymi substratami w tej syntezie są benzoilowe bądź acetylowe estry 2-hydroksyglukalu (37, schemat 9), które w prosty sposób można otrzymać z D-glukozy. Takie enolowe estry ulegają selektywnej hydroksyloaminolizie, przy czym rozerwane zostaje wiązanie węgiel-tlen tylko enolowej grupy estrowej bez naruszenia innych pierwszo- i drugorzędowych grup estrowych obecnych w cząsteczce. Produktem hydroksyloaminolizy jest odpowiedni 1,5-anhydroksym (38).



Schemat 9

Proponowany przez Lichtenthalera mechanizm selektywnej hydroksyloaminolizy przedstawia schemat 10. Wg tego mechanizmu zachodzi selektywna hydroksyloaminoliza każdego układu enolowo-estrowego, czego dowodzą dalsze wyniki również aminolizy pent-3-enofuranozy, heks-2-enopiranozydu oraz ketoenolo-estru, w rezultacie których otrzymał Lichtenthaler odpowiednio 3-hydroksyimino-furanozę, 2-hydroksyimino-3-enopiranozyd oraz dioksym [24].



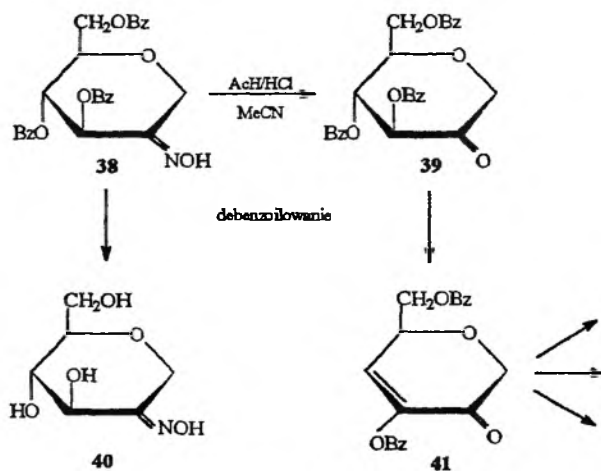
Schemat 10

Lichtenthaler ukierunkował jednak swoje prace głównie na otrzymywanie pochodnych 1,5-anhydro-2-hydroksyimino, które wykorzystał do:

1. otrzymania 1,5-anhydro-2-ketoz,
2. kontrolowanej sterycznie funkcjonalizacji proanomerycznego centrum przez fotobromowanie.

### 3.1. 1,5-ANHYDRO-2-ULOZY

2-Hydroksyglukale są *de facto* enolową formą 1,5-anhydroketoz. Niemniej uzyskanie 1,5-anhydrouloz w wyniku katalizowanej zasadą deacylacji estrów hydroksyglukali nastęrczało dużo problemów i prowadziło do bezpostaciowych produktów o niewłaściwych wynikach analiz. W związku z tym Lichtenthaler [25] do syntezy 1,5-anhydroketozy zastosował oksym **38**, otrzymany z benzoilowego estru 2-hydroksyglukalu (**37**) w sposób omówiony uprzednio. Deoksymacja ketoksyemu **38** (schemat 11), prowadzona w acetonitrylu za pomocą acetaldehydu w obecności HCl, w sposób wydajny dała 1,5-anhydroketozę **39**.



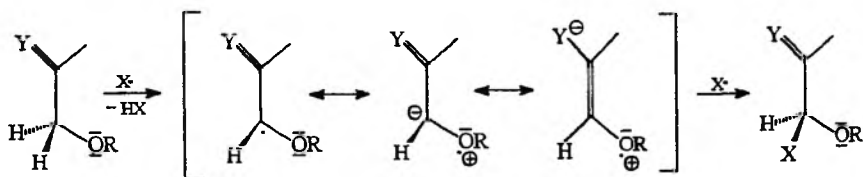
Schemat 11

Tak więc, benzoilowane ketoksyemy (np. **38**) mogą być związkami pośrednimi, trwałymi w warunkach reakcji, takich jak alkilowanie (jodek metylu/tlenek srebra), acylowanie (chlorek benzoilu/pirydyna), sulfonylowanie (chlorek tosyłu/pirydyna). Odbenzoilowanie oksyemu **38** metodą Zemplena prowadzi do oksyemu 1,5-anhydro-fruktozy (**40**). Analogiczne odbenzoilowanie 1,5-anhydroketozy **39** daje natomiast mieszaninę produktów. Jest to związane z podatnością tych związków na  $\beta$ -eliminację cząsteczki kwasu karboksylowego. Powstały w ten sposób enolon typu **41** ulega różnym reakcjom, co w konsekwencji prowadzi do mieszaniny produktów.

Selektywną hydroksyloaminolizę benzoilowanego 2-hydroksyglukalu zastosował Lichtenthaler do otrzymywania piranozowych, chiralnych tzw. elementów budulcowych, użytecznych w stereospecyficznych syntezach związków naturalnych [26, 27]. W ten sposób, wychodząc z D-glukozy, zsyntezował (*S,S*)-palythazynę [28] oraz (–)-bisseton [29], ustalając ich (*S,S*) konfigurację.

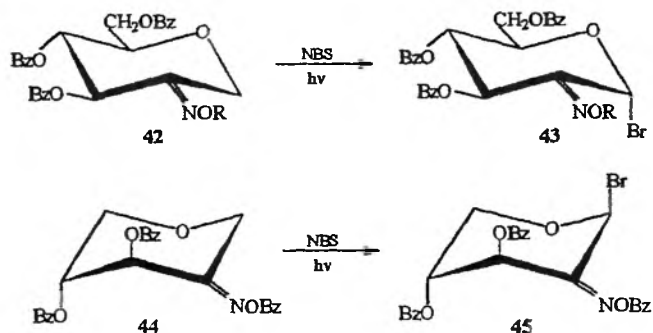
### 3.2. HALOGENKI 2-HYDROKSYIMINOGLIKOZYLOWE

Lichtenthaler [30] ustalił, że atomy wodoru proanomerycznego centrum (C-1) w oksymach typu **38**, a także w ketonach **39** łatwo ulegają reakcji rodnikowego podstawienia. Dzięki temu w drodze reakcji fotohalogenowania można wprowadzić na anomeryczny atom węgla odpowiedni fluorowiec. Lichtenthaler określa ten rodzaj reakcji jako substytucję *push-pull*, ponieważ tlen pierścienia cukrowego w 1,5-anhydrooksymach i ketonach jest czynnikiem odpychającym elektrony, podczas gdy grupa oksiminowa bądź ketonowa przy atomie węgla C-2 silnie je przyciąga. W takim układzie, w warunkach reakcji wolnorodnikowych łatwo następuje rozerwanie wiązania C—H. Powstały w ten sposób rodnik cukrowy, stabilizowany w wyniku delokalizacji elektronów, reaguje z atomem fluorowca, dając odpowiedni halogenek. Przebieg tej reakcji ilustruje schemat 12. Jako donor bromu Lichtenthaler stosował bromimid kwasu bursztynowego (NBS), który ma przewagę nad cząsteczkowym bromem, dlatego że w wyniku reakcji z jego użyciem nie wydziela się bromowódór, mogący szkodliwie działać na grupy ochronne wrażliwe na działanie kwasów. Jako zabezpieczenie, zarówno grup alkoholowych, jak i oksymowej grupy hydroksylowej, stosował estry benzoilowe, które nie reagują z wolnym bromem i prowadzą do krystalicznych, łatwych do izolowania produktów bromowania. Zastosowanie innych osłon dawało gorsze rezultaty.



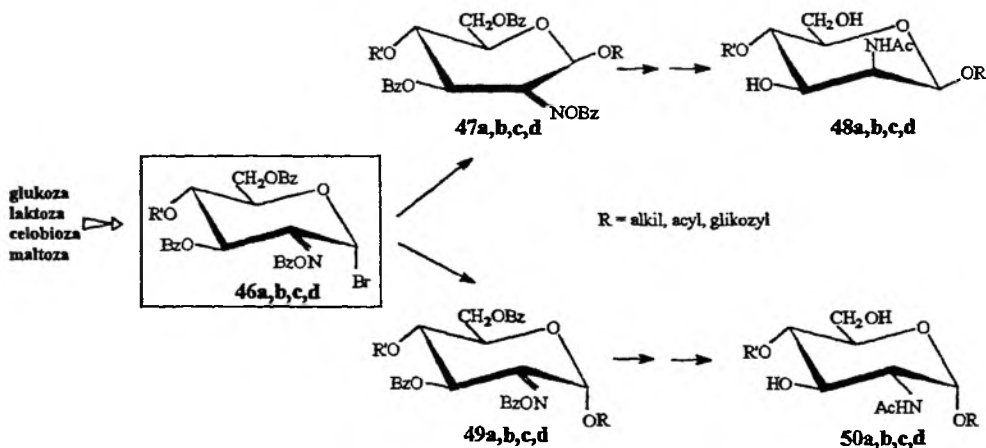
Schemat 12

W wyniku selektywnego fotobromowania 1,5-anhydrooksymów Lichtenthaler otrzymywał odpowiednie bromki 2-hydroksyiminoglikozyłowe, najczęściej o konfiguracji  $\alpha$  anomerycznego atomu węgla. Niezależnie od tego, czy powstawał bromek o konfiguracji  $\alpha$  (**43**), czy  $\beta$  (**45**), atom bromu zajmował wyłącznie pozycję aksjalną (schemat 13). Fotobromowanie 1,5-anhydrooksymu wymaga zabezpieczenia jego grupy hydroksylowej, ponieważ NBS utlenia ke-

Schemat 13. R = Bz lub CO—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—NO<sub>2</sub> (p)

toksymy do związków bromonitrozowych. Ponadto brom w środowisku wodnym jest łagodnym, ale skutecznym czynnikiem powodującym deoksymację.

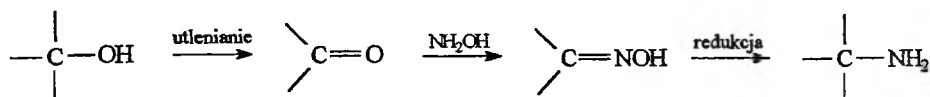
Produkty wolnorodnikowego bromowania 1,5-anhydro-2-hydroksyimi-no-piranoz są bardzo użytecznymi, trwałymi związkami pośrednimi w syntezach wielu pochodnych cukrów, podobnie jak chlorki 2-hydroksyiminoglikozyłowe, otrzymane metodą Lemieux. Mianowicie glikozydacja bromku 2-deoksy-2-hydroksyiminoglikozyłowego o konfiguracji  $\alpha$ , w zależności od warunków reakcji, daje  $\alpha$ - lub  $\beta$ -2-hydroksyimino-glikozyd. Stereoselektywność reakcji glikozydacji bromków 2-hydroksyiminoglikozyłowych zależy od rodzaju stosowanego katalizatora. Do otrzymywania  $\beta$ -glikozydów (schemat 14) Lichtenhaler stosował warunki typowe dla reakcji Koenigsa-Knorra, tj. węglan srebra i niepolarny rozpuszczalnik oraz środek pochłaniający wodę. Natomiast  $\alpha$ -glikozyd tworzy się, jeśli reakcja zachodzi w dioksanie lub THF w obecności s-kolidyny bądź triflanu srebra [31, 32]. Utworzone 2-hydroksyimino-glikozydy Lichtenhaler poddawał kontrolowanej stereoanomerycznie redukcji borowodorem w tetrahydrofuranie [31, 32] (schemat 14).

Schemat 14. R' = Bz (a); R' =  $\beta$ -Bz<sub>4</sub>Gal (b); R' =  $\beta$ -Bz<sub>4</sub>Glc (c); R' =  $\alpha$ -Bz<sub>4</sub>Glc (d)

Metodę fotobromowania 1,5-anhydrooksymów Lichenthaler zastosował również do syntezy oligocukrów, zawierających w swojej strukturze resztę N-acetylo- $\beta$ -D-mannozaminy oraz laktozaminy [33]. Wyściowymi substratami do syntezy takich di- i trisacharydowych elementów budulcowych były, otrzymane w reakcji fotobromowania, 2-deoksy-2-hydroksyiminowe bromki – pochodne glukozy [33, 34], kwasu glukuronowego [35] oraz laktozy [36, 37].

#### 4. INNE METODY SYNTEZY HYDROKSYIMINOWYCH POCHODNYCH CUKROWYCH

Często stosowana synteza oksymów cukrowych polega na otrzymaniu odpowiedniej ułozy i poddaniu jej reakcji z hydroksyloaminą (schemat 15). Na przykład Collins i wsp. [38] przeprowadzili oksymację metylowego 4,6-O-benzylideno-2-deoksy- $\alpha$ -D-erytro- i - $\alpha$ -D-treo-heksopiranozylo-3-ulozydu, otrzymując odpowiednie związki 3-hydroksyiminowe, które w następnej kolejności redukowali ( $\text{LiAlH}_4$ ) do amin. Collins otrzymał w ten sposób również 2-hydroksyiminocukry z odpowiednich 2-uloz [39].



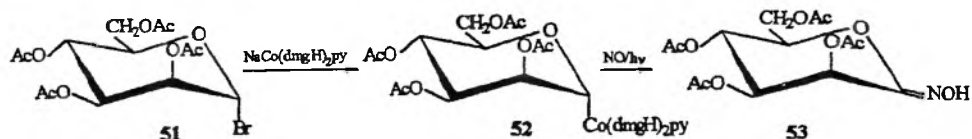
Schemat 15

Według tego schematu otrzymywano z powodzeniem aminowe pochodne cukrów [40–45].

Godne uwagi są prace Antonakisa i wsp. [46], którzy w reakcji 6-deoksy-L-heksopiranozylo-izopropylideno-2-keto i -4-keto-nukleozydów oraz 6-deoksy-L-heksopiranozylo nienasyconych 4-keto-nukleozydów z hydroksyloaminą otrzymali odpowiednie 2'- i 4'-hydroksyiminowe nukleozydy, następnie zredukowane ( $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2$  lub  $\text{NaBH}_4/\text{MoO}_3$ ) do 2'- i 4'-aminonukleozydów. Stwierdzili oni, że redukcja układu zarówno 2'-, jak i 4'-hydroksyiminowego do aminy przebiega wysoce stereoselektywnie, gdyż atak anionu wodorkowego następuje wyłącznie od mniej „zatłoczonej” strony pierścienia cukrowego. Szczególnie cenne jest zsyntezowanie szkieletu 4'-amino-heksopiranozowego, dlatego że występuje on w wielu biologicznie aktywnych nukleozydach, takich jak np. gougeroty-na i blastycydyna S, które mają właściwości antybakteryjne i antynowotworowe.

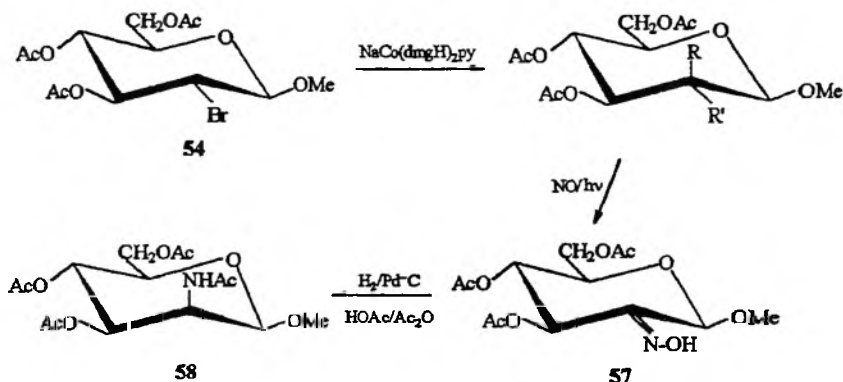
Związki 4-hydroksyiminowe z odpowiednich 4-ketocukrów otrzymywali również Tronchet i wsp. [47], którzy byli zainteresowani częściową redukcją układu hydroksyiminowego ( $\text{NaBH}_3\text{Cn}$ , MeOH, HCl), prowadzącą do deoksyhydroksyaminocukrów. Takie pochodne cukrowe są użyteczne, ponieważ spontanicznie utleniają się do wolnych rodników N-tlenkowych, które mogą być użyte jako „spinowe markery” do badań biologicznych [48].

W ostatnich latach zaproponowano zupełnie odmienny sposób otrzymania hydroksyiminowych połączeń cukrowych. Polega on na reakcji halogenków cukrowych z kobaltoksymem sodu i prowadzi do utworzenia kobaltoksymu odpowiedniego węglowodanu [49, 50] (schemat 16). Wiązanie Co—C takiego metaloorganicznego związku w wyniku naświetlania, w obecności tlenku azotu(II), jest homolitycznie rozrywane z utworzeniem aldoksymu. W ten sposób otrzymano np. oksym **53** z bromku mannozyli **51** poprzez produkt pośredni — mannozylokobaltoksym **52** [50].



Schemat 16. dmgH = anion dimetylogliksymu

Stosując tę metodę zsyntezowano także metylowy 2-acetamido-2-deoksy- $\beta$ -D-mannopiranozyd (**58**, schemat 17) [51]. I tak, metylowy 2-bromo-2-deoksy- $\beta$ -D-glukopiranozyd (**54**) w reakcji z kobaltoksymem sodu dawał cukrowe kobaltoksymy **55** i **56** ze zdecydowaną przewagą tego, w którym kobalt przyłączył się w pozycji ekwatorialnej (**55**). Fotoliza mieszaniny **55** i **56** w obecności NO prowadziła do 2-hydroksyimino- $\beta$ -D-glikozydu **57**. Katalityczna redukcja **57** zachodziła z bardzo dobrą wydajnością, a „ekwatorialny” atak wodoru powodował powstawanie wyłącznie pochodnej mannozamin **58**.



Schemat 17. R = H, R' = Co(dmgH)<sub>2</sub>py (**55**); R = Co(dmgH)<sub>2</sub>py, R' = H (**56**)

Badając stereoselektywną redukcję 2-hydroksyimino-heksopiranozydów przy użyciu LiBH<sub>4</sub>-Me<sub>3</sub>SiCl, reagenta stosowanego do redukcji oksymów do amin, Banaszek i Karpiesiuk [52] otrzymali wyjściowe 2-hydroksyimino-glikozydy trzema metodami: (a) w reakcji grupy 2-keto z NH<sub>2</sub>OH, (b) metodą



w sekwencji reakcji:  $C-N-OH \rightarrow C=O \rightarrow C-OH$  wprowadzono przy C-2 grupę OH o ekwatorialnej bądź aksjalnej orientacji (61, schemat 18) [54, 55, 61-65]. Ustalono, że położenie tej grupy zależy od konfiguracji anomerycznego atomu węgla oraz od tego, czy jest to pochodna hekso-, czy pentopiranozy. Redukcja 2-uloż  $\alpha$ -anomerów heksopiranozydów była w pełni stereoselektywna, grupa OH miała orientację ekwatorialną, w wypadku pochodnych pentopiranozydów natomiast była mniej stereospecyficzna, tworzyły się oba stereoisomery w stosunku  $OH_a:OH_e \sim 2:1$ .

Układ 2-hydroksyiminowy poddawano również redukcji: bądź wodorem wobec palladu na węglu [54, 55, 64, 66], bądź borowodorkiem sodu w metanolu w obecności chlorku niklu jako katalizatora [60, 62] (62, schemat 18). W ten sposób otrzymano 2-deoksy-2-aminowe pochodne wymienionych wcześniej N- i O-glikozydów. Redukcja była w dużym stopniu stereoselektywna. Tworzyły się produkty głównie o konfiguracji 1,2-*cis*.

Obecność grupy 2-hydroksyiminowej w pierścieniu cukrowym sprawia, że sąsiadująca z nią grupa 3-OR (gdzie R = Ac lub Bz) stosunkowo łatwo ulega wymianie na różne grupy o charakterze nukleofilowym [67]. I tak, w wyniku reakcji O-acetylo-2-deoksy-2-hydroksyimino-glikopiranozydów pirazolu i  $\alpha$ -hydroksy-L-aminokwasów z azydkiem sodu lub borowodorkiem sodu następowała wymiana reszty O-acetylowej przy C-3 na grupę  $N_3$  [54, 55, 61, 62, 64-66] lub odpowiednio atom wodoru [57]. Powstawały w ten sposób pochodne 3-azydo i 3-deoksy. Wymiana reszty 3-OAc na  $N_3$  nie była stereoselektywna, tworzyły się produkty z ekwatorialną i aksjalną grupą 3- $N_3$ .

Pochodne 3-azydowe były redukowane do analogów 3-aminowych. Katalityczna redukcja wodorem biegła szybko, z dobrymi wydajnościami i selektywnie. Redukcji ulegała tylko, ze względu na krótki czas trwania reakcji, reszta  $N_3$ . Ugrupowanie 2-hydroksyiminowe pozostawało nienaruszone.

Badania sponsorowane przez KBN w ramach DS/8000-4-0026-8 i BW/8000-5-0108-8

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R. U. Lemieux, T. L. Nagabhushan, and I. K. O'Neill, *Can. J. Chem.*, 1968, **46**, 413.
- [2] R. U. Lemieux, T. L. Nagabhushan, and S. W. Gunner, *ibid.*, 1968, **46**, 405.
- [3] R. U. Lemieux, T. L. Nagabhushan, and J. James, *ibid.*, 1973, **51**, 1.
- [4] R. U. Lemieux, Y. Ito, K. James, and T. L. Nagabhushan, *ibid.*, 1973, **51**, 7.
- [5] R. U. Lemieux, K. James, and T. L. Nagabhushan, *ibid.*, 1973, **51**, 27.
- [6] R. U. Lemieux and T. L. Nagabhushan, *Methods Carbohydr. Chem.*, 1972, **6**, 487.
- [7] R. U. Lemieux, K. James, and T. L. Nagabhushan, *Can. J. Chem.*, 1973, **51**, 42.
- [8] R. U. Lemieux, T. L. Nagabhushan, K. J. Clemetson, and L. C. N. Tucker, *Can. J. Chem.*, 1973, **51**, 53.
- [9] R. U. Lemieux, R. A. Earl, K. James, and T. L. Nagabhushan, *ibid.*, 1973, **51**, 19.



- [10] R. U. Lemieux, K. James, T. L. Nagabhushan, and Y. Ito, *ibid.*, 1973, **51**, 33.
- [11] R. U. Lemieux, K. James, T. L. Nagabhushan, *ibid.*, 1973, **51**, 48.
- [12] R. U. Lemieux, S. Z. Abbas, M. H. Burzyńska, and R. M. Ratcliffe, *ibid.*, 1982, **60**, 63.
- [13] K. Miyai and R. W. Jeanloz, *Carbohydr. Res.*, 1972, **21**, 45.
- [14] A. Wiśniewski, J. Madaj, *Podstawy chemii cukrów*, AGRA-ENVIRO Lab – 1997, Poznań-Gdańsk.
- [15] W. A. R. van Heeswijk, P. de Haan, and J. F. G. Vliegthart, *Carbohydr. Res.*, 1976, **48**, 187.
- [16] K. Heyns und R. Hohlweg, *Chem. Ber.*, 1978, **111**, 3912.
- [17] H. Paulsen, P. Stadler und F. Tödter, *Chem. Ber.*, 1977, **110**, 1925.
- [18] M. Kugelman, A. K. Mallams, H. F. Vernay, D. F. Crowe, and M. Tanabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1976, 1088.
- [19] M. Kugelman, A. K. Mallams, H. F. Vernay, D. F. Crowe, G. Detre, M. Tanabe, and D. M. Yasuda, *ibid.*, 1976, 1097.
- [20] M. Kugelman, A. K. Mallams, and H. F. Vernay, *ibid.*, 1976, 1113.
- [21] M. Kugelman, A. K. Mallams, and H. F. Vernay, *ibid.*, 1976, 1126.
- [22] A. K. Mallams, S. S. Saluja, D. F. Crowe, G. Detre, M. Tanabe, and D. M. Yasuda, *ibid.*, 1976, 1135.
- [23] Z. Smiatacz, H. Myszką, and Z. Ciunik, *Carbohydr. Res.*, 1988, **172**, 171.
- [24] F. W. Lichtenthaler, P. Jarglis, *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 1425.
- [25] F. W. Lichtenthaler, E. S. H. El Ashry, V. H. Gockel, *ibid.*, 1980, **21**, 1429.
- [26] F. W. Lichtenthaler, *Natural Product Chemistry*, Springer Verlag, Heidelberg, New York, 1986, 227.
- [27] F. W. Lichtenthaler, *Zuckerindustrie (Berlin)*, 1990, **115**, 762.
- [28] P. Jarglis, F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, **21**, 141.
- [29] M. Brehm, W. G. Dauben, P. Kohler, F. W. Lichtenthaler, *ibid.*, 1987, **26**, 1271.
- [30] F. W. Lichtenthaler, P. Jarglis, W. Hempe, *Liebigs Ann. Chem.*, 1983, 1959.
- [31] F. W. Lichtenthaler, E. Kaji, S. Weprek, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 3505.
- [32] F. W. Lichtenthaler, E. Kaji, *Liebigs Ann. Chem.*, 1985, 1659.
- [33] E. Kaji, F. W. Lichtenthaler, T. Nishino, A. Yamane, S. Zen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, **61**, 1291.
- [34] E. Kaji, F. W. Lichtenthaler, Y. Osa, K. Takahashi, and S. Zen, *ibid.*, 1995, **68**, 2401.
- [35] E. Kaji, Y. Osa, K. Takahashi, M. Hirooka, S. Zen, and F. W. Lichtenthaler, *ibid.*, 1994, **67**, 1130.
- [36] E. Kaji, F. W. Lichtenthaler, *J. Carbohydr. Chem.*, 1995, **14**, 791.
- [37] E. Kaji, F. W. Lichtenthaler, Y. Osa, and S. Zen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **68**, 1172.
- [38] P. J. Beynon, P. M. Collins, and W. G. Overend, *J. Chem. Soc. (C)*, 1969, 272.
- [39] P. M. Collins and W. G. Overend, *J. Chem. Soc.*, 1965, 3448.
- [40] C. L. Stevens and C. P. Bryant, *Methods Carbohydr. Chem.*, 1972, **6**, 235.
- [41] P. L. Barili, G. Berti, G. Catelani, F. D'Andrea, and V. Di Bussolo, *Carbohydr. Res.*, 1996, **290**, 17.
- [42] H. B. Borén, G. Ekborg, and J. Lonngen, *Acta Chim. Scand. B*, 1975, **29**, 1085.
- [43] E. Micheli, F. Nicotra, L. Panza, F. Ronchetti, and L. Toma, *Carbohydr. Res.*, 1985, **139**, C1-C3.
- [44] H. J. Jennings, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 1983, **41**, 155.
- [45] A. Fernandez-Mayoralas, M. Bernabe, and M. Martin-Lomas, *Tetrahedron*, 1988, **44**, No. 15, 4877.
- [46] J. Herscovici, M.-J. Egron, and K. Antonakis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1988, 1219.
- [47] J. M. J. Tronchet, N. Bizzozero, and F. Barbalat-Rey, *J. Carbohydr. Chem.*, 1987, **6**, 155.

- [48] J. M. J. Tronchet, E. Winter-Mihaly, F. Habashi, D. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, Fasc. 2, 1981, 64, Nr. 60, 610.
- [49] B. P. Branchaud, M. S. Meier, Y. Choi, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 167.
- [50] A. Ghosez, T. Göbel, B. Giese, *Chem. Ber.*, 1988, 121, 1807.
- [51] A. Veit, B. Giese, *SYNLETT*, 1990, No. 3, 166.
- [52] A. Banaszek and W. Karpiesiuk, *Carbohydr. Res.*, 1994, 251, 233.
- [53] W. Karpiesiuk, A. Banaszek, *ibid.*, 1994, 261, 243.
- [54] Z. Smiatacz, R. Szweda, J. Drewniak, *ibid.*, 1985, 143, 151.
- [55] Z. Smiatacz, R. Szweda, H. Myszką, *ibid.*, 1986, 153, 33.
- [56] Z. Smiatacz, I. Chrzczanowski, H. Myszką, P. Dokurno, *J. Carb. Chem.*, 1995, 14(6), 723.
- [57] R. Szweda, praca doktorska, Uniwersytet Gdański 1985.
- [58] R. Walczyna, Z. Smiatacz, and Z. Ciunik, *H. Carbohydr. Chem.*, 1993, 12(8), 1161.
- [59] Z. Smiatacz, E. Paszkiewicz, *Bull. Pol. Ac. Chem.*, 1986, 34, No. 9–10, 381.
- [60] Z. Smiatacz, H. Myszką, A. Dąbrowska, *ibid.*, 1991, 39, No. 2, 105.
- [61] Z. Smiatacz, H. Myszką, *Carbohydr. Res.*, 1990, 196, 167.
- [62] Z. Smiatacz, E. Paszkiewicz, I. Chrzczanowicz, *J. Carbohydr. Chem.*, 1991, 10(3), 315.
- [63] Z. Smiatacz, E. Paszkiewicz, *Bull. Pol. Ac. Chem.*, 1986, 34, No. 9–10, 389.
- [64] Z. Smiatacz, H. Myszką, *Carbohydr. Res.*, 1989, 186, 335.
- [65] Z. Smiatacz, I. Chrzczanowicz, H. Myszką, *ibid.*, 1997, 298, 341.
- [66] Z. Smiatacz, E. Paszkiewicz, *Bull. Pol. Ac. Chem.*, 1986, 34, No. 9–10, 396.
- [67] R. U. Lemieux, F. Z. G. Georges, Z. Smiatacz, *Can. J. Chem.*, 1981, 59, 1433.

Praca wpłynęła do Redakcji 18 grudnia 1998

**ELEKTROCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI  
FULERENÓW I ICH POCHODNYCH  
W ROZTWORACH**

**ELECTROCHEMICAL PROPERTIES  
OF FULLERENES AND THEIR DERIVATIVES  
IN SOLUTIONS**

**Krzysztof Winkler**

*Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku  
al. Piłsudskiego 11/4, 15-443 Białystok*

---

Abstract

Wstęp

- A. Elektrochemiczne właściwości prostych fulerenów  $C_{60}$  i  $C_{70}$
- B. Elektrochemiczne właściwości wyższych fulerenów
- C. Elektrochemia pochodnych fulerenów
  - Elektrochemiczne właściwości endohedralnych metalofulerenów
  - Elektrochemia inkluzyjnych kompleksów fulerenów
  - Właściwości redoks kompleksów metali przejściowych z fulerenami
  - Elektrochemiczne właściwości produktów reakcji przyłączenia fluoru, wodoru i tlenu do fulerenów
  - Elektrochemiczne właściwości organicznych pochodnych fulerenów
  - Elektrochemia fosforowych i krzemowych pochodnych  $C_{60}$
  - Elektrochemiczne właściwości układów zawierających dimery C
- D. Ilościowa interpretacja wpływu podstawników na właściwości redoks pochodnych fulerenów

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---

## ABSTRACT

Fifteen years after the discovery of fullerenes the volume of work in the field of fullerene chemistry continues to expand at an ever-increasing rate. The electrochemical behaviour of  $C_{60}$  and other fullerenes received considerable attention. Up to six reversible, one-electron reduction steps have been observed for  $C_{60}$  and  $C_{70}$ , while only one, oxidation step at quite positive potential, has been detected. These results are in accordance with the theoretical predictions based on the energy levels distribution in fullerene molecules. The electron transfer processes are coupled with the ion-pair formation reactions. Heterogeneous reduction of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  can be classified as an adiabatic process. The electrochemical behavior of higher fullerenes has been also reported. Significant differences in oxidation and reduction potentials have been observed for isomers of higher fullerenes.

Electrochemical properties of fullerene derivatives depend on a degree of inductive effect and the number of adducts bonded to the fullerene cage. The electrochemical properties of five distinct types of derivatives have been studied: metallofullerenes, inclusion complexes, transition metal complex adducts and inorganic and organic group adducts.

Metallofullerenes are the derivatives where the fullerene encapsulates a metal atom within the closed carbon cage structure. The change of the electronic structure of the fullerene unit due to the transfer of electrons from metal atoms into the carbon cluster results in a completely new electrochemical behaviour that is different from that of all other fullerene derivatives and fullerenes themselves. Metallofullerenes are more easily to oxidize. Also, the first reduction process requires less energy than empty fullerene analog. Significant differences in electrochemical properties of isomers have been also observed.

The electrochemistry of inclusion complexes of  $C_{60}$  with cyclodextrin and calixarene is similar to this observed for uncomplexed fullerenes. The complexation of  $C_{60}$  results in the slight shift of reduction potential toward more negative values. The charge transfer processes are usually coupled with dissociation of the complexes. The solubility of the inclusion complexes in water and other polar solvents is the main advantage of these systems.

For transition metal complexes derivatives of buckminsterfullerene the electrochemical properties are combination of the redox properties of fullerene cage and metal complex units. The reduction processes are attributed to the fullerene localized reduction since the oxidation takes place on the metal centers. It was found that coordination of metal shifts the reduction potential of  $C_{60}$  fragment to more negative potentials. The electron affinity decreases linearly with the substantial addition of each metal fragment. Electron transfer to these metal- $C_{60}$  complexes causes dissociation of the metal units. The oxidation potentials are strongly affected by the metal nature.

The electrochemistry of organofullerenes is very similar to  $C_{60}$  with a negative shift in the reversible reduction potentials mainly due to the inductive effect of the adducts. Commonly, three-, five- or six-membered rings outside the fullerene cage are formed by 1,2 addition of organic compounds. For five-member ring derivatives the electrochemically induced cyclopropane-fulleroid isomerization has been observed.

Among the  $C_{60}$  containing dimers only  $C_{120}O$  exhibits the electrochemical behaviour indicating the electronic communication between fullerene units.  $C_{120}$  dimer is unstable and after first reduction step decomposes with the formation of neutral  $C_{60}$  and  $C_{60}^-$  ion.

This paper reviews the results of the investigation of electrochemical properties of fullerenes and their derivatives.

---

---

## WSTĘP

Projektowanie i synteza nowych związków o pożądanym właściwościach fizykochemicznych jest jednym z głównych zadań chemii materiałowej. Wydaje się, że odkryta w 1985 r. cząsteczka  $C_{60}$  [1] oraz inne fulereny mogą stanowić przełom w tej dziedzinie. Wiele wyników badań własności fulerenów wskazuje na trafność tych przypuszczeń.

Liczne sole fulerenów wykazują właściwości nadprzewodzące.  $Rb_3C_{60}$  jest np. nadprzewodnikiem z bardzo wysoką dla tej klasy materiałów temperaturą przejścia [2] ( $T_c = 28$  K). Związki fulerenów są również świetnymi ferromagnetykami.  $C_{60}(TDAE)_{0,86}$  ma najwyższą temperaturę Curie spośród wszystkich ferromagnetyków organicznych [3]. Poliwinylkarbazol domieszkiwany  $C_{60}$  wykazuje bardzo duże fotoprzewodnictwo [4]. Struktury fulerenu mogą również „zamykać” pojedyncze atomy metali [5, 6], klastery metali o rozmiarach rzędu nanometrów bądź też związki paramagnetyczne. Powstała w ten sposób nowa grupa materiałów: *carbon coated nanocapsulate materials* [7, 8]. Stwierdzono również, że fulereny mogą katalizować krystalizację monokryształów. Fuleren  $C_{70}$  stanowi doskonały zarodek dla krystalizacji diamentu oraz krzemu [9]. Wskazywano na możliwości wykorzystania fulerenów w mikrolitografii [10, 11].

W ostatnich latach ogromne zainteresowanie wzbudzają badania nanopolihedralnych struktur, takich jak nanorurki lub układy nanosferyczne [12]. Nanorurki mogą być z powodzeniem wykorzystywane przy produkcji cienkich włosów metalicznych o wymiarach nanometrów [13]. Można również wyobrazić sobie ich użycie w selektywnej syntezie organicznej.

Istnieje też bogaty materiał doświadczalny wskazujący na możliwości wykorzystania fulerenów w biologii, medycynie i farmacji. Stwierdzono, że niektóre pochodne  $C_{60}$  wykazują efekt hamowania aktywności protazy wirusa HIV [14]. Struktury DNA oraz dwuwarstwowe błony lipidowe z wbudowanymi cząsteczkami pochodnych fulerenów mają bardzo interesujące właściwości fotochemiczne [15, 16]. Wzbudzone fotonowo fulereny bardzo efektywnie rozdzielają lub przenoszą ładunek w tych układach. Mają one również zdolność przekształcania molekularnego tlenu we wzbudzony stan singletowy [17]. Proces ten z powodzeniem może być wykorzystany w terapii raka skóry.

W badaniach fizykochemii fulerenów szczególnie wiele uwagi poświęcono ich właściwościom elektrochemicznym. Fulereny są doskonałymi akceptorami elektronów. Molekuły  $C_{60}$  i  $C_{70}$  ulegają wielostopniowej, odwracalnej redukcji z wytworzeniem stabilnych sześcioujemnie naładowanych jonów w dostatecznie ujemnym zakresie potencjałów [18]. Nie mniej interesująca jest elektrochemia pochodnych fulerenów [19–21]. Ze względu na doskonałą sferyczną symetrię oraz znajomość rozkładu poziomów elektronowych, cząsteczka  $C_{60}$  jest idealnym układem modelowym do testowania teorii heterogennego przeniesienia ładunku [22]. Z elektrochemią fulerenów wiąże się też wiele

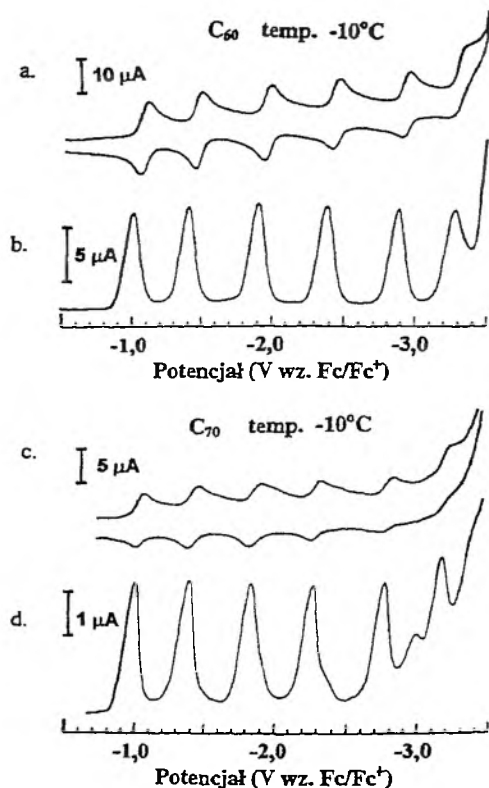
aspektów praktycznych. Powstające w warunkach elektrochemicznej redukcji ujemnie naładowane jony fulerenowe mogą stanowić reduktory w procesach syntezy organicznej [23–27]. Wiele uwagi poświęcono też badaniu elektrochemicznych własności stałych faz fulerenowych [28]. Praktycznym aspektem tych badań było określenie możliwości wykorzystania soli anionów fulerenowych jako elektrolitów w ogniwach galwanicznych.

Prezentowana praca stanowi próbę usystematyzowania wyników badań dotyczących elektrochemicznych właściwości fulerenów w roztworach.

## A. ELEKTROCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI PROSTYCH FULERENÓW C<sub>60</sub> I C<sub>70</sub>

Kwantowe obliczenia rozkładu poziomów elektronowych w cząsteczce C<sub>60</sub> pokazują, że trójrotnie zdegenerowany najniższy nie zajęty poziom elektronowy (LUMO) zdolny jest przyjąć 6 elektronów [29]. Badania prowadzone w takich rozpuszczalnikach, jak dichlorometan [30–32], benzonitryl [33] oraz benzen [34], wskazywały na łatwość redukcji fulerenów. Rozpuszczalniki te nie pozwalały jednak na pomiary w dostatecznie szerokim zakresie potencjałów, uniemożliwiając detekcję bardzo niskich stopni utlenienia. Obniżenie temperatury oraz użycie takich rozpuszczalników, jak dwuetyloamina [35], ciekły SO<sub>2</sub> [36] oraz mieszaniny acetonitryl/toluen [18] i N,N-dimetyloformamid/toluen [37], pozwoliło na detekcję sześciostopniowej redukcji fulerenu C<sub>60</sub>. Rys. 1 pokazuje chronowoltamperometryczną krzywą redukcji C<sub>60</sub> w mieszaninie acetonitrylu i toluenu. Mieszanina ta jest najczęściej stosowanym środowiskiem badania procesów elektrodowych fulerenów. Zapewnia ona stosunkowo dobrą rozpuszczalność fulerenu oraz pozwala na pomiary w bardzo ujemnym zakresie potencjałów. Dostateczna przenikalność dielektryczna umożliwia natomiast dysocjację elektrolitu podstawowego. Spośród innych stosowanych rozpuszczalników wymienić należy dichlorometan, ograniczający jednak bardzo rozpuszczalność fulerenów i dość uciążliwy w użyciu ze względu na wysoką prężność par, *o*-dichlorobenzen, zapewniający bardzo wysoką rozpuszczalność C<sub>60</sub> i innych fulerenów, ale ograniczający znacznie zakres potencjałów ujemnych, czy pirydynę. Stosując ultramikroelektrody prowadzono też badania w środowiskach węglowodorów aromatycznych [34].

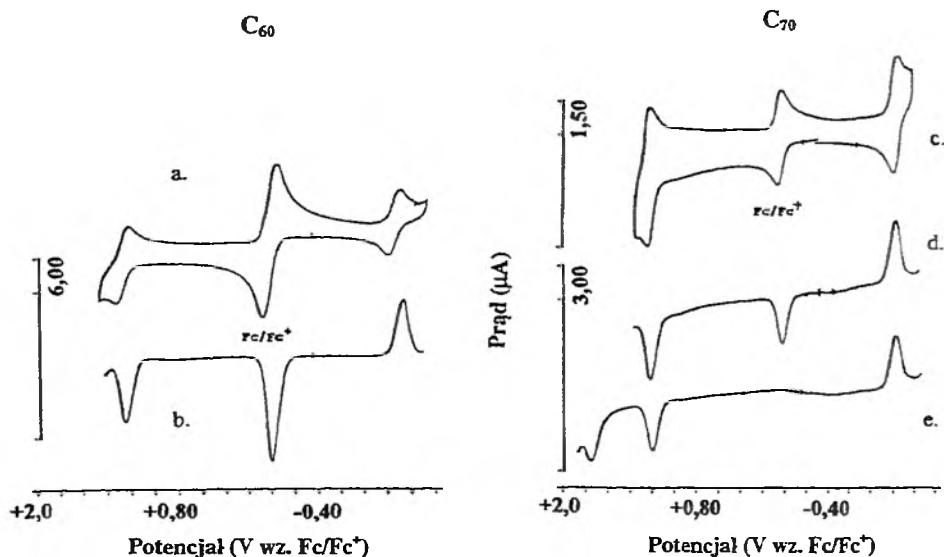
Obliczenia kwantowe rozkładu poziomów energetycznych w cząsteczce C<sub>70</sub> pokazują, że orbital LUMO jest tylko dwukrotnie zdegenerowany [29]. Różnica energii między orbitalami LUMO i LUMO + 1 jest jednak tak mała, że teoretycznie również w wypadku cząsteczki C<sub>70</sub> należy oczekiwać sześciostopniowej jednoelektronowej redukcji. Badania chronowoltamperometryczne prowadzone w mieszaninie acetonitrylu i toluenu potwierdziły te przewidywania (rys. 1) [18].



Rys. 1. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne (a, c) oraz różnicowe pulsowe krzywe woltamperometryczne (b, d) procesu redukcji  $C_{60}$  i  $C_{70}$  w mieszaninie acetonitrylu i toluenu (1:4) zawierającej TBAPF<sub>6</sub> jako elektrolit podstawowy rejestrowane w temperaturze  $-10^{\circ}\text{C}$ . Szybkość zmian potencjału wynosiła 100 mV/s (a, c) oraz 25 mV/s (b, d), amplituda pulsu potencjałowego wynosiła 50 mV, a jego szerokość 50 ms [18]

Znacznie trudniej jest natomiast utlenić fulereny. Trwałość kationów fulerenowych, a zatem i odwracalność procesu elektrotlenienia, zależy w bardzo istotny sposób od środowiska. W roztworach benzonitrylu obserwowano nieodwracalne utlenianie  $C_{60}$  [34, 38]. Quasi-odwracalne procesy wymiany ładunku w układach  $C_{60}/C_{60}^{+}$  i  $C_{70}/C_{70}^{+}$  obserwowano natomiast w środowisku 1,1,2,2-tetrachloroetanu (rys. 2) [39]. Wyznaczone potencjały formalne mierzone względem potencjału formalnego układu ferrocen/ferrocen<sup>+</sup> ( $\text{Fc}/\text{Fc}^{+}$ ) wynosiły +1,26 V i +1,20 V, odpowiednio dla procesu utlenienia  $C_{60}$  i  $C_{70}$ . W wypadku fulerenu  $C_{70}$  obserwowano nawet proces wymiany drugiego elektronu prowadzący do powstawania kationu  $C_{70}^{2+}$ . Należy podkreślić, że ze względu na wysoką reaktywność kationów fulerenowych stopień czystości rozpuszczalników oraz elektrolitów podstawowych stosowanych w eksperymentach może mieć bardzo istotny wpływ na uzyskiwane rezultaty.





Rys. 2. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne (a, c) oraz zmiennoprądowe prostokątne krzywe woltamperometryczne (b, d, e)  $C_{60}$  i  $C_{70}$  w tetrachloroetaninie zawierającym (TBA)PF<sub>6</sub> jako elektrolit podstawowy rejestrowane w temperaturze pokojowej. Szybkość zmian potencjału wynosiła 100 mV/s (a, c) oraz 60 mV/s (b, d, e), amplituda pulsu potencjałowego wynosiła 50 mV, a jego szerokość 50 ms [18]

Ze względu na swoje rozmiary oraz doskonałą sferyczną symetrię cząsteczka  $C_{60}$  może stanowić układ modelowy w podstawowych badaniach elektrochemicznych. Systematyczne pomiary wpływu rozpuszczalnika oraz elektrolitu podstawowego na termodynamikę redukcji  $C_{60}$  prowadzono w zespole Kadisha [40–42]. Dla wielu rozpuszczalników wyjściowym reagentem były aniony  $C_{60}$  powstające w procesie elektroredukcji zawiesiny fulerenu. Umożliwiło to rozszerzenie zakresu stosowanych rozpuszczalników także na te, w których fuleren  $C_{60}$  jest praktycznie nierozpuszczalny. W ten sposób wyznaczono między innymi potencjały formalne ( $E^f$ ) układu  $C_{60}/C_{60}^-$  w *N,N*-dimetyloformamidzie oraz  $C_{60}^-/C_{60}^{2-}$  i  $C_{60}^{2-}/C_{60}^{3-}$  w acetonitrylu. Analizując zależności potencjałów formalnych od parametrów charakteryzujących rozpuszczalnik (liczba donorowa Gutmana (DN), liczba akceptorowa Gutmana (AN), znormalizowany parametr Dimrotha–Reicharda ( $E_T^N$ ), polarność oraz polaryzowalność) stwierdzono, że istota wpływu rozpuszczalnika na termodynamikę procesu redukcji  $C_{60}$  zależy od ładunku reagenta. Dla układu  $C_{60}/C_{60}^-$  efekt solwofobowy prowadzi do procesów agregacji reagenta ( $C_{60}$ ) w roztworach. Dla tego układu redoks obserwuje się zatem dość wyraźną korelację między  $E^f_{C_{60}/C_{60}^-}$  a parametrem DN. W rozpuszczalnikach o wyższych liczbach donorowych agregacja  $C_{60}$  jest bowiem utrudniona i cząsteczki fulerenu łatwiej ulegają redukcji. Koncepcję agregacji wydają się również potwierdzać względy-

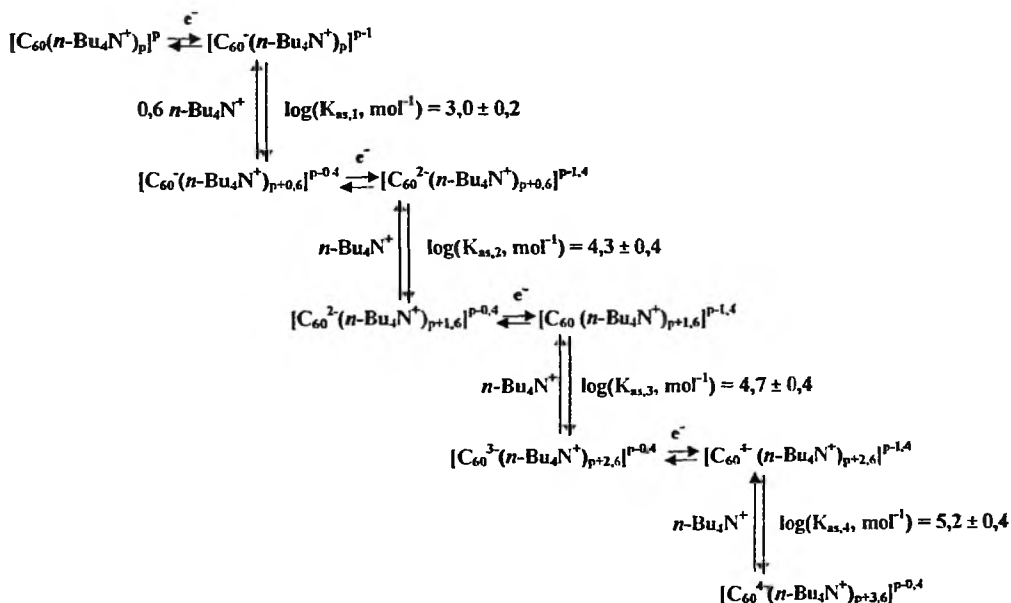
nie niskie wartości współczynników dyfuzji oraz wysokie liczby solwatacyjne  $C_{60}$  obserwowane w roztworach o niskich wartościach DN [40]. Dla procesów wymiany drugiego i trzeciego elektronu ( $C_{60}^-/C_{60}^{2-}$  i  $C_{60}^{2-}/C_{60}^{3-}$ ) obserwowano natomiast dość dobrą korelację między potencjałami formalnymi a parametrem  $E^N$  rozpuszczalnika, odzwierciedlającą wzrastającą stabilizację anionów fulerenowych w roztworach charakteryzujących się dobrymi właściwościami akceptorowymi.

Fan i wsp. [43] badali natomiast wpływ rozpuszczalnika, rodzaju i stężenia elektrolitu oraz temperatury na termodynamikę elektrochemicznej redukcji fulerenu  $C_{70}$ . Dla procesów wymiany pierwszych dwóch elektronów obserwowano dobrą liniową korelację między potencjałami redoks a liczbami akceptorową i donorową rozpuszczalnika. Porównanie przesunięć potencjałowych obserwowanych dla  $C_{60}$  i  $C_{70}$  pokazuje znacznie silniejszy wpływ natury rozpuszczalnika na procesy redukcji  $C_{70}$  niż  $C_{60}$ . Efekt ten autorzy tłumaczą niższą symetrią molekuly  $C_{70}$ , a tym samym większą polaryzowalnością powstających kationów. Fuleren  $C_{60}$  wykazuje natomiast znacznie silniejszą zależność właściwości redoks od rodzaju kationu elektrolitu podstawowego niż  $C_{70}$ . W wypadku tego drugiego, osłabienie oddziaływania anionów fulerenowych z kationami elektrolitu podstawowego wynika z większej liczby atomów węgla w cząsteczce i silniejszej delokalizacji ładunku [43]. Część wyników eksperymentalnych prezentowanych w omawianej pracy budzi jednak bardzo poważne wątpliwości. Dla kontrolowanego dyfuzją procesu jednoelektronowej redukcji fulerenu  $C_{70}$ , w temperaturach bliskich temperaturze pokojowej, autorzy uzyskują różnice potencjałów chronowoltamperometrycznych pików anodowych i katodowych znacznie niższe niż przewidziana teorią wartość 57 mV. Nie podają oni również, czy efekt spadku potencjału wywołanego opornością roztworu był korygowany. Silna zależność różnicy potencjałów pików katodowego i anodowego od stężenia i rodzaju elektrolitu podstawowego może właśnie wynikać ze spadków ohmowych, a nie ze zmian odwracalności procesu redukcji, co sugerują Fan i wsp. [43]. Błędy systematyczne, którymi niewątpliwie obarczone są wyniki badań, każą kwestionować większość rezultatów prezentowanych w tej pracy.

Zgodnie z oczekiwaniami, w rozpuszczalnikach o niskich stałych statystycznych przenikalności elektrycznej aniony fulerenowe ulegają asocjacji kationami elektrolitu podstawowego. Fawcett i wsp. [44], badając procesy redukcji  $C_{60}$  w środowisku benzonitrylu zawierającego nadchloran tetraetyloamoniowy ( $TEAClO_4$ ) oraz nadchloran tetra-*n*-butyloamoniowy ( $TBAClO_4$ ) jako elektrolity podstawowe, obserwowali asocjacje jonów  $C_{60}^-$  przez dwa kationy tetraalkiloamoniowe. Wyznaczone przez nich stałe asocjacji ( $K_a$ ) były bardzo wysokie i wynosiły  $1670 \pm 80 M^{-2}$  oraz  $3500 \pm 1100 M^{-2}$ , odpowiednio dla kationów  $TEA^+$  i  $TBA^+$ . Zastanawiająca jest także sekwencja obydwu stałych asocjacji. Biorąc pod uwagę rozmiary obydwu jonów tetraalkiloamoniowych, należy raczej oczekiwać wyższej stałej asocjacji dla jonu  $C_{60}(TEA)_2^+$  niż dla  $C_{60}(TBA)_2^+$ .

Z drugiej strony jednak, niska gęstość ładunku dużego jonu  $C_{60}^-$  nie sprzyja silnym oddziaływaniom elektrostatycznym i obserwowana sekwencja stałych asocjacji może być wynikiem przeważającego wpływu oddziaływań solwofobowych. Recenzent tej pracy sugerował natomiast, że wartości stałych asocjacji wyznaczone w zespole Fawcetta obarczone być mogą systematycznym błędem wynikającym z przyjęcia założenia, że iloczyn  $K_a c^n$  ( $c$  jest stężeniem elektrolitu,  $n$  natomiast liczbą asocjacji) jest znacznie większy od 1. Przyjęte założenie nie jest jednak spełnione w całym zakresie badanych stężeń elektrolitu podstawowego, co powoduje, że wyznaczone stałe asocjacji obarczone są trudnym do oszacowania błędem systematycznym. Znacznie niższe wartości liczb asocjacji otrzymano w zespole Kadisha [41]. Użycie w badaniach elektrod o bardzo małych rozmiarach pozwoliło na pomiary w roztworach o niskim stężeniu elektrolitu podstawowego. Różnice w badanym zakresie stężeń elektrolitu podstawowego wyjaśniać mogą fakt uzyskania różnych wartości liczb asocjacji przez zespoły Fawcetta i Kadisha. Rys. 3 pokazuje złożoność równowag asocjacyjnych towarzyszących procesowi redukcji  $C_{60}$  w roztworze pirydyny. Podkreślić należy, że na natężenie prądu pierwszej fali redukcji  $C_{60}$  istotny wpływ ma stężenie elektrolitu podstawowego [42, 45]. Efekt ten wskazuje na udział jonów elektrolitu podstawowego w procesach agregacji  $C_{60}$ .

Potencjały redoks kolejnych etapów wymiany ładunku dla fulerenów mogą być także interpretowane na podstawie koncepcji pojemności molekularnej [46]. Charakteryzuje ona ilościowo wieloelektronowe procesy elektrodowe,

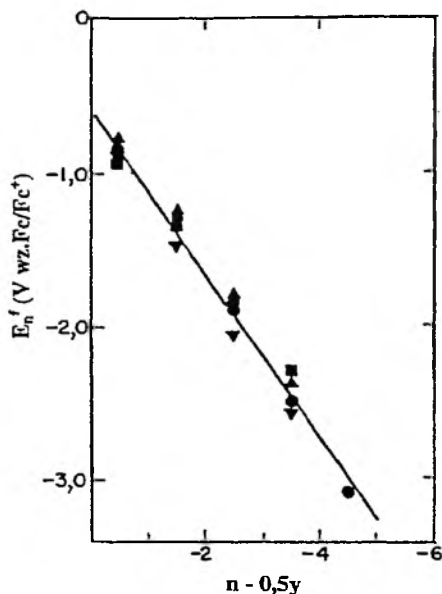


Rys. 3. Równowagi redoks oraz tworzenia par jonowych procesu redukcji  $C_{60}$  w pirydynie w obecności  $TBAClO_4$  jako elektrolitu podstawowego [41]

w których biorą udział cząsteczki reagenta o znacznych rozmiarach. Do opisu zależności powierzchniowej gęstości ładunku takich molekuł od potencjału stosuje się model granicy międzyfazowej metal/roztwór elektrolitu. Zgodnie z koncepcją pojemności molekularnej potencjał formalny procesu elektrodowego określony jest następującym równaniem [46]:

$$E_n^f = E(r \rightarrow \infty) + Q[f(n)] + (n - 0,5)y(e/\epsilon_s r)[1 + r/d_s]^{-1}, \quad (1)$$

gdzie  $E(r \rightarrow \infty)$  jest hipotetycznym potencjałem nieskończenie dużego klastru,  $Q[f(n)]$  określa term „kwantowy” niezależny od dielektrycznego otoczenia cząsteczki,  $n$  jest ładunkiem reagenta,  $y$  – liczbą wymienianych elektronów,  $e$  – ładunkiem elektronu,  $\epsilon_s$  – statystyczną przenikalnością elektryczną,  $r$  – promieniem cząsteczki, a  $d_s$  – odległością ekranowania Debye’a. Liniowe zależności  $E_n^f$  od  $(n - 0,5)y$  uzyskane dla procesów redukcji  $C_{60}$  w różnych rozpuszczalnikach przedstawia rys. 4. Obserwowana liniowa zależność świadczy, że lokalna statystyczna przenikalność elektryczna oraz odległość ekranowania Debye’a nie zależą od ładunku jonu  $C_{60}^{n-}$ . Trudny do wyjaśnienia jest natomiast fakt niemalże jednakowych nachyleń obserwowanych dla czterech bardzo różnych rozpuszczalników ( $\epsilon_s$  zmienia się od 2,3 dla benzenu do 36,7 dla N,N-dimetyloformamidu). Może to być wynikiem tworzenia par jonowych. Poza tym pole elektrostatyczne otaczające jony fullerenowe powinno silnie ekranizować ładunek reagenta oraz prowadzić do efektu nasycenia dielektrycznego [46].



Rys. 4. Zależności potencjału formalnego danego układu redoks  $C_{60}^{(n-1)-}/C_{60}^{n-}$  od parametru  $(n - 0,5)y$ . (▲) N,N-dimetyloformamid, (▼) tetrahydrofuran, (■) benzonitryl, (●) benzen [46]

Prowadzono również badania kinetyki procesu redukcji  $C_{60}$  oraz  $C_{70}$  [22, 40, 44, 45, 47–49]. Ze względu na oczekiwane wysokie stałe szybkości wymiany ładunku oraz dużą oporność środowisk reakcji elektrodowych, konieczne jest użycie w tych pomiarach ultramikroelektrod. Wybrane wartości mierzonych stałych szybkości ( $k_s$ ) w różnych rozpuszczalnikach przedstawiono w tab. 1. Obserwowane stałe szybkości są niższe od oczekiwanych. Wyższe wartości  $k_s$  wyznaczone zostały dla szeregu metalocenów w rozpuszczalnikach o podobnych własnościach dynamicznych [50–52]. Promień cząsteczki  $C_{60}$  [42] jest natomiast znacząco większy od promienia prostych metalocenów [50–52]. Efekt ten może być wywołany zarówno zmianami rozkładu potencjału w warstwie podwójnej, jak i wpływem procesu parowania jonowego. Uwzględnienie drugiego z tych czynników w obliczeniach stałych szybkości prowadzi do bardzo istotnego podwyższenia kinetyki redukcji  $C_{60}$  [44, 49]. Żadna z prac nie uwzględnia natomiast wpływu rozkładu potencjału w warstwie podwójnej na szybkość redukcji fulerenów. Ze względu na bardzo ujemny zakres potencjałów redukcji oraz ujemny i wzrastający w kolejnych stopniach redukcji, ładunek reagentów procesu elektrodowego, należy oczekiwać istotnego wpływu warstwy podwójnej na szybkość omawianych procesów elektrodowych. Można również spodziewać się znaczących różnic w kinetyce wymiany kolejnych elektronów. Istotnie, obserwowano różnice w stałych szybkości wymiany ładunku dla dwóch pierwszych stopni redukcji  $C_{60}$  [44]. Zaskakują natomiast wyniki prezentowane w pracach Oyama i wsp. [47] oraz Diao i Zhanga [48]. Szybkości uzyskane przez tych autorów dla czterech pierwszych procesów redukcji są niemalże jednakowe.

Podobnie jak dla wielu innych układów redoks, obserwuje się korelacje między obserwowanymi stałymi szybkości redukcji  $C_{60}$  a parametrami dynamicznymi rozpuszczalnika, takimi jak jego lepkość ( $\eta$ ) lub czas relaksacji podłużnej ( $\tau_L$ ). Prace zespołu Fawcetta pokazują również, że nie ma istotnej różnicy w kinetyce wymiany pierwszego elektronu dla cząsteczek fulerenów  $C_{60}$  i  $C_{70}$  [22, 44].

Podsumowując wyniki badań kinetyki redukcji fulerenów należy podkreślić ich fragmentaryczność i niejednokrotną sprzeczność. Pełna charakterystyka kinetyczna procesów elektrodowych z udziałem fulerenów wymaga niewątpliwie dodatkowych, systematycznych badań. Wydaje się, że zaproponowana przez Kadisha i wsp. [40–42] koncepcja badania procesów elektrodowych w roztworach wyjściowych zawierających jony fulerenowe, a nie obojętne cząsteczki, rozszerzając zakres stosowanych rozpuszczalników, może w istotny sposób pomóc w pełnej charakterystyce kinetyki redukcji fulerenów.

Powstające w warunkach elektrochemicznych aniony fulerenowe mogą spełniać rolę katalizatorów w międzycząsteczkowych procesach wymiany ładunku. Jedno-, dwu- i trójujemnie naładowane jony  $C_{60}$  katalizują procesy eliminacji bromu z cząsteczek wycinalnych bromków alkilowych [23] oraz innych *vic*-dichlorowcowych pochodnych alkanów [24]. Obserwowano również homo-

Tabela 1. Parametry kinetyczne procesu redukcji  $C_{60}$  i  $C_{70}$ 

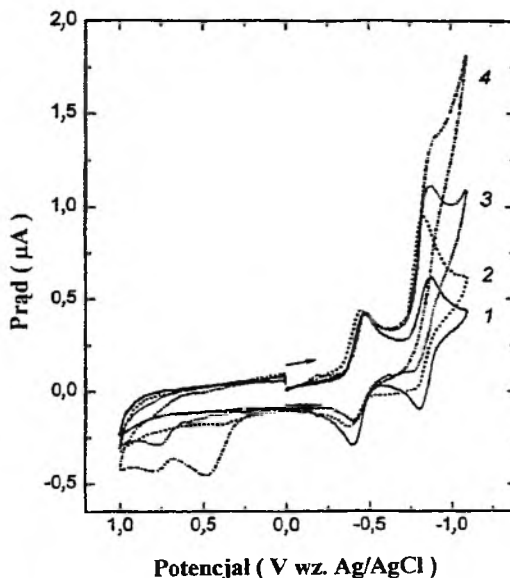
Układ redoks	Rozpuszczalnik i elektrolit	Standardowa stała szybkości [cm/s]	Współczynnik przeniesienia ładunku	Literatura
$C_{60}/C_{60}^-$	BN	0,10		[44]
	0,1 M TBAClO <sub>4</sub>	0,5 <sup>a</sup>		
	BN	0,18		[44]
	0,1 M TEAClO <sub>4</sub>	0,7 <sup>a</sup>		
	BN	0,12 ± 0,02	0,52 ± 0,05	[44]
	0,1 M TBABF <sub>4</sub>			
	DCM	0,33		[44]
	0,1 M TEAClO <sub>4</sub>			
	DCM	0,35 <sup>b</sup>		[47]
	0,1 M TEAClO <sub>4</sub>			
DCN	> 1		[49]	
0,1 M TBAClO <sub>4</sub>				
ODB	0,46 ± 0,08	0,43 ± 0,05	[45]	
0,1 M TBABF <sub>4</sub>				
ACN/tol (1:5 v/v)	0,19		[48]	
0,1 M TBABF <sub>4</sub>				
$C_{60}^-/C_{60}^{2-}$	BN	0,04		[44]
	0,1 M TBAClO <sub>4</sub>	0,2 <sup>a</sup>		
	BN	0,09		[44]
	0,1 M TEAClO <sub>4</sub>	0,2 <sup>a</sup>		
	DCM	0,34 <sup>b</sup>		[47]
	0,1 M TEAClO <sub>4</sub>			
ACN/tol (1:5 v/v)	0,19		[48]	
0,1 M TBABF <sub>4</sub>				
$C_{60}^{2-}/C_{60}^{3-}$	DCM	0,32 <sup>b</sup>		[47]
	0,1 M TEAClO <sub>4</sub>			
	ACN/tol (1:5 v/v)	0,19		[48]
0,1 M TBABF <sub>4</sub>				
$C_{60}^{3-}/C_{60}^{4-}$	DCM	0,27 <sup>b</sup>		[47]
	0,1 M TEAClO <sub>4</sub>			
	ACN/tol (1:5 v/v)	0,17		[48]
0,1 M TBABF <sub>4</sub>				
$C_{60}^{4-}/C_{60}^{5-}$	ACN/tol (1:5 v/v)	0,067		[48]
	0,1 M TBABF <sub>4</sub>			
$C_{70}/C_{70}^-$	BN	0,09		[22]
	0,1 M TBAClO <sub>4</sub>			
	DCM	0,21		[22]
0,1 M TBAClO <sub>4</sub>				

BN – benzonitryl, DCM – dichlorometan, ODB – *o*-dichlorobenzen, ACN – acetonitryl, tol – toluen.

<sup>a</sup> Wartości skorygowane na efekt asocjacji jonowej.

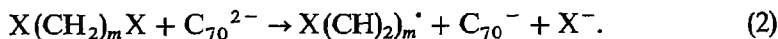
<sup>b</sup> Wartości uśrednione dla badanego zakresu szybkości zmian potencjału (100–1000 V/s).

geniczną katalityczną redukcję  $\alpha,\omega$ -dichlorowcoalkanów  $X(CH_2)_mX$  ( $X = Cl, Br, I$ , natomiast  $m = 2-8$ ) przez aniony  $C_{60}^{n-}$  i  $C_{70}^{n-}$  ( $n = 2$  i  $3$ ) [25-27]. Przykładowe cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne rejestrowane w roztworach zawierających fuleren  $C_{70}$  oraz dichlorowcopochodne alkanów przedstawione zostały na rys. 5. Wzrost prądu w zakresie potencjałów drugiego pik



Rys. 5. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne rejestrowane w roztworze benzonitrylu zawierającego 0,1 mM  $C_{70}$  (1), 0,1 mM  $C_{70}$  i 0,4 M 1,2-dichloroetanu (2), 0,1 mM  $C_{70}$  i 0,4 M 1,2-dibromoetanu (3) oraz 0,1 mM  $C_{70}$  i 0,4 M 1,2-dijodoetanu (4). Elektrolitem podstawowym był 0,1 M (TBA)PF<sub>6</sub>. Szybkość zmian potencjału wynosiła 100 mV/s [27]

redukcji  $C_{70}$  związany jest z przebiegiem procesu katalitycznego przeniesienia ładunku z anionu  $C_{70}^{2-}$  na cząsteczkę dichlorowcopochodnej alkanu, prowadzącego do odtworzenia substratu procesu elektrodowego:



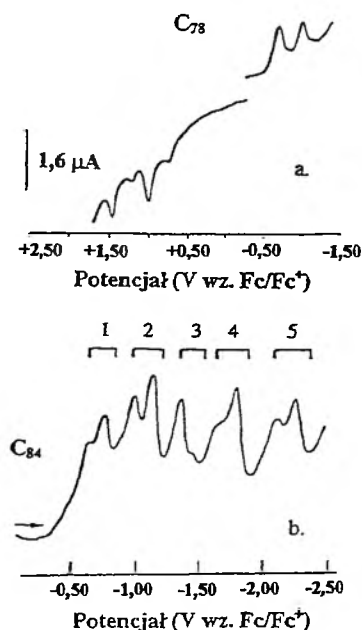
Rodniki  $X(CH)_2)_m \cdot$  ulegają procesom następczej dimeryzacji oraz dalszej redukcji, prowadzącym do powstawania mieszaniny produktów, wśród których można wyróżnić *n*-alkany, alkeny, cykloalkany oraz chlorowcoalkany [27]. Szybkość reakcji (2), która jest etapem ograniczającym szybkość całej przemiany, zależy bardzo istotnie od rodzaju chlorowca i rośnie w szeregu  $Cl < Br < I$ . Chlorowcopochodne alkanów o krótkich łańcuchach węglowych łatwiej ulegają katalitycznej redukcji niż dichlorowcoalkany o łańcuchach długich. Nieco silniejszy efekt katalityczny wykazują aniony  $C_{60}$  niż analogi fulerenu  $C_{70}$  [26, 27]. Omawiane prace D'Souzy i Kutnera [25-27] wyma-

gają wyróżnienia nie tylko ze względu na bardzo obszerny materiał wyników badań, ale również ze względu na fakt, że są one firmowane przez polskie laboratorium.

## B. ELEKTROCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI WYŻSZYCH FULERENÓW

Przez długi czas możliwości badania fizykochemicznych właściwości wyższych fulerenów ograniczone były trudnościami wyodrębniania i oczyszczania małych ilości wyższych frakcji fulerenowych z sadzy poreakcyjnej. Rozwój technik rozdzielania i oczyszczania, a także ustalenie warunków syntezy, w których wzrasta wydajność tworzenia wyższych frakcji, pozwalają obecnie na produkcję tych związków w ilościach umożliwiającą badanie ich właściwości. Dodatkowym problemem utrudniającym interpretację wyników eksperymentalnych jest występowanie wielu form izomerycznych, trudnych do rozdzielania. Problem ten ujawnia się szczególnie wyraźnie w wypadku pomiarów elektrochemicznych. Bardzo często bowiem izomery tego samego fulerenu wykazują różnice w rozkładzie elektronowych poziomów energetycznych, czego wynikiem jest ich odmienne zachowanie elektrodowe. Z reguły jednak izomery mające taką samą symetrię, jak np. dwa enancjomery fulerenu  $C_{76}$  o symetrii  $D_2$  [53], mają identyczne właściwości redoks [54]. Fuleren  $C_{78}$  występuje w trzech postaciach izomerycznych [54]. Izomery o symetrii  $C_{2v}$  i  $C_{2v'}$  mają jednakową charakterystykę elektrochemiczną, różną jednak od obserwowanej dla izomeru o symetrii  $D_3$  [54]. Krzywa chronowoltamperometryczna rejestrowana w roztworze 1,1,2,2-tetrachloroetanu zawierającym  $C_{78}$  przedstawiona jest na rys. 6a. W badanym zakresie potencjałów obserwowane są dwa piki redukcji odpowiadające tworzeniu mono- i dwuujemnie naładowanych anionów  $C_{78}^-$  i  $C_{78}^{2-}$ . Potencjały redukcji niezależne są zatem od rodzaju izomeru obecnego w roztworze. W zakresie potencjałów dodatnich obserwuje się jednak wyraźne występowanie dwóch sekwencji pików utlenienia. Wyższe piki chronowoltamperometryczne odpowiadają utlenianiu izomeru  $C_{2v}$ - $C_{78}$ , niższe natomiast odpowiedzialne są za proces utleniania izomeru o symetrii  $D_3$  [54]. Obserwowane dla tego fulerenu zachowanie elektrodowe zgodne jest z rozkładem poziomów elektronowych w izomerach o różnej symetrii. Obliczono, że energia orbitalu LUMO, odpowiadającego za potencjał procesu redukcji, jest jednakowa dla wszystkich izomerów. Energia orbitalu HOMO izomeru  $D_3$ - $C_{78}$  jest niższa od tejże energii obliczonej dla  $C_{2v}$ - $C_{78}$  [55], czyniąc ten pierwszy bardziej podatnym na proces utleniania. Prezentowane ostatnio wyniki badań rozdzielonych i oczyszczonych izomerów  $C_{2v}$ - $C_{78}$  i  $D_3$ - $C_{78}$  pokazują jednak, że w roztworze dichlorometanu obserwuje się także różnice potencjałów dwóch pierwszych procesów redukcji [56]. Izomer  $D_3$ - $C_{78}$  wymienia pierwszy i drugi elektron przy potencjałach o 60 i 100 mV mniej ujemnych niż  $C_{2v}$ - $C_{78}$ .





Rys. 6. (a) Cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna fulerenu C<sub>78</sub> rejestrowana w roztworze 1,1,2-tetrachloroetanu zawierającego (TBA)PF<sub>6</sub> jako elektrolit podstawowy. Szybkość zmian potencjału wynosiła 60 mV/s [54]. (b) Różnicowa pulsowa krzywa woltamperometryczna nasyconego C<sub>84</sub> roztworu pirydyny zawierającego (TBA)ClO<sub>4</sub> jako elektrolit podstawowy. Szybkość zmian potencjału wynosiła 2 mV/s, amplituda pulsu 40 mV [58]

Izomery fulerenów C<sub>82</sub> [57] oraz C<sub>84</sub> [58] wykazują różnice w potencjałach redukcji. Rys. 6b przedstawia pulsowe różnicowe krzywe woltamperometryczne rejestrowane w roztworze pirydyny zawierającym C<sub>84</sub>, pozwalające wyróżnić dwie sekwencje pików odpowiadające redukcji izomerów *D*<sub>2</sub>-C<sub>84</sub> i *D*<sub>2d</sub>-C<sub>84</sub>.

Dla wyższych fulerenów obserwuje się znacznie mniejsze różnice w energiach poziomów LUMO i HOMO [54, 59], co w konsekwencji prowadzi do przesunięcia potencjału utleniania i redukcji fulerenu w stronę odpowiednio mniej dodatnich i mniej ujemnych wartości potencjałów. Dla wielu wyższych fulerenów obserwowano dobrą liniową korelację między różnicą potencjałów pierwszego stopnia utleniania i redukcji a wartością przerwy energetycznej między poziomami LUMO a HOMO [54].

### C. ELEKTROCHEMIA POCHODNYCH FULERENÓW

Fulereny są związkami mało aktywnymi chemicznie. Obecność jednakże w ich strukturze podwójnych wiązań pozwala na tworzenie szeregu pochodnych. Możliwe jest przyłączenie prostych cząsteczek, takich jak H<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> czy O<sub>2</sub>.

Wiele kompleksów metali przejściowych reaguje z fulerenami, tworząc połączenia z udziałem elektronów  $\pi$  wiązania podwójnego, podobnie jak w wypadku kompleksów metali przejściowych z alkenami. Przeprowadono również syntezę szeregu związków organofulerenowych. Tworzą się one w reakcjach addycji 1,2 z udziałem podwójnych wiązań sieci fulerenowej, przy czym struktura tej sieci pozostaje niezmienną. Bardzo często tworzeniu związków tego typu towarzyszy powstawanie trój-, pięcio- lub sześćoatomowego pierścienia na zewnątrz sieci węglowej fulerenu. Bardzo interesującą grupę związków stanowią endohedralne metalofulereny, w wypadku których małe kationy metali uwięzione są wewnątrz sieci. Same cząsteczki fulerenów mogą być również zamykane w strukturach makromolekuł, tworząc kompleksy inkluzyjne. Warunki syntezy wymienionych połączeń z udziałem fulerenów oraz opis ich właściwości chemicznych przedstawiony został w pracach monograficznych [60–64].

#### ELEKTROCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI ENDOHEDRALNYCH METALOFULERENÓW

Podstawowa trudność w badaniu tej grupy związków, podobnie jak w wypadku wyższych fulerenów, wynika z małych ilości dostępnego do badań materiału. Metalofulereny łatwo ulegają rozkładowi pod wpływem wilgoci i tlenu. Konieczne jest zatem prowadzenie badań w atmosferze beztlenowej z zachowaniem szczególnych warunków czystości rozpuszczalników. W przeważającej większości obiektom badań były monometalofulereny [65–74]. Ostatnio jednak opublikowane zostały wyniki elektrochemicznych badań układów zawierających dwa, a nawet trzy atomy metalu wewnątrz sieci fulerenowej [68, 69, 71, 72]. Właściwości redoks metalofulerenów bardzo różnią się od uzyskanych dla „pustych” analogów. Rys. 7 przedstawia wyniki badań woltamperometrycznych szeregu endohedralnych metalopochodnych fulerenu  $C_{82}$  [70]. Ulegają one znacznie łatwiej utlenieniu niż analogi nie zawierające atomu metalu. Pierwszy, jednoelektronowy proces utleniania, przebiegający przy potencjałach bliskich 300 mV mierzonych względem potencjału formalnego ferrocenu, jest procesem całkowicie odwracalnym zarówno chemicznie, jak i elektrochemicznie.

Tabela 2. Formalne potencjały redukcji<sup>a</sup>  $C_{82}$  [57] i wybranych metalofulerenów [66, 69]

Związek	$E_1$ [V]	$E_2$ [V]	$E_3$ [V]	$E_4$ [V]
$C_{82}$	-0,47	-0,80	-1,42	-1,84
$La@C_{82}$ -A	-0,41	-1,41	-1,53	-1,79
$La@C_{82}$ -B	-0,47	-1,40 <sup>b</sup>		-2,01
$Gd@C_{82}$	-0,39	-1,38 <sup>b</sup>		-2,22 <sup>b,c</sup>
$Y@C_{82}$	-0,37	-1,34 <sup>b</sup>		-2,22

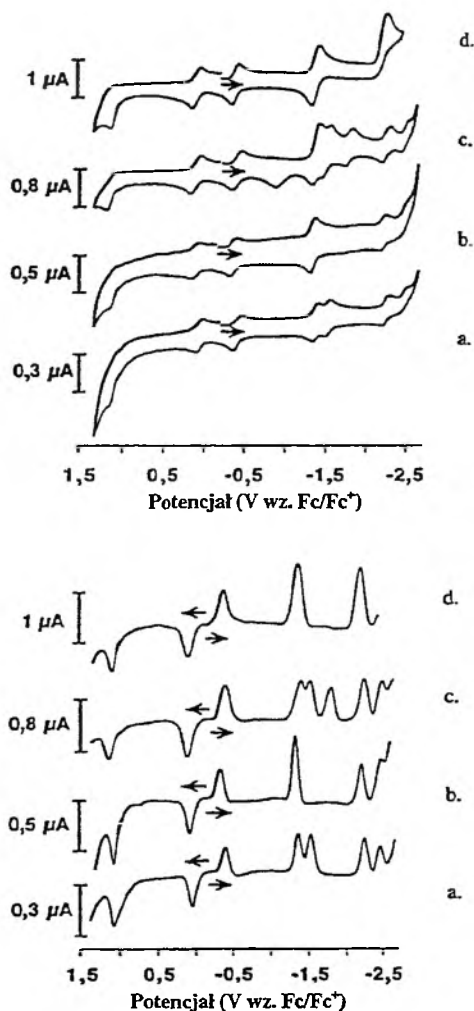
Symbol @ oznacza, że atom metalu znajduje się wewnątrz klatki fulerenowej.

<sup>a</sup> Mierzone względem potencjału formalnego układu ferrocen/ferrocen<sup>+</sup>.

<sup>b</sup> Proces dwuelektronowy.

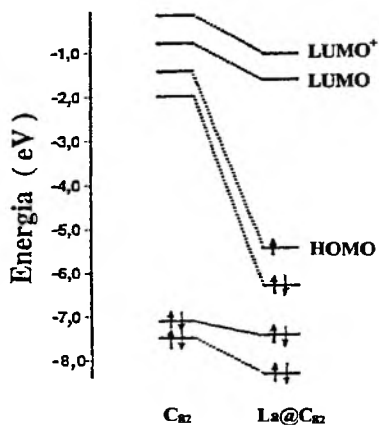
<sup>c</sup> Proces nieodwracalny.

Dla „pustego” fulerenu  $C_{82}$  w roztworze pirydyny nie obserwowano przebiegu procesu utlenienia przy polaryzacji anodowej w dostępnym do badań oknie potencjałowym [57]. Istotne różnice wykazują również procesy redukcji endohedralnych metalopochodnych i prostych fulerenów. Przeniesienie pierwszego elektronu z elektrody na metalofuleren wymaga nieco mniejszego nakładu energii niż w wypadku „pustego” fulerenu. Wymiana następnych elektronów dla metalopochodnych odbywa się jednak przy potencjałach bardziej ujemnych. W przeciwieństwie do prostych fulerenów, dla których każde stadium redukcji jest jednoelektronowe, metalofulereny mogą ulegać również dwuelektronowym procesom elektrodowym (tab. 2 oraz rys. 7).



Rys. 7. Cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna oraz różnicowe pulsowe krzywe woltamperometryczne  $La@C_{82}$  (a),  $Y@C_{82}$  (b),  $Ce@C_{82}$  (c) i  $Gd@C_{82}$  (d) w *o*-dichlorobenzynie zawierającym (TBA)  $PF_6$  jako elektrolit podstawowy. Szybkość zmian potencjału wynosiła 20 mV/s, amplituda pulsu potencjałowego wynosiła 50 mV, a jego szerokość 50 ms [70]

Obserwowane zachowanie można wytłumaczyć analizując rozkład poziomów energetycznych w cząsteczkach metalofulerenów. Na rys. 8 przedstawiono diagram orbitali molekularnych  $\text{La@C}_{82}$  [70]. Tworząc strukturę endohedralną, atom La przekazuje swoje trzy elektrony walencyjne na orbitale LUMO i LUMO + 1 cząsteczki  $\text{C}_{82}$ . Uwzględniając ten proces przeniesienia ładunku, formalny wzór metalofulereu można zapisać w postaci  $\text{La}^{3+} @ \text{C}_{60}^{3-}$ . Trzeba jednak zaznaczyć, że przeniesienie trzeciego elektronu jest częściowe. Z obliczeń *ab initio* wynika [74], że ładunki metalu w  $\text{La@C}_{82}$  i  $\text{Y@C}_{82}$  są odpowiednio równe +2,92 i +2,59. Trzeci elektron jest zdelokalizowany wewnątrz klatki węglowej i nie narusza stabilizacji  $\pi$ -elektronowej struktury fulereu. Orbital HOMO tworzącego się metalofulereu jest zatem tylko w połowie zapełniony. Usunięcie tego pojedynczego elektronu prowadzi do tworzenia bardzo trwałej struktury anionu  $\text{C}_{60}^{2-}$ , tłumacząc łatwość utleniania metalofulereu. Przeniesieniu elektronu z elektrody w procesie redukcji natomiast towarzyszy przesunięcie zdelokalizowanego elektronu na sieć węglową. W ten sposób nowa para elektronowa (elektron z elektrody oraz zdelokalizowany elektron atomu lantanowca) zostają wbudowane w strukturę  $\pi$ -elektronową fulereu. Rezonansowa stabilizacja towarzysząca temu procesowi powoduje, że proces redukcji wymaga niższego nakładu energii w porównaniu z energią niezbędną do przeniesienia elektronu na „pusty” analog.



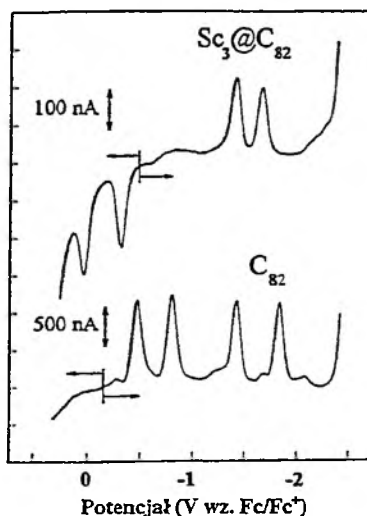
Rys. 8. Schematyczny diagram orbitali molekularnych  $\text{C}_{82}$  i  $\text{La@C}_{82}$  [70]

Suzuki [70], analizując zależność potencjałów utlenienia i redukcji metalofulerenów od parametrów charakteryzujących atom metalu, zaobserwował wyraźną liniową korelację między potencjałami formalnymi procesów utlenienia oraz redukcji a rozmiarami jonu metalu. Tego typu zachowanie wskazuje, że zbliżenie jonu metalu do sieci fulereu może prowadzić do lokalnej zmiany

gęstości elektronowej, czyniąc sieć fulerenową podatniejszą na procesy wymiany ładunku.

Pokazano również, że istotne różnice we właściwościach redoks wykazują izomery tego samego metalofulereu. Dwa wyizolowane izomery  $\text{La}@C_{84}$  mają różne potencjały redukcji (tab. 2). Drugie stadium redukcji izomeru  $\text{La}@C_{84}$ -B jest dwuelektronowe. W wypadku  $\text{La}@C_{84}$ -A obserwowano natomiast przebieg dwóch, wyraźnie rozdzielonych jednoelektronowych procesów. Różnice te wynikają prawdopodobnie z różnego położenia atomów lantanu wewnątrz klatki fulerenowej w obydwu izomerach [71]. Wyniki badań zachowania elektrochemicznego trzech izomerów  $\text{Tm}@C_{82}$  [73] również wskazują na istotne różnice ich właściwości redoks.

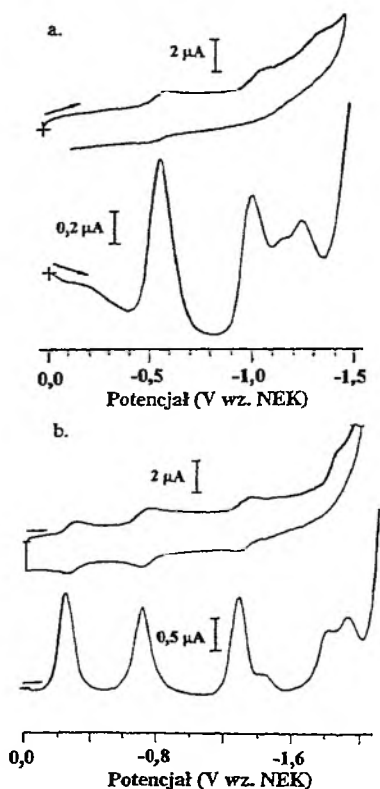
Przedstawiono także wstępne wyniki badań elektrochemicznych endohedralnych polimetalofulereu. Rezultaty uzyskane dla  $\text{La}_2@C_{80}$  [69] oraz  $\text{Sc}_3@C_{82}$  [72] pokazują, że są one jeszcze silniejszymi akceptorami elektronów niż monometalofulereu. Mają też one bardzo niską przerwę energetyczną między orbitalami HOMO a LUMO. Dla cząsteczki  $\text{La}_2@C_{80}$  sugerowano, że pierwsze dwa elektrony przenoszone są na atomy metalu w procesie utleniania. Dla metalofulereu  $\text{Sc}_3@C_{82}$  postulowano natomiast, że rozkład poziomów elektronowych w tej cząsteczce jest podobny do rozkładu orbitali molekularnych w monometalofulereu. Tworzeniu  $\text{Sc}_3@C_{82}$  towarzyszy przeniesienie 4 elektronów z atomu metalu na sieć węglową fulereu. Formalnie zatem wzór tego związku można zapisać w postaci  $\text{Sc}_3^{4+}@C_{82}^{4-}$ . Taka struktura łatwo pozwala wyjaśnić przebieg voltamperogramów przedstawionych na rys. 9.



Rys. 9. Zmiennoprądowe prostokątne krzywe voltamperometryczne  $\text{Sc}_3@C_{82}$  i  $C_{82}$  w pirydynie zawierającej  $(\text{TBA})\text{ClO}_4$  jako elektrolit podstawowy. Częstość zmian potencjału wynosiła 15 Hz, a amplituda 25 mV [72]

## ELEKTROCHEMIA INKLUZYJNYCH KOMPLEKSÓW FULLERENÓW

Reagując z cyklodekstrynami [75–77], kaliksarenami [78–80] oraz eterami azakoronowymi [81], fulereny tworzą kompleksy inkluzyjne, w których spełniają rolę „gościa”. Cyklodekstrynowe kompleksy są szczególnie interesujące z tego względu, że rozpuszczają się w niewielkich ilościach w wodzie oraz organicznych rozpuszczalnikach polarnych. W roztworze wodnym kompleks  $\gamma$ -CD/C<sub>60</sub> redukuje się trójstopniowo (rys. 10) [77]. Przeniesienie pierwszego elektronu jest odwracalne. Drugi proces redukcji sprzężony jest z następującą reakcją chemiczną. Przy wysokich szybkościach polaryzacji udaje się jednak uzyskać elektrochemiczną odwracalność tego procesu. Przeniesieniu trzeciego elektronu towarzyszy natomiast nieodwracalne uwolnienie anionu C<sub>60</sub><sup>3-</sup> i jego reakcja chemiczna z wodą. W roztworze N,N-dimetyloformamidu obserwowano natomiast sześciostopniową redukcję kompleksu  $\gamma$ -CD/C<sub>60</sub> [77]. Pierwsze cztery procesy związane są z redukcją C<sub>60</sub>, a dwa ostatnie są wynikiem



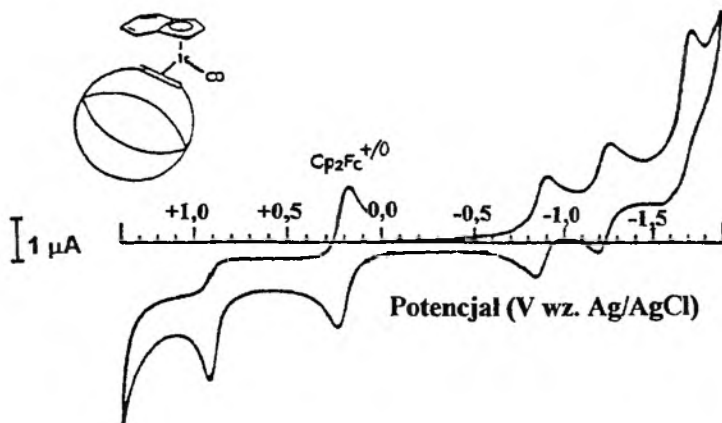
Rys. 10. Cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna oraz różnicowe pulsowe krzywe woltamperometryczne roztworów nasyconych  $\gamma$ -CD/C<sub>60</sub>. 0,15 M LiClO<sub>4</sub> w wodzie (a) i 0,1 M (TBA)ClO<sub>4</sub> w DMF (b). Szybkość zmian potencjału wynosiła 50 mV/s dla cyklicznej oraz 10 mV/s dla pulsowej woltamperometrii, amplituda pulsu potencjałowego wynosiła 20 mV, a jego szerokość 50 ms [77]

redukcji produktów chemicznej reakcji anionów  $C_{60}$  z rozpuszczalnikiem. Badano również elektrochemiczne zachowanie kompleksu  $\gamma$ -CD/ $C_{60}$  (2:1) w roztworze wodnym [82]. Kompleks ten adsorbuje się na powierzchni elektrody rtęciowej. W stanie zaadsorbowanym pierwszy stopień redukcji jest odwracalny, a trzy kolejne jednoelektronowe procesy przeniesienia ładunku całkowicie nieodwracalne. Pokazano również [83], że na elektrodzie modyfikowanej kompleksem  $\gamma$ -CD/ $C_{60}$  (2:1) zachodzi elektrokatalityczna redukcja hemoglobiny.

Pomimo licznych dowodów wskazujących na możliwość tworzenia inkluzyjnych połączeń między  $C_{60}$  a kaliksarenami [78–80], nie udało się bezpośrednio zaobserwować wpływu tych makrocząsteczek na proces redukcji  $C_{60}$ . Rezultaty badań elektrochemicznych wskazują natomiast na możliwość powstawania w roztworach połączeń między tworzonymi elektrochemicznie anionami  $C_{60}$  a dietylowym estrem *p-tert*-butylokaliks[8,5 lub 4]arenu [84]. Proces kompleksowania dwu-, trój- oraz czteroujemnie naładowanych anionów  $C_{60}$  tymi makrocząsteczkami prowadzi do formowania się dodatkowych pików chronowoltamperometrycznych. Energia wiązania anionu fulerenowego przez kaliksaren wzrasta przy podwyższeniu ujemnego ładunku sieci  $C_{60}$ . Potencjały procesów redukcji tworzących się związków inkluzyjnych przesunięte są o około 140–180 mV w stronę bardziej ujemnych wartości potencjałów, świadcząc o stosunkowo niskiej energii wiązania w tworzących się kompleksach inkluzyjnych.

#### WŁAŚCIWOŚCI REDOKS KOMPLEKSÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH Z FULERENAMI

Połączenia metali przejściowych z fulerenami wykazują właściwości redoks, będące kombinacją właściwości struktury fulerenowej oraz kompleksu metalu. Rys. 11 przedstawia chronowoltamperogram rejestrowany w roztworze



Rys. 11. Krzywa chronowoltamperometryczna  $(\eta^5-C_9H_7)Ir(CO)(\eta^2-C_{60})$  rejestrowana w roztworze dichlorometanu zawierającego 0,1 M (TBA)PF<sub>6</sub>. Szybkość zmian potencjału wynosiła 100 mV/s [85]

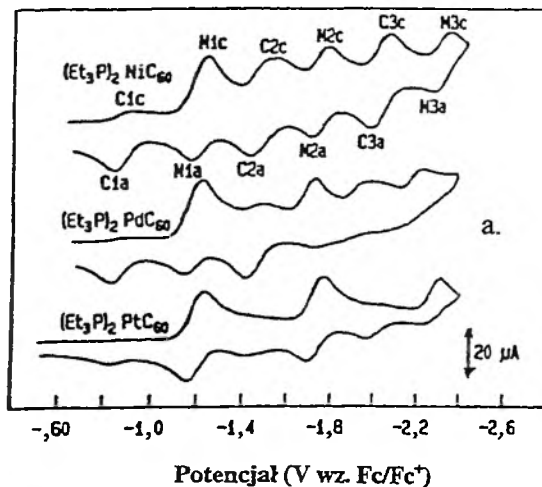
dichlorometanu zawierającym  $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ir}(\text{CO})(\eta^2\text{-C}_{60})^{(1)}$  [85]. Dwa odwracalne piki redukcji odpowiadają przeniesieniu elektronów na sieć węglową fulerenu. Potencjały tych pików są o około 100 mV bardziej ujemne niż potencjały redukcji  $\text{C}_{60}$  uzyskane w tych samych warunkach, co świadczy o niskiej energii oddziaływania  $\text{C}_{60}$  i Ir. Trzeci nieodwracalny pik redukcji oraz, obserwowane w dodatnim zakresie potencjałów, piki utlenienia związane są natomiast z przeniesieniem ładunku na atom metalu. Ich nieodwracalność jest wynikiem następujących reakcji chemicznych prowadzących do rozkładu kompleksu.

Przedmiotem bardzo szczegółowych i ciekawych badań [20, 86] było zachowanie elektrochemiczne szeregu metalofosfinowych kompleksów  $\text{C}_{60}$  o składzie  $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}]_x(\eta^2\text{-C}_{60})$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  lub  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{M} = \text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$  i  $\text{Pt}$ ,  $x = 1\text{--}6$ ). Przykładowa krzywa chronowoltamperometryczna pokazująca wpływ metalu na właściwości redoks tych kompleksów, przedstawiona jest na rys. 12a. Dwie sekwencje pików, oznaczone symbolami „C” i „M”, są następstwem równowag chemicznych mających miejsce w tym układzie (rys. 12b). Piki oznaczone symbolem „M” odpowiadają redukcji  $\text{C}_{60}$  związanego w kompleks z jonami metalu, piki „C” natomiast – redukcji wolnego  $\text{C}_{60}$  tworzącego się w wyniku rozpadu anionów metalofosfinowych kompleksów  $\text{C}_{60}$ . Rozpad kompleksu jest tym łatwiejszy, im wyższy jest ładunek ujemny sieci fulerenu. Szybkość rozpadu zależy również od kationu metalu i maleje w szeregu  $\text{Ni} < \text{Pd} < \text{Pt}$ . Obserwowano większą trwałość anionów metalotrietylofosfinowych kompleksów  $\text{C}_{60}$  w porównaniu z analogami trifenyłowymi. Potencjały redukcji kompleksów przesunięte są w stosunku do potencjałów redukcji wolnego  $\text{C}_{60}$  o ok. 350 mV w stronę ujemnych wartości. Potencjały redukcji kompleksów prawie nie zależą od rodzaju metalu. Bardzo silny jest natomiast wpływ liczby fosfinowych kompleksów metalu związanych z  $\text{C}_{60}$ . Obserwowane efekty są wynikiem stosunkowo wysokiej energii oddziaływania metalu z fulerem. Tworzeniu wiązania między metalem a  $\text{C}_{60}$  towarzyszy usunięcie jednego wiązania podwójnego z sieci fulerenu. Jednocześnie dzięki efektowi wiązania wstecznego i przesunięciu części gęstości elektronowej z metalu na fuleren, pozostałe 29 wiązań pozostaje nienaruszonych [20]. Usunięcie wiązania podwójnego ze sprzężonego układu zawsze prowadzi do podwyższenia energii orbitalu LUMO, a co za tym idzie, do zmniejszenia powinowactwa elektronowego cząsteczki. Efekt wiązania wstecznego nie jest jednak silny. W przeciwnym bowiem razie należy oczekiwać istotnego wpływu natury metalu na potencjały redukcji kompleksów.

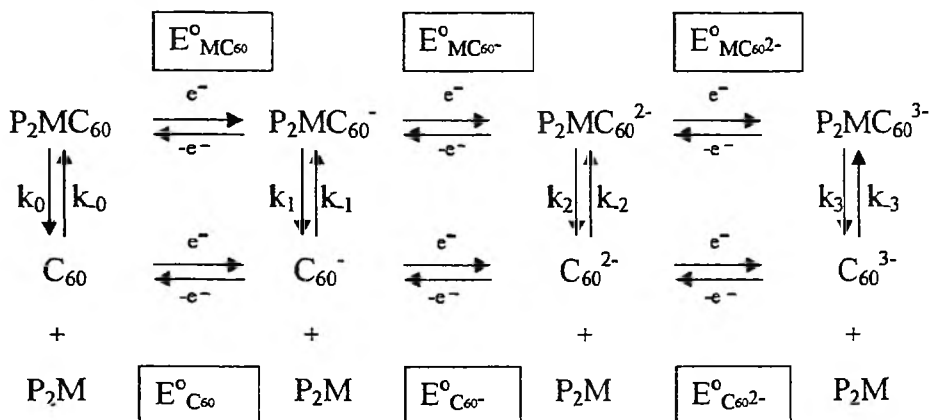
Rodzaj kationu metalu związanego w kompleks z  $\text{C}_{60}$  ma natomiast bardzo istotny wpływ na potencjały utlenienia metalofosfinowych kompleksów  $\text{C}_{60}$  (rys. 13a) [86]. Liczba stopni utlenienia równa jest liczbie grup  $(\text{PR}_3)_2\text{M}$  związanych w kompleks z siecią fulerenu (rys. 13b). Podobnie jak ma to miejsce

(1) Symbol  $\eta^2$  oznacza, że w wiązanie z metalem zaangażowana jest para elektronowa jednego z wiązań  $\pi$  liganda fulerenu.





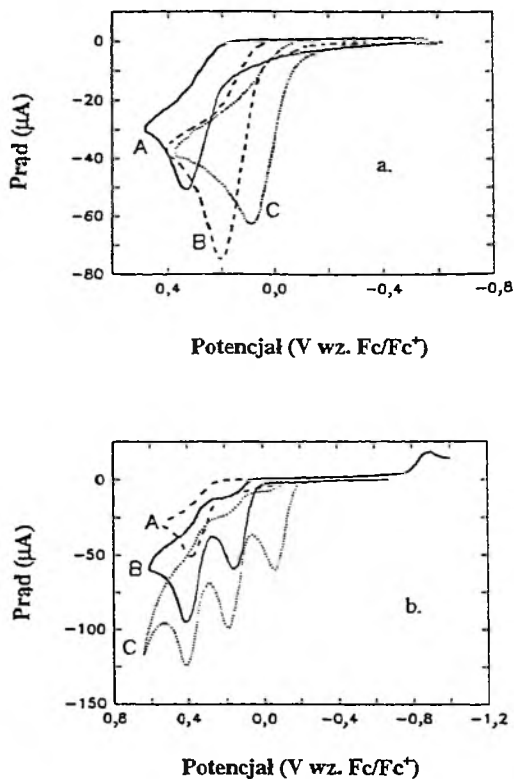
b.



$$K_0 = [P_2M][C_{60}]/[P_2MC_{60}] \quad K_1 = [P_2M][C_{60}^-]/[P_2MC_{60}^-]$$

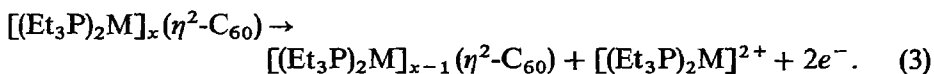
$$K_2 = [P_2M][C_{60}^{2-}]/[P_2MC_{60}^{2-}] \quad K_3 = [P_2M][C_{60}^{3-}]/[P_2MC_{60}^{3-}]$$

Rys. 12. (a) Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne rejestrowane w roztworach tetrahydrofuranu zawierających  $[(Et_3P)_2M](\eta^2-C_{60})$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ) oraz 0,2 M  $(TBA)PF_6$  jako elektrolit podstawowy. Szybkość zmian potencjału wynosiła 20 mV/s. (b) Równowagi redoks oraz równowagi chemiczne procesu redukcji  $[(Et_3P)_2M](\eta^2-C_{60})$  [20]



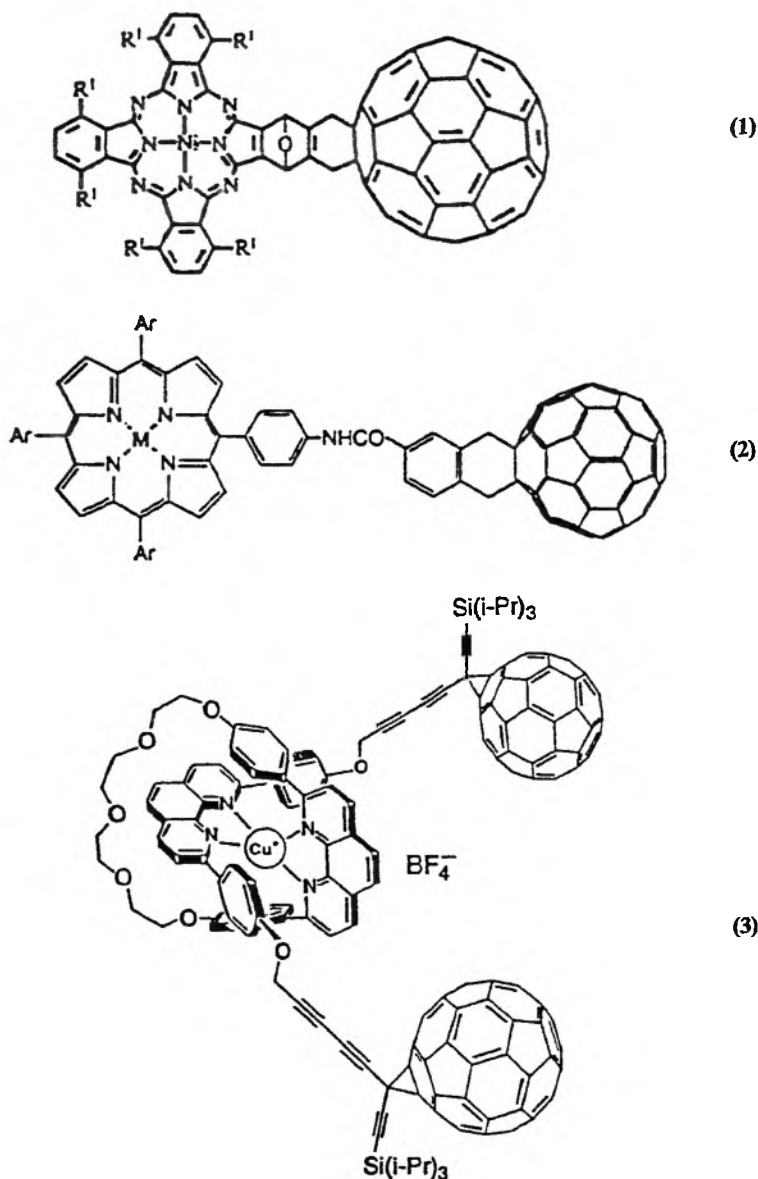
Rys. 13. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne rejestrowane w roztworach tetrahydrofuranu zawierających 0,5 mM  $[(Et_3P)_2M](\eta^2-C_{60})$  ( $M = Pt(A), Pd(B)$  i  $Ni(C)$ ) (a) oraz 0,5 mM  $[(Et_3P)_2Pt]_x(\eta^2-C_{60})$  ( $x = 1(A), 2(B)$  i  $3(C)$ ) (b). Elektrolitem podstawowym był 0,2 M  $(TBA)PF_6$ . Szybkość zmian potencjału wynosiła 20 mV/s [86]

dla procesów redukcji, również w wypadku reakcji anodowych obserwuje się doskonałą liniową zależność między potencjałem pików odpowiadającego procesowi usunięcia pierwszego elektronu z kompleksu a liczbą atomów metalu związanych z  $C_{60}$ . Dla kompleksów  $[(Et_3P)_2M]_x(\eta^2-C_{60})$  ( $x = 1-3$ ) proces utlenienia, polegający na usunięciu dwóch elektronów z trietylofosfinowego kompleksu metalu i dysocjacji wiązania  $M-(\eta^2-C_{60})$ , może być zapisany w następującej formie:



Dla  $x = 4-6$  obserwowano natomiast częściową odwracalność pierwszego stopnia utlenienia, który prawdopodobnie jest jednoelektronowy.

Badano również właściwości elektrochemiczne kompleksów, w których atomy metalu nie były bezpośrednio związane z siecią fullerenu [87-92]. Struktury niektórych z tych kompleksów przedstawiono na rys. 14. We wszystkich

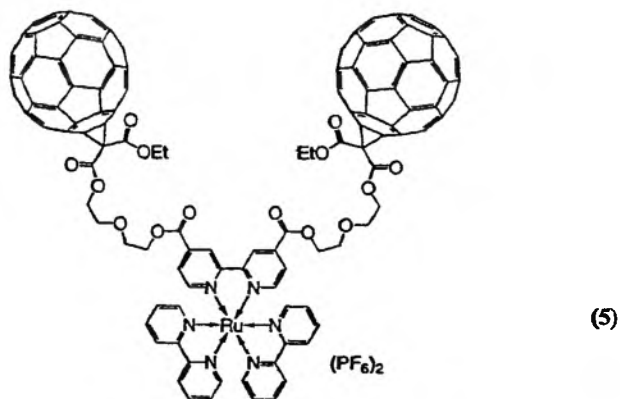
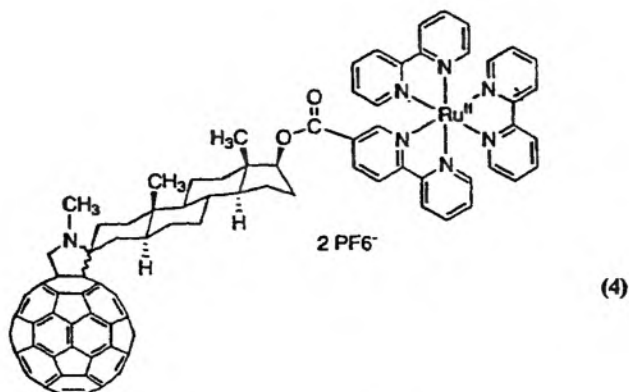


Rys. 14. Struktury badanych elektrochemicznie wybranych połączeń kompleksów metali przejściowych i  $C_{60}$ .  $R' = C_7H_{15}$  (1);  $M = H_2$ ,  $M = Zn$ ,  $Ar = 3,5-(t-Bu)_2C_6H_3$  (2)

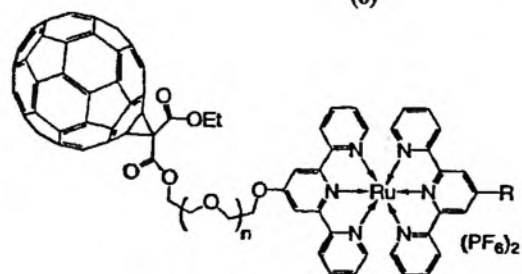
przypadkach obserwowane właściwości redoks były związane z przeniesieniem ładunku bądź na sieć fulerenu, bądź na kompleks metalu. Wyniki tych pomiarów sugerują, że oddziaływanie między siecią węglową fulerenu a ligandem nie wpływa istotnie na zmianę właściwości redoks obydwu komponentów związku. Wyjątek stanowi kompleks  $Si-C_{60}-Cu$  (3) [90]. Potencjał formalny układu

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$  w kompleksie związanym z siecią  $\text{C}_{60}$  jest znacznie bardziej dodatni niż w wyjściowym kompleksie katenatowym.

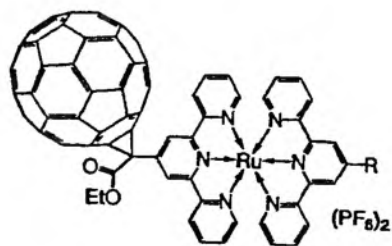
Wiele uwagi poświęcono też pochodnym fulerenów kowalencyjnie związanych z kompleksami Ru(II) [91, 92]. Zainteresowanie tymi związkami wynikało z potencjalnych możliwości przebiegu procesu wewnątrzcząsteczkowej wymiany



(6) (7)



$\text{R} = \text{H}, \text{N}(\text{CH}_3)_2$   
 $n = 0, 1$



$\text{R} = \text{H}, \text{N}(\text{CH}_3)_2$

Rys. 15. Struktury pochodnych fulerenu  $\text{C}_{60}$  kowalencyjnie związanych z kompleksami Ru(II)

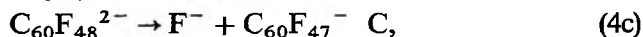
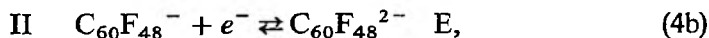
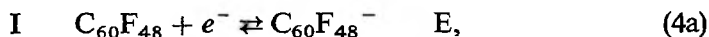
elektronu między kompleksem Ru(II) a siecią C<sub>60</sub>, prowadzącego do tworzenia układów z rozseparowanym ładunkiem. Struktury niektórych z badanych związków przedstawiono na rys. 15. Pirolidynowa pochodna fulerenu C<sub>60</sub> z kowalencyjnie przyłączonym tris(2,2'-bipirydino)Ru(II) (4) ulega jednoelektronowemu odwracalnemu utlenieniu centrum metalu w zakresie potencjałów dodatnich. W zakresie potencjałów ujemnych obserwuje się natomiast dziesięć jednoelektronowych procesów redukcji. Pięć z nich związanych jest z przeniesieniem ładunku na sieć fulerenową, a pięć pozostałych – na ligandy bipirydynowe [91]. Układ ten jest przykładem wewnątrzcząsteczkowego przekaźnika ładunku. Silne właściwości akceptorowe sieci fulerenowej powodują, że wzbudzony fotonami kompleks Ru(II) przekazuje elektron klatratom węglowym, co prowadzi do rozseparowania ładunku i powstawania układu Ru<sup>3+</sup>-C<sub>60</sub><sup>-</sup> [91].

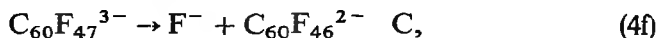
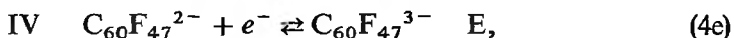
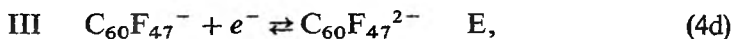
W wypadku związków (5), (6) i (7) obserwowano przesunięcie potencjału redukcji grup fulerenowych w stronę mniej ujemnych potencjałów [92]. Potencjał utleniania kompleksu Ru(II) związanego z pochodną fulerenu jest natomiast znacznie bardziej dodatni (o ok. 300–400 mV) niż potencjał utleniania analogu nie zawierającego C<sub>60</sub>. Świadczy to o silnym oddziaływaniu między centrum metalicznym a gęstością elektronową π fulerenu [92]. Absorpcyjne widma elektronowe omawianych kompleksów Ru(II) wskazują jednak na brak przeniesienia ładunku z ligandów bi- oraz tetrapirydynowych na sieci C<sub>60</sub> w tych układach.

#### ELEKTROCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI PRODUKTÓW REAKCJI PRZYŁĄCZENIA FLUORU, WODORU I TLENU DO FULERENÓW

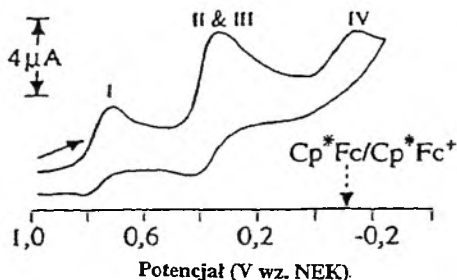
Elektrochemiczne właściwości pochodnych fulerenów zależą w dużym stopniu od własności donorowo-akceptorowych podstawnika oraz od liczby podstawników związanych z siecią węglową. Obrazują to dane przedstawione w tab. 3. Przeniesienie elektronu z elektrody na pochodne fulerenów z reguły związane jest z przebiegiem następczych reakcji prowadzących do uwolnienia C<sub>60</sub> lub istotnych zmian w strukturze sieci fulerenowej.

Zgodnie z oczekiwaniem, wprowadzenie do struktury fulerenowej silnie elektroujemnych rodników fluorowych prowadzi do przesunięcia potencjału redukcji pochodnych w stronę dodatnich wartości [96, 97]. Bardzo duża wartość przesunięcia obserwowana dla C<sub>60</sub>F<sub>48</sub>, C<sub>60</sub>F<sub>46</sub> oraz C<sub>60</sub>F<sub>54</sub> jest wynikiem nie tylko dużej elektroujemności fluoru, ale również liczby atomów przyłączonych do sieci C<sub>60</sub>. Cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna rejestrowana w roztworze zawierającym C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> pokazuje cztery piki redukcji (rys. 16), będące wynikiem następujących procesów [96]:





gdzie E oznacza przeniesienie ładunku, C zaś – reakcję chemiczną.



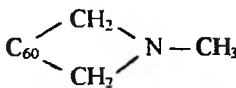
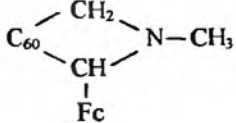
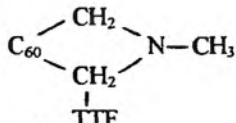
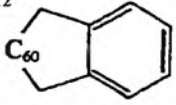
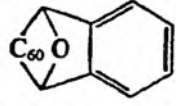
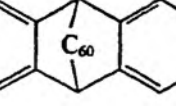
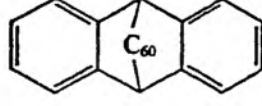
Rys. 16. Krzywa chronowoltamperometryczna 0,5 mM  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  rejestrowana w roztworze dichlorometanu zawierającego 0,1 M  $(\text{TBA})\text{PF}_6$  jako elektrolit podstawowy. Szybkość zmian potencjału wynosiła 200 mV/s [96]

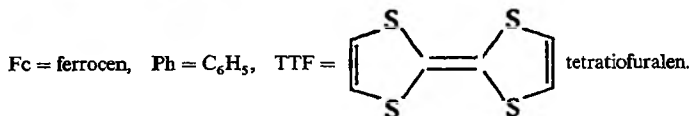
Redukcję  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  opisuje zatem mechanizm EECEEC. Produkty przemian chemicznych (4c) i (4f) zidentyfikowane zostały metodą spektrometrii masowej [96]. Nieco odmienne zachowanie obserwowano dla fluorofulerenu  $\text{C}_{70}\text{F}_{54}$  [97]. W tym wypadku pierwsze dwa etapy wymiany ładunku są odwracalne. Uwolnienie jonu  $\text{F}^-$  następuje dopiero po przeniesieniu trzeciego elektronu. Proces redukcji  $\text{C}_{70}\text{F}_{54}$  opisuje zatem mechanizm EEEEC [97].

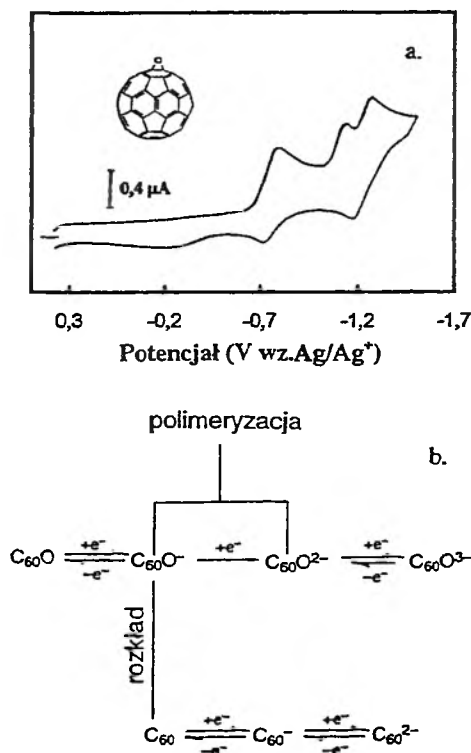
Bardzo ciekawa jest też charakterystyka elektrochemiczna epoksydu  $\text{C}_{60}\text{O}$  [98, 108]. Przyłączenie tlenu do sieci fulerenowej jedynie w niewielkim stopniu zmienia jej podatność na redukcję (tab. 3). Pierwszy elektron lokowany jest na sieci  $\text{C}_{60}$  [108]. Proces ten sprzężony jest z następczą reakcją rozpadu prowadzącą do powstawania wolnego  $\text{C}_{60}$ . Kinetyka rozpadu  $\text{C}_{60}\text{O}^-$  zależy w istotny sposób od rodzaju rozpuszczalnika [108]. Jest bardzo prawdopodobne, że śladowe ilości wody obecne w środowisku reakcji odpowiedzialne są za przebieg tego procesu. W przeniesieniu drugiego elektronu zaangażowane są natomiast orbitale tlenu, a proces ten prowadzi do rozerwania jednego z wiązań  $\text{O} < \text{C}_{60}$ . Powstający aktywny produkt przejściowy inicjuje procesy polimeryzacji [108]. Chronowoltamperometryczna krzywa redukcji  $\text{C}_{60}\text{O}$  oraz schemat procesów elektrodowych przedstawiono na rys. 17.

Pośród licznych produktów przyłączenia  $\text{H}_2$  do sieci fulerenowej [109–113] jedynie właściwości elektrochemiczne  $\text{C}_{60}\text{H}_2$  i  $\text{C}_{70}\text{H}_2$  były przedmiotem badań [93–95, 114]. Zachowanie redoks tego związku bardzo przypomina zachowanie elektrodowe obserwowane dla  $\text{C}_{60}$ .  $\text{C}_{60}\text{H}_2$  redukuje się wielostopniowo, przy czym różnica potencjałów pomiędzy kolejnymi stopniami redukcji jest bliska ok. 450 mV. Produkty procesów elektrodowych są nietrwałe, a ich rozpad prowadzi do powstawania wolnego  $\text{C}_{60}$  [93–95]. Z tego powodu na

Tabela 3. Potencjały redoks pierwszych trzech stopni redukcji wybranych pochodnych C<sub>60</sub> mierzone względem potencjału formalnego odpowiedniego układu C<sub>60</sub><sup>n-</sup>/C<sub>60</sub><sup>(n-1)-</sup>

Pochodna	Potencjały redoks			Literatura
	0/-1	-1/-2	-2/-3	
C <sub>60</sub> H <sub>2</sub>	-0,13	-0,12	-0,17	[93-95]
C <sub>60</sub> F <sub>48</sub>	+1,38			[96]
C <sub>60</sub> F <sub>46</sub>	+1,13			[97]
C <sub>60</sub> O	+0,05			[98]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>60</sub>	-0,13	-0,12	-0,19	[99, 100]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>60</sub>	-0,29	-0,27		[100]
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>60</sub>	-0,12	-0,12		[100]
( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>60</sub>	-0,11	-0,09		[100]
( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>60</sub>	-0,26	-0,25		[100]
C <sub>60</sub> [N <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	-0,20	-0,21	-0,24	[101]
C <sub>60</sub> [N <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	-0,30	-0,34	-0,39	[101]
	-0,11	-0,11	-0,18	[102]
	-0,14	-0,14	-0,20	[102]
	-0,09	-0,10	-0,16	[102]
C <sub>61</sub> Ph <sub>2</sub>	-0,11	-0,09	-0,05	[103]
C <sub>62</sub> Ph <sub>4</sub>	-0,21	-0,15	-0,19	[103]
C <sub>63</sub> Ph <sub>6</sub>	-0,33	-0,25	-0,21	[103]
C <sub>64</sub> Ph <sub>8</sub>	-0,42	-0,32	-0,25	[103]
C <sub>65</sub> Ph <sub>10</sub>	-0,58	-0,45	-0,40	[103]
C <sub>66</sub> Ph <sub>12</sub>	-0,67	-0,56	-0,50	[103]
C <sub>61</sub> H <sub>2</sub> 	-0,12	-0,10	-0,08	[104]
	-0,15	-0,13	-0,16	[105]
	-0,13	-0,09	-0,12	[106]
	-0,11	-0,14	-0,19	[107]

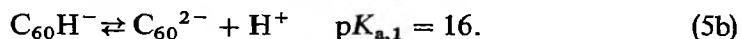
Fc = ferrocen, Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,



Rys. 17. (a) Cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna 0,25 mM  $C_{60}O$  rejestrowana w mieszaninie acetonitryl/toluen (1:4). Elektrolitem podstawowym był 0,1 M  $(TBA)ClO_4$ . Szybkość zmian potencjału wynosiła 100 mV/s. (b) Schemat procesów elektrodowych przebiegających podczas redukcji  $C_{60}O$  [108]

chronowoltamperogramach obserwowane są sygnały prądowe przy potencjałach odpowiadających procesom redukcji wolnego  $C_{60}$ . Szybkość rozpadu anionów  $C_{60}H_2^{n-}$  zależy od ich ładunku, rodzaju rozpuszczalnika oraz od temperatury. Przy wysokich szybkościach polaryzacji efekt następczych reakcji chemicznych zostaje znacząco zredukowany [93]. Podobne zachowanie zauważono dla  $C_{70}H_2$  [94]. W wypadku tej cząsteczki badano właściwości redoks dwóch izomerów, 1,9- $C_{70}H_2$  oraz 7,8- $C_{70}H_2$ , obserwując nieznaczne różnice w ich potencjałach redukcji.

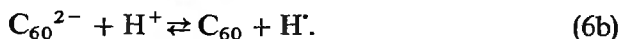
Analiza potencjałów utlenienia anionów  $C_{60}^{n-}$  w środowisku dimetylosulfotlenku w obecności różnych donorów protonu pozwoliła wyznaczyć stałe równowagi następujących przemian [95]:



Reakcje protonowania elektrochemicznie tworzonych jonów  $C_{60}$  badane były także przez Cliffela i Barda [114]. Stwierdzili oni, że anion  $C_{60}^-$  jest bardzo słabą zasadą, o mocy porównywalnej do mocy jonów  $ClO_4^-$  lub  $BF_4^-$ .



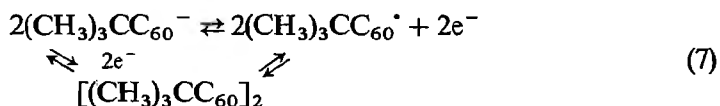
W wypadku reakcji protonowania  $C_{60}^{2-}$  wskazywali oni na możliwość konkurencji między reakcją redoks a procesem protonowania:



#### ELEKTROCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI ORGANICZNYCH POCHODNYCH FULERENÓW

Najprostszyimi organicznymi pochodnymi fulerenów są produkty przyłączenia rodników alkilowych do wiązań podwójnych fulerenów. Proste alkilofulereny  $R_xC_{60}$  ( $R = CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9$  oraz  $x = 2$  lub  $4$ ) w środowisku benzonitrylu redukują się odwracalnie i dwustopniowo w dostępnym do badań zakresie potencjałów [99, 100]. Efekt indukcyjny grup alkilowych powoduje przesunięcie potencjałów redukcji di- oraz tetraalkilowych pochodnych  $C_{60}$  o odpowiednio 120 i 260 mV w stronę potencjałów ujemnych, w stosunku do potencjałów redukcji wolnego fulerenu. Izomery 1,2- oraz 1,4-( $CH_2$ ) $_2C_{60}$  mają identyczne właściwości redoks [100].

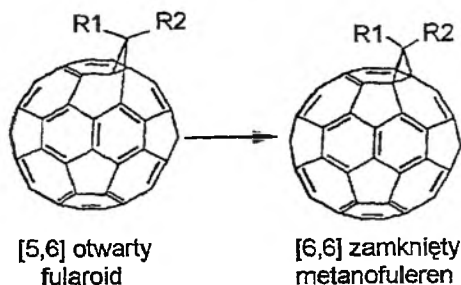
Szczegółowo badano również zachowanie elektrochemiczne  $(CH_3)_3CC_{60}H$  oraz anionu  $(CH_3)_3CC_{60}^-$  w roztworze tetrahydrofuranu oraz dimetylosulfotlenku [105, 115, 116]. Obydwa związki redukują się trójstopniowo. Każde stadium redukcji związane jest z przeniesieniem jednego elektronu. Przesunięcie potencjałów redukcji  $(CH_3)_3CC_{60}H$  jest typowe dla alkilopochodnych  $C_{60}$  i wynosi 140 mV. Ze względu na ujemny ładunek sieci  $C_{60}$  redukcja anionu  $(CH_3)_3CC_{60}^-$  jest natomiast znacznie trudniejsza. W roztworze tetrahydrofuranu redukuje się on przy potencjałach o ok. 650 mV bardziej ujemnych niż potencjał redukcji  $C_{60}$ . W roztworze dimetylosulfotlenku, na skutek silniejszego solwowania anionu, przesunięcie to jest nieco mniejsze i wynosi ok. 400 mV. Rodnikowy produkt jednoelektronowej elektroredukcji ulega dimeryzacji zgodnie z równaniem [116]:



Reakcja dimeryzacji jest odwracalna. Standardowa entalpia swobodna tego procesu ( $\Delta G_{dim}^0$ ) wynosi  $-9,8 \div -11$  kcal/mol. Świadczy to o bardzo niskiej energii wiązania pomiędzy atomami węgla dwóch sieci fulerenowych.

Badano również właściwości redoks 1-( $CH_3$ ) $_3C$ -4- $CH_3$ - $C_{60}$  oraz 1-( $CH_3$ ) $_3C$ -4- $C_6H_5CH_2$ - $C_{60}$  [105]. Zachowanie elektrochemiczne tych związków, jak i bardziej złożonych pochodnych, takich jak 1- $CH_2CH=CHC_6H_5$ (3,5-di-*t*-butylo-4-OSi( $CH_3$ ) $_3$ )-2-hydro- $C_{60}$  [117] oraz krzemometylopochodnych  $C_{60}$  [118] jest zbliżone do obserwowanego dla prostych alkilofulerenów. Warto odnotowania jest natomiast odwracalne zachowanie krzemometylowych pochodnych fulerenu  $C_{60}$  w procesie utlenienia [118].

Prowadzono też intensywne badanie elektrochemii produktów reakcji przyłączenia, prowadzącej do tworzenia trójatomowego pierścienia węglowego na zewnątrz klatki fulerenu [103, 104, 119–132]. Dla tego typu związków możliwe są dwie trwałe struktury (rys. 18) [104]. Otwarcie wiązania pomiędzy

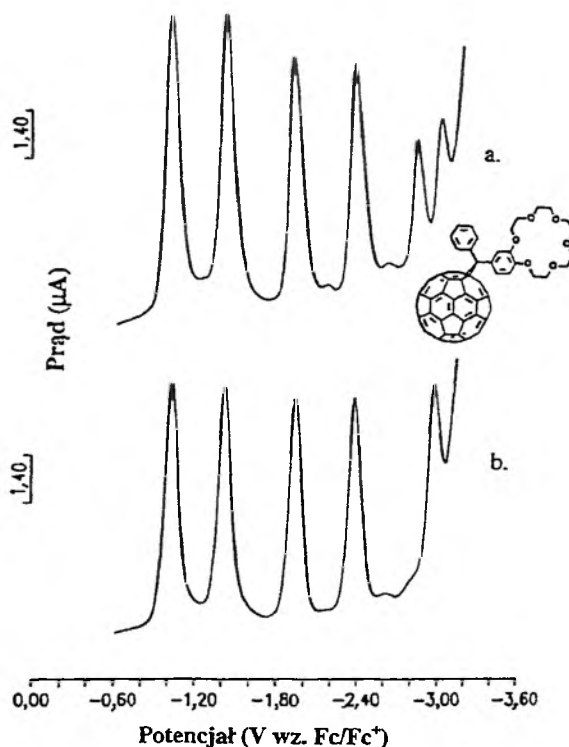


Rys. 18. Struktury fularoidu oraz metanofuleneru

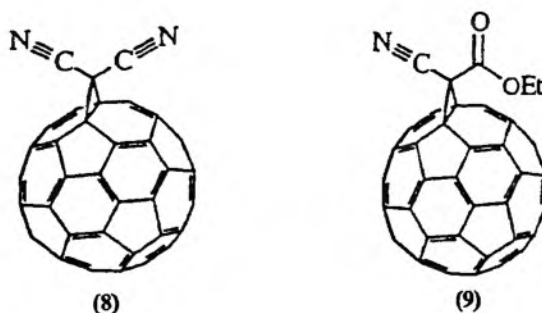
atomami węgla sieci fulerenu prowadzi do przedłużenia tej sieci o jeden atom. Związki o takiej budowie noszą nazwę fularoidów. Związki o zamkniętej strukturze nazywają się natomiast metanofulerenami. Tworzeniu zamkniętych [6,6] metanofulenerów towarzyszy częściowa utrata sprzężenia  $\pi$  w sieci  $C_{60}$  (zmniejsza się liczba elektronów  $\pi$  w sieci z 60 do 58). Tworzenie otwartych [5,6] fularoidów nie prowadzi natomiast do zmiany liczby wiązań  $\pi$ .

Ze względu na efekt indukcyjny, redukcja fularoidów jest trudniejsza niż wolnego  $C_{60}$  (tab. 3). Wprowadzenie każdego dodatkowego adduktu do sieci fulerenu prowadzi do przesunięcia potencjału redukcji o ok. 110–150 mV. Zarówno dla fularoidów, jak i metanofulenerów potencjały pierwszych czterech odwracalnych procesów redukcji są jednakowe (rys. 19) i prawie niezależne od natury podstawnika przy mostku metanowym. Nasycony atom węgla tego mostku bardzo skutecznie izoluje sieć fulerenu od wpływu podstawnika. Wyjątek stanowią cyjanokarboksymetanofulenereny [120], których struktury przedstawiono na rys. 20. W wypadku tych związków obserwowano dodatnie przesunięcie potencjału redukcji w stosunku do wartości uzyskanej dla  $C_{60}$ . Bardzo silny efekt obserwowany dla związku 9 (przesunięcie o 156 mV) tłumaczono silnym sprzężeniem orbitali  $\pi$  grupy  $C\equiv N$  oraz wiązań podwójnych sieci fulerenu.

Potencjał przeniesienia piątego elektronu dla otwartego [5,6] fularoidu jest o ok. 200 mV mniej ujemny niż potencjał piątego stopnia redukcji zamkniętego [6,6] metanofuleneru (rys. 19) [115]. Stwierdzono [19, 119, 120, 123, 125], że możliwa jest również indukowana elektrochemicznie izomeryzacja metanofulenerów. Mechanizm tej reakcji przedstawiono na rys. 21. Ładunek anionu wymagany do indukcji procesu izomeryzacji zależy od budowy metanofuleneru. Obserwowano przegrupowanie układu zamkniętego [6,6] w otwar-



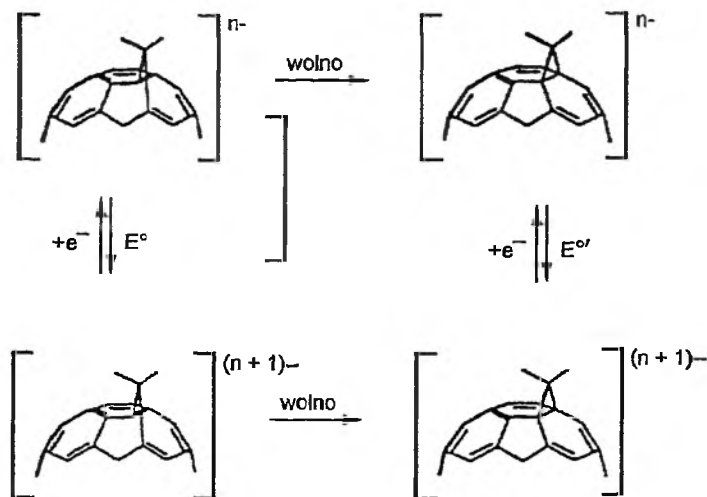
Rys. 19. Zmiennoprądowe prostokątne krzywe voltamperometryczne mieszaniny metanofulerenu i fularoidu (a) oraz czystego metanofulerenu (b) rejestrowane w mieszaninie acetonitryl/toluen (1:5). Elektrolit podstawowy stanowił 0,1 M (TBA)PF<sub>6</sub>. Skok potencjału wynosił 4 mV, częstotliwość 15 Hz, a amplituda fali prostokątnej 25 mV [19]



Rys. 20. Struktury badanych elektrochemicznie cyjanokarboksymetanofulerenów

ty fularoid, następujące po wymianie pierwszego [119], drugiego [123], trzeciego [120, 125] lub czwartego elektronu [19].

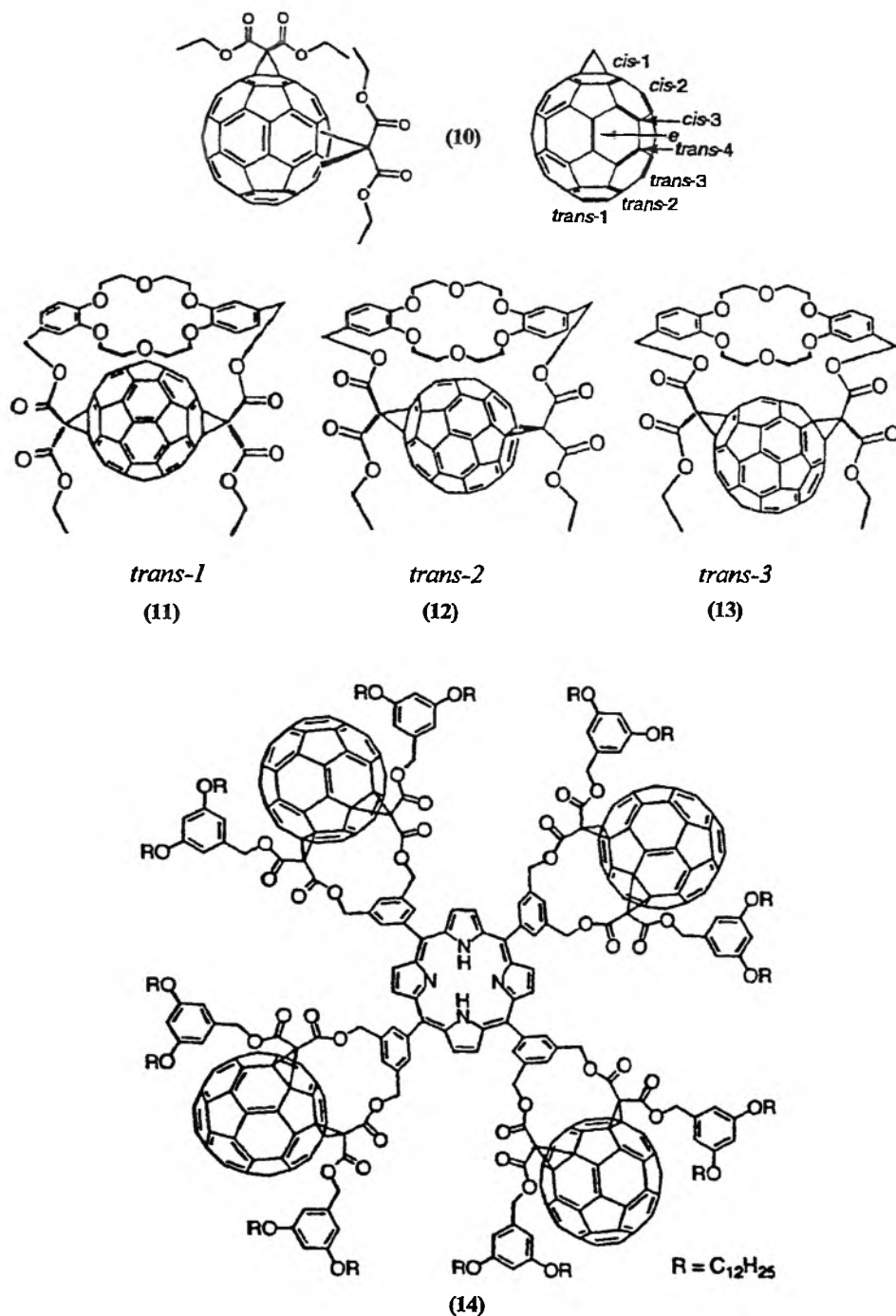
Na dokładniejsze omówienie zasługują ostatnie prace prowadzone w zespołach Echegoyena i Diedericha [133–135], dotyczące preparatyki i właściwo-



Rys. 21. Indukowane elektrochemicznie przegrupowanie metanofulerenu w fularoid

ści elektrochemicznych di(alkoksykarbonylowych) pochodnych metanofulere-  
nów. Jedno- i dwuelektronowa redukcja izomerów bis-maleinowych pochod-  
nych **10** o strukturach przedstawionych na rys. 22 sprzężona jest z procesem  
wewnątrzcząsteczkowego przegrupowania [133]. Autorzy badań proponują ter-  
min *walk on the sphere* do opisu tego procesu przemieszczania się podsta-  
wnika po powierzchni sieci fulerenowej. Niezależnie od izomeru wyjściowego  
skład produktów procesu elektrolizy był bardzo podobny. Główny produkt  
stanowiły izomery *trans-2* oraz *e*. Nie stwierdzono natomiast obecności żad-  
nego z izomerów *cis*. Przeprowadzono również syntezę oraz zbadano właś-  
ciwości elektrochemiczne bis-maleinowych pochodnych  $C_{60}$  z kowalencyjnie  
przyłączonym eterem koronowym (struktury **11**, **12** i **13** na rys. 22) [135].  
W obecności kationów metali alkalicznych kompleksowanych przez resztę eter-  
u koronowego obserwuje się przesunięcie potencjałów redukcji sieci fulereno-  
wej w kierunku mniej ujemnych wartości potencjałów. Moc tego efektu zależy od  
odległości kompleksowanego kationu metalu od sfery fulerenowej. Najsilniej-  
sze przesunięcie potencjałowe obserwowano dla izomeru **11**, a najslabsze dla  
związku **13**. Struktury te z powodzeniem stosowano jako składniki membran  
elektrod jonoselektywnych czułych na jony  $K^+$  [135].

Na bazie di(alkoksykarbonylo)metanofulere-  
nu  $C_{60}$  przeprowadzono syn-  
tezę pochodnej tetrafenyloporfiryny z przyłączonymi czterema klatratami  
 $C_{60}$  (**14**) [136]. Właściwości redoks tej makromolekuły są kombinacją właś-  
ciwości elektrochemicznych fulerenu oraz porfiryny. Obecność grup fulereno-  
wych otaczających porfirynę powoduje znaczne przesunięcie potencjału jej utlenia-  
nia w stronę wartości bardziej dodatnich w stosunku do wolnego analogu.

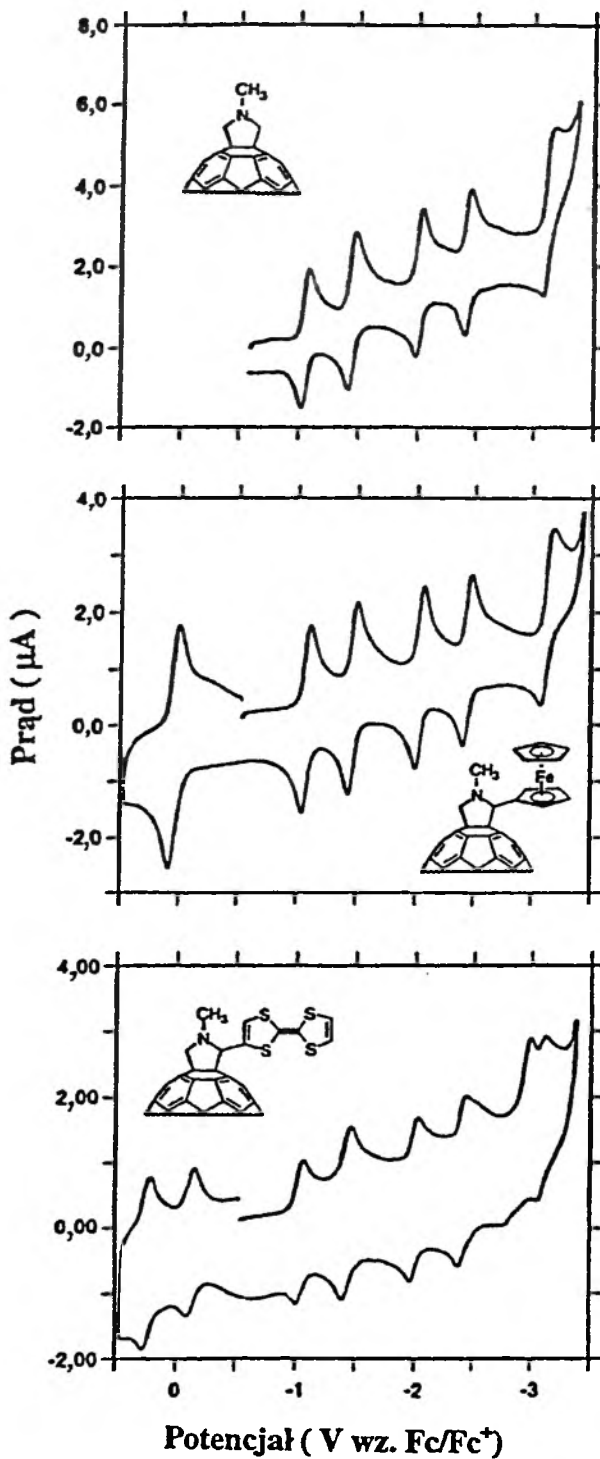


Rys. 22. Badane elektrochemicznie związki zawierające struktury di(alkoksykarbonylo)metanofulerenu C<sub>60</sub>

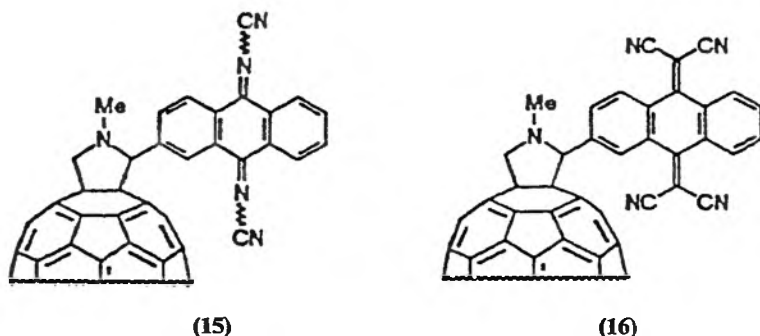
Otwarte oraz zamknięte struktury mostkowe występują także w iminowych pochodnych fulerenów [137, 138]. Właściwości elektrochemiczne tych związków badane były w zespołach Wundla [139] oraz Hirscha [140]. W środowisku *o*-dichlorobenzenu obserwowano cztery jednoelektronowe procesy redukcji [140]. Cząsteczki mające otwartą [5,6] strukturę mostkową redukują się łatwiej niż  $C_{60}$ . Iminofulereny o zamkniętej [6,6] strukturze mają natomiast potencjały redukcji bardziej ujemne niż wolny fuleren. Obserwowano dobrą liniową korelację między formalnymi potencjałami redukcji a obliczoną teoretycznie energią poziomu LUMO [140]. Procesy utleniania iminofulerenów są nieodwracalne. Wyjątek stanowi 1,6-aza-[N-4'-(sukcynoimidoksykarbonyl)enylowa] pochodna  $C_{60}$  [140], dla której obserwowano quasi-odwracalne zachowanie elektrodowe w dodatnim zakresie potencjałów. Stwierdzono jednocześnie, że potencjały utleniania iminofulerenów są mniej dodatnie niż potencjał utleniania  $C_{60}$ . Badając procesy redukcji monoiminopochodnych  $C_{60}$ , nie obserwowano przebiegu reakcji izomeryzacji [6,6]  $\rightarrow$  [5,6].

Pomimo licznych badań elektrochemicznych [102, 106, 141–147] produktów addycji do sieci fulerenowej, prowadzącej do tworzenia pięcio- lub sześcioczłonowych pierścieni, wiedza o właściwościach redoks tych związków jest bardzo jednostronna. W większości wypadków badania sprowadzały się do wyznaczenia potencjałów redukcji i określenia na tej podstawie zdolności donorowo-akceptorowej sieci fulerenowej. Podjęto też próby modyfikacji pięcio- lub sześcioczłonowego pierścienia grupami mającymi silne właściwości donorowe (ferrocen, tetratiofulwalen) [102, 141, 142, 144]. Spodziewano się w wypadku tych związków występowania oddziaływania elektronowego między siecią fulerenową a wiązaniami  $\pi$  podstawnika, wtedy układy te mogłyby spełniać funkcję molekularnych przekaźników ładunku [148, 149]. Wyniki badań elektrochemicznych nie potwierdziły jednak tych oczekiwań. Dane przedstawione na rys. 23 pokazują, że nawet tak silny donor elektronów, jak tetratiofulwalen, nie wpływa istotnie na właściwości redoks sieci fulerenowej. Zauważa się jedynie katodowe przesunięcie potencjałów redukcji, prawie jednakowe dla wszystkich podstawników, będące wynikiem efektu indukcyjnego. Sugerowano natomiast [144] istnienie oddziaływania między grupami  $C\equiv N$  9,10-dicyjanoantrachinodiiminy (DCAQI) oraz 11,11,12,12-tetracyjanoantrachinodi-metanu (TCAQ) (rys. 24) a wiązaniami  $\pi$  sieci fulerenowej, przejawiającego się anodowym przesunięciem potencjałów utleniania grup TCAQ oraz DCAQI. Natura tego oddziaływania jest prawdopodobnie taka sama jak w wypadku cyjanometanofulerenów (rys. 20). Znaczącą rolę w sile tego oddziaływania odgrywa prawdopodobnie wzajemna orientacja grup  $C\equiv N$  oraz sieci  $C_{60}$ .

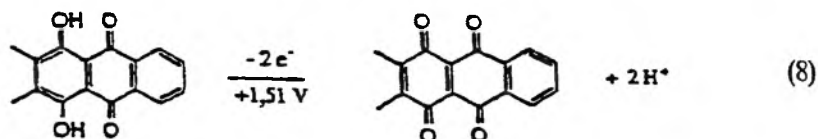
Dla związków o sześciatomowych pierścieniach przyłączonych do sieci fulerenowej sugerowano możliwość tworzenia karboanionów w bardzo ujemnym zakresie potencjałów [19]. W wypadku antrachinowych pochodnych  $C_{60}$  obserwowano natomiast stabilizację kationów przy udziale grup fulereno-



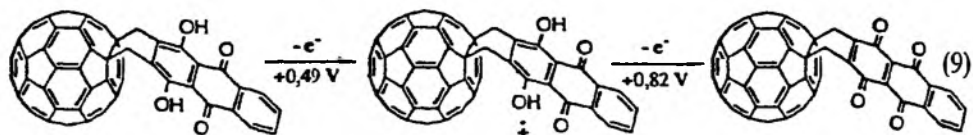
Rys. 23. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne pirolidynowych pochodnych C<sub>60</sub> rejestrowane w mieszaninie acetonitryl/toluen (1:3) w temperaturze -45°C. Elektrolitem podstawowym był 0,1 M (TBA)ClO<sub>4</sub>. Szybkość zmian potencjału wynosiła 100 mV/s [142]

Rys. 24. Struktury pirolidynowych pochodnych C<sub>60</sub>

wych [150]. Dihydroksyantrachinon ulega jednoetapowemu dwuelektronowemu procesowi utlenienia zgodnie z reakcją:



W wypadku dihydroksyantrachinonowej pochodnej fulerenu C<sub>60</sub> obserwowane jest natomiast rozseparowanie potencjałów przeniesienia pierwszego i drugiego elektronu, zgodnie ze schematem:

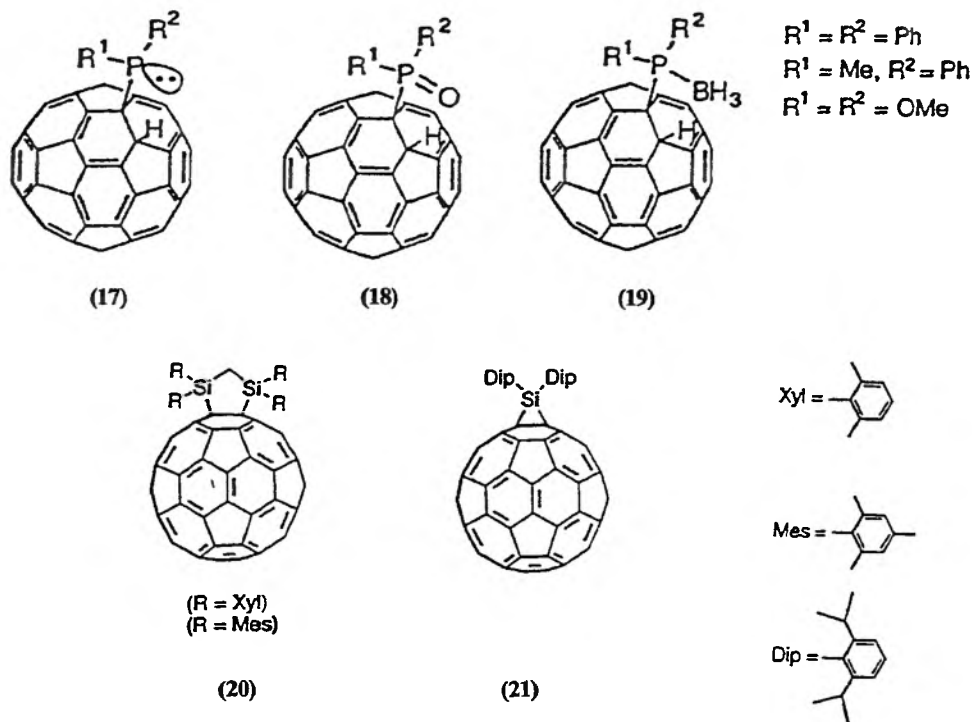


Oddziaływanie orbitali molekularnych sieci C<sub>60</sub> oraz orbitali pierścieni aromatycznych prowadzi do stabilizacji jednododatnio naładowanego kationu przejściowego [150].

#### ELEKTROCHEMIA FOSFOROWYCH I KRZEMOWYCH POCHODNYCH C<sub>60</sub>

Struktury fosforowych oraz krzemowych pochodnych C<sub>60</sub>, których właściwości elektrochemiczne były badane [98, 151], przedstawiono na rys. 25. Badania prowadzone metodą cyklicznej chronowoltamperometrii pokazują, że właściwości redoks tych związków są podobne do obserwowanych dla wolnego C<sub>60</sub>. Ich potencjały redukcji są nieznacznie przesunięte katodowo w stosunku do potencjału redukcji fulerenu. Zarówno w wypadku fosforowych [151], jak i krzemowych pochodnych [98] produkty wymiany pierwszych trzech elektronów są stabilne w skali czasowej eksperymentu chronowoltamperometrycznego.





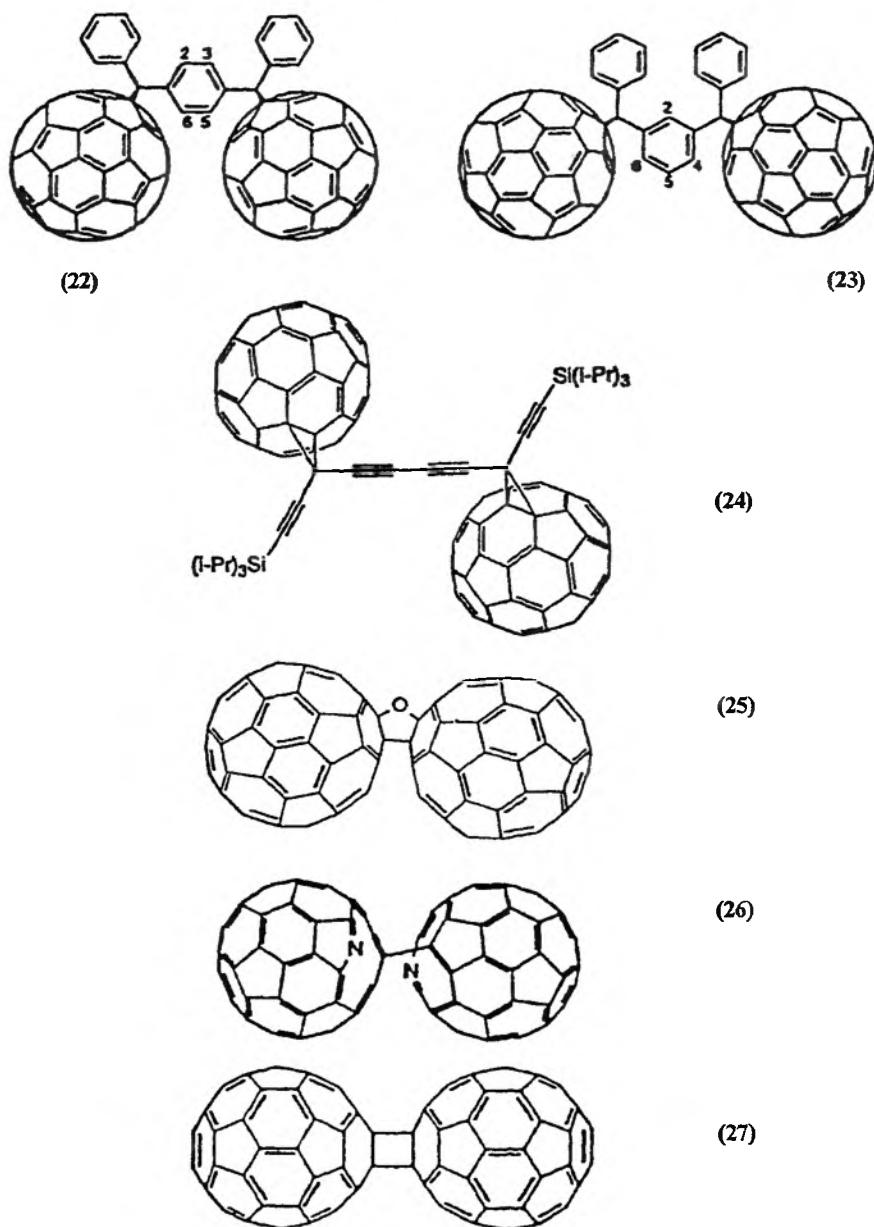
Rys. 25. Struktury badanych elektrochemicznie fosforowych i krzemowych pochodnych  $\text{C}_{60}$

Fosfinowe pochodne  $\text{C}_{60}$  mogą koordynować kationy metali [151]. W wiązanie z metalem zaangażowana jest zarówno wolna para elektronowa fosforu, jak i elektrony  $\pi$  sieci fulerenowej. Wyniki uzyskane dla fosfinofulerenowego kompleksu  $\text{Pt}^{\text{II}}$  wskazują na wzajemne oddziaływanie metalu oraz sieci fulerenowej. Efekt ten zależy od stopnia utlenienia metalu [151].

#### ELEKTROCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI UKŁADÓW ZAWIERAJĄCYCH DIMERY $\text{C}_{60}$

Rys. 26 przedstawia wzory związków, których synteza stanowiła kolejne ważne etapy na drodze do otrzymania właściwego dimeru  $(\text{C}_{60})_2$  (27). Właściwości redoks tych związków były intensywnie badane, a techniki elektrochemiczne okazały się bardzo przydatne przy potwierdzeniu ich struktury. Najwięcej zainteresowania wzbudzał problem ewentualnego oddziaływania elektronowego pomiędzy połączonymi bezpośrednio lub poprzez mostki dwiema strukturami  $\text{C}_{60}$ .

Badania dimerów  $\text{C}_{60}$ , w których struktury fulerenowe rozdzielone są fenylowymi [125] lub acetylenowymi [126] mostkami (związki 22, 23 i 24 na rys. 26) nie przyniosły oczekiwanych wyników. W warunkach chronowoltamperometrycznych obserwowano jedynie przebieg wieloelektronowych proce-



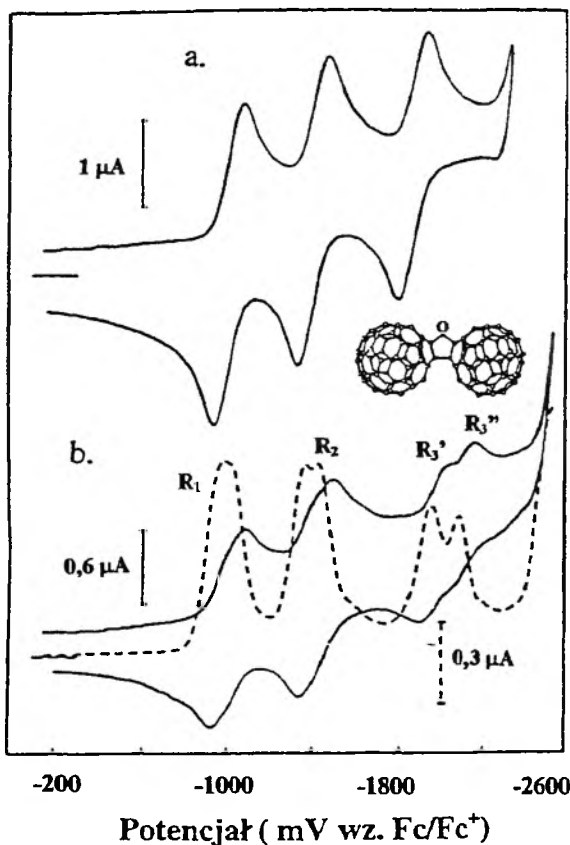
Rys. 26. Struktury badanych elektrochemicznie dimerów fulerenu  $C_{60}$

sów w zakresie potencjałów odpowiadających redukcji indywidualnych komponentów  $C_{60}$ . Bardzo skąpe wyniki podane w pracy Wudła [152] wskazywały na możliwość rozseparowania procesów przeniesienia kolejnych elektronów na klaster węglowy w związku **26**. Jedynie w wypadku dimeru  $C_{120}O$  (**25**) uzyskuje się w warunkach chronowoltamperometrycznych sygnały prądowe odpo-

wiadające kolejnym, jednoelektronowym procesom wymiany ładunku [153]. Na rys. 27 porównano krzywe chronowoltamperometryczne roztworów zawierających  $C_{60}$  oraz  $C_{120}O$ . W tab. 4 zestawiono natomiast potencjały odpowiadające kolejnym procesom wymiany ładunku dla tych układów. Rozseparowanie pików odpowiadające wymianie każdej następnej pary elektronów wzrasta wraz ze wzrostem ujemnego ładunku na cząsteczce  $C_{120}O$ . Fakt, że następuje potencjałowe rozseparowanie kolejnych procesów wymiany ładunku, wskazuje na wzajemne oddziaływanie między dwoma klastrami fulerenowymi w cząsteczce  $C_{120}O$ .

Tabela 4. Porównanie potencjałów redoks procesów redukcji (w mV względem  $Fc/Fc^+$ )  $C_{60}$  i  $C_{120}O$  w *o*-dichlorobenzynie [153]

$C_{60}$	$C_{120}O$
$R_1 - 864$	$R_{1'} - 836$
	$R_{1''} - 875$
$R_2 - 1260$	$R_{2'} - 1238$
	$R_{2''} - 1299$
$R_3 - 1718$	$R_{3'} - 1822$
	$R_{3''} - 1960$



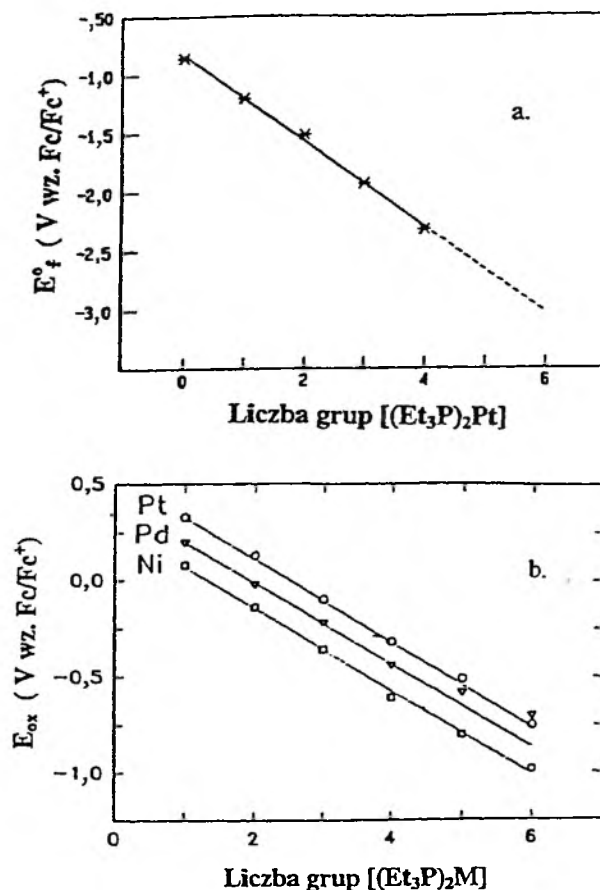
Rys. 27. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne (linie ciągłe) oraz zmiennoprądowa prostokątna krzywa woltamperometryczna (linia przerywana) roztworów zawierających 0,35 mM  $C_{60}$  (a) i 0,19 mM  $C_{120}O$  w *o*-dichlorobenzynie. Elektrolitem podstawowym był 0,1 M TBAClO<sub>4</sub>. Szybkość zmian potencjału wynosiła 100 mV/s dla stało- oraz 20 mV/s dla zmiennoprądowej woltamperometrii, amplituda fali prostokątnej wynosiła 50 mV, jej szerokość 50 ms, a czas próbkowania 17 ms [153]

Wniosek ten wydaje się również potwierdzać trypletowa struktura sygnału EPR uzyskana dla jonu  $C_{120}O^{-2}$  [153].

„Klasyczny” dimer  $C_{120}$  (27) jest bardzo nietrwały. Przeniesienie pojedynczego elektronu na cząsteczkę  $C_{120}$  prowadzi do jej rozpadu z wytworzeniem  $C_{60}$  oraz anionu  $C_{60}^-$  [154].

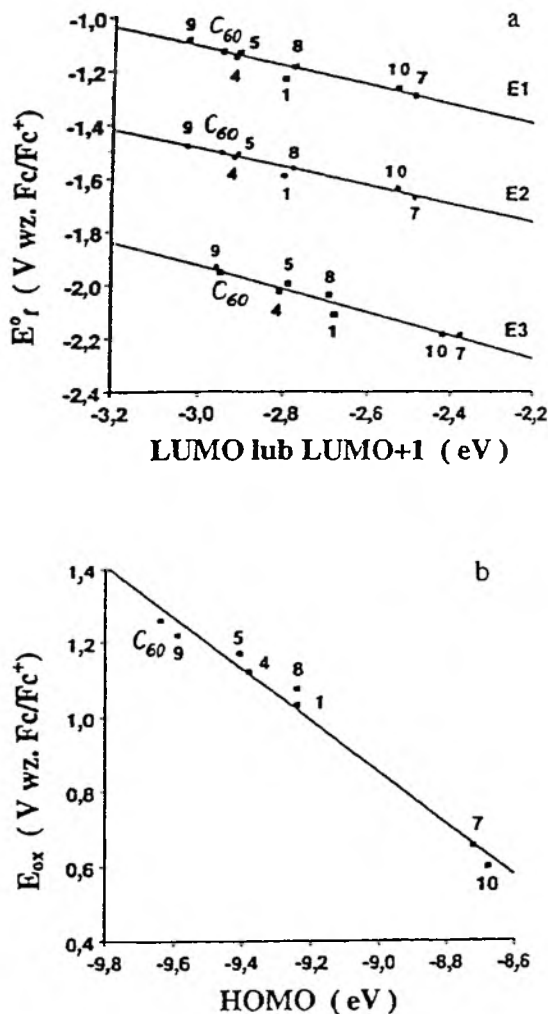
#### D. ILOŚCIOWA INTERPRETACJA WPLYWU PODSTAWNIKÓW NA WŁAŚCIWOŚCI REDOKS POCHODNYCH FULERENÓW

Dokonując ilościowej analizy wpływu podstawników na właściwości redoks pochodnych fulerenów, korelowano wartości potencjałów redukcji oraz utlenienia i parametrów charakteryzujących cząsteczki pochodnych. Zauważo-



Rys. 28. Zależności potencjału formalnego pierwszego etapu redukcji  $[(Et_3P)_2Pt]_x(C_{60})$  (a) [20] oraz potencjału pikowego utleniania  $[(Et_3P)_2M]_x(C_{60})$  [86] od liczby podstawników  $x$

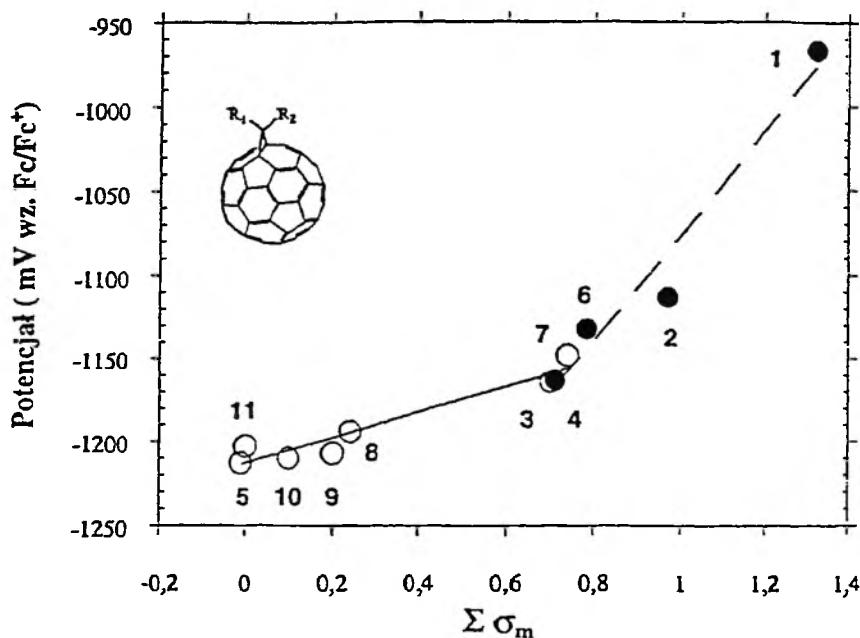
no [20, 86], że zarówno potencjały redukcji, jak i utleniania wielu produktów addycji liniowo zależą od liczby grup związanych z siecią  $C_{60}$ . Korelacje tego typu uzyskane dla kompleksów  $[(Et_3P)_2M]_x C_{60}$  przedstawiono na rys. 28. Identyczne zależności obserwuje się dla procesów redukcji metanofulerenów  $C_{60}[CPh_2]_x$  (tab. 3). Wprowadzenie każdego dodatkowego podstawnika do sieci  $C_{60}$  powoduje usunięcie jednej pary elektronowej. To z kolei prowadzi do zmiany energii poziomów elektronowych, a tym samym potencjałów redukcji i utleniania. Prawie jednakowa zmiana potencjału przy wprowadzeniu każdego następnego podstawnika świadczy o braku oddziaływań między grupami wprowadzanymi do struktury fulerenej.



Rys. 29. Zależność potencjału formalnego pierwszych trzech etapów redukcji szeregu pochodnych fulerenu  $C_{60}$  od energii poziomu LUMO (E1 i E2) oraz LUMO + 1 (E3) (a) oraz potencjału piku utleniania od energii poziomu HOMO (b) [98]

Dla różnego typu podstawników obserwowano natomiast dobrą liniową korelację między potencjałami procesów redukcji i utlenienia a odpowiednio energią poziomu LUMO i HOMO [98]. Tego typu zależności przedstawiono na rys. 29. Energia tych poziomów zależna jest od powinowactwa elektronowego (LUMO) i potencjału jonizacji (HOMO) molekuł w fazie gazowej oraz od energii oddziaływania układu z rozpuszczalnikiem. Obserwowane liniowe zależności świadczą o zbliżonej energii solwatacji badanych pochodnych fulerenowych, co wydaje się zrozumiałe, ze względu na duże rozmiary sieci fulereno-wej oraz delokalizację ładunku.

W związku z przeważającym efektem indukcyjnym podstawników należy również oczekiwać korelacji między potencjałami redoks a parametrem Hammetta  $\sigma_m$ . Taka korelacja uzyskana dla szeregu metanofulerenów pokazana jest na rys. 30. [121]. Od dość dobrej liniowej zależności odbiega bardzo potencjał redukcji cjanometanofulereny, co może potwierdzać hipotezę o sprzężeniu elektronów  $\pi$  podstawnika i sieci fulereno-wej. Z drugiej strony jednak obserwowana jest korelacja między potencjałami redukcji czterech procesów nieodwracalnych a wartościami parametru  $\sigma_m$ . Efekt taki może wynikać ze zmiany mechanizmu procesu redukcji i wpływu reakcji następujących [121].



Rys. 30. Zależność potencjału pierwszego piksu redukcji szeregu metanofulerenów od  $\Sigma \sigma_m$ . Punkty wypełnione odpowiadają procesom nieodwracalnym, a nie wypełnione – odwracalnym [121].  
 1 –  $R_1 = \text{CN}$ ,  $R_2 = \text{CN}$ ; 2 –  $R_1 = \text{CN}$ ,  $R_2 = \text{CO}_2\text{Et}$ ; 3 –  $R_1 = \text{CO}_2\text{Et}$ ,  $R_2 = \text{CO}_2\text{Et}$ ;  
 4 –  $R_1 = \text{NO}_2$ ,  $R_2 = \text{H}$ ; 5 –  $R_1 = \text{Ph}$ ,  $R_2 = (\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Me}$ ; 6 –  $R_1 = \text{Br}$ ,  $R_2 = \text{Br}$ ;  
 7 –  $R_1 = \text{OMe}$ ,  $R_2 = \text{SO}_2\text{Et}$ ; 8 –  $R_1 = \text{OMe}$ ,  $R_2 = \text{SEt}$ ; 9 –  $R_1 = \text{OMe}$ ,  $R_2 = \text{OMe}$ ;  
 10 –  $R_1 = \text{Ph}$ ,  $R_2 = \text{Ph}$ ; 11 –  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{H}$

Dla procesu redukcji  $C_{60}$  pokazano, że potencjały redoks kolejnych procesów wymiany ładunku mogą być interpretowane zgodnie z koncepcją pojemności molekularnej [46]. Również dla pochodnych fulerenów obserwuje się liniowe zależności między potencjałami formalnymi a parametrem  $(n - 0,5)y$ .

## PODSUMOWANIE

Praca ta stanowi próbę podsumowania wyników badań właściwości elektrochemicznych fulerenów i ich pochodnych w roztworach. Obejmuje ona jedynie część szerokiego działu badań elektrochemii tych związków. Nie mniej rozległy jest też obszar związany z elektrochemią stałych faz tworzonych na bazie fulerenów i z wykorzystaniem fulerenów w technologii elektrochemicznej.

Mimo ogromnego materiału prezentującego wyniki badań elektrochemicznego zachowania fulerenów w roztworach część zagadnień pozostaje nie do końca wyjaśniona. Stosunkowo najlepiej poznane są właściwości redoks prostych fulerenów. Badania elektrochemiczne potwierdziły przewidywaną teoretycznie strukturę elektronową szeregu fulerenów. Dokładnego zbadania wymagają jednak procesy utlenienia. Należy też podkreślić fragmentaryczność i niejednokrotną sprzeczność wyników badań kinetycznych. Konieczne jest przeprowadzenie systematycznych badań wpływu budowy warstwy podwójnej oraz reakcji tworzenia par jonowych na szybkość kolejnych etapów redukcji  $C_{60}$  i innych fulerenów.

Śród pochodnych fulerenów największe zainteresowanie budzą reakcje elektrodowe endohedralnych metalofulerenów. Dokładnie zbadano elektrochemię monometalopochodnych. Układy zawierające dwa lub trzy atomy metalu wewnątrz sieci węglowej wymagają natomiast dalszych prac. Zagadnienia związane z elektrochemią izomerów tego samego metalofulerenu są również niedostatecznie poznane. Bardzo często badania elektrochemicznych właściwości pochodnych fulerenów, szczególnie produktów addycji 1,2 związków organicznych, sprowadzały się do określenia, na podstawie analizy potencjałów formalnych, ich powinowactwa elektronowego. Procesy utlenienia oraz redukcji tych związków sprzężone są najczęściej z następczymi reakcjami chemicznymi prowadzącymi do rozpadu pochodnych. Poznanie mechanizmu tych przemian chemicznych jest również bardzo ważnym zadaniem elektrochemii.

Wydaje się, że badania aspektów związanych z elektrochemią układów stanowiących dimery fulerenowe będą również intensywnie rozwijane w przyszłości. Poszukiwanie nowych struktur, dla których oczekuje się występowania silnego oddziaływania elektronowego jest bardzo ważne z punktu widzenia chemii materiałowej. Mogą stanowić one bowiem podstawę przekaźników ładunku w skali cząsteczkowej. Z nadzieją i zainteresowaniem należy zatem oczekiwać postępów w badaniu elektrochemicznych właściwości fulerenów.

## PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] H. W. Kroto, J. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 1985, **318**, 162.
- [2] A. F. Hebard, *Physics Today*, 1992, **45**, 26.
- [3] P. M. Allemand, K. C. Khemani, A. S. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruner, J. D. Thompson, *Science*, 1993, **253**, 301.
- [4] Y. Wang, *Nature*, 1992, **356**, 585.
- [5] F. D. Weiss, S. C. O'Brien, J. L. Elkind, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 4464.
- [6] J. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, L. Wang, J. M. Aldorf, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 7564.
- [7] R. S. Ruoff, D. C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, S. Subramoney, *Science*, 1993, **259**, 346.
- [8] S. Subramoney, R. S. Ruoff, B. Chan, D. C. Lorents, R. Malhotra, M. J. Dyer, K. Parvin, *Carbon*, 1994, **32**, 507.
- [9] R. J. Meilunas, R. P. H. Chang, S. Z. Liu, M. M. Kappens, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**, 3461.
- [10] A. V. Hamza, M. Balooch, R. J. Tench, M. A. Schildbach, R. A. Hawley-Fedder, H. W. H. Lee, C. McConaghy, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1993, **11**, 763.
- [11] A. F. Hebard, C. B. Eom, R. M. Fleming, Y. J. Chabal, A. J. Muller, S. H. Glarum, G. J. Pietsch, R. C. Haddon, A. M. Mujsce, M. A. Paczkowski, G. P. Kochanski, *Appl. Phys. A - Solids&Surf.*, 1993, **57**, 299.
- [12] S. Iijama, *Science*, 1991, **354**, 56.
- [13] P. M. Ajayan, S. Iijama, *Nature*, 1993, **361**, 333.
- [14] S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. K. Keenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6506.
- [15] H. Tokuyama, S. Yamago, E. Nakamura, *ibid.*, 1993, **115**, 7918.
- [16] K. C. Hwang, D. Mauzerall, *Nature*, 1993, **361**, 138.
- [17] J. W. Arbogast, A. P. Darmanyan, C. S. Foote, Y. Rubin, F. N. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 11.
- [18] Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3978.
- [19] F. Arias, L. Echegoyen, S. R. Wilson, Q. Lu, *ibid.*, 1995, **117**, 1422.
- [20] S. A. Lerke, B. A. Parkinson, D. H. Evans, P. J. Fagan, *ibid.*, 1992, **114**, 7807.
- [21] K. Winkler, D. A. Costa, A. L. Balch, W. R. Fawcett, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 17431.
- [22] W. R. Fawcett, M. Opallo, M. Fedurco, J. W. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **344**, 375.
- [23] Y. Huang, D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 367.
- [24] T. Fuchigami, M. Kasuga, A. Konno, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **411**, 115.
- [25] F. D'Souza, J. Choi, W. J. Kutner, [w:] *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. M. Kadish, R. S. Ruoff (red.), The Electrochemical Society, Inc., Pennington 1998, 1260.
- [26] F. D'Souza, J. Choi, Y.-Y. Hsieh, K. Shriever, W. J. Kutner, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 212.
- [27] F. D'Souza, J. Choi, W. J. Kutner, *ibid.*, 1998, **102**, 4247.
- [28] J. Chlistunoff, D. Cliffl, A. J. Bard, *Thin Solid Films*, 1995, **257**, 166.
- [29] R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **125**, 459.
- [30] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8634.
- [31] P. M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 1050.



- [32] D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, L. J. Wilson, *ibid.*, 1991, 113, 4364.
- [33] R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, *ibid.*, 1990, 112, 8983.
- [34] D. Dubois, K. M. Kadish, S. M. Flanagan, L. J. Wilson, *ibid.*, 1991, 113, 7773.
- [35] K. Meerholz, P. Tschunsky, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 347, 425.
- [36] F. Zhou, C. Jehoulet, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 11004.
- [37] T. Ohsawa, T. Saji, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 781.
- [38] C. Jehoulet, A. J. Bard, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 5456.
- [39] Q. Xie, F. Arias, L. Echegoyen, *ibid.*, 1993, 15, 9818.
- [40] V. Krishnan, G. Moninot, D. Dubois, W. Kutner, K. M. Kadish, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 356, 93.
- [41] B. Soucaze-Guillous, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, [w:] *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. M. Kadish, R. S. Ruoff (red.), The Electrochemical Society, Inc., Pennington 1994, 1020.
- [42] B. Soucaze-Guillous, W. Kutner, T. M. Jones, K. M. Kadish, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143, 550.
- [43] L. Fan, Y. Li, Y. Li, D. Zhu, *Fullerene Sci. Tech.*, 1997, 5, 1563.
- [44] W. R. Fawcett, M. Opallo, M. Fedurco, J. W. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 196.
- [45] M. V. Mirkin, L. O. S. Bulhoes, A. J. Bard, *ibid.*, 1993, 115, 201.
- [46] M. J. Weaver, X. Gao, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 332.
- [47] N. Oyama, S. Kikuyama, T. Tatsuma, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 344, 367.
- [48] G. Diao, Z. Zhang, *ibid.*, 1996, 414, 177.
- [49] P. Los, P. G. Bruce, D. Stewart, C. Vincent, [w:] *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. M. Kadish, R. S. Ruoff (red.), The Electrochemical Society, Inc., Pennington 1997, 117.
- [50] G. E. McManis, N. N. Golvin, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 6563.
- [51] A. S. Baranski, K. Winkler, W. R. Fawcett, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 313, 367.
- [52] K. Winkler, A. S. Baranski, W. R. Fawcett, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, 92, 3899.
- [53] F. Diederich, R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.*, 1992, 25, 119.
- [54] Y. Yang, F. Arias, L. Echegoyen, L. P. F. Chibante, S. Flanagan, A. Robertson, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 7801.
- [55] J. R. Colt, G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, 199, 505.
- [56] C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, A. Herrmann, M. Ruttimann, J. Cras-sous, F. Cardullo, L. Echegoyen, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 7860.
- [57] P. B. Burbank, J. R. Gibson, H. C. Dorn, M. R. Anderson, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 417, 1.
- [58] P. L. Boulas, M. T. Jones, R. S. Ruoff, D. C. Lorents, R. Malhotra, D. S. Tse, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 7573.
- [59] M. D. Diener, J. M. Alford, *Nature*, 1998, 393, 668.
- [60] W. E. Billups, M. A. Ciufolini (red.), *Buckminsterfullerenes*, VCH, Weinheim 1993.
- [61] R. Taylor, (red.), *The Chemistry of Fullerenes*, World Scientific, London 1995.
- [62] A. Hirsh, *The Chemistry of Fullerenes*, Thieme, Stuttgart 1994.
- [63] G. S. Hammond, V. J. Kuch (red.), *Fullerenes. Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters*, American Chemical Society, Washington DC 1992.
- [64] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego 1995.
- [65] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, A. Achiba, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 11006.
- [66] K. Kikuchi, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, T. Suzuki, Y. Muruyama, *ibid.*, 1994, 116, 9367.

- [67] T. Suzuki, K. Kikuchi, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Yamamoto, T. Furusaka, T. Takahashi, [w:] *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. M. Kadish, R. S. Ruoff (red.), The Electrochemical Society, Inc., Pennington 1995, 259.
- [68] S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka, [w:] *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. M. Kadish, R. S. Ruoff (red.), The Electrochemical Society, Inc., Pennington 1995, 747.
- [69] T. Suzuki, Y. Muruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Nakao, Y. Achiba, K. Kobayashi, S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1094.
- [70] T. Suzuki, K. Kikuchi, F. Oguri, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 4973.
- [71] K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, T. Akasaka, T. Suzuki, Y. Muruyama, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 12831.
- [72] M. R. Anderson, H. C. Dorn, S. Stevenson, P. B. Burbank, J. R. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 437.
- [73] U. Kirbach, L. Dunsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 2380.
- [74] S. Nagase, K. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 1837.
- [75] T. Anderson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerstrom, *ibid.*, 1992, 604.
- [76] Z.-I. Yoshida, H. Takekuma, S.-I. Takekuma, Y. Matsubara, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 1597.
- [77] P. Boulas, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 1282.
- [78] S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 2587.
- [79] T. Suzuki, K. Nakashima, S. Shinkai, *Chem. Lett.*, 1994, 699.
- [80] R. M. Williams, J. M. Zwiär, J. W. Verhoeven, G. H. Nachttegaal, A. P. M. Kentgens, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 6965.
- [81] F. Diederich, J. Effing, U. Jonas, L. Jullien, T. Plesnivý, H. Ingsdorf, C. Thilgen, D. Weinstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**, 1599.
- [82] M.-X. Li, N.-Q. Li, Z.-N. Gu, X.-H. Zhou, Y.-L. Sun, Y.-Q. Wu, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 2897.
- [83] M.-X. Li, N.-Q. Li, Z.-N. Gu, X.-H. Zhou, Y.-L. Sun, Y.-Q. Wu, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **356**, 225.
- [84] Z. Chen, J. M. Fox, P. A. Gale, A. J. Pilgrim, P. D. Beer, M. J. Rosseinsky, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **392**, 101.
- [85] R. S. Koefod, C. Xu, L. Chuanjing, S. Wenyuan, J. R. Shapley, M. G. Hill, K. R. Mann, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 2928.
- [86] S. A. Lerke, D. H. Evans, P. J. Fagan, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **383**, 127.
- [87] T. G. Linssen, K. Durr, M. Hanack, A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, 103.
- [88] H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, 1995, 265.
- [89] P. A. Liddell, J. P. Sumida, A. N. MacPherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.*, 1994, **60**, 537.
- [90] N. Armaroli, F. Diederich, C. O. Diederich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, 1998, **4**, 406.
- [91] M. Maggini, D. M. Guldi, S. Mondini, G. Scorrano, F. Paolucci, P. Ceroni, S. Roffia, *ibid.*, 1998, **4**, 1992.
- [92] D. Armspach, E. C. Constable, F. Diederich, C. E. Housecroft, J.-F. Nierengarten, *ibid.*, 1998, **4**, 723.
- [93] T. F. Guarr, M. S. Meier, V. K. Vance, M. Clayton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9862.
- [94] P. Boulas, F. D'Souza, C. C. Henderson, P. A. Cahill, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 13435.

- [95] M. E. Niyazymbetov, D. H. Evans, S. A. Lerke, P. A. Cahill, C. C. Henderson, *ibid.*, 1994, **98**, 13093.
- [96] F. Zhou, G. J. Van Berkel, B. T. Donovan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 5485.
- [97] N. Liu, H. Touhara, Y. Mario, D. Komichi, F. Okino, S. Kawasaki, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, L214.
- [98] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 1359.
- [99] C. Caron, R. Subramanian, F. D'Souza, J. Kim, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *ibid.*, 1993, **115**, 8505.
- [100] F. D'Souza, C. Caron, R. Subramanian, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, [w:] *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. M. Kadish, R. S. Ruoff (red.), The Electrochemical Society, Inc., Pennington 1994, 768.
- [101] A. L. Balch, B. Cullison, W. R. Fawcett, A. S. Ginwalla, M. Olmstead, K. Winkler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, 2287.
- [102] M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, G. Sandona, G. Farnia, M. Meneghetti, C. Pecile, [w:] *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. M. Kadish, R. S. Ruoff (red.), The Electrochemical Society, Inc., Pennington 1994, 1165.
- [103] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, O. Almarsson, *Science*, 1991, **254**, 1186.
- [104] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7301.
- [105] D. H. Evans, S. A. Lerke, [w:] *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. M. Kadish, R. S. Ruoff (red.), The Electrochemical Society, Inc., Pennington 1994, 1087.
- [106] M. Prato, T. Suzuki, M. Foroudian, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, J. Leonetti, R. D. Little, T. White, B. Rickborn, S. Yamago, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1594.
- [107] K. Komatsu, Y. Murata, N. Sugita, K. Takeuchi, T. S. M. Wan, *Tetrahedron Lett.*, 1993, 8473.
- [108] K. Winkler, D. A. Costa, A. L. Balch, W. R. Fawcett, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 17431.
- [109] C. C. Henderson, P. A. Cahill, *Science*, 1993, **259**, 1885.
- [110] S. Balenveg, R. Gleiter, W. Kratschmer, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 3737.
- [111] C. C. Henderson, C. M. Rohlfing, R. A. Assiuk, P. A. Cahil, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, **33**, 786.
- [112] C. Ruchardt, M. Gerst, J. Ebenhock, H.-D. Bechkaus, E. E. B. Campbell, R. Tellgmann, H. Schwartz, T. Weiske, *ibid.*, 1993, **32**, 584.
- [113] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8634.
- [114] D. E. Cliffl, A. J. Bard, *ibid.*, 1994, **98**, 8140.
- [115] P. J. Fagan, P. J. Krusic, D. H. Evans, S. A. Lerke, E. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 9697.
- [116] S. A. Lerke, D. H. Evans, P. J. Fagan, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 4223.
- [117] K. Komatsu, Y. Murata, N. Sugita, T. S. M. Wan, *Chem. Lett.*, 1994, 635.
- [118] H. Nagashima, M. Saito, Y. Kato, H. Goto, E. Osawa, M. Haga, K. Itoh, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 5053.
- [119] T. Ohno, N. Martin, B. Knight, F. Wudl, T. Suzuki, H. Yu, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 1306.
- [120] M. Eiermann, F. Wudl, M. Prato, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 8364.
- [121] M. Keshavarz, B. Knight, R. C. Huddon, F. Wudl, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 5149.
- [122] M. D. Guldi, H. Hungerbuhler, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 9380.

- [123] M. Eiermann, R. C. Haddon, B. Knight, Q. C. Li, M. Maggini, N. Martin, T. Ohno, M. Prato, T. Suzuki, F. Wudl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 9380.
- [124] F. Paducci, M. Marcaccio, S. Roffia, G. Orlandi, F. Zebetto, M. Prato, M. Maggini, G. Scorrano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6572.
- [125] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, O. Almarsson, *ibid.*, 1992, **114**, 7300.
- [126] C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Isaacs, H. L. Anderson, R. Faust, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta*, 1995, **78**, 1334.
- [127] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeg, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 532.
- [128] S. Shi, K. C. Khemani, Q. C. Li, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10656.
- [129] S. Ravaine, F. Vicentini, M. Mauzac, P. Delhaes, *New J. Chem.*, 1995, **19**, 1.
- [130] F. Wudl, T. Suzuki, M. Prato, *Synt. Met.*, 1993, **59**, 297.
- [131] K. Komatsu, A. Kagayama, Y. Murata, N. Sugita, K. Kobayashi, S. Nagase, T. S. M. Wan, *Chem. Lett.*, 1993, 2163.
- [132] W. W. Win, M. Kao, M. Eiermann, J. J. McNamara, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 5871.
- [133] R. Kessinger, M. Gomez-Lopez, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Echegoyen, F. Diederich, *J. Am. Soc.*, 1998, **120**, 8545.
- [134] R. Kessinger, J. Crassous, A. Herrmann, M. Ruttimann, L. Echegoyen, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 1919.
- [135] J.-P. Bourgeois, L. Echegoyen, M. Fibbioli, E. Pretsch, F. Diederich, *ibid.*, 1998, **37**, 2118.
- [136] J.-F. Nierengarten, C. Schall, J.-F. Nicoud, *ibid.*, 1998, **37**, 1934.
- [137] G. Shick, T. Grosser, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2289.
- [138] G. Shick, A. Hirsch, H. Mauser, T. Clark, *Chem. Eur. J.*, 1996, **2**, 935.
- [139] M. Prato, Q. Li, F. Wudl, V. Lucchini, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1148.
- [140] J. Zhou, A. Rieker, T. Grosser, A. Skieba, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1997, 1.
- [141] M. Maggini, A. Karlsson, G. Scorrano, G. Sandona, G. Farnia, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 589.
- [142] M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandona, G. Farnia, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 5221.
- [143] M. Iyoda, F. Sultana, S. Sasaki, M. Yoshida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1929.
- [144] B. Illescas, N. Martin, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 2015.
- [145] M. S. Meier, M. Poplawska, A. L. Compton, J. P. Shaw, J. P. Selegue, T. F. Guarr, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7044.
- [146] V. Brezova, A. Gugel, P. Rapta, A. Stasko, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 16232.
- [147] A. Stasko, V. Brezova, S. Biskupic, K.-P. Dinse, R. Grob, M. Baumgarten, A. Gugel, P. Belik, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **423**, 131.
- [148] R. Taylor, D. R. Walton, *Nature*, 1993, **363**, 685.
- [149] S. I. Khan, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 4919.
- [150] W. Bidell, R. G. Compton, J. C. Eklund, M. L. H. Green, T. O. Rebbitt, A. H. H. Stephens, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **562**, 115.
- [151] S. Yamago, M. Yanagawa, H. Mukai, E. Nakamura, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 5091.
- [152] J. C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. Gonzalez, F. Wudl, *Science*, 1995, **269**, 1554.
- [153] A. L. Balch, D. A. Costa, W. R. Fawcett, K. Winkler, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 4823.
- [154] G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro, *Nature*, 1997, **387**, 583.

**BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI  
OGNIW PALIWOWYCH  
Z MEMBRANAMI PROTONOWYMIENNymi**  
**THE STRUCTURE AND FEATURES OF PROTON  
EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS**

**Bogusław Tendaj, Krystyna Marczevska-Boczkowska**

*Katedra Elektrochemii, Wydział Elektryczny, Politechnika Lubelska  
ul. Nadbystrzycka 38A, skr. poczt. 189, 20-618 Lublin*

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Budowa ogniwa paliwowego z membraną protonowymienną
2. Praca ogniwa paliwowego z membraną protonowymienną
3. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniw z membranami protonowymiennymi

Piśmiennictwo cytowane

---

---

## ABSTRACT

The structure and features of different systems of fuel cell depend on the nature of used electrolyte. The main fuel cells are as follows: alkaline fuel cells (AFCs), phosphoric acid fuel cells (PAFCs), solid oxide fuel cells (SOFCs) and proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) [2, 5]. Fuel cell reactions are listed in Tab. 1. Intense research programs are now realized in order to utilize PEMFCs for transportation applications. The structure of PEMFC is shown in Fig. 1. [9].

In PEMFC the anode and cathode reactions occur on the platinum or platinum alloy electrocatalyst surfaces; the electrocatalyst is usually supported by carbon. Electrode surfaces contain 1 mg Pt per  $\text{cm}^2$  or less [11]. Layers (thickness 180  $\mu\text{m}$  or less) of perfluorinated sulphonic acid ionomers (e.g. Nafion<sup>®</sup>) are used as electrolyte membranes [16].

The overpotential of the pure hydrogen supplied PEMFC's anode is low. The contamination of hydrogen by CO restricts the performance of the anode, because CO acts as an anode catalyst poison — Fig. 5 [1]. Methanol-fed anodes operate at overpotentials as high as 0.3–0.4 V [22]. Oxygen reduction proceeds with rapid fall-off cathode potential. As current density is increasing, formed water disturbs the diffusion of oxygen to the catalyst surfaces [24].

The specific conductivity of the ionomer increases proportionally to the content of absorbed water [26]. The desired water content in membranes of fuel cells is usually supported due to humidification of reactant gases [28]. Reactant gases do not require external humidification, if very thin Nafion membrane (thickness 50  $\mu\text{m}$ ) contains inside highly dispersed platinum. Pt crystallites catalyse the recombination of the crossover  $\text{H}_2$  with  $\text{O}_2$ . The generated water humidifies the PEMFC's membrane adequately [32].

The PEMFCs are combined in stacks. They operate in the potential range linearly dependent on current densities of fuel cell electrodes — Fig. 10 [24]. The data [9, 21, 39, 40] collected in Tab. 2 show that operating voltages of fuel cells in stacks are about 0.7 V. The efficiencies of PEMFCs, that operate at variables given in Tab. 2, are 40–50% [42].

## WPROWADZENIE

W ogniwach paliwowych energia elektryczna uzyskiwana jest w procesach elektrodowych w wyniku utleniania paliwa (wodór, niekiedy metan, metanol) i redukcji tlenu. Produktem przemian jest woda. Przy współudziale katalizatorów przemiany elektrodowe zachodzą w temperaturach wyraźnie niższych niż reakcja bezpośredniego spalania wodoru w tlenie. Elektrolity wypełniające przestrzeń między elektrodami zapobiegają mieszanii się ze sobą paliw i czynników utleniających, doprowadzanych do pracujących ogniw paliwowych.

Wodór zasilający anody ogniw paliwowych jest otrzymywany w procesach gazyfikacji węgla, konwersji węglowodorów (gaz ziemny), konwersji metanolu. Istnieją też ogniwa wykorzystujące węglowodory (metan), a także metanol, bezpośrednio w procesie anodowym. Jako czynnik utleniający do katod ogniw paliwowych doprowadzany jest czysty tlen lub powietrze atmosferyczne.

Pierwszą generację ogniw paliwowych stanowią alkaliczne ogniwa paliwowe. Współcześnie katalizatorami reakcji anodowych i katodowych w takich ogniwach najczęściej są platyna/złoto, platyna oraz srebro [1]. Ogniwa alkaliczne pracują zazwyczaj w niskich temperaturach (60–120 °C), przestrzeń między elektrodami wypełniają roztwory wodorotlenku potasu o stężeniach 35–50%. Ogniwa zawierające 85% roztwory wodorotlenku potasu przystosowane są do pracy w ok. 250 °C i określane są jako wysokotemperaturowe [2]. Dytlenek węgla, stanowiący zwykle zanieczyszczenie wodoru i tlenu, reagując z elektrolitem niekorzystnie wpływa na pracę alkalicznych ogniw paliwowych. Już przy 0,35‰ CO<sub>2</sub> w dostarczonym do katod powietrzu z elektrolitu wypadają osady zakłócające pracę elektrod [3]. Utrudnieniem przy eksploatacji tego rodzaju ogniw jest wymóg stosowania wodoru i tlenu wysokiej czystości. Alkaliczne ogniwa paliwowe znalazły zastosowanie w pojazdach kosmicznych.

Najbardziej zaawansowane technologicznie są ogniwa paliwowe z kwasem fosforowym. Katalizatorem utleniania wodoru i redukcji tlenu w takich ogniwach jest platyna, elektrolitem zaś jest czysty (100%) kwas fosforowy [2]. Elektrolit jest niewrażliwy na obecność CO<sub>2</sub>, a katalizator – dzięki pracy ogniwa w podwyższonych temperaturach (180–210 °C) – toleruje stosunkowo wysokie stężenia CO (1–2%). W obrocie handlowym dostępne są różne jednostki: od przenośnych o mocy 250 W do generatorów o mocy jednostkowej 200 kW [4]. Według danych z 1997 r. w USA, w Japonii i w Europie zainstalowano ok. 80 jednostek – każda o mocy 200 kW, a Japonii prowadzone są próby układów ogniw paliwowych z kwasem fosforowym mających moc 11 MW i 5 MW [5].

Drugą generację stanowią ogniwa paliwowe ze stopionymi węglanami. Ogniwa takie pracują w temperaturach ok. 650 °C, elektrolitem są stopione węglany litu i sodu (62% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 38% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) [6]. Wykonane z niklu anody, zazwyczaj z dodatkiem ok. 10% chromu lub glinu, zasilane są strumieniem gazów powstałych podczas wytwarzania wodoru w procesach gazyfikacji węgla

lub konwersji węglowodorów (gaz ziemny, metan). Anody nikłowe wykazują trwałość w obecności tlenków węgla i pary wodnej, są jednak wrażliwe na niewielkie nawet ilości siarki w gazie zasilającym. W niektórych ogniwach z węglanami stanowiącymi fazę ciekłą metan doprowadzany jest do przestrzeni anodowej i tam proces konwersji do wodoru z udziałem pary wodnej zachodzi na oddzielnym katalizatorze. Niezależnie od sposobu zasilania anod podstawowym substratem procesu anodowego jest wodór. Do sporządzonych z tlenku niklu katod doprowadza się powietrze. Uciążliwością jest podatność na korozję metalowych elementów konstrukcyjnych, wykonywanych przeważnie z austenitycznych stali nierdzewnych. W Japonii zbudowano stopy ogniw o mocy jednostkowej 100 kW. W 1996 r. w USA uzyskano 1,8 MW z jednostki o mocy 2 MW [5].

Ogniwa paliwowe, w których elektrolitem jest stała faza tlenkowa, pracują w wysokich temperaturach, 750–1000 °C. Poszczególne elementy takich ogniw wykonane są z tworzyw ceramicznych. Jako elektrolit stosowany jest zazwyczaj ditlenek cyrkonu  $ZrO_2$  z przymieszką tritlenku itru  $Y_2O_3$ . Anodami są warstwy cermetu, będącego spiekaniem niklu i ditlenku cyrkonu stabilizowanego tritlenkiem itru  $Ni/ZrO_2-Y_2O_3$ . Katody sporządzane są z manganianu(III) lantanu  $LaMnO_3$ . Czynnikiem przewodzącym prąd elektryczny przez elektrolit są jony tlenkowe  $O^{2-}$ , powstające na katodzie w wyniku redukcji tlenu atmosferycznego. Podczas pracy ogniwa ulegający utlenieniu wodór na anodzie łączy się z jonami tlenkowymi, a stanowiący niekiedy zanieczyszczenie wodoru tlenek węgla przechodzi w ditlenek węgla [7]. Zaletą opisywanego typu ogniwa paliwowego jest możliwość konwersji gazu ziemnego i innych gazów zawierających węglowodory (np. biogaz) wewnątrz pracującego w wysokich temperaturach ogniwa. Utrudnieniem jest konieczność doboru poszczególnych elementów konstrukcyjnych z uwzględnieniem określonych właściwości fizycznych (zbliżone współczynniki rozszerzalności termicznej, brak niepożądanych przemian fazowych) i chemicznych (niereaktywność w szerokim zakresie temperatur). Jedyną jednostką dużej mocy jest – wg informacji z 1998 r. – instalacja łącząca moc 1,9 MW, generowaną przez układ ogniw paliwowych ze stałą fazą tlenkową, z mocą 1,4 MW z turbiny gazowej [8]. Wiele firm dysponuje jednostkami doświadczalnymi o mocach do 200 kW.

W połowie lat osiemdziesiątych rozpoczęto rozległe badania nad właściwościami i użytecznością ogniw paliwowych, w których elektrolitami są protonowymienne membrany. Membrany takie wykonywane są z jonomerów – substancji wielkocząsteczkowych, zawierających grupy funkcyjne umożliwiające wymianę protonów i dyfuzję wody. Rozdrobniona platyna jest katalizatorem reakcji katodowej (redukcja tlenu) i reakcji anodowej (utlenianie będącego paliwem wodoru). Istnieją ogniwa, w których paliwem jest metanol, ulegający na anodach przemianie do ditlenku węgla i kationów wodoru. Ogniwa wyposażone w membrany z jonomerów pracują w temperaturach 60–90 °C [2]; ograniczeniem jest trwałość stosowanych wspólnie membran. Platyna



jako katalizator w podanych temperaturach wrażliwa jest na zatrucia tlenkiem węgla. W odróżnieniu od ogniw alkalicznych niskotemperaturowe ogniwa z membranami z jonomerów nie są wrażliwe na ditlenek węgla [4]. Nie zawierają czynników agresywnych, powodujących korozję elementów konstrukcyjnych i zagrażających obsłudze. Podane cechy powodują znaczne zainteresowanie ogniwami paliwowymi z membranami protonowymiennymi przemysłu motoryzacyjnego i przedsiębiorstw pracujących na potrzeby tego przemysłu (przykładowo Daimler-Benz, Siemens, Toyota). Według danych z 1997 r. w wyniku prowadzonych prac rozwojowych czynne są jednostki o mocy 10–200 kW [4].

W tab. 1 zestawiono – z uwzględnieniem stosowanych paliw – reakcje anodowe i katodowe zachodzące podczas pracy poszczególnych typów ogniw paliwowych.

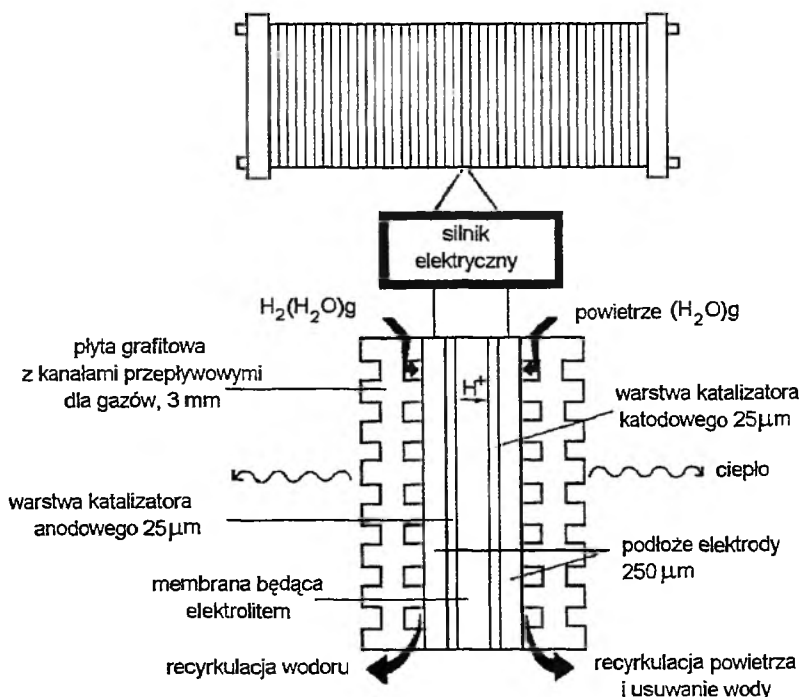
Tabela 1. Przebieg reakcji chemicznych w poszczególnych rodzajach ogniw paliwowych, z uwzględnieniem rodzaju paliwa [1, 2]

Rodzaj ogniwa paliwowego	Paliwo	Reakcja anodowa	Reakcja katodowa
Alkaliczne	H <sub>2</sub>	$H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$
Z kwasem fosforowym	H <sub>2</sub>	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$
Ze stopionymi węglanami	H <sub>2</sub>	$H_2 + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- = CO_3^{2-}$
	CO	$CO + CO_3^{2-} = 2CO_2 + 2e^-$	
Ze stałą fazą tlenkową	H <sub>2</sub>	$H_2 + O^{2-} = H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- = O^{2-}$
	CO	$CO + O^{2-} = CO_2 + 2e^-$	
	CH <sub>4</sub>	$CH_4 + 4O^{2-} = 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	
Z membraną protonowymienną	H <sub>2</sub>	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$
	CH <sub>3</sub> OH	$CH_3OH + H_2O = CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	

## 1. BUDOWA OGNIWA PALIWOWEGO Z MEMBRANĄ PROTONOWYMIENNĄ

Ogniwa z membranami protonowymiennymi są najnowszą generacją ogniw paliwowych. Membrana protonowymienna złączona z anodą i katodą stanowi układ o grubości poniżej 1 mm, będący istotną częścią ogniwa paliwowego. Poszczególne układy membran z elektrodami łączone są ze sobą w stosy za pośrednictwem płyt przewodzących prąd elektryczny i wyposażonych w kanały doprowadzające paliwo i powietrze. Tak zbudowane stosy mają moc 1–25 kW. Jednostki złożone z szeregu stosów dysponują mocami od 50 kW do bliskich 1 MW [9]. Budowę ogniwa paliwowego z membraną protonowymienną przedstawiono na rys. 1.

Wysocze zdyspergowaną platynę, stanowiącą elektrody, osadza się bądź bezpośrednio na obu przeciwległych powierzchniach membrany, bądź też nakłada się na membranę wraz z nośnikiem [3]. Platyną bez nośnika pokrywa się

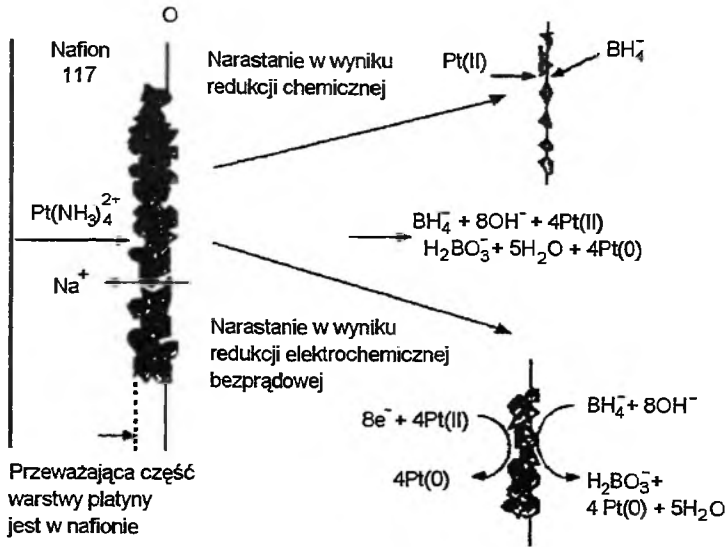


Rys. 1. Budowa ogniw paliwowych z membraną protonowymienną [9]

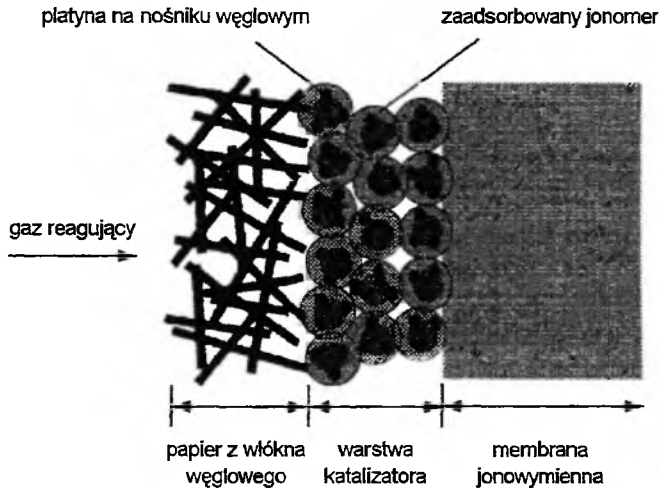
powierzchnie membrany przez mechaniczne wtłoczenie albo przez elektrochemiczne lub chemiczne wydzielenie [10]. Elektrodami ogniw są wówczas porowate warstewki platyny o rozwiniętej powierzchni własnej, częściowo wnika- jące w membranę (rys. 2). Współcześnie platynę osadza się na ziarnach węgla będącego nośnikiem i powleka jonomerem stosowanym jako tworzywo mem- brany [11]. Wytworzone na powierzchniach platyny cienkie warstewki jonome- ru przewodzą protony, co ułatwia wykorzystanie miejsc aktywnych katalizatora. Dzięki opisanemu postępowaniu możliwe jest wytwarzanie elektrod o zawar- tości platyny obniżonej do  $0,6\text{--}1\text{ mg/cm}^2$ ; uprzednio zużycie platyny odpo- wiadało  $8,0\text{ mg/cm}^2$ .

Platynę osadzoną na nośniku węglowym nadrukowuje się na papier z włó- kna węglowego lub na tkaninę z tego rodzaju włókna. Tak uzyskiwane elektro- dy są porowate i przepuszczalne dla gazów. Z membraną zgrzewa się je w tem- peraturze przekraczającej temperaturę zeszklenia tworzywa membrany [12]. Budowę złączonej z membraną elektrody, zawierającej platynę osadzoną na nośniku węglowym, przedstawiono na rys. 3 [13].

Membrany sporządzane są z tworzyw wielkocząsteczkowych, mających właściwości jonomerów i będących zazwyczaj kwasami polifluorosulfonowymi. Tworzywa takie złożone są z łańcuchów politetrafluoroetylenowych, połączo- nych za pośrednictwem wiązań eterowych z łańcuchami bocznymi stanowią-



Rys. 2. Elektrody platynowe formowane na powierzchni jonomeru (Nafion®) w reakcjach redukcji chemicznej i bezprądowej elektrochemicznej [10]

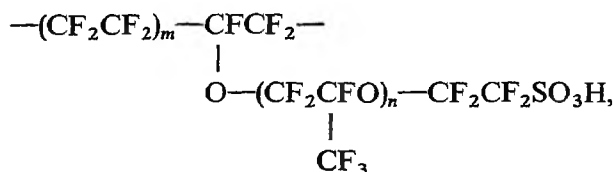


Rys. 3. Elektroda zawierająca platynę na nośniku węglowym, złączona z membraną jonowymienną [13]

cymi rodniki kwasów sulfonowych. W łańcuchach bocznych, podobnie jak w głównych, wszystkie atomy wodoru zastąpione są atomami fluoru. Tak zbudowane tworzywa wykazują dużą odporność na działanie czynników utleniających i redukujących. Wyróżniają się zdolnością absorbowania znacznych ilości wody, ich hydrofilowość jest rezultatem obecności grup sulfonowych.

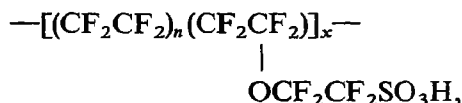
Zaabsorbowana woda warunkuje przewodnictwo elektryczne tej grupy polimerów.

Będący kwasem polifluorosulfonowym jonomer o nazwie handlowej Nafion<sup>®</sup>, produkowany jest przez koncern E. I. du Pont de Nemours & Co. Począwszy od lat siedemdziesiątych membrany protonowymienne dla ogniw paliwowych wytwarzane są głównie z tego jonomeru. Budowę nafionu opisuje wzór [14]:



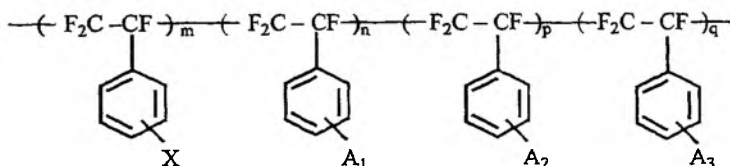
gdzie  $m = 5\text{--}12$ . Membrany wykonane z nafionu absorbują 34% wody, ich przewodność elektrolityczna wynosi  $0,059 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [15]. Membrany takie mają grubość 180  $\mu\text{m}$ , uzyskiwane ostatnio odmiany nafionu umożliwiają obniżenie grubości do 130  $\mu\text{m}$ . Czas pracy w ogniwie przekracza 60 000 godzin [16]. Wysoka cena nafionu (według danych z 1997 r. ok. 700 \$ za 1  $\text{m}^2$  [9]) jest czynnikiem ograniczającym eksploatację ogniw paliwowych z membranami protonowymiennymi.

Jonomery produkowane przez Dow Chemical Company mają łańcuchy boczne krótsze niż nafion, z jednym tylko wiązaniem eterowym [3]:



gdzie  $n = 3,6\text{--}10$ . W ogniwie paliwowym membrana Dow absorbuje więcej wody (54%) niż nafion, ma też wyższą przewodność elektrolityczną ( $0,114 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [15]. Użyteczne jako membrany jonomery, będące kwasami polifluorosulfonowymi o podobnej budowie, produkowane są w Japonii (Aciplex<sup>®</sup>-S i Fle-mion<sup>®</sup>-S) [11].

Bardzo użyteczny w ogniwach paliwowych jonomer BAM3G kanadyjska firma Ballard Advanced Materials Corporation uzyskała metodą kopolimeryzacji fluoropochodnych styrenu [17, 18]. Tworzywo to opisywane jest wzorem [17]:

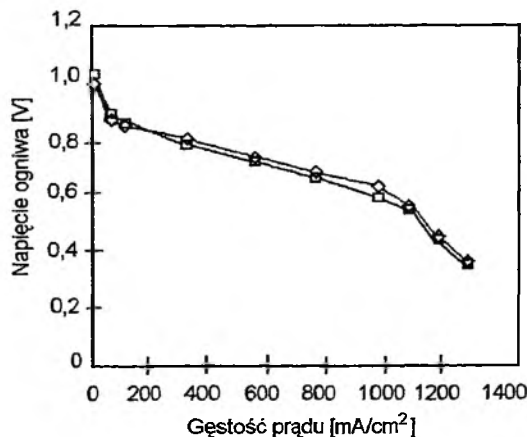


W podanym wzorze ogólnym co najmniej dwa spośród współczynników  $m$ ,  $n$ ,  $p$  oraz  $q$  są większe od zera przy X będącym grupą funkcyjną  $\text{SO}_3\text{H}$ .

Grupy  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  pochodzą z szeregów obejmujących alkile, czterofluoroalkile, chlorowce i in. Wykonane z tego jonomeru membrany użyteczne są w ogniwach o różnorodnym zasilaniu (wodór/powietrze, wodór/tlen, produkty konwersji/powietrze). Stos, złożony z 75 ogniw zawierających membrany BAM3G, przeznaczony jest do obrotu handlowego. Stos taki ma moc ponad 14 kW, wykazuje trwałość przekraczającą 2000 godzin. Trwałość pojedynczych ogniw sięga 15 600 godzin.

## 2. PRACA OGNIWA PALIWOWEGO Z MEMBRANĄ PROTONOWYMIENNĄ

W pracującym ogniwie paliwowym z membraną protonowymienną przebieg reakcji elektrodowych uzależniony jest od należycie rozwiniętej powierzchni katalizatora, którym jest platyna. Gdy ziarno katalizatora ma np. kształt sferyczny o średnicy 15 nm, atomy tworzące powierzchnię tego ziarna i uczestniczące w katalizowanych przemianach stanowią mniej niż 10% atomów tworzących całe ziarno. Atomy obecne na powierzchni określonego ziarna katalizują przemiany elektrochemiczne jedynie przy jednoczesnym kontakcie elektronowym z elektrodą i jonowym z elektrolitem [19]. Dzięki wytworzeniu elektrod spełniających określone wymogi możliwe jest zachowanie charakterystyk prądowo-napięciowych ogniw przy obniżeniu zawartości platyny o rząd, a nawet znaczniejszym [1]. Przebieg przedstawionych na rys. 4 krzywych wskazuje, że ogniwo, którego elektrody wykonane są z platyny osadzonej na nośniku węglowym, ma właściwości podobne jak ogniwo z membraną pokrytą ponad dziesięciokrotnie wyższą ilością platyny wydzielonej wprost jako czerń platynowa.



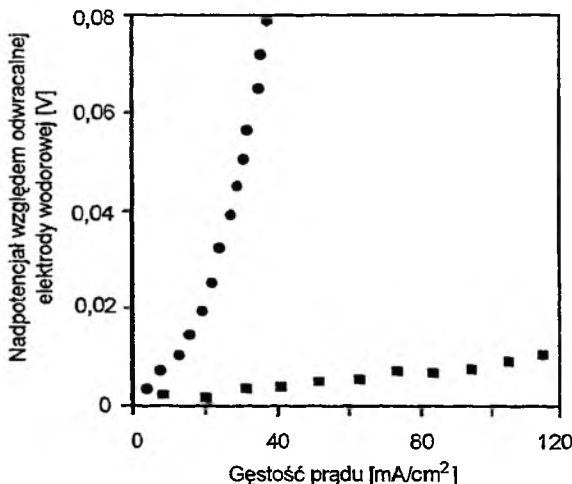
Rys. 4. Zależność napięcia od gęstości prądu w ogniwie z elektrodami utworzonymi z czerni platynowej (anoda i katoda: 4,00 mg Pt/cm<sup>2</sup>) i w ogniwie z elektrodami z platyny osadzonej na nośniku węglowym (anoda: 0,25 mg Pt/cm<sup>2</sup>, katoda: 0,37 mg Pt/cm<sup>2</sup>) [1]; □ – czarna platynowa, ◇ – platyna na nośniku węglowym

**Anoda.** Gdy w ogniwie paliwem jest czysty wodór, reakcja utleniania zachodzi przy niewielkim nadpotencjale. W zetknięciu z zawierającymi zaabsorbowaną wodę warstwami kwasu polifluorosulfonowego (np. nafionu) protony ulegają hydratacji. Dla membran znajdujących się w równowadze z parą wodną liczbę przenoszenia cząsteczek wody w odniesieniu do jednego protonu określono jako równą jedności dla szerokiego zakresu aktywności wody [20]. Zatem podczas pracy ogniwa woda wraz z protonami jest stale odprowadzana z przestrzeni anodowej. Aby zapobiec pogorszeniu się właściwości przewodzących jonomeru wskutek obniżenia zawartości wody, do anody doprowadza się zazwyczaj wodór uprzednio nawilżony.

Jeżeli podczas pracy ogniwa do anody dyfunduje tlen, w reakcji ubocznej na katalizatorze platynowym powstaje nadtlenek wodoru [16]. Ze względu na właściwości tego związku stosowane w ogniwach paliwowych jonometry muszą wykazywać odporność na działanie czynników silnie utleniających.

Doprowadzany do anod eksploatowanych ogniw wodór jest zanieczyszczony, co jest efektem stosowanych technologii wytwarzania tego gazu. Obecny zwykle w wodorze tlenek węgla wyróżnia się skłonnością do zatruwania katalizatorów platynowych. Właściwość tę przypisuje się trwałej adsorpcji tego związku na platynie już przy zawartości 0,1‰ CO w fazie gazowej. Rezultatem jest gwałtowny wzrost nadpotencjału anody – rys. 5 [1]. Anody wykonane ze stopu Pt/Ru wykazują znacznie większą tolerancję dla tlenku węgla niż anody z czystej platyny.

Prowadzone są badania nad możliwością zastąpienia gazowego wodoru znacznie dogodniejszym w eksploatacji ciekłym metanolem jako bezpośrednim paliwem w ogniwach z membraną protonowymienną [21]. Dzięki niskiej tem-



Rys. 5. Nadpotencjał anody platynowej w zetknięciu z czystym wodorem oraz z wodorem zawierającym 0,1‰ CO. Anoda powleczona jest nafionem, 0,25 mg Pt/cm<sup>2</sup>, 80°C [1]; ● – czysty H<sub>2</sub>, ■ – 0,1‰ CO w H<sub>2</sub>

peraturze wrzenia metanolu (65 °C) czynnikiem uczestniczącym w reakcji anodowej są pary tego związku, a więc faza gazowa — podobnie jak przy użyciu wodoru. Zachodząca z udziałem 6 elektronów reakcja anodowego utleniania metanolu (tab. 1) osiąga pożądaną szybkość przy nadpotencjale 0,3–0,4 V [22]. Skuteczniejszym niż platyna katalizatorem są współwytrącane mieszaniny platyny z ruteniem. Najlepsze wyniki uzyskuje się przy składach ok. 50% Pt i ok. 50% Ru [23].

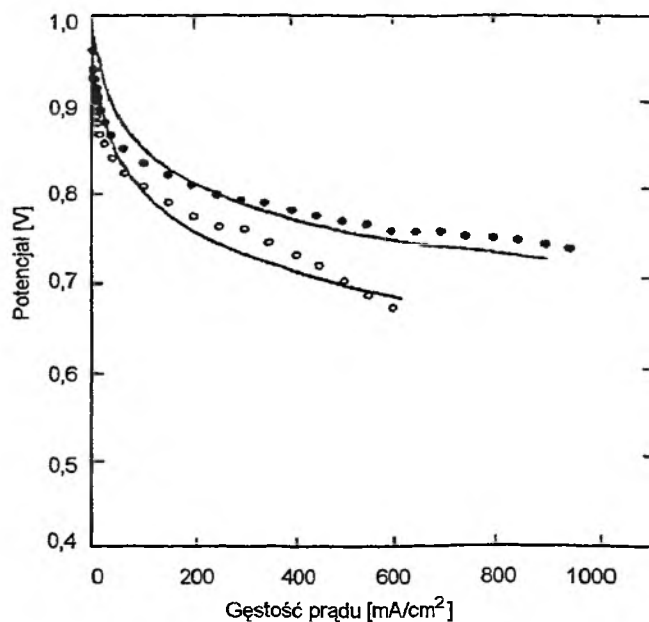
**Katoda.** Reakcja łączenia się cząsteczek tlenu z protonami na powierzchni katalizatora platynowego (tab. 1) jest złożoną przemianą i obejmuje kilka etapów pośrednich. Cząsteczki tlenu ulegają rozpadowi na tlen atomowy, atomy tlenu kolejno ulegają redukcji i protonowaniu z utworzeniem cząsteczek wody. Możliwy jest też przebieg obejmujący pośrednio tworzenie się jonu nadtlenkowego  $\text{HO}_2^-$  [1].

Przy bardzo niskich gęstościach prądu przemiany na katodzie zachodzą przy dużym nadpotencjale aktywacyjnym reakcji redukcji tlenu [24]. Wzrostowi gęstości prądu odpowiadają wówczas spadki potencjału w zależności zbliżonej do przebiegu funkcji wykładniczej. Dalszy wzrost gęstości prądu powoduje spadki potencjału elektrody tlenowej wyrażane zależnością liniową. Malejące wartości potencjału elektrody ze wzrostem gęstości prądu przypisuje się ograniczeniom transportu masy w warstwie zawierającej katalizator. Zwiększając grubość tej warstwy, poprawia się charakterystykę elektrody tlenowej. Wpływ stykającego się z platyną jonomeru natomiast jest znikomy (rys. 3), rozpuszczalność tlenu w tworzącym membranę kwasie polifluorosulfonowym jest co najmniej o rząd wyższa niż w wodnych roztworach elektrolitów.

Gdy katoda zasilana jest powietrzem atmosferycznym, ze wzrostem gęstości prądu spadki potencjału są większe niż przy użyciu czystego tlenu. Obecny w powietrzu azot jest czynnikiem utrudniającym dyfuzję tlenu do powierzchni katalizatora, gdyż tworzy warstewki barierowe [25].

Po przekroczeniu określonych prędkości reakcji katodowej wywiązująca się woda nie jest całkowicie odprowadzana z ogniwa. Gromadzące się w podłożu (papier z włókna węglowego, tkanina z włókna węglowego) krople wody wyraźnie hamują dopływ tlenu do warstwy zawierającej katalizator. Gdy do katody zamiast tlenu doprowadzane jest powietrze, zwiększony spadek potencjału zachodzi przy niższych gęstościach prądu. Czynnikiem ograniczającym wówczas zakres liniowej zależności potencjału od gęstości prądu jest zapewne obniżone obecnością azotu ciśnienie parcjalne tlenu [24]. Opisane właściwości elektrody tlenowej w ogniwie paliwowym z membraną protonowymienną ilustrują dane doświadczalne i analiza modelowa, przedstawione na rys. 6 [24].

**Membrana.** Należyta praca ogniwa uwarunkowana jest odpowiednio wysoką zawartością wody w membranie wykonanej z jonomeru. Zawartość wody w jonomerze podawana jest zazwyczaj jako wielkość  $\lambda$ , będąca ilorzem stęże-



Rys. 6. Zależność potencjału elektrody tlenowej od gęstości prądu — dane doświadczalne i analiza modelowa [24]; ● — powietrze, pomiary z uwzględnieniem IR, — — powietrze, dane obliczeniowe, ○ — czysty tlen, pomiary z uwzględnieniem IR, — — czysty tlen, dane obliczeniowe

nia molowego wody i stężenia równoważnikowego jonomeru, w odniesieniu do nafionu i podobnych tworzyw, odpowiadającego stężeniu grup sulfonowych:

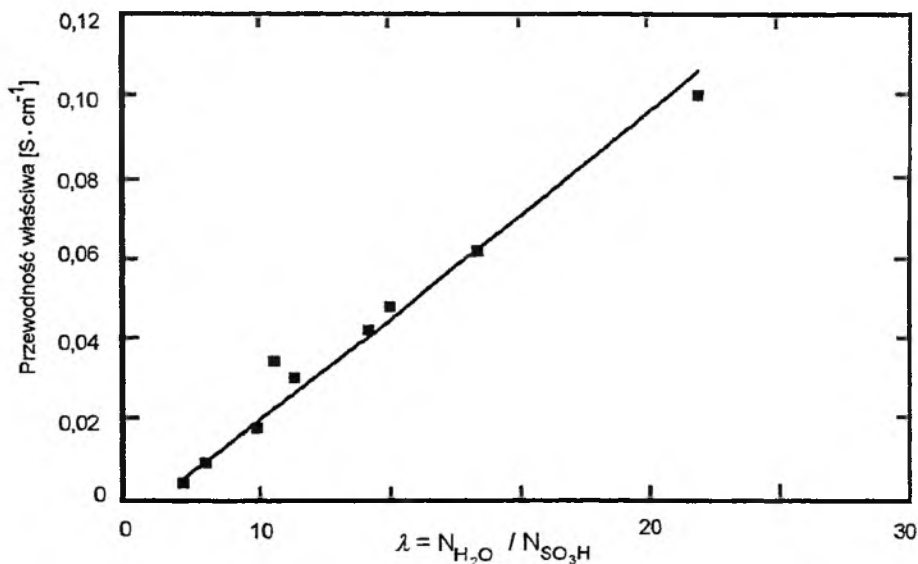
$$\lambda = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SO}_3\text{H}]}$$

Zależność przewodności właściwej nafionu od zawartości wody jest wyraźna, co dla temperatury 30°C ilustruje rys. 7 [26].

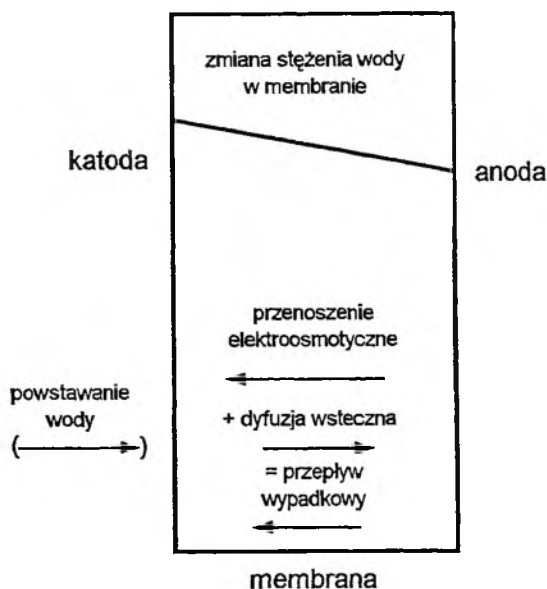
Woda jako produkt reakcji katodowej (tab. 1) powstaje w ilościach uzależnionych od gęstości prądu wytwarzanego w ogniwie. Przenieszone wraz z protonami od anody ku katodzie cząsteczki wody dodatkowo podwyższają zawartość wody w stykającej się z katodą warstwie membrany. Część gromadzącej się przy katodzie wody dzięki istniejącemu gradientowi stężenia dyfunduje wstecznie do mniej nawilżonego obszaru przy anodzie. Wynikiem jest zmniejszenie różnicy w nawilżeniu membrany przy katodzie i przy anodzie — rys. 8 [27]. Doświadczalnie określono wypadkową liczbę cząsteczek wody przenoszonych w pracującym ogniwie przez membranę z nafionu jako 0,2 na jeden przenoszony proton [26].

Ustabilizowane charakterystyki pracy ogniw warunkowane są należytym nawilżeniem doprowadzanych gazów. Optymalne nawilżenie wodoru uzyskuje się w temperaturze wyższej o 10–15°C od temperatury pracy ogniwa, tlenu zaś





Rys. 7. Wpływ zawartości wody ( $\lambda$ ) na przewodność właściwą membrany z nionu [26]



Rys. 8. Przenoszenie wody w membranie pracującego ogniwa paliwowego [27]

lub powietrza w temperaturze wyższej odpowiednio o  $5^{\circ}C$  [28]. Woda zawarta w nasyconym w wyższej temperaturze wodorze u wlotu ogniwa mającego niższą temperaturę częściowo ulega kondensacji. Podczas przepływu kanałem wzdłuż powierzchni anody wilgoć jest stopniowo pochłaniana, woda uprzednio wykroplona odparowuje i należyście nawilża bardziej odległą od wlotu część

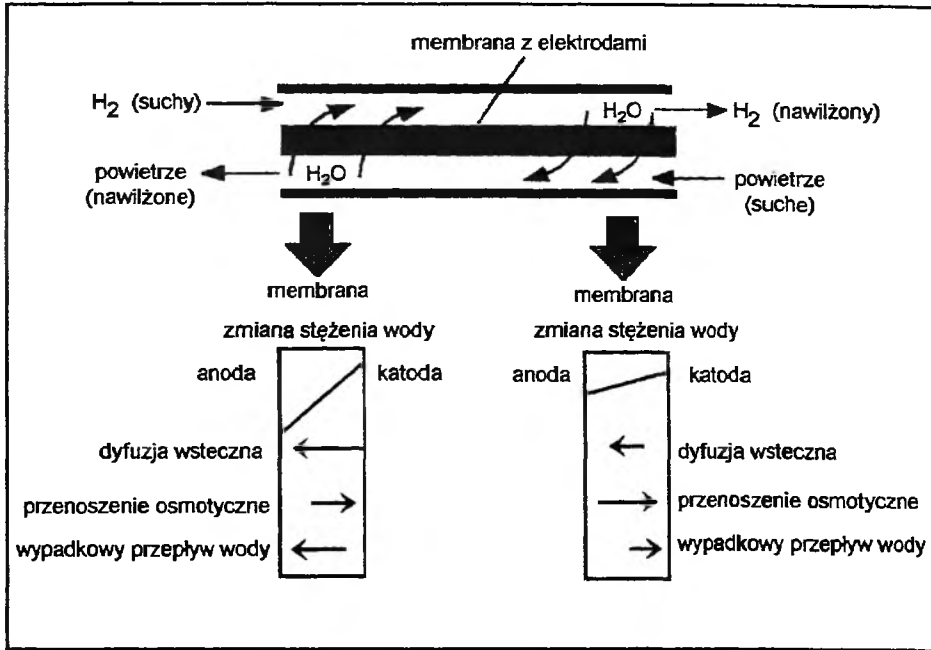
anody [29]. Mimo tworzenia się wody w reakcji katodowej i przenoszenia ku katodzie wody wraz z protonami istnieje możliwość niepożądanego obniżenia zawartości wody w części membrany przylegającej do katody – nadmierne ilości wody mogą być usuwane z powietrzem przepływającym ze znacznymi prędkościami przez kanały katod.

Paliwo i czynnik utleniający nasycone są parą wodną w dodatkowych urządzeniach, stanowiących ok. 20% objętości i masy ogniów paliwowych [30]. Ze względów ekonomicznych pożądane jest wyeliminowanie takich urządzeń i nawilżanie membran innymi sposobami. Jedną z możliwości jest doprowadzanie wody do membran za pośrednictwem splotów nici poliestrowych wprowadzonych do jonomeru [31]. Zespolone z jonomerem sploty nici, pobierając wodę z pojemnika w taki sposób jak knot, uzupełniają ubytki wilgoci w membranie pracującego ogniwa. Rezultatem jest niska rezystywność membrany, nawet  $7,0 \Omega \cdot \text{cm}$  w  $80^\circ\text{C}$ .

Przy odpowiednio dobranych parametrach pracy ogniwa paliwowego możliwa jest zwiększona dyfuzja ku anodzie gromadzącej się przy katodzie wody. Gdy w przekroju membrany gradient stężenia wody jest znaczny, prędkość dyfuzji wody od katody do anody jest nawet wyższa niż prędkość elektroosmotycznego przenoszenia wody od anody ku katodzie [27]. Wzajemnie dobrane wielkości wzrostu prędkości przepływu paliwa i spadku jego ciśnienia w rezultacie reakcji anodowej umożliwiają zwiększenie poboru wody na anodzie, co intensyfikuje dyfuzję wody z katody przez membranę. Zwiększonemu przenoszeniu przez membranę wody z katody do anody sprzyja wyższe ciśnienie gazu przy katodzie w porównaniu z ciśnieniem przy anodzie; w podanych warunkach możliwa jest jednak niepożądana dyfuzja tlenu przez membranę do anody [29].

Sposób nawilżania membrany w ogniwie paliwowym pracującym przy zrównoważonym przenoszeniu wody od anody do katody i od katody do anody objaśniono na rys. 9 [30]. Tak pracujące ogniwo nie wymaga uprzedniego nawilżania reagujących gazów. Doprowadzany w przeciwnym kierunku powietrza strumień suchego wodoru pobiera znaczne ilości wody (lewa część rysunku) i ulegając stopniowo nawilżeniu osiąga 100% wilgotności względnej. Przy tak znacznym nawilżeniu w przestrzeni bliskiej wylotu (prawa część rysunku) wymuszony jest przepływ wody przez membranę od stykającej się z nawilżonym wodorem anody ku katodzie stykającej się z suchym doprowadzonym powietrzem. Warunkiem sprawnej pracy takiego ogniwa jest spełnienie wymogu, by ilość odprowadzanej z gazami wilgoci nie przekraczała ilości wody wywiązującej się w reakcji katodowej. W opisanym ogniwie w zakresie napięć 0,4–0,7 V uzyskuje się prąd o niższym natężeniu niż w ogniwie zasilanym gazami nawilżonymi: 59–69% prądu przy ciśnieniu gazów  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  i 71–82% prądu przy ciśnieniu  $3 \times 10^5 \text{ Pa}$ .

Membrany o grubościach znacznie obniżonych w porównaniu z uprzednio podanymi ułatwiają dyfuzję wody z przestrzeni przykatodowej do przyanodowej,



Rys. 9. Obieg wody w ogniwie paliwowym z membraną protonowymienną, pracującym bez zewnętrznego nawilżania [30]

mniejszy jest wówczas omowy spadek potencjału w ogniwach. Przez cieńsze warstwy jonomeru (np. przez nafion) dyfunduje jednak do katody wodór, a do anody tlen. Następuje tworzenie się cząsteczek wody w wyniku bezużytecznej rekombinacji wodoru i tlenu na platynie obu elektrod. Gdy z ogniwa zawierającego membranę o grubości  $50\ \mu\text{m}$  pobierany jest prąd o gęstości  $1,0\ \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , w wyniku rekombinacji traci się bezużytecznie 28% wodoru. Powstająca na elektrodach woda usuwana jest przez strumienie gazów i nie nawilża membrany. Wykazano jednak [32], że możliwe jest łączenie się dyfundujących gazów w obrębie membrany z jednoczesnym nawilżaniem jonomeru. Membrany z nafionu o grubości  $50\ \mu\text{m}$ , zawierające w całym przekroju ziarna platyny o rozmiarach 1–2 nm, są równomiernie nawilżane wodą powstałą w wyniku rekombinacji wodoru i tlenu na tak rozmieszczonej platynie. Rezultatem jest niska rezystancja membrany:  $0,04\ \Omega \cdot \text{cm}^2$  ( $8\ \Omega \cdot \text{cm}$ ) w  $80\ ^\circ\text{C}$  – bez nawilżania doprowadzanych gazów podobna jak i membrany bez platyny, lecz nawilżanej wodorem nasycanym parą wodną w  $90\ ^\circ\text{C}$ . Czynnikiem ułatwiającym utrzymanie wody w membranie jest wydzielony w warstwie jonomeru koloidalny ditlenek tytanu [33]. W obecności ziaren platyny i koloidalnego ditlenku tytanu w jonomerze lepsza jest konduktancja obszaru przy anodzie, a przez to mniejsza polaryzacja anodowa ogniwa – o ok.  $0,1\ \text{V}$  przy gęstości prądu  $1\ \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Zdyspergowana w jonomerze platyna zapobiega przedostawaniu

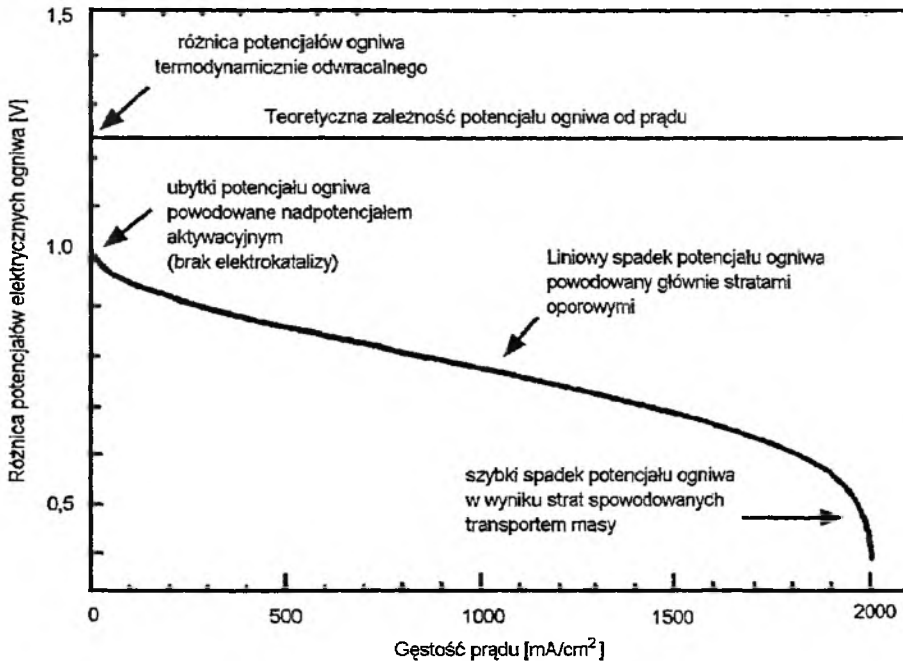
się wodoru do warstwy katalizatora na katodzie i powstawaniu tam nadmiaru wody wskutek rekombinacji. Ułatwia to dyfuzję doprowadzanego do katody tlenu, a w rezultacie zmniejsza nadpotencjał katody o 0,2 V. Dzięki przemianom zachodzącym w obrębie membrany ogniwo takie pracuje bez zewnętrznego nawilżania gazów lub przy znikomym ich nawilżaniu.

Membrany wykonane z kwasów polifluorosulfonowych nie stanowią skutecznej bariery dla paliwa w ogniwach zasilanych metanolem [34]. Dyfundujący do katody metanol powoduje, że potencjał tej elektrody przesuwają się potencjału redukcji tlenu do potencjału mieszanej jednoczesnej redukcji tlenu i utleniania metanolu [35]. Rezultatem jest niższe napięcie ogniwa paliwowego, siła elektromotoryczna obniżona jest o ok. 0,1 V [34]. Wzrost stężenia metanolu w doprowadzanej do anody mieszaninie metanol-woda (szczególnie powyżej 1 M) powoduje spadek napięcia ogniwa [36]. Natomiast podwyższenie ciśnienia tlenu na katodzie zwiększa napięcie takiego ogniwa przy obwodzie rozwartym i w całym zakresie gęstości prądu. W ogniwie pracującym przy nadciśnieniu 1 bar ( $10^5$  Pa) uzyskuje się napięcie o ok. 120 mV wyższe w porównaniu z napięciem ogniwa zasilanego tlenem o ciśnieniu atmosferycznym.

Użyteczność metanolu jako paliwa bezpośredniego powinny poprawić membrany o lepszych właściwościach barierowych. Jednym z proponowanych sposobów jest wprowadzenie do membrany warstwy barierowej nieprzepuszczalnej dla metanolu, ale będącej przewodnikiem protonów. Właściwości takie mają platynowane folie palladowe, a prawdopodobnie także folie z wodoroków metali [35]. Wprowadzone do membran bardzo cienkie warstwy teflonu ograniczają przepuszczalność metanolu, ale też zwiększają rezystancję membran [34].

### 3. CHARAKTERYSTYKA PRĄDOWO-NAPIĘCIOWA OGNIW Z MEMBRANAMI PROTONOWYMIENNYMI

Krzywa, charakteryzująca zależność różnicy potencjałów elektrycznych od gęstości pobieranego prądu, ma podobny przebieg dla różnych rodzajów niskotemperaturowych ogniw paliwowych: alkalicznych, z kwasem fosforowym i z membraną protonowymienną [24]. Kształt tej krzywej (rys. 10) uzależniony jest w znacznym stopniu od gęstości prądów wymiany procesu anodowego i katodowego. Gdy paliwem jest wodór, gęstość anodowego prądu wymiany jest znaczna ( $10^{-1}$  A · cm<sup>-2</sup> [37]). Ponieważ katalizator platynowy znacznie ułatwia przebieg utleniania wodoru, wpływ nadpotencjału anody na wartość napięcia pracującego ogniwa jest niewielki; przy 2,0 A · cm<sup>-2</sup> nadnapięcie anody jest niższe niż 50 mV [9]. Duże spadki różnicy potencjałów, a w konsekwencji napięcia ogniwa, są wynikiem ograniczonej prędkości katodowego procesu redukcji tlenu. Przedstawionym uprzednio złożonym przemianom na katodzie odpowiadają znikome gęstości katodowego prądu wymiany ( $10^{-4}$ – $10^{-8}$  A · cm<sup>-2</sup> [37]).



Rys. 10. Zależność różnicy potencjałów elektrycznych od gęstości prądu dla niskotemperaturowych ogniw paliwowych [24]

Ogniwa paliwowe z membraną protonowymienną pracują w zakresie odpowiadającym przedstawionemu na rys. 10 odcinkowi liniowej zależności różnicy potencjałów elektrycznych od gęstości prądu. Dla zakresu tego podawana jest zależność [12, 38]

$$E = E_0 - b \log i - Ri,$$

gdzie

$$E_0 = E_r + b \log i_0,$$

stąd:

$$E = (E_r + b \log i_0) - b \log i - Ri.$$

$E$  oznacza różnicę potencjałów elektrycznych ogniwa paliwowego;  $E_r$  – odwracalną siłę elektromotoryczną ogniwa paliwowego;  $b$  – współczynnik Tafela dla redukcji tlenu;  $i_0$  – gęstość prądu wymiany dla elektrody tlenowej;  $R$  – rezystancję omową układu;  $i$  – gęstość prądu.

Dopiero po uwzględnieniu nadpotencjału powodowanego ograniczeniami transportu masy zależność  $E$  od  $i$  określana wzorami obliczeniowymi jest całkowicie zgodna z taką zależnością stwierdzaną doświadczalnie. Rezultaty pomiarów, przeprowadzanych w różnych temperaturach, przy różnych ciśnieniu

niach i dla różnych zawartości azotu w mieszaninach z tlenem, są zgodne z wielkościami obliczonymi według wzoru podanego w [38]:

$$E = E_0 - b \log i - R i - m \exp(ni),$$

gdzie  $m$ ,  $n$  oznaczają wielkości określające nadpotencjał powodowany transportem masy jako funkcję gęstości prądu; znaczenia pozostałych symboli odpowiadają opisowi podanemu uprzednio.

Parametry pracy zasilanych wodorem ogniw paliwowych podano w tab. 2. Ogniwa, w których paliwem jest metanol, są mniej wydajne. Przykładowo w ogniwach firmy Siemens AG przy napięciu 0,45 V uzyskuje się gęstości prądowe ok.  $0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  [21].

Tabela 2. Charakterystyka zasilanych wodorem ogniw paliwowych z membranami protonowymiennymi

Rodzaj membrany	Temperatura pracy [°C]	Gęstość prądu [ $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	Napięcie [V]	Producent	Uwagi
Nafion 115	brak danych	0,3	0,7	Siemens	moduł 10 kW [21]
Brak danych	80	0,7	0,7	Daimler-Benz	stos 25 kW [39]
Brak danych	60	1,25	0,6	Energy Partners	stos 10 ogniw [40]
Dow XUS	80	0,4	0,75	Ballard	stos 8 ogniw [9]
13204.10					
Dow XUS	80	0,8	0,65	Ballard	stos 8 ogniw [9]
13204.10					
Nafion 117	brak danych	0,21	0,8	Johnson Matthey	stos 80 ogniw* [9]
Nafion 117	brak danych	0,52	0,7	Johnson Matthey	stos 80 ogniw* [9]
Nafion 117	brak danych	0,63	0,67	Johnson Matthey	stos 80 ogniw* [9]

\* Stos stanowiący napęd dla łodzi podwodnych.

Wydajność energetyczna ogniwa paliwowego ( $\eta$ ) określana jest jako stosunek mocy elektrycznej pobranej z ogniwa do wartości opałowej zużytego paliwa, zazwyczaj wodoru [41]:

$$\eta = \frac{P}{v_H Q_H},$$

gdzie  $P$  oznacza moc elektryczną pobraną z ogniwa [W],  $v_H$  – zużycie paliwa [ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $Q_H$  – wartość opałową paliwa [ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} = \text{W} \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ ].

Uwzględniając definicję mocy elektrycznej, przyjmując wartość opałową wodoru  $142\,000 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  i odnosząc prawo Faradaya do przemiany wodoru jako paliwa w ogniwie paliwowym, uzyskuje się następujący związek między wydajnością energetyczną ogniwa paliwowego a jego napięciem ( $V$ ) [42]:

$$\eta = \frac{V}{1,482}.$$

Zawarte w tab. 2 dane wskazują, że współcześnie budowane ogniwa paliwowe z membranami protonowymi osiągnęły wydajność energetyczną w granicach od ok. 50% (napięcie powyżej 0,7 V) do ok. 40% (napięcie 0,6 V). Ogniwa pracujące w zakresie wyższych wydajności energetycznych mają jednak niższą gęstość mocy; gęstość mocy jest wartością definiowaną jako moc elektryczna uzyskiwana z jednostki powierzchni ogniwa (wymiar:  $W \cdot cm^{-2}$ ). Zatem pracujące w zakresie wyższych wydajności energetycznych stosy ogniwo-paliwowych z membranami protonowymi wytwarzają energię elektryczną o żądanej mocy przy większej łącznej powierzchni elektrod niż stosy pracujące w zakresie niższych wydajności energetycznych, a więc niższych napięć.

Ogniwa paliwowe zasilane bezpośrednio metanolem osiągnęły wydajność energetyczną ok. 40% przy napięciu 0,5 V [34]. Jeśli jednak utlenianie metanolu nie przebiega do końca, lecz do aldehydu mrówkowego lub do kwasu mrówkowego, wydajność energetyczna jest wyraźnie niższa – wynosi 13%, gdy produktem końcowym jest aldehyd mrówkowy.

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G. J. K. Acres, J. C. Frost, G. A. Hards, R. J. Potter, T. R. Ralph, D. Thompsett, G. T. Burstein, G. J. Hutchings, *Catal. Today*, 1997, 38, 393.
- [2] T. R. Ralph, G. A. Hards, *Chem. Ind.*, 1998, 334.
- [3] S. Srinivasan, B. B. Davé, K. A. Murugesamoorthi, A. Parthadasarathy, A. J. Appleby, *Overview of Fuel Cell Technology, Fuel Cell Systems*, L. J. M. Blomen, M. N. Mugerwa (red.), Plenum Press, New York 1993, 37–72.
- [4] A. T-Raissi, A. Banerjee, K. G. Sheinkopf, *Current Technology of Fuel Cell Systems, 32nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Honolulu 1997.
- [5] I. Yamada, T. Yamashita, *NTT Rev.*, 1997, 9, No. 5, 50.
- [6] C. Lagergren, *Electrochemical Performance of Porous MCFC Cathodes*, Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm 1997.
- [7] N. F. Bessette II, W. J. Wepfer, J. Winnick, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142, 3792.
- [8] J. D. Hart, *Chem. Ind.*, 1998, 344.
- [9] T. R. Ralph, *Platinum Metals Rev.*, 1997, 41, 102.
- [10] R. Liu, W.-H. Her, P. S. Fedkiw, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139, 15.
- [11] T. R. Ralph, G. A. Hards, *Chem. Ind.*, 1998, 337.
- [12] T. R. Ralph, G. A. Hards, J. E. Keating, S. A. Campbell, D. P. Wilkinson, M. Davis, J. St-Pierre, M. C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144, 3845.
- [13] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta, *ibid.*, 1995, 142, 463.
- [14] W. Grot, *Chemie-Ing-Techn.*, 1975, 47, 617.
- [15] M. Wakizoe, O. A. Velev, S. Srinivasan, *Electrochim. Acta.*, 1995, 40, 335.
- [16] A. E. Steck, *Membrane Materials in Fuel Cells, Proc. Int. Symp. New Materials for Fuel Cell Systems I*, Montreal 1995, 74–94.
- [17] A. E. Steck, C. Stone, *Development of the BAM Membrane for Electrochemical Applications, 10th International Forum Electrochemistry in the Chemical Industry: The Power of Electrochemistry*, Sheraton Sand Key, Clearwater 1996.
- [18] A. E. Steck, C. Stone, *Development of the BAM Membrane for Fuel Cell Applications, 2nd International Symposium on New Materials*, Montreal 1997.

- [19] E. J. Taylor, E. B. Anderson, N. R. K. Vilambi, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**, L45.
- [20] T. A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta*, 1995, **40**, 297.
- [21] E. Grecksch, A. Hammerschmidt, D. Moser, *PEM Fuel Cells: Development and Commercialization, Commercializing Fuel Cell Vehicles, Final Conference Agenda*, Chicago 1996.
- [22] G. T. Burstein, C. J. Barnett, A. R. Kucernak, K. R. Williams, *Catal. Today*, 1997, **38**, 425.
- [23] A. Hamnet, *ibid.*, 1997, **38**, 445.
- [24] Y. W. Rho, S. Srinivasan, Y. T. Kho, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, 2089.
- [25] Y. W. Rho, O. A. Velez, S. Srinivasan, Y. T. Kho, *ibid.*, 1994, **141**, 2084.
- [26] T. A. Zawodzinski, Jr., C. R. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer, S. Gottesfeld, *ibid.*, 1993, **140**, 1041.
- [27] H. H. Voss, D. P. Wilkinson, P. G. Pickup, M. C. Johnson, V. Basura, *Electrochim. Acta*, 1995, **40**, 321.
- [28] E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, 1988, **135**, 2209.
- [29] J. S. Yi, T. V. Nguyen, *ibid.*, 1998, **145**, 1149.
- [30] F. N. Büchi, S. Srinivasan, *ibid.*, 1997, **144**, 2767.
- [31] M. Watanabe, Y. Satoh, C. Shimura, *ibid.*, 1993, **140**, 3190.
- [32] M. Watanabe, H. Uchida, M. Emori, *ibid.*, 1998, **145**, 1137.
- [33] M. Watanabe, H. Uchida, M. Emori, *J. Phys. Chem. B.*, 1998, **102**, 3129.
- [34] C. Lamy, J.-M. Léger, *New Mater. Fuel Cell Mod. Battery Syst. II, Proc. Int. Symp.*, 2nd, 1997, 477-488.
- [35] C. Pu, W. Huang, K. L. Ley, E. S. Smotkin, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, L119.
- [36] J. Cruickshand, K. Scott, *J. Power Sources*, 1998, **70**, 40.
- [37] M. Wöhr, K. Bolwin, W. Schnurnberger, M. Fischer, W. Neubrand, G. Eigenberger, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998, **23**, 213.
- [38] J. Kim, S.-M. Lee, S. Srinivasan, C. E. Chamberlin, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 2670.
- [39] W. Dönitz, G. Gutmann, P. Urban, *Fuel Cells and Batteries for Future Propulsion Systems, New Mater. Fuel Cell Mod. Battery Syst. II, Proc. Int. Symp.*, 2nd., 1997, 14-26.
- [40] F. Barbir, *Technical Challenges in PEM Fuel Cell Development, XII World Hydrogen Energy Conf.*, Buenos Aires 1998.
- [41] F. Barbir, *Control Strategy of a Vehicular Fuel Cell Power System, 11th World Hydrogen Energy Conf. HYDROGEN '96*, Stuttgart 1996.
- [42] F. Barbir, T. Gómez, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1997, **22**, 1027.

Praca wpłynęła do Redakcji 6 października 1998



**SPECJACJA MANGANU W GLEBIE  
I WODACH POWIERZCHNIOWYCH**  
SPECIATION OF MANGANESE IN SOIL  
AND SURFACE WATER

**Jan Kalembkiewicz, Elżbieta Sitarz-Palczak**

*Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska  
ul. Powstańców Warszawy, 6, 35-959 Rzeszów*

---

Abstract

Wprowadzenie

Separacja i oznaczanie Mn(II)

Separacja i oznaczanie Mn(III)

Separacja i oznaczanie Mn(IV)

Separacja i oznaczanie manganu całkowitego

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---

## ABSTRACT

The present paper gives an overview of the literature concerning the speciation of manganese in soil and solutions.

The problem of speciation was approached in two different aspects: as a problem of the separation of a definite chemical form of the metal in the material under investigation with the simultaneous protection of separateness conditions of the residual forms and a problem of selecting an analytical method of determination of manganese in the prepared material, generally in solution.

Possibilities of separation and determination of some forms of manganese: Mn(II), Mn(III) and Mn(IV) have been described in the literature in the last years. Different analytical methods have been proposed, spectrometry techniques above all; and among other things, the Atomic Spectrophotometry (AAS) [12], spectrofluorometry [17], X-ray fluorescence analysis [18] and spectrophotometric analysis [19] were used for detection.

This work also reviews the mineralization method concerning manganese total in soils, rocks and sediments; likewise the prospects of the determination of Mn total content. So far, most investigations have examined the overall concentration of Mn total in soils and sediments, for example by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) [25, 26, 31–33] and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) [29].

The described literature data indicate dynamic and multidirectional development of research work in the field of speciation of manganese in soil and solutions in last years.

---

---

## WPROWADZENIE

Gleba jest jednym z najważniejszych elementów lądowego środowiska przyrodniczego, stanowiących utwór najbardziej powierzchniowej części skorupy ziemskiej. Dostarcza ona składników mineralnych i przy współdziałaniu wody, powietrza oraz energii słonecznej zapewnia rozwój życia biologicznego, przede wszystkim w ekosystemach lądowych. Jest wyjściowym i podstawowym ogniwem w łańcuchu troficznym: gleba-roślina-zwierzę-człowiek [1].

Poza pierwiastkami głównymi i podrzędnymi ważną rolę odgrywają w glebie pierwiastki śladowe. Ich naturalnym źródłem są: skała macierzysta, opad atmosferyczny pyłów i deszczów oraz rozłożony materiał biologiczny. Pierwiastki śladowe jako niezbędne z jednej strony do rozwoju życia biologicznego, stanowią także zagrożenie dla życia organizmów. Jednym z tych pierwiastków jest mangan. Całkowite zawartości manganu wahają się średnio od 0,2–0,4 (wody morskie) do 140–320  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  (wody rzeczne zanieczyszczone w Polsce) oraz 240–1085 ppm (gleby powierzchniowe Polski) [1].

W warunkach naturalnych mangan jest oksyfilny i występuje najczęściej na trzech stopniach utlenienia: +2, +3 i +4. Chemizm manganu i jego związków w glebach jest złożony i pozostaje głównie pod wpływem warunków pH-Eh. Tworzy on różne kompleksowe kationy i aniony, ale zarówno w glebach kwaśnych, jak i zasadowych często występuje w formie prostego kationu  $\text{Mn}^{2+}$ . Może ponadto szybko wytrącać się w formie bezpostaciowych tlenków i wodorotlenków, które otaczają cząstki glebowe i łączą się z substancją organiczną. Mangan tworzy także w glebach własne minerały, co okresowo wyłącza część tego metalu z udziału w procesach glebowych.

Kabata-Pendias w swojej pracy [1] podaje, że w glebach i środowisku hipergenicznym może być obecnych aż 14 różnych form jonowych manganu na stopniach utlenienia od +2 do +7. Różnorodność form manganu w układzie gleba-roztwór jest widoczna na przykładzie  $\text{Mn(II)}$ , który może być obecny jako:  $\text{MnHCO}_3^+$ ,  $\text{MnOH}^+$ ,  $\text{Mn(OH)}_2$ ,  $\text{Mn(OH)}_3^-$ ,  $\text{Mn(OH)}_4^{2-}$ ,  $\text{HMnO}_2^-$  [1].

Wg Dojlidy [2] w wodach naturalnych przy braku tlenu rozpuszczonego i innych utleniaczy mangan może występować raczej jako dwuwartościowy:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnOH}^+$ ,  $\text{Mn(OH)}_3^-$ ,  $[\text{MnSO}_4]^0$ ,  $\text{MnHCO}_3^+$ . W środowisku kwaśnym i w obecności chlorków mogą się tworzyć również kompleksy  $\text{MnCl}^+$ ,  $[\text{MnCl}_2]^0$  i  $\text{MnCl}_3^-$ . Mangan tworzy także kompleksy z substancjami humusowymi. W porównaniu z innymi metalami mangan jest jednak słabo wiązany przez substancję organiczną, co decyduje o jego względnej mobilności w glebach organicznych. Związki manganu(II) są na ogół dobrze rozpuszczalne w wodzie. Pewne znaczenie ma biochemiczny proces utleniania  $\text{Mn(II)}$  przy współdziałaniu bakterii manganowych [2].

Williams [3, 4] w latach 70. twierdził, iż w układach biologicznych mangan obecny jest tylko na dwóch stopniach utlenienia, tj. +2 i +3, a różnorodność form manganu występujących w przyrodzie należy przypisać możliwości

tworzenia przez Mn(II) i Mn(III) związków koordynacyjnych. Jon  $Mn^{3+}$  w środowisku wodnym jest najmniej stabilną formą i wykazuje tendencję do redukcji do  $Mn^{2+}$  z jednoczesnym utlenieniem wody i wydzielaniem tlenu.

Udział poszczególnych form manganu w procesach biologicznych nie jest w pełni poznany. Stwierdzono, iż rozpuszczalne związki manganu dwuwartościowego są bardziej toksyczne od związków manganu trójwartościowego [5].

Obecnie podejmuje się próby opracowania metod analizy specjacyjnej manganu (tj. procesu identyfikacji i ilościowego oznaczenia różnych postaci, form lub faz składników obecnych w analizowanym materiale) [6, 7], które mają istotny wpływ na układy biologiczne. Zagadnienie to dotyczy także specjacji manganu w glebach i roztworach. Wyniki analizy specjacyjnej mogą dostarczyć niezmiernie ważnych informacji o stanie gleby i roztworu oraz o udziale poszczególnych form manganu w złożonych zależnościach między glebą a organizmami żywymi. Ostatnie i bieżące lata dostarczyły i dostarczają całkowicie nowych, cennych informacji na ten temat.

Zagadnienie analizy specjacyjnej manganu należy rozpatrywać w co najmniej dwóch aspektach:

1) jako problem przygotowania próby glebowej do analizy, szczególnie separacji danej formy manganu z badanego materiału lub maskowania innych, nie oznaczanych form z zachowaniem warunków środowiskowych,

2) jako problem doboru metody (techniki) analitycznej oznaczania manganu w przygotowanym materiale, najczęściej roztworze glebowym.

Nieodłącznym elementem tych procedur jest analiza manganu całkowitego w próbie oraz stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia. Najważniejszym zagadnieniem na obecnym etapie analizy specjacyjnej manganu pozostaje dobór warunków separacji danej formy (lub form) manganu z badanego materiału z jednoczesnym zabezpieczeniem warunków inertności pozostałych form. W literaturze ostatnio opisano możliwości separacji (i ewentualnej analizy specjacyjnej) niektórych form manganu(II), manganu(III) i manganu(IV). Opisano także warunki analizy manganu całkowitego w glebach, osadach i wodach powierzchniowych.

## SEPARACJA I OZNACZANIE Mn(II)

Ekstrakcja manganu(II) z roztworu wodnego do fazy organicznej jest możliwa ze względu na zdolność tego jonu do tworzenia kompleksów z następującymi związkami:

a) dietyloditiokarbaminianem (Na-DDTK); otrzymany związek kompleksowy jest rozpuszczalny w chloroformie, octanie amylu, mieszaninie alkoholu izoamylowego i  $CCl_4$ , przy pH 6–8 [8]. Nie prowadzono badań nad wydzieleniem Mn(II) z roztworów glebowych ani nad jego ekstrakcją (współekstrakcją) przy współudziale innych form manganu w tych warunkach;

b) formaldotsymem w środowisku alkalicznym; powstaje bezbarwny kompleks, który w obecności tlenu cząsteczkowego przechodzi w brunatnoczerwony kompleks, w którym mangan jest na czwartym stopniu utlenienia [8]. Reakcję manganu(II) z formaldotsymem z jednoczesnym utlenieniem do manganu(IV) wykorzystano do spektrofotometrycznego oznaczania Mn(II) w roztworach wodnych. Warunki prowadzenia tej reakcji oraz oznaczania wskazują, że niemożliwe jest wyodrębnienie manganu(II) w obecności manganu(III) w tych układach;

c) 1-(2-pirydyloazo)-2-naftolem; z jonami  $Mn^{2+}$  w środowisku słabo alkalicznym tworzy się kompleks chelatowy, trudno rozpuszczalny w wodzie, który można wyekstrahować za pomocą  $CCl_4$ , benzenu, alkoholu izoamylowego. Optymalne pH tworzenia się i ekstrakcji kompleksu wynosi ok. 9,2 (regulacja za pomocą buforu amonowego). Obecność hydroksyloaminy zapobiega przejściu Mn(II) na wyższe stopnie utlenienia [9]. Układy z tym ligandem wykorzystuje się do spektrofotometrycznego oznaczania manganu(II) w roztworach, po uprzednim oddzieleniu niektórych jonów metali tworzących również w tych warunkach kompleksy chelatowe z wymienionym reagentem. Brak aktualnie szczegółowej analizy, czy inne formy manganu biorą udział w kompleksowaniu oraz jakie warunki należałoby zachować, aby pobrana próba środowiskowa (gleba, roztwór) o określonym pH mogła być utrwalona i przygotowana do analizy na zawartość Mn(II), z zachowaniem niezmienności innych form manganu, obecnych w tej próbce.

Do oznaczania jonów manganu(II) w roztworach proponuje się ponadto wykorzystanie reakcji ze specjalnie dobranymi odczynnikami ekstrakcyjnymi, o możliwie dobrej selektywności i wykrywalności [10, 11]. Są to odczynniki:

- acetyloaceton (AA) – pH fazy wodnej 5,5–6,5, faza organiczna – AA,
- tenoilotrifluoroaceton (TTA) – pH fazy wodnej 6,7–8,0, faza organiczna – TTA w mieszaninie acetonu i benzenu w stosunku 3:1,
- dibenzoilometan (DBM) – pH fazy wodnej 9,0–12, faza organiczna – roztwór DBM w benzenie,
- 8-hydroksychinolina – pH fazy wodnej 6,5–10, faza organiczna – roztwór 8-hydroksychinoliny w  $CHCl_3$ ,
- kupferon (sól amonowa N-nitrozofenylohydroksyloaminy) – pH fazy wodnej 4,5–9,5, faza organiczna –  $CHCl_3$ ,
- N-benzoilo-N-fenylohydroksyloamina (BFHA) – pH fazy wodnej 10, faza organiczna – roztwór BFHA w  $CHCl_3$ ,
- ditizon (difenyliotiokarbazon) – pH fazy wodnej 10, faza organiczna –  $CHCl_3$ ,
- kwas di(2-etyloheksylo)fosforowy – pH fazy wodnej 4,0, faza organiczna – roztwór kwasu di(2-etyloheksylo)fosforowego w toluenie,
- fosforan tri-n-butyłowy (TBP) – faza wodna mieszanina HCl i  $AlCl_3$ , faza organiczna – roztwór TBP w ksylenie.

Reakcję Mn(II) z wymienionymi odczynnikami w podanych warunkach wykorzystuje się do oznaczenia tych jonów za pomocą spektrofotometrii absorpcyjnej w zakresie nadfioletu i światła widzialnego (UV-VIS).

Do specjacji manganu w glebach, osadach i roztworach wodnych wykorzystuje się przede wszystkim ekstrakcje pojedyncze i sekwencyjne na etapie przygotowania prób środowiskowych do analizy. Z kolei do detekcji manganu stosowane są metody instrumentalne: absorpcyjna spektroskopia atomowa (ASA), spektroskopia elektronów do celów analizy chemicznej (ESCA), atomowa spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES), spektroskopia masowa ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS), analiza spektrofluorometryczna, rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna, analiza spektrofotometryczna. Inne metody analityczne, w tym chromatografia cieczowa z generowaniem lotnych wodorków, sprzężona ze spektroskopią emisyjną ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej, i chromatografia cieczowa z generowaniem lotnych wodorków, sprzężona z atomową spektroskopią absorpcyjną, stosowane są przede wszystkim do oznaczania innych metali, tworzących łatwo lotne wodorki [12]. Literatura podaje liczne przykłady oznaczeń manganu(II) w różnych próbach środowiskowych.

### 1. Oznaczenie Mn(II) w wodzie rzecznej

Próbki do oznaczania manganu(II) otrzymywano w wyniku filtracji wody rzecznej. Substancję nie rozpuszczoną, która pozostawała na błonie filtracyjnej, poddawano roztwarzaniu w stężonym HCl. Uzyskany roztwór łączono z roztworem podstawowym. W tak otrzymanym roztworze, po ochłodzeniu, oznaczano Mn(II) metodą ESCA i AAS [13].

### 2. Oznaczanie śladów Mn(II) w wodzie rzecznej

Spektrofotometryczne oznaczanie śladów manganu(II) w wodzie jest możliwe po przeprowadzeniu ekstrakcji za pomocą mieszaniny aldehydu salicylowego i  $H_2O_2$ . Salinas i wsp. [14] prowadzili w tym celu ekstrakcję Mn(II) w pH 9,5, które regulowano za pomocą buforu amonowego.

### 3. Separacja Mn(II) w obecności jonów Co(II) i Ni(II) z roztworów wodnych

W artykule [15] opisano układ ekstrakcyjny i warunki ekstrakcji stosowane do wydzielania Mn(II) z roztworów wodnych wobec Co(II) i Ni(II). Ekstrahentami były pochodne kwasu  $\alpha$ -anilinobenzylfosfoniowego w  $CHCl_3$ . Ustalono, że największy stopień wydzielenia manganu(II), 92–98%, uzyskuje się przy pH 9–10. Pomimo sugestii, że układ można wykorzystać do celów analitycznych, brak wskazań ze strony autorów co do dalszego toku postępowania w zakresie analizy Mn(II) [15].

#### 4. Specjacja Mn(II) w próbkach wody deszczowej i śniegu

Podstawą oznaczania było utlenianie Mn(II) do  $\text{MnO}_4^-$  za pomocą  $\text{NaIO}_4$  w obecności buforu octanowego przy  $\text{pH} = 4,52$ . Anion  $\text{MnO}_4^-$  następnie wykrywano w postaci kompleksu zieleni malachitowej o barwie zielononiebieskiej. Oznaczenie daje wiarygodne wyniki dla zawartości manganu(II) ok.  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Nie dyskutowano problemu obecności i ewentualnego utleniania Mn(III) i Mn(IV) do  $\text{MnO}_4^-$  w opisanych warunkach [16].

#### 5. Separacja Mn(II) z roztworów wodnych

Do wydzielania manganu(II) z roztworów wodnych zastosowano roztwory organiczne: acetyloaceton (a), benzoiloaceton (b), dibenzoilometan (c) w następujących rozpuszczalnikach:  $\text{CCl}_4$ , toluenie i 4-metylo-2-pentanonie. Ustalono, że w fazie organicznej następuje utlenienie jonu  $\text{Mn}^{2+}$  do  $\text{Mn}^{3+}$  tlenem atmosferycznym, a szybkość utlenienia w wypadku zastosowania jako rozpuszczalnika  $\text{CCl}_4$  i toluenu zmniejsza się w szeregu  $c > a > b$ . W obecności 4-metylo-2-pentanonu szybkość utleniania  $\text{Mn}^{2+}$  jest bardzo mała. Stopień ekstrakcji manganu(II) wzrasta wraz ze wzrostem czasu trwania procesu w wymienionych układach ekstrakcyjnych [17].

#### 6. Oznaczenie Mn(II) w osadach przemysłowych i pochodzących ze środowiska naturalnego

Oznaczenie opiera się na utlenieniu  $\text{Mn}^{2+}$  do  $\text{MnO}_4^-$  za pomocą roztworu  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  w obecności  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oraz  $\text{AgNO}_3$ . Następnie do otrzymanego roztworu dodawano roztwór 2-( $\alpha$ -pirydylo)-tioamidu chinoldiny i poddawano analizie spektrofotometrycznej. Opisana metoda jest wysoce czuła i selektywna [18].

#### 7. Oznaczanie Mn(II) w osadach morskich

Próbki osadów poddawano wirowaniu i filtracji. Otrzymany filtrat zakwaszono  $\text{HNO}_3$  i pozostawiano pod działaniem promieni ultrafioletowych. Do otrzymanego roztworu dodawano roztwór tetrametylenoditiokarbaminianu kobaltu oraz tetrametylenoditiokarbaminianu amonu. Powstały osad analizowano metodą rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej [19].

### SEPARACJA I OZNACZANIE Mn(III)

Podobnie jak w wypadku Mn(II), oznaczenie Mn(III) poprzedza najczęściej proces ekstrakcji, w którym wykorzystuje się zdolność jonu manganu(III) do tworzenia związków kompleksowych i ich dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych.

Znane są kompleksy  $\text{Mn}^{3+}$  z dietyloditiokarbaminianem (Na-DDTK) i tenoilotrifluoroacetonem (TTA). Przy użyciu jako odczynnika ekstrakcyjnego Na-DDTK możliwe są trzy warianty ekstrakcji:

- 1) pH fazy wodnej 6–9, faza organiczna –  $\text{CCl}_4$ ,
- 2) pH fazy wodnej 5,2, faza organiczna –  $\text{CHCl}_3$ ,
- 3) pH fazy wodnej 1,7, faza organiczna – mieszanina  $\text{CHCl}_3$  i acetonu w stosunku 5:2 [10, 11].

Do oddzielenia Mn(III) z roztworu w obecności Mn(II) może być zastosowany jedynie wariant 3 lub częściowo 2. Wynika to z faktu, iż prowadzenie ekstrakcji manganu(III) przy wysokich wartościach pH ( $\text{pH} > 5$ ) może spowodować współekstrakcję manganu(II). W wypadku zastosowania TTA jako odczynnika ekstrakcyjnego optymalne warunki procesu ekstrakcji to: pH fazy wodnej 5,5, faza organiczna – tenoilotrifluoroaceton w ketonie metyloizobutylowym (KMIB) [10, 11]. Po separacji Mn(III) możliwa jest jego analiza przede wszystkim z wykorzystaniem metod spektrofotometrycznych. Dane literaturowe podają nieliczne przykłady oznaczeń manganu(III) w próbkach środowiskowych.

### 1. Specjacja Mn(III) w próbkach wody deszczowej i śniegu

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że mangan(III) jest nietrwały w warunkach atmosferycznych. W związku z tym jego oznaczenie jest możliwe po otrzymaniu w środowisku kwaśnym kompleksów tego jonu o barwie brązowej. Jako ligandy zastosowano aniony:  $\text{Fe}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Po utlenieniu Mn(II) zawartego w tych kompleksach do Mn(VII) oznaczano jego stężenie metodą ASA [16].

### 2. Oznaczanie Mn(III) w roztworach wodnych

Wykorzystano zdolność jonu  $\text{Mn}^{3+}$  do tworzenia kompleksów w roztworach wodnych – otrzymano mianowicie kompleks z benzylootrifluoroacetone (4,4,4-trifluoro-1-fenyl-1,3-butadienem). W wyniku przyłączenia do tego kompleksu tlenku trioktylofosfiny (TOPO) w obecności  $\text{CCl}_4$  następuje redukcja  $\text{Mn}^{3+}$  do  $\text{Mn}^{2+}$ , który oznaczano spektrofotometrycznie [20].

### 3. Oznaczanie Mn(III) w wodzie rzecznej

Próbki do oznaczania manganu(III) otrzymywano w wyniku filtracji wody rzecznej. Substancję nie rozpuszczoną, która pozostawała na błonie filtracyjnej, poddawano roztwarzaniu w stężonym HCl. Uzyskany roztwór łączyło z roztworem podstawowym. W tak otrzymanym roztworze, po ochłodzeniu, oznaczano Mn(III) metodą ESCA i AAS [13].

## SEPARACJA I OZNACZANIE Mn(IV)

W odniesieniu do manganu(IV) dane literaturowe podają niewiele szczegółów dotyczących metod jego oznaczenia. W wodzie rzecznej oznaczano



mangan(IV), wykorzystując spektroskopię fotoelektronów, która umożliwia specjację Mn(IV) w obecności Mn(II) i Mn(III). Próbkę po metalizacji katodowej badano używając skaningowego mikroskopu elektronowego [13].

## SEPARACJA I OZNACZANIE MANGANU CAŁKOWITEGO

W wypadku oznaczania składników nieorganicznych w materiałach pochodzących ze środowiska naturalnego (gleba, osady, szlamy) konieczne jest z reguły wydzielenie składników nieorganicznych z badanego materiału, połączone z przeprowadzeniem ich do roztworu, z jednoczesną eliminacją substancji organicznych, zwykle utrudniających lub wręcz uniemożliwiających przeprowadzenie reakcji analitycznych. Najprostszą metodą spełniającą te wymagania jest tzw. mineralizacja.

Metody mineralizacji mają bardzo długą tradycję, pierwsza publikacja z tej dziedziny ukazała się w 1844 r. [11]. Mineralizację analizowanych prób można prowadzić różnymi metodami, ale w praktyce laboratoryjnej najczęściej stosowane są dwie podstawowe metody mineralizacji: metoda mokra i metoda sucha. Pozostałe metody mineralizacji – mikrofalowa, ciśnieniowa, w plazmie niskotemperaturowej, promieniami UV – mają mniejsze zastosowanie lub torują sobie dopiero drogę do powszechnego stosowania (mineralizacja mikrofalowa).

Najczęściej do mineralizacji gleb, skał i osadów wykorzystuje się metodę mokrą z użyciem ciekłych utleniaczy [21]. Najważniejsze z nich to stężone kwasy azotowy(V), siarkowy(VI) i chlorowy(VII), używane pojedynczo lub w różnych kombinacjach. Szersze zastosowanie ma również  $H_2O_2$ , sam lub w mieszaninie z  $H_2SO_4$  lub  $HNO_3$ .

Analiza gleby składa się z dwóch podstawowych etapów:

- z przeprowadzenia składników gleby do roztworu oraz
- ich analitycznego oznaczenia w roztworze.

W zależności od sposobu przeprowadzenia składników gleby do roztworu oznacza się aktualnie „zawartość ogólną” lub „zawartość zbliżoną do ogólnej” danego składnika [21].

Metody przeprowadzania manganu całkowitego zawartego w glebach, skałach i osadach do roztworu obejmują różne rozwiązania praktyczne. Stosuje się m.in. do takich celów, jak:

1) Stapianie gleby z wodorotlenkiem sodu i przeprowadzenie do roztworu kwasem siarkowym(VI) [22].

2) Próbkę gleby stapia się z węglanami sodu i potasu, krzemionka nie rozpuszcza się w HCl; stop roztopia się w środowisku kwasu solnego [2].

3) Roztopienie gleby kwasami fluorowodorowym i chlorowym(VII) z odpędzeniem krzemionki [22].

4) Działanie kwasami solnym i fluorowodorowym na glebę z przeprowadzeniem krzemionki do roztworu [22].

5) Roztworzenie skał w mieszaninie kwasów  $H_2SO_4$  i HF (bądź tylko HF) w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem w bombie stalowej z wykładziną teflonową lub platynową. Stosowanie wykładziny teflonowej lub platynowej uwarunkowane jest ogrzewaniem układu odpowiednio do temperatury  $250^\circ C$  lub  $400^\circ C$  [22].

6) Stapianie gleby z boranami metali alkalicznych, rozpuszczenie kwasem, oddzielenie kationów na jonitach [22].

7) Roztworzenie gleb i osadów przez działanie mieszaniną kwasów siarkowego(VI) i azotowego(V), a następnie kwasu solnego; krzemionka pozostaje w postaci nierozpuszczalnej [22].

8) Stapianie gleby z bezwodnym węglanem sodu i wodorosiarczanem(VI) potasu oraz roztwarzanie gleby kwasem fluorowodorowym z odpędzeniem lotnych związków krzemu [23].

9) Roztworzenie gleby mieszaniną kwasów  $HNO_3$  i  $HClO_4$  po uprzednim spopieleniu substancji organicznej (zawartość manganu zbliżona do ogólnej) [21].

10) Roztworzenie gleby kwasem HF po uprzednim spopieleniu substancji organicznej [23].

Zawartość manganu całkowitego w powierzchniowej warstwie gleby zależy od typu geologicznego danej gleby oraz od jej tekstury. Koncentracja manganu w glebach Europy mieści się w granicach od 233 ppm (Dania) do 1405 ppm (Anglia) [24]. Literatura podaje następujące przykłady oznaczeń manganu całkowitego w różnych próbach środowiskowych:

### 1. Oznaczanie manganu „aktywnego” w glebie

W celu oznaczania ilości tzw. manganu „aktywnego” (tj. przyswajalnego przez rośliny) w pierwszym etapie wytrząsano badaną glebę z odczynnikiem, przeprowadzającym do roztworu mangan rozpuszczalny w wodzie, mangan znajdujący się w kompleksie sorpcyjnym w stanie wymiennym i mangan znajdujący się w formie związków łatwo podlegających redukcji. Odczynnikiem odpowiadającym tym wymaganiom jest  $MgSO_4 \times 7H_2O$  o  $pH = 8$ , zawierający  $Na_2SO_3$  jako substancję redukującą. Wyługowany w ten sposób  $Mn(II)$  oznaczano następnie w roztworze glebowym metodą kolorymetryczną przeprowadzając go w  $Mn(VII)$  przez ogrzewanie z  $(NH_4)_2S_2O_8$  po uprzednim dodaniu tzw. roztworu maskująco-katalizującego ( $HgSO_4 + H_3PO_4 + AgNO_3$  w  $HNO_3$ ) [25].

### 2. Oznaczanie manganu całkowitego w powierzchniowej warstwie gleby

Próby glebowe przeznaczone do analizy poddawano suszeniu, mechanicznemu rozdrobieniu i przesiewaniu. Części organiczne spopieleno, natomiast części nieorganiczne poddawano działaniu gorącego roztworu  $HNO_3$ . W tak przygotowanych próbkach Mn całkowity oznaczano metodą ICP-AES [26].

### 3. Oznaczanie zawartości manganu w glebie

Ekstrakcję manganu z gleby do roztworu przy  $\text{pH} = 5,7$  prowadzono stosując następujące reagenty:

- a) kwas chlorowodorowy – fluorek amonu,
- b) węgiel sodu,
- c) octan amonu,
- d) DTPA-TEA- $\text{CaCl}_2$  (DTPA – kwas dietylenotriaminopentaoctowy, TEA – trietylenoamina) [27, 28].

Próby glebowe poddawano także działaniu mieszaniny stężonych i gorących kwasów  $\text{HNO}_3$  i  $\text{HClO}_4$ , a następnie ogrzewano przez 6 h [29]. Mangan w uzyskanych roztworach [27–29] poddawano analizie metodą ICP-AES.

### 4. Oznaczanie manganu w glebie i osadach

Mangan całkowity oznaczono w trzech różnych próbach środowiskowych, określanych jako:

- 1) gleba lekko piaszczysta,
- 2) gleba rekultywowana,
- 3) osad ściekowy.

Do wymienionych prób środowiskowych dodawano roztwór  $\text{HNO}_3$  i ogrzewano, następnie dodawano roztwór  $\text{HClO}_4$  i nadal ogrzewano w podwyższonej temperaturze. Po zakończeniu ogrzewania dodawano  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  i  $\text{HF}$ , po czym roztwory odparowywano do sucha. Pozostałości rozpuszczano na gorąco w mieszaninie kwasów:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ . Na zakończenie roztwory ponownie odparowywano do sucha i rozpuszczano w  $\text{HNO}_3$ . W tak otrzymanych roztworach oznaczano mangan metodą ICP-MS [30].

### 5. Oznaczanie manganu w glebach

Mangan analizowano w glebie w obecności metali ciężkich, wykorzystując ekstrakcję sekwencyjną gleby wrzącym kwasem azotowym(V) i stosując metodę ICP-AES [31].

### 6. Oznaczanie manganu w glebach

Rozdrobnioną glebę mieszano z  $\text{Na}_2\text{O}_2$  i ogrzewano w temperaturze  $700^\circ\text{C}$ . Po ochłodzeniu otrzymany stop ługowano roztworem trietanolaminy. Osad odfiltrowywano, przemywano roztworem  $\text{NaOH}$  i roztwarzano w gorącym  $\text{HCl}$ . Do otrzymanego w ten sposób roztworu dodawano roztwór kwasu sulfosalicylowego i kwas askorbinowy, nastawiano  $\text{pH} = 2,5$  i przepuszczano przez kolumnę chromatograficzną. Mangan eluowano za pomocą wodnego roztworu kwasu sulfosalicylowego i askorbinowego. Otrzymany eluat odparowywano, pozostałość roztwarzano w  $\text{HCl}$  i oznaczano metodą ICP-AES. Zastosowana metoda pozwala na oznaczenie manganu w obecności pierwiastków ziem rzadkich [32].

### 7. Analiza manganu w glebach i minerałach

Opisana metoda umożliwia roztwarzanie gleb i minerałów z przeznacze-

niem do jednoczesnej analizy manganu i innych pierwiastków: B, Si, Se, As. Do rozdrobnionej próby dodawano  $H_2O_2$ , wstrząsano przez 16–18 h, odparowywano do sucha. Dodawano roztwór HCl, ponownie wytrząsano, ogrzewano, wirowano. Cykl postępowania powtarzano pięciokrotnie. W etapie końcowym wytrząsano z wodą i roztworem HF. Zebrane roztwory łączono razem, uzupełniano roztworem HCl i poddawano analizie metodami: AAS i ICP-AES [33].

### 8. Oznaczanie zawartości manganu w osadach miejskich wód stojących

W metodzie wykorzystano do separacji manganu wymieniacze jonowe i ekstrakcję z sorbenta z użyciem EDTA. Oprócz manganu w badanych próbkach oznaczano: Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Mg, Al, Fe. Stwierdzono, że stopień ekstrakcji manganu, jak i pozostałych metali zależy od typu zastosowanej żywicy jonowymiennej oraz od wartości pH. Zawartość Mn w roztworze otrzymanym po reekstrakcji oznaczano metodą AAS [34].

## PODSUMOWANIE

Opisany materiał literaturowy dotyczący specjacji manganu w glebie i wodach powierzchniowych oraz oznaczania całkowitej jego zawartości w tych materiałach wskazuje, że jest to zagadnienie złożone i wymagające dobrej znajomości zarówno chemii manganu, jak i współczesnych metod analitycznych. Prowadzone prace badawcze nad doбором warunków separacji różnych form manganu z prób środowiskowych, ich stabilizacji oraz poznania mechanizmów reakcji zachodzących w tych próbkach, warunkować mogą otrzymanie poprawnego wyniku.

Zagadnienie specjacji manganu w próbkach środowiskowych doprowadzić może do nowego, szerszego spojrzenia na rolę manganu w środowisku przyrodniczym i przemiany form manganu z udziałem organizmów żywych.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa 1993.
- [2] J. R. Dojlido, *Chemia wody*, Arkady, Warszawa 1987.
- [3] D. R. Williams, *The Metals of Life*, Van Nostrand Reinhold Company, London 1971.
- [4] D. R. Williams, *Chem. Rev.*, 1972, **72**, 202.
- [5] W. Seńczuk, *Toksykologia*, PZWL, Warszawa 1990.
- [6] M. Allan, *Use of Heavy Metals*, [w:] *Soils*, B. I. Alloway (red.) Blackie and Son, Glasgow 1990.
- [7] A. Hulanicki, *Wiad. Chem.*, 1997, **51**, 189.
- [8] G. H. Morrison, H. Freiser, *Ekstrakcja w chemii analitycznej*, PWN, Warszawa 1960.
- [9] Z. Marczenko, *Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków*, PWN, Warszawa 1979.

- [10] *Poradnik chemika analityka.*, J. Ciba (red.), t. 2, WNT, Warszawa 1991.
- [11] J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczyński, *Analiza śladowa. Metody rozdzielania i zagęszczania*, WNT, Warszawa 1973.
- [12] R. Rubio, G. Raurent, J. Radioanal. Nucl. Chem., 1996, **208**, 528.
- [13] M. Zaw, B. Chiswell, *Talanta*, 1995, **42**, 27.
- [14] F. Salinas, J. J. Berzas Nevado, C. Guiberteau, *Anal. Lett.*, 1989, **22**, 2803.
- [15] V. Zivcic, M. J. Herak, *Vestn. Sloven. ken. druš.*, 1989, **36**, 325 (wg C.A., 561990, vol. 112, N 12, 1061118r).
- [16] F. Deutsch, P. Hoffman, H. M. Ortner, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **357**, 105.
- [17] T. Sekine, I. Takahiro, F. Tadahiro, *Anal. Sci.*, 1990, **6**, 115.
- [18] B. K. Pal, J. U. Ahmed, A. K. Chakrabarti, *Analyst*, 1990, **115**, 439.
- [19] J. M. Eckert, K. E. Leggett, J. B. Keene, K. L. Williams, *Anal. Chim. Acta*, 1989, **222**, 169.
- [20] T. Sekine, O. Kazuhiro, H. Akkiko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1996, **69**, 1565.
- [21] A. Ostrowska, S. Gawliński, Z. Szczubiałka, *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin*, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1991.
- [22] M. Pinta, *Absorpcyjna spektrometria atomowa — zastosowanie w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 1977.
- [23] Z. S. Szmaj, T. Lipiec, *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, PZWL, Warszawa 1988.
- [24] R. Frink Charles, *J. Soil Contam.*, 1996, **5**, 329.
- [25] T. Lityński, *Analiza chemiczno-rolnicza. Gleba i nawozy*, PWN, Warszawa 1972.
- [26] E. Steinnes, O. Njeastad, *Analyst Cambridge, U.K.*, 1995, **120**, 1479.
- [27] P. M. Bierman, C. J. Rosen, P. R. Bloom, E. A. Nater, *J. Environ. Qual.*, 1995, **24**, 279.
- [28] P. M. Bierman, C. J. Rosen, *ibid.*, 1994, **23**, 822.
- [29] P. M. Bierman, C. J. Rosen, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1994, **25**, 2409.
- [30] J. Goossens, L. Moens, R. Dams, *Anal. Chim. Acta*, 1995, **304**, 307.
- [31] M. Leiterer, B. Machelett, *ICP Inf. Newslett.*, 1989, **15**, 320.
- [32] F. Wei, T. Liu, E. Teng, *Anal. Lett.*, 1989, **22**, 765.
- [33] D. Bakhtar, R. Gordon, and L. J. Lund, *Analyst*, 1989, **114**, 901.
- [34] J. Slavek, P. Waller, W. F. Pickering, *Talanta*, 1990, **37**, 397.

Praca wpłynęła do Redakcji 11 grudnia 1999



**50 LAT „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”**  
**50 YEARS OF „WIADOMOŚCI CHEMICZNE”**

**Józef J. Ziółkowski**

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski*  
*ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

---

Abstract

1. Geneza „Wiadomości Chemicznych”
  2. Okres wrocławski
  3. Trochę statystyki
- Piśmiennictwo cytowane
-

**ABSTRACT**

The origin and history of "Wiadomości Chemiczne" ("Chemical News", the journal of Polish Chemical Society) were presented on occasion of its 50th anniversary.

---

---



## 1. GENEZA „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

Pomysł wydawania czasopisma pod tytułem „Wiadomości Chemiczne” zrodził się wśród studentów chemii, głównie z uniwersytetów i politechnik Łodzi, Warszawy i Gdańska.

Inspiracją do powołania naukowego czasopisma studenckiego była praktyka dwumiesięczna (lipiec–sierpień 1946), którą odbyło ok. 250 studentów chemii w pracowniach kopenhaskich uczelni [1]. Praktyki studenckie zorganizował Duński Komitet Pomocy Kulturalnej Polsce i Ambasada Królestwa Danii w Warszawie. Studenci polscy rekrutowali się z istniejących kół chemicznych, głównie na uczelniach Łodzi, Warszawy i Gdańska, i oni zdecydowali na I organizacyjnym Zjeździe Komitetu Studenckich Kół Chemicznych, który się odbył 27 października 1946 r. w Łodzi, o utworzeniu czasopisma pod nazwą „Wiadomości Chemiczne”.

Według Mierzeckiego i Kąkol [1] nieco wcześniej studenci Politechniki Łódzkiej rozpoczęli pod redakcją T. Sobolewskiego wydawanie czasopisma „Wiadomości Naukowe” i kilka numerów tego czasopisma ukazało się w 1946 r., ale przestało wychodzić na początku 1947 r. Być może, zamiar wydawania „Wiadomości Chemicznych” powstał jako kontynuacja tego wcześniejszego przedsięwzięcia wydawniczego. Czasopismo pomyślane jako miesięcznik, ukazało się w styczniu 1947 r. w formacie A-4, jako oficjalny organ Komitetu Studenckich Kół Chemicznych w Polsce.

Pierwszym redaktorem „Wiadomości Chemicznych” został Henryk Buchowski (fot. 1), wtedy student, a dzisiaj profesor emerytowany i członek Rady Redakcyjnej czasopisma.



Fot. 1. Prof. Henryk Buchowski, współzałożyciel i pierwszy redaktor „Wiadomości Chemicznych” w latach 1947–1951 oraz zastępca Przewodniczącego Rady Redakcyjnej w 1971 r. i Członek Rady Redakcyjnej od 1988 r. do chwili obecnej

W pierwszym Komitecie Redakcyjnym znaleźli się profesorowie: Anna Chrzęszczewska, Alicja Dorabialska, Antoni Dmochowski, Antoni Gałęcki, Edward Józefowicz i Edmund Trepka.

Skład Komitetu Redakcyjnego wielokrotnie zmieniał się w ciągu dwóch pierwszych lat (1947–1948) i w końcu 1948 r. w Komitecie zasiadała ówczesna czołówka profesorów chemii w Polsce, mianowicie: prof. prof. Osman Achmatowicz, Anna Chrzęszczewska, Antoni Dmochowski, Alicja Dorabialska, Antoni Gałęcki, Marian Godlewicz, Wiktor Jakób, Adolf Joszt., Edward Józefowicz, Wiktor Kemula, Henryk Kuczyński, Wiktor Lampe, Jan Moszew, Arkadiusz Piekara, Wanda Polaczkowa, Bolesław Skarżyński, Edmund Trepka, Włodzimierz Trzebiatowski i Andrzej Waksmundzki. Redaktorem czasopisma z ramienia Komitetu Studenckich Kół Chemicznych w Polsce był Henryk Buchowski.

Pierwszy styczniowy numer „Wiadomości Chemicznych” został przez Redakcję przedstawiony uczestnikom II Zjazdu Komitetu Studenckich Kół Chemicznych w dniu 8 lutego 1947 r. w Krakowie. Pierwszy adres redakcji to: Łódź, ul. Narutowicza 68, Koło Chemików; wpłaty na konto PKO VII-351, nazwa konta „Henryk Buchowski”.

Czasopismo stopniowo kształtowało swój wizerunek – w zeszycie I/1947 styczeń, w spisie treści były takie działy, jak: „Artykuły naukowe”, „Kronika naukowa”, „Przegląd treści czasopism”, „Kronika akademicka” i „Listy do Redakcji”, ale już w następnych zeszytach pojawiają się nowe działy: „Sprawy akademickie”, „Spis czasopism naukowych”, „Przegląd książek nadesłanych”. Duży nacisk był położony na takie rubryki, jak: „Sprawy akademickie”, „Kronika akademicka” i „Informacje o działalności PTCh”.

W słowie wstępnym w imieniu Redakcji prof. Alicja Dorabialska, wielki protektor czasopisma Polskiego Towarzystwa Chemicznego, pisze: „Młodzież studiująca chemię w polskich uczelniach akademickich niesie dziś społeczeństwu pierwszy zeszyt swego czasopisma naukowego” [2].

Chociaż czasopismo zostało od razu bardzo dobrze przyjęte zarówno przez studentów, jak i pracowników uczelni oraz przemysłu chemicznego, to z treści podziękowań Redakcji adresowanych do różnych osób i instytucji wspierających wynika, że od samego początku Redakcja napotykała duże trudności finansowe w regularnym wydawaniu czasopisma.

W dniach 3–5 czerwca 1949 r. odbył się w Gliwicach I Zjazd Naukowy Komitetu Studenckich Kół Chemicznych w Polsce, w którym oprócz oficjalnych osób wzięło udział ok. 150 delegatów Kół Chemicznych z całej Polski. W tym roku zarysowały się pierwsze kłopoty (głównie finansowe) Redakcji. Czasopismo, wychodzące w wysokim nakładzie ok. 3000 egz., zmniejsza format, utrzymany zresztą do dzisiaj. Znika notka pod tytułem czasopisma – „Organ Komitetu Studenckich Kół Chemicznych w Polsce”. Wydawcą „Wiadomości Chemicznych” staje się Polskie Towarzystwo Chemiczne. Zmienia się skład Komitetu Redakcyjnego (wg t. IV 1950). Przewodniczącym Komitetu zostaje prof. Anna Chrzęszczewska, a członkami prof. prof. Osman Achmato-

wicz, Antoni Dmochowski, Eugeniusz Michalski i mgr Bohdan Oprządek. Redaktorem nadal pozostaje mgr Henryk Buchowski. Układ treści zawiera już tylko dwa działy: „Artykuły” i „Kronika naukowa”.

## 2. OKRES WROCŁAWSKI

Istotne zmiany organizacyjne nastąpiły w 1951 r., kiedy to 6 października Redakcja „Wiadomości Chemicznych” przenosi się do Wrocławia na ul. Tamka 1, a Przewodniczącym Komitetu Redakcyjnego zostaje na 32 lata prof. Bogusław Bobrański [fot. 2]. Zmienia się skład Komitetu Redakcyjnego, w którym zasiadają wrocławscy chemicy: prof. prof. Kazimierz Gumiński, Henryk Kuczyński, Edwin Płazek, Tadeusz Rabek (od 1952), Witold Romer i Bogusława Trzebiatowska. Redaktorem zostaje mgr inż. Jan Biernat. W notce „Od Redakcji” napisano: „z powodu przejściowych trudności finansowych zaistniała przerwa w wydawaniu czasopisma „Wiadomości Chemiczne”. Uchwałą Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego z 6 X 1951 r. została Redakcja „Wiadomości Chemicznych” przeniesiona z Łodzi do Wrocławia. W roku bieżącym wydane zostaną 2 zeszyty zamykające rocznik 1951”.



Fot. 2. Prof. Bogusław Bobrański, Prezes PTCh w latach 1953–1954, Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych” w latach 1952–1984

Od 1952 r. pojawiają się w składach Komitetów Redakcyjnych członkowie zamiejscowi, a pierwsza lista członków Komitetu (wg t. VI, 1952) obejmuje bardzo liczną reprezentację chemików polskich: prof. prof. Bolesław Bochwic, Włodzimierz Hubicki, Józef Hurwic, Julian Kamecki, Leon Kamiński, Wiktor Kemula, Zygmunt Ledóchowski, Jan Michalski, Jan Moszew, Włodzimierz Mozołowski, Bolesław Skarżyński, Jerzy Suszko, Jan Świdorski, Witold Tomassi i Witold Zacharewicz.

W 1953 r. zmienia się liternictwo strony tytułowej i logo, które jest zachowane do dziś. Wydawcą od 1954 r. staje się PWN Wrocław, druk wykonuje Wrocławska Drukarnia Naukowa. Wśród członków zamiejscowych pojawiają się prof. prof. Antoni Basiński, Wojciech Dymek, Aleksander Koćwa, Anzelm Lewandowski, Rufina Ludwiczak, Aleksander Nowakowski i Józef Sawlewicz. Ubywają ze składu członków zamiejscowych prof. prof. Leon Kamiński, Jan Moszew i Jerzy Suszko.

W 1953 r. Redakcja, podobnie jak inne czasopisma i gazety, odnotowuje śmierć J. W. Stalina (zm. 5 III 1953) czołobitnym artykułem wstępnym [4], a w t. VIII, 1954 – dwudziestą rocznicę śmierci Marii Skłodowskiej-Curie (artykuł autorstwa Alicji Dorabialskiej) [5].

W 1955 r. zmieniają się skład i struktura organizacyjna Redakcji, Redaktorem Naczelnym zostaje Bogusław Bobrański, a redaktorem „Kroniki” – Leonard Kuczyński. Wprowadzono funkcję redaktora asystenta, którym zostaje Jan Biernat, a sekretarzem redakcji – Danuta Prelicz. Do Komitetu Redakcyjnego dołącza Lucjan Sobczyk, a ubywa z jego składu Kazimierz Gumiński. Z części gremium członków zamiejscowych Redakcji tworzy się Rada Redakcyjna w następującym składzie: Stanisław Bretsznajder (przewodniczący) oraz Osman Achmatowicz, Antoni Basiński, Alicja Dorabialska, Wiktor Jakób, Wiktor Kemula, Jan Świdorski, Michał Śmiałowski, Włodzimierz Trzebiatowski i Tadeusz Urbański – członkowie. Adres Redakcji: Wrocław, ul. Szewska 38/39.

W 1958 r. (t. XII, 1958) w składzie Komitetu Redakcyjnego pojawiają się redaktorzy tematyki: chemia nieorganiczna – Jan Biernat, chemia organiczna – Leonard Kuczyński, chemia fizyczna – Lucjan Sobczyk; redaktor „Kroniki” – Adam Nawojski.

Kolejna zmiana Rady Redakcyjnej następuje w 1962 r. (t. XVI, 1962) – przewodniczącym zostaje Tadeusz Urbański, a jego zastępcą Józef Hurwic. Stanisław Bretsznajder pozostaje w Radzie jako członek, ponadto do Rady wchodzi: Irena Chmielewska, Jan Michalski i Włodzimierz Rodziewicz, a ubywają z jej składu Wiktor Jakób, Michał Śmiałowski i Włodzimierz Trzebiatowski.

Bardzo istotne zmiany w Komitecie Redakcyjnym nastąpiły w 1963 r. (t. XVII). W składzie Komitetu Redakcyjnego pojawiają się: Zenon Chabudziński, Władysław Markocki, Wanda Mejbaum-Katzenellenbogen (redaktor tematyki biochemicznej), Jerzy Schroeder i Bohdan Staliński. Sekretarzem Redakcji zostaje Stefan Broś.

W latach 60. systematycznej ewolucji ulega również układ treści czasopisma, obok artykułów o charakterze przeglądowym, stanowiących najważniejszy dział „Wiadomości Chemicznych”, bardzo poważną rolę odgrywają artykuły z cyklu „W pracowniach uczonych polskich” oraz „Aktualności chemiczne”, „Streszczenia prac doktorskich”, „Kronika życia naukowego”, „Z życia PTChem”, „Nowe wydawnictwa” i „Komunikaty”. Sporadycznie pojawiają się przeglądy zagranicznych czasopism referatowych.

W 1969 r. skład Komitetu Redakcyjnego rozrasta się do 18 osób, przybywają nowi członkowie: Włodzimierz Bobrownicki, Jerzy Chodkowski (redak-

tor kroniki PTCh), Kazimierz Łukaszewicz, Krzysztof Pigoń, Lidia Prajer-Jan-czewska, Janusz Terpiłowski, Stanisław Wajda i Józef Wrzyszc. Profesor Józef Hurwic, z powodu wymuszonego przez władze państwowe wyjazdu za granicę, przestaje pełnić obowiązki zastępcy przewodniczącego Rady Redakcyjnej. Siedzibą Redakcji jest ul. Tamka 1 we Wrocławiu.

W t. XXIII, 1969 ogłoszono wyniki ankiety dotyczącej rozwoju „Wiado-mości Chemicznych”. W ankiecie udział wzięło 88 stałych czytelników czasopisma od początku jego istnienia, mianowicie: 21 profesorów, 31 docentów, 19 doktorów i 17 magistrów. 94% uczestników ankiety uznało, że treść czasopisma odzwierciedla rozwój współczesnej chemii i tyleż samo respondentów uzna-ło, że poziom naukowy ułatwia chemikom śledzenie postępu chemii w dziedzi-nach, w których pracują. Na podstawie szczegółowej analizy wyników ankiety Komitet Redakcyjny podjął wiele decyzji, m.in.:

- zaniechania drukowania streszczeń prac doktorskich,
- powiększenia działu „Aktualności chemiczne”,
- prowadzenia intensywnej akcji zamawiania artykułów u wybranych auto-rów,
- zwiększenia objętości czasopisma do 100 arkuszy rocznie, poprawienia jako-ści papieru, druku i strony graficznej czasopisma.

W 1971 roku odtworzone zostaje stanowisko zastępcy przewodniczącego Rady Redakcyjnej, które obejmuje prof. Henryk Buchowski, współzałożyciel „Wiadomości Chemicznych”.

W 1972 r. (t. XXVI, s. 451) opublikowane zostało obszernie sprawozdanie Redakcji „Wiadomości Chemicznych” za okres 25-lecia 1946–1971 autorstwa Redaktora Naczelnego, prof. Bogusława Bobrańskiego. Ze sprawozdania wyni-ka, że czasopismo przez cały czas borykało się z trudnościami spowodowanymi brakiem papieru, dostępu do wydawnictw i drukarni, co powodowało wielo-miesięczne opóźnienia.

W ciągu 20 lat Redakcja we Wrocławiu wydała 20 roczników, tj. 242 zeszyty miesięczne, w których zamieszczono 609 artykułów, 1487 notatek w dziale „Aktualności chemiczne”, 230 „Streszczeń prac doktroskich”, 320 „Sprawozdań PTChem”, 28 „Kronik akademickich”, 109 artykułów w „Kroni-ce życia naukowego”, 1316 „Przeglądów czasopism”, 503 „Recenzje nowych wydawnictw”, 6 „Kronik Komitetu Studenckich Kół Chemicznych”, 1318 „Streszczeń referatów na doroczne Zjazdy PTCh” itp. Łączna objętość rocz-ników wyniosła 1396 arkuszy wydawniczych.

Już w tym okresie „Wiadomości Chemiczne” były abstraktowane w „Che-mical Abstracts” i rozprowadzane za granicę przez P. P. „Ruch” w 275 egzem-plarzach do następujących krajów: Anglia 12, Argentyna 2, Austria 4, Belgia 1, Bułgaria 5, Brazylia 1, Chiny 6, Czechosłowacja 43, Dania 4, Francja 6, Holan-dia 3, Indie 1, Izrael 5, Japonia 2, Jugosławia 4, Kanada 3, Kolumbia 4, Korea Północna 8, NRD 10, NRF 14, Kuba 1, Rumunia 8, USA 26, Szwajcaria 3, Szwecja 2, Węgry 6, Włochy 2, ZSRR 86.

W drodze wymiany Redakcja uzyskiwała wiele unikatowych w tym okre-sie czasopism, jak: „Allgemeine und Praktische Chemie”, „Acta Chimica Hun-

garica”, „Biuletyn Rumuńskiej Literatury Technologicznej”, „Dansk Kemi Kemist Manedblad”, „Journal of American Chemical Society”, „Revista de la Universidad Industrial de Santander Bucaramanga (Colombia)”, „Revue Roumaine de Biochimie”.

W 1978 r. (t. XXXII, 1978) do Komitetu Redakcyjnego powołano Bogdana Burczyka, Przemysława Mastalerza i Zofię Skrowaczewską. Sprawy wydawnictw, którym patronowało PTCh, były przedmiotem licznych dyskusji na posiedzeniach Prezydium Zarządu Głównego PTCh w latach 1977–1978.

Na posiedzeniu Zarządu Głównego 11 czerwca 1979 r. podjęto uchwałę o powołaniu etatowego zastępcy Redaktora Naczelnego (dziennikarza), którego zadaniem m.in. byłoby prowadzenie kroniki życia naukowego chemików w Polsce. Ponadto zobowiązano oddziały terenowe PTCh do delegowania korespondentów „Wiadomości Chemicznych”. Zalecono Redakcji przedrukowywanie ciekawych artykułów przeglądowych z prasy zagranicznej i ustalono, że skład Rady Redakcyjnej będzie powoływany na okres kadencji Zarządu Głównego.

Powołano następujących korespondentów oddziałów lokalnych i sekcji specjalistycznych PTCh:

- Sekcja Ochrony Środowiska – Jerzy Trzeszczyński,
- Sekcja Stereochemii – Sławomir Jarosz,
- Sekcja Chemii Ciała Stałego – Joanna Przybyszewska,
- Sekcja Fizykochemii Związków Organicznych – Zbigniew Pawełka,
- Sekcja Historii Chemii – Stefan Zamecki,
- Sekcja Chemii Plazmy – Andrzej Huczko,
- Sekcja Fotochemii i Kinetyki Chemicznej – Barbara Sztuba,
- Oddział Lubelski – Andrzej Wojnowski,
- Oddział Poznański – Włodzimierz Augustyniak,
- Oddział Opolski – Ryszard Gmoch,
- Oddział Toruński – Aleksander Matawowski,
- Oddział Szczeciński – Izabela Rychłowska-Himmel,
- Oddział Warszawski – Marek Trojanowski.

Mimo podjętej uchwały zastępcy Redaktora Naczelnego nigdy nie powołano.

W 1981 r. (XXXV, styczeń 1981 r.) do składu Rady Redakcyjnej powołano Włodzimierza Libusia (który krótko zajmował stanowisko zastępcy przewodniczącego), Alojzego Gołębińskiego, Zbigniewa Ryszarda Grabowskiego, Włodzimierza Kołosa i Aleksandra Zamojskiego, który w 1982 r. został przewodniczącym Rady Redakcyjnej.

Zmiany nastąpiły również w Komitecie Redakcyjnym, do którego weszli Tadeusz Jakóbiec, Zofia Talik i Andrzej Zabza.

Istotne zmiany w redagowaniu „Wiadomości Chemicznych” nastąpiły w 1984 r. Po 32 latach przestaje być Redaktorem Naczelnym prof. Bogusław Bobrański (fot. 2). W zeszycie 1 s. 439 z 1984 r. opublikowano uchwałę Zarządu

Głównego 30 czerwca 1983 r. następującej treści: „W związku ze zbliżającym się zakończeniem wieloletniego okresu sprawowania przez prof. dr. Bogusława Bobrańskiego obowiązków Redaktora Naczelnego „Wiadomości Chemicznych” Prezydium Zarządu Głównego PTCh przekazuje Panu Profesorowi w imieniu całego towarzystwa wyrazy najgłębszego szacunku”.

Prof. B. Bobrański był członkiem PTCh od 1928 r., a w latach 1953–1954 prezesem PTCh. Przez 32 lata pełnił obowiązki Redaktora Naczelnego „Wiadomości Chemicznych”. Funkcję tę sprawował z niezwykłym zaangażowaniem i energią. Prezydium Zarządu Głównego PTCh stwierdziło, że prof. dr. Bogusław Bobrański w sposób szczególny zasłużył się Polskiemu Towarzystwu Chemicznemu. Odejście Redaktora Naczelnego zbiegło się z 80. rocznicą Jego urodzin.

Jego miejsce zajął prof. Ignacy Zenon Siemion (fot. 3), a sekretarzem redakcji została dr Danuta Mrozińska. Powołano nowy skład Komitetu Redakcyjnego: Bogdan Burczyk (redaktor tematyki technologicznej), Jerzy P. Hawranek



Fot. 3. Prof. Ignacy Z. Siemion, Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych” w latach 1984-1994

(redaktor tematyki spektroskopowej), Adolf Kisza (redaktor tematyki fizykochemicznej), Przemysław Mastalerz (redaktor tematyki organicznej i biochemicznej) i Józef J. Ziółkowski (redaktor tematyki nieorganicznej). Zastępcą przewodniczącego Rady Redakcyjnej zostaje Gotfryd Kupryszewski, a do składu członków dokooptowani zostają: Marek Kalinowski, Zygmunt Kowalski, Beniamin Lenarcik, Stefan Paszyc i Jacek Stawiński. Z Redakcją stale współpracują przedstawiciele poszczególnych Oddziałów PTCh lub ośrodków naukowych: Ryszard Bodalski, Zbigniew Dutkiewicz, Zbigniew Grzonka, Zdzisław Hippe, Zofia Kosturkiewicz, Roman Mierzecki, Lucjan Pawłowski, Aleksander Ratajczak, Piotr Tomasiak i Stanisław Tyrlik.

Redakcja przenosi się do lokalu w Instytucie Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego przy ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław.

Nowa Redakcja nakreśliła główne kierunki dalszego rozwoju „Wiadomości Chemicznych” jako czasopisma o charakterze referatowo-przeglądowym, informującego o aktualnych trendach w chemii światowej i najwybitniejszych współczesnych odkryciach chemicznych. Zamiarem nowej Redakcji było również informowanie w większym stopniu o osiągnięciach polskich uczonych w dziale „Z bieżących prac chemików polskich”.

W 1986 r. (tom 40) „Wiadomości Chemiczne” są wydawane przez Zakład Narodowy im. Ossolińskich we Wrocławiu. Następują kolejne zmiany strony tytułowej, a w 1988 r. (t. 42, styczeń-luty) zmiany w składzie Rady Redakcyjnej. Przewodniczącym zostaje Gotfryd Kupryszewski, jego zastępcą Lucjan Sobczyk, nowym członkiem Kazimierz L. Wierchowski, a po przerwie (blisko 20-letniej) do „Wiadomości Chemicznych” wraca prof. Józef Hurwic.

W 1989 r. obowiązki sekretarza redakcji obejmuje dr Krystyna Marksova, również obecny sekretarz redakcji. Do Komitetu Redakcyjnego wchodzi prof. Maria Suszyńska, a do Rady Redakcyjnej prof. Robert Troć.

Rok 1991 to początek nowych kłopotów finansowych i technicznych Redakcji. Redakcja przestaje współpracować z Ossolineum. „Wiadomości Chemiczne” drukuje prywatna drukarnia „Reverentia”, a prace wydawnicze przejmuje sama Redakcja. Wkrótce, w 1992 r., po rozwiązaniu P.P. „Ruch”, Redakcja przejmuje również kolportaż. Przewodniczącym Rady Redakcyjnej zostaje prof. Lucjan Sobczyk, a do Komitetu Redakcyjnego dokooptowano prof. Adama Jezierskiego (1993).

W 1994 r. Redaktor Naczelny prof. Ignacy Z. Siemion kończy drugą kadencję, w której zanotowano po raz pierwszy wyraźną poprawę sytuacji finansowej czasopisma. Nowym Redaktorem Naczelnym zostaje prof. Józef J. Ziółkowski, a do składu Redakcji powołani zostają prof. prof. Andrzej Jasiński, Zdzisław Latajka i dr hab. Mirosław Soroka. Wprowadzona zostaje nowa szata graficzna (kolorowa okładka) oraz możliwość druku kolorowego, np. ilustracji. Część obowiązków wydawniczych przejmuje Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, a druk ponownie, jak przed wielu laty, dokonywany jest we Wrocławskiej Drukarni Naukowej.

Na przestrzeni kilku lat od 1989 r. do chwili obecnej pojawiło się wielu sponsorów, dzięki którym czasopismo mogło się utrzymać, a następnie rozwijać, podnosząc swoją jakość i ogólny wizerunek. Początkowo, po wstrzymaniu dotacji z PAN, Redakcja była wspomagana przez Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, a później przez Komitet Badań Naukowych i Uniwersytet Wrocławski. Ulokowanie Redakcji w pomieszczeniach Wydziału Chemii UW. również poważnie przyczyniło się do obniżenia kosztów.

Dzisiaj można powiedzieć, że „Wiadomości Chemiczne” mają stabilną pozycję na rynku polskojęzycznych czasopism wydawanych w Polsce. Stale poprawiają swoją jakość i poszerzają grono prenumeratorów. Jedną z ciekawych, nowych inicjatyw Redakcji jest utworzenie serii pod nazwą „Biblioteka Wiadomości Chemicznych” oraz wspieranie wydawania numerów poświęconych okreś-



lonej tematyce (zeszyty tematyczne). Mimo wielkich wysiłków nie udaje się skutecznie rozwinąć oferty adresowanej do nauczycieli chemii w szkołach średnich. Wciąż niewielka jest liczba artykułów poświęconych nauczaniu chemii w szkole.

Od 1998 r. „Wiadomości Chemiczne” mają swoją stronę www w internecie – Internet (English abstracts) <http://www.chem.uni.wroc.pl/wiadchem>. Z tego powodu wprowadzono obowiązek dołączania do artykułów dostarczanych do Redakcji obszernych (2-stronicowych) streszczeń w języku angielskim.

### 3. TROCĘ STATYSTYKI

Tematyka artykułów publikowanych w „Wiadomościach Chemicznych” jest bardzo różnorodna, chociaż w ostatnich latach dominują artykuły przeglądowe, głównie z obszarów chemii nieorganicznej, chemii organicznej oraz szeroko rozumianej chemii fizycznej i teoretycznej (tab. 1). Obserwuje się

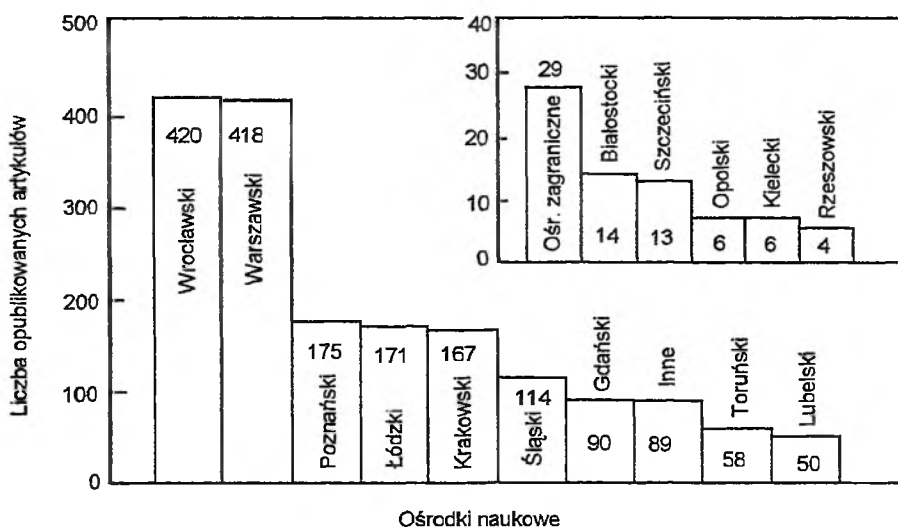
Tabela 1. Tematyka artykułów publikowanych w „Wiadomościach Chemicznych”

Dział tematyczny	1947–1956	1957–1966	1967–1976	1977–1986	1987–1996	1997	1998	Suma
Chemia								
nieorganiczna	83	81	35	105	46	8	3	361
Chemia								
organiczna	62	80	106	123	74	9	9	463
Chemia fizyczna i teoretyczna	44	65	116	83	122	7	9	446
Technologia chemiczna	23	32	29	18	38	1	2	143
Biochemia	–	2	1	–	28	5	5	41
Chemia i ochrona środowiska, medycyna	20	6	11	–	23	5	5	70
Historia chemii	10	33	30	–	59	9	5	146
Dydaktyka	–	–	–	–	7	–	–	7
Felietony	–	–	–	–	12	5	4	21

bardzo poważny i stale rosnący udział artykułów o tematyce historycznej oraz artykułów z zakresu chemii i ochrony środowiska, chemii medycznej i biochemii. Umiarkowany, może wskutek konkurencji ze strony „Polish Journal of Applied Chemistry” i „Przemysłu Chemicznego”, jest udział tematyki technologicznej. Pewną kompensatą dla zanikającej rubryki „W pracowniach uczonych polskich” jest interesujący dział „Felietony”. Bardzo mało ukazuje się artykułów o tematyce związanej z dydaktyką chemii.

Autorzy artykułów drukowanych w „Wiadomościach Chemicznych” pochodzą z różnych ośrodków (uczelnia, instytutów naukowych PAN, instytutów

resortowych i laboratoriów przemysłowych). Udział autorów z poszczególnych ośrodków naukowych jest przedstawiony na rys. 1, z którego wynika, że od wielu lat najczęściej autorów rekrutuje się z ośrodka wrocławskiego (420) i warszawskiego (418). Niewielki jest udział autorów zagranicznych (29).



Rys. 1. Udział autorów z poszczególnych ośrodków naukowych w latach 1947–1998

Cenną inicjatywą Redakcji podjętą w połowie lat 90. było wydawanie, prócz serii podstawowej, którą stanowi 6 podwójnych numerów „Wiadomości Chemicznych” w ciągu roku, nowej serii, tzw. „Biblioteki Wiadomości Chemicznych”. Dotychczas wydano 5 tomów z tej serii (tab. 2), a w 1999 r. planowane są dalsze wydania.

Ważnym elementem serii podstawowej są zeszyty tematyczne poświęcone jednej, ściśle określonej tematyce. Zeszyty takie cieszą się dużym zainteresowaniem i związane są z jubileuszami wybitnych placówek naukowych albo też wynikają z organizacji w Polsce ważnych międzynarodowych konferencji naukowych.

W tab. 3. zebrano tytuły zeszytów tematycznych wydanych w ramach serii podstawowej w ciągu ostatnich 15 lat.

Od ponad 30 lat obserwowana jest tendencja stałego obniżania nakładu „Wiadomości Chemicznych”, który z ponad 3000 egz. ustabilizował się ostatnio na poziomie 600 egz., wykazując lekką tendencję wzrostową (rys. 2).

Mimo niskiej ceny prenumeraty „Wiadomości Chemicznych” dla członków PTCh, emerytów i studentów liczba prenumeratorów nie wzrasta znacząco. Nowe zamierzenia Komitetu Redakcyjnego, działającego w składzie: Józef J. Ziółkowski – Redaktor Naczelny, Krystyna Marksowa – sekretarz redakcji, Bogdan Burczyk, Jerzy P. Hawranek, Adam Jezierski, Adolf Kiszka, Ludwik

Tabela 2. Biblioteka „Wiadomości Chemicznych” – wydania zrealizowane do 1998 roku i planowane do wydania w 1999 roku

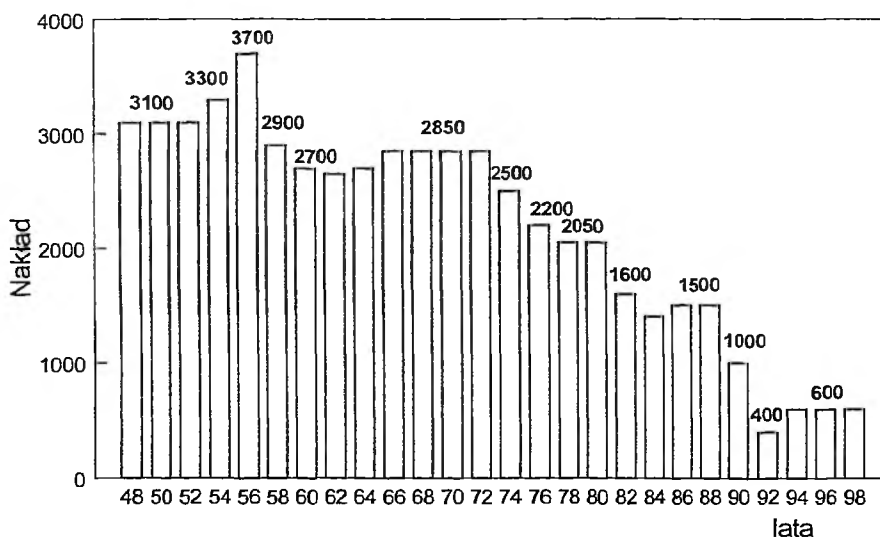
Lp.	Tytuł	Autorzy	Rok wydania
1.	<i>Nomenklatura steroidów</i>	Jacek W. Morzycki, Wojciech J. Szczepiek	1994
2.	<i>Metaloporfiryny jako katalizatory procesów utleniania</i>	Jan Połtowicz, Teresa Młodnicka	1995
3.	<i>Chemia supramolekularna</i>	Praca zbiorowa, red. Janusz Lipkowski	1997
4.	<i>Fulereny i nanorurki węglowe</i>	Andrzej Huczko, Przemysław Byszewski	1998
5.	<i>Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990</i>	Tłum. zbiorowe, red. Zofia Stasicka	1998
6.	<i>Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej</i>	Ignacy Z. Siemion	planowane wydanie w 1999 r.
7.	<i>Podstawowa terminologia stereochemii. Zalecenia 1996</i>	Tłum. Osman Achmatowicz, Barbara Szechner	planowane wydanie w 1999 r.
8.	<i>Słownik podstawowych terminów w nauce o polimerach. Zalecenia 1996</i>	Tłumaczenie zbiorowe	planowane wydanie w 1999 r.
9.	<i>Nomenklatura węglowodanów. Zalecenia 1996</i>	Tłum. Teresa Sokołowska, Andrzej Wiśniewski	planowane wydanie w 1999 r.
10.	<i>Poprawiona nomenklatura rodników, jonów, jonorodników rodzajów pokrewnych. Zalecenia 1993</i>	Tłum. Teresa Sokołowska	planowane wydanie w 2000 r.
11.	<i>Nomenklatura związków chemicznych – poradnik dla nauczycieli</i>	Oprac. Zofia Kluz, Michał M. Późniczka	planowane wydanie w 1999 r.

Tabela 3. Zestawienie tytułów zeszytów tematycznych wydanych w ramach serii podstawowej „Wiadomości Chemicznych” w latach 1984–1998

Lp.	Tytuł zeszytu tematycznego	Redaktor	Zeszyt
1	2	3	4
1.	<i>Biotechnologia</i>	prof. Przemysław Mastalerz	1985, XXXIX, (1–2)
2.	<i>Związki kompleksowe i metaloorganiczne jako katalizatory reakcji związków organicznych</i>	prof. Józef J. Ziółkowski	1985, XXXIX, (11–12)
3.	<i>Teoretyczna chemia organiczna</i>	prof. Jerzy P. Hawranek	1986, 40, (3–4)
4.	<i>Spektroskopia NMR</i>	prof. Jerzy J. Hawranek	1988, 41, (1–2)
5.	<i>Chemia i technologia związków powierzchniowo czynnych</i>	prof. Bogdan Burczyk	1989, 43, (3–4)
6.	<i>Dynamika niesztynnych molekul</i>	prof. Lucjan Sobczyk	1989, 43, (9–10)
7.	<i>Współczesne metody w bioelektrochemii i elektrochemii</i>	prof. Adolf Kiszka	1990, 44 (7–8)
8.	<i>Chemia peptydów</i>	prof. Przemysław Mastalerz	1990, 44 (11–12)
9.	<i>40-lecie pracy naukowej i dydaktycznej profesora Adama Barteckiego</i>	prof. Józef J. Ziółkowski	1991, 45 (7–8)

cd. tabeli 3

1	2	3	4
10.	<i>Historia technologii przemysłu chemicznego w Polsce</i>	prof. Bogdan Burczyk	1991, 45 (9–10)
11.	<i>Zeszyt prac dedykowanych prof. dr. hab. Lucjanowi Sobczykowi na Jego 65-lecie</i>	prof. Jerzy P. Hawranek	1992, 46 (1–4)
12.	<i>Fizykochemia ciała stałego</i>	prof. Maria Suszyńska	1992, 46 (7–8)
13.	<i>Chemia węglowodanów</i>	prof. Przemysław Mastalerz	1992, 46, (11–12)
14.	<i>Chemia bionieorganiczna i różne aspekty chemii środowiska</i>	prof. Walter Wojciechowski	1994, 48, (1–2)
15.	<i>Eksperymentalne i teoretyczne aspekty struktury cząsteczek</i>	prof. Jerzy P. Hawranek	1994, 48, (11–12)
16.	<i>Chemia i biochemia środowiska</i>	prof. Adam Jezierski	1995, 49, (9–10)
17.	<i>40-lecie Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk</i>	prof. Przemysław Mastalerz	1995, 49, (11–12)
18.	<i>Konformacja peptydów i struktura białek</i>	prof. Ignacy Z. Siemion	1996, 50, (1–1)
19.	<i>Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN im. Włodzimierza Trzebiatowskiego, 1966–1996</i>	prof. Maria Suszyńska	1997, 51, (7–8)



Rys. 2. Nakład „Wiadomości Chemicznych” w latach 1947–1998

Komorowski, Zdzisław Latajka, Przemysław Mastalerz, Ignacy Z. Siemion, Mirosław Soroka, Maria Suszyńska – członkowie Komitetu Redakcyjnego (fot. 4), to przede wszystkim poprawa poziomu naukowego czasopisma oraz wzrost liczby czytelników i prenumeratorów. Ponadto kontynuowana i rozwijana będzie seria „Biblioteka Wiadomości Chemicznych” oraz druk zeszytów



Fot. 4. Obecny skład Komitetu Redakcyjnego „Wiadomości Chemicznych”. Siedzą od lewej: prof. Ignacy Z. Siemion, prof. Józef J. Ziolkowski (Redaktor Naczelny), dr Krystyna Marksowa (Sekretarz Redakcji), prof. Przemysław Mastalerz. Stoją od lewej: prof. Ludwik Komorowski, prof. Mirosław Soroka, prof. Adolf Kisza, prof. Bogdan Burczyk, prof. Adam Jezierski, prof. Zdzisław Latajka, nieobecni — prof. prof. Jerzy P. Hawranek i Maria Suszyńska (fot. Jerzy Katarzyński)

tematycznych. Udoskonalona jest strona graficzna, poprawiona jakość druku i papieru. Wymogi dołączania do nadsyłanych prac obszernych, dwustronicowych streszczeń w języku angielskim mogą przyczynić się do rozpowszechnienia „Wiadomości Chemicznych” za granicą.

„Wiadomości Chemiczne” są nadal organem Polskiego Towarzystwa Chemicznego, a Redakcja prowadzi wymianę z wydawnictwami podobnych czasopism Towarzystw Chemicznych w innych krajach.

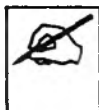
Od autora: Pani dr Krystynie Marksowej i Pani mgr Jadwidze Kędzierkiej serdecznie dziękuję za pomoc w zebraniu materiału do tego artykułu.

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R. Mierzecki, I. Kąkol, Wiad. Chem, 1 (439), 1948, 11.
- [2] A. Dorabialska, Wiad. Chem., 1947, I (I)
- [3] Wiad. Chem., 1951, V, (6), 1, „Od Redakcji”.
- [4] Wiad. Chem., 1953, VII, (4), 146–148.
- [5] A. Dorabialska, Wiad. Chem., 1954, VIII, (7), 305–316.



**FELIETON NAUKOWY**



**NOTATKI CHAOTYCZNE  
XXIV. O JĘZYKU CHEMII**

**Ignacy Z. Siemion**

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski  
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

---

Rozpoczynając kursowy wykład z chemii organicznej, zwykłem już na początku apelować do słuchaczy, by nie szczydzili czasu i zwyczajnie na pamięć uczyli się zarówno nazw związków organicznych, jak i ogólnych zasad nomenklatury organicznej. „Jest to – tłumaczę zazwyczaj – nasz język chemiczny, który trzeba opanować, tak jak słówka podczas nauki języka obcego. Bo, w ogóle, opanowanie jakiejś dziedziny wiedzy sprowadza się w znacznej mierze do opanowania właściwego tej dziedziny języka. I chociaż sami mówimy «chemicznym narzeczem polskim», to przecież możemy, zwłaszcza gdy skorzystamy z międzynarodowego zapisu chemicznego, z naszych hieroglifów chemicznych, porozumieć się w sprawach chemii z Niemcem czy Anglikiem”.

Mniejsza już o wynik tych apeli, które na ogół mało skutkują. Warto natomiast uprzytomnić sobie tę okoliczność, że język chemiczny jest językiem żywym. Ciągłe są tworzone nowe terminy, niezbędne do opisania nowo odkrytych zjawisk. Inne terminy wychodzą z użycia, są wypierane przez nowe, dokładniej opisujące obiekty i zjawiska. Ta ciągła praca wokół języka danej dyscypliny naukowej jest znamieniem jej żywotności. Brak takiej pracy znamionuje wyczerpywanie się tej dyscypliny i jej przekształcenie w wiedzę antykwareczną, wartą często poznania, ale już nie budzącą twórczych pasji i nadziei.

Tak właśnie na początku naszego wieku znany polski fizykochemik, Ludwik Bruner, traktował chemię organiczną. „W przeciągu czterdziestolecia – pisał – które od wygłoszenia teorii Kekulego upłynęło, ilość [...] syntez, coraz więcej skomplikowanych i zawiłych, stała się wprost niezliczoną. Dla ich wykonania lub objaśnienia, zgoła nie potrzeba innych nowych zasadniczych pojęć, prócz tych, które dał Kekule. Stąd też, jeśli wogóle o zakończeniu pewnej dziedziny naukowej mówić można, chemię organiczną, jedyną może z pomiędzy nauk, uważać możemy za naukę skończoną” [1].

O ile łatwo zgodzimy się z konstatacją Brunera, że o żywotności nauki świadczy rozwój jej języka, o tyle przecież sama ta konstatacja może być przykładem wielce nietrafnych przepowiedni. Od czasów Brunera w chemii organicznej pojawiły się przecież setki i setki nowych terminów, dobitnie świadczących o tym, że opis struktur organicznych, jaki dał Kekulé, był jeszcze wysoce niezadowolający.

Co jest jednak niezwykłego w języku chemii, to to, że na przestrzeni tysiąclecia jej historii uległ on przynajmniej raz rewolucyjnej zmianie. Język dzieł alchemicznych, jatrochemicznych i tych z okresu chemii flogistonowej jest dziś kompletnie niezrozumiały, nie tylko dlatego, że języki narodowe zastąpiły dawną łacinę, ale dlatego, że operował on skomplikowaną symboliką, której dziś nie sposób często zrozumieć i książki takie czyta się jak zbiór nieustających rebusów. Pewnie były one zresztą rebusami i dla współczesnych im profanów, ale przecież dawni chemicy umieli za pomocą takich zagadkowych, ciemnych tekstów, opisać niejedno poznane przez siebie przekształcenie chemiczne. Dawny język chemii nie zanikł zresztą bez śladu. Szereg jeszcze dziś używanych podstawowych terminów wywodzi się wprost z tego alchemicznego jeszcze alem-



bika. Wymieńmy tutaj choćby takie terminy, jak „substancja”, „atom”, „element”, „analiza”, „synteza” czy „redukcja” [2].

Liczne takie reliktury przetrwały w nazwach pierwiastków chemicznych. Na przykład takie słowo, jak „azot”. Upowszechnił je Lavoisier, ale przecież wziął prosto z wcześniejszych ksiąg chemicznych. Słowo to oznaczało u alchemików tlenek rtęci (pisano je zresztą „azoth”, a nie azot) – *mercurius fixus rubrus*, uzyskiwany przez powolne ogrzewanie rtęci, tj. „żywego srebra”. W toku tego przekształcenia „żywe srebro” stawało się czymś martwym, co dobrze opisywało urobione z dawnej greczyzny słowo „azoth” (bo słowem ζωή – „dzoe”, nazywali Grecy życie).

Alchemicy wierzyli, jak wiadomo, w astralne więzi łączące ciała niebieskie z ziemskimi metalami. Złoto łączono ze słońcem, srebro z księżycem, miedź z planetą Wenus, żelazo z Marsem, rtęć z Merkurym (co do dzisiaj zachowało się w angielskiej nazwie tego metalu), ołów z Saturnem, a cynę z Jowiszem. Dlatego np. kalomel ( $Hg_2Cl_2$ ) nazywano *mercurius dulcis*, chlorek ołowiu *satur-nus corneus*, a czarny tlenek żelaza *aetiops martialis*. Były kłopoty, kiedy znaleziono dalsze metale: cynk, kobalt itd. Próbowano je zaliczać do klasy „pół-metali”. Ale przecież kiedy M. H. Klaproth (1743–1817) odkrył w rudzie smolistej z Joachimowa nowy metal, znów nawiązał do tej astralnej tradycji i nazwał go uranem, bo tak Herschel ochrzcił nowo odkrytą planetę. Kiedy zaś w naszych już czasach pojawiły się transuranowce, to pierwsze z nich nazwano neptunem i plutonem, tak jak planety pozostające poza orbitą Urana. W ten sposób w aktualnych już czasach odezwała się echem pradawna, starożytności jeszcze sięgająca tradycja, łącząca metale z ciałami niebieskimi.

Dodajmy tu zresztą, że w nazwach pierwiastków chemicznych utrwalone zostały imiona wielu postaci mitologii starożytnej. Ich przykładem są tellur, tytan, pallad, cer, selen, tantal, niob, europ, hel i promet. W nazwach toru i wanadu natomiast uwieczniono starogermańskie bóstwa: Thora i Vanadis, tj. Freję.

W XVIII w. chemia wytworzyła zresztą dość spójną klasyfikację związków nieorganicznych, opartą na solach kwasów trzech królestw przyrody. Kwasy dzielono bowiem na mineralne, roślinne i zwierzęce i każdemu z nich przyporządkowywano odpowiednie sole. Cóż, kiedy nazwy soli nie były systematyczne, lecz wywodziły się z jeszcze odleglejszej tradycji alchemicznych jeszcze laboratoriów. Dlatego np. wydany we Lwowie w roku 1787 podręcznik „eksperymentalnej fizyki” I. J. Martinovicsa wymienia wśród siarczanów [3]:

<i>vitriolum terrae ponderosae</i>	– siarczan baru
<i>arcantum duplicatum</i>	– siarczan potasu
<i>sal mirabile Glauberi</i>	– siarczan sodu
<i>selenitas</i>	– siarczan wapnia
<i>sal amarum</i>	– siarczan magnezu
<i>sal ammoniacum vitriolicum</i>	– siarczan amonu
<i>vitriolum viride</i>	– siarczan żelaza
<i>vitriolum ceruleum</i>	– siarczan miedzi itd.

Każda z tych nazw miała odrębną historię, a w całości tworzyły te nazwy nie lada mętnik. A dzisiaj trudno często w ogóle zrozumieć, o co właściwie dawnym autorom chodzi.

Nie tak dawno pewien świetny nasz filolog-polonista zapytał mnie: „Słuchaj, może ty rozumiesz taki tekst:

Nabrzmiały kruszców zgorzałych duchem  
Kraż lekkiej przodkuje łodzi”.

I wyjaśnił, że jest to fragment ody do balonu, wydanej bezimiennie wiosną 1789 r., z okazji warszawskiej podróży balonowej znanego aeronauty, J. P. Blancharda. Mój filolog omawiał tę odę na seminarium studenckim, ale nikt nie potrafił objaśnić, o co w przytoczonym fragmencie chodzi. Z racji pewnego odczytania w dawnych tekstach chemicznych mogłem to rzeczywiście zrobić. „Nabrzmiały kraż” – to oczywiście balon. „Przodkuje” on łodzi, to jest unosi gondolę, zrobioną na kształt łódki. A jest „nabrzmiały”, tzn. napełniony duchem zgorzałych kruszców, czyli wodorem. Wodór uzyskiwano w reakcji kruszców (cynku i żelaza) z kwasem siarkowym. Metale ulegały utlenieniu, tj. rzeczywiście „gorzały”. Tyle tylko, że ta reakcja jest przedstawiona w cytowanym fragmencie wiersza w duchu kompletnie flogistonowym, jako rozkład metalu biegnący z wydzieleniem flogistonu. Stąd „duch” kruszcu. Wielu identyfikowało wtedy zresztą wodór z flogistonem czy nieomal czystym flogistonem.

Tę filologiczną zagadkę zadawałem kolegom – chemikom. Żaden nie wiedział, o co chodzi w cytowanym wierszu. Do tego stopnia zamknęła się już dla nas tradycja językowa dawnej chemii.

Wypieranie dawnego słownictwa przez nowe to jedna strona historii języka chemii. Nie mniej jednak interesująca jest i druga strona – proces powstawania i włączania do tego języka nowych nazw i terminów. Na ogół uprzywilejowani są tu odkrywcy nowych zjawisk czy nowych połączeń chemicznych. Odkrywca ma prawo „po swojemu” nazwać przedmiot swego odkrycia. Pamiętam, jak dawno temu, będąc jeszcze studentem, pytałem starszego, zaawansowanego w pracach badawczych chemika, jak też nazwie pewną grupę związków, którą wytworzył. „Jeszcze nie wiem – odparł – coś się wymyśli”. Kiedy próbowałem oponować, że przecież trzeba się trzymać zasad nomenklatury, spojrzał na mnie ze zdziwieniem. „Ja te związki wymyśliłem – powiedział – i mogę je nazwać, jak tylko zechcę”. Takie prawo „ojca chrzestnego” jest dziś w chemii znacznie mniej respektowane, ale przecież funkcjonuje nadal.

Często nowe terminy tworzy się, zapożyczając je z innych dziedzin nauki, gdzie zresztą mogą być używane do oznaczania zupełnie innych obiektów. Nie tak dawno redakcyjny nasz Kolega, prof. Burczyk, mówił mi, że w fizyce ciała stałego pojawił się termin „surfaktanty metaliczne”. Jako badacz całe życie pracujący nad surfaktantami, tj. związkami powierzchniowo czynnymi, bardzo interesował się tym terminem i dowiedział się, że chodzi tu o atomy metalu

naniesione na powierzchnię innego metalu. Termin zmienił, asymilowany przez inną dyscyplinę naukową, swoje znaczenie.

W procesie kształtowania się języka danej dyscypliny naukowej dochodzi często do powstawania różnic regionalnej zgoła natury. Po dziś dzień np. mówi się w Krakowie „drobina”, a w Warszawie „cząsteczka”. Bywają i różnicowania fonetyczne. Mieszkaniec Krakowa mówi prawidłowo „laboratorium”, warszawiak zaś – „labolatorium”. Słuchając wystąpień nie znanych nam chemików, możemy z tych różnic wnosić, skąd też się oni wywodzą. Co więcej, takie regionalne różnicowania nie dają się łatwo wyplenić. Wrocławski geolog, prof. Don, opowiadał nam kiedyś o konferencji, jaką dla uzgodnienia nazewnictwa zwołali kiedyś polscy geolodzy. „Bo to niedopuszczalne – powiedział tam jeden z dyskutantów – że w Warszawie mówie się «taras», a we Wrocławiu – «terasa». „Proszę pana – przerwał wtedy jego wywody prowadzący obrady prof. Teisseyre – dla mnie taras to tylko Taras Szewczenko”.

Tworząc nazwy pierwiastków chemicznych, jednostek miar czy gatunków żywych korzysta się często z okazji, by w nazwach tych uwiecznić nazwiska szczególnie zasłużonych uczonych, czy w ogóle – ludzi zasłużonych dla społecznego bytu. W ten właśnie sposób w nazwie „fulereny” uwiecznione zostało nazwisko Buckminstera Fullera, architekta słynnego z zaprojektowanych przez siebie kopuł geodezyjnych, zbudowanych z elementów pięcio- i sześciobocznych. W ten sposób w nazewnictwo chemiczne wpisane zostały osiągnięcia kultury naszych czasów. Do rangi nazw naukowych wyrastają częstokroć nazwiska badaczy, którzy w dziejach nauki zapisali się szczególną ofiarnością czy wręcz bohaterstwem. I tak np. zarówno ogólna nazwa prymitywnych bakterii, riketsji, jak i nazwa szczegółowa *Rickettsia prowazekii*, pochodzą od nazwisk H. T. Rickettsa i S. J. M. Prowazeka, którzy zmarli u początków naszego wieku studiując dur osutkowy, chorobę wywoływaną tym właśnie zarazkiem.

Ale bywa, że takie „uwiecznienie” jest dziełem czystego przypadku. W nazwie takiego np. pierwiastka, jak samar, skłonni bylibyśmy upatrywać uwiecznienia miana rosyjskiego miasta, Samary. Nic podobnego. W roku 1839 berliński analityk, Gustav Rose, opisał nie znany dotąd uralski minerał i nazwał go uralotantalem. Potem przemianowano go na ittroilmenit. Jeszcze później brat Gustawa, Henryk Rose, badał próbkę tego minerału, którą uzyskał od rosyjskiego inżyniera górniczego, pułkownika W. J. Samarskiego. I z czysto towarzyskiej wdzięczności przechrzcił minerał na „samarskit”. Potem już było łatwo. Kiedy w tym mineralu znaleziono (w roku 1879) nowy pierwiastek, nazwano go, kierując się nazwą minerału, samarem. Czysto towarzyskie względy zadecydowały więc tutaj o nazwie pierwiastka chemicznego.

Wielce interesujące są też procesy „ucierania się” nowych terminów naukowych. Bo z reguły pojawia się kilka propozycji nazwania nowo odkrytego zjawiska czy też obiektu. Po kilku zaś latach na placu boju pozostaje jeden, powszechnie akceptowany termin. Trudno powiedzieć, co decyduje o takim

zwycięstwie. Pewną, ale przecież nie decydującą rolę odgrywa pierwszeństwo zgłoszenia propozycji. Ale waży tu głównie relatywna powszechność użycia nowego terminu wśród chemików. Spójrzmy na kilka przykładów ucierania się nowych terminów w chemii. Pierwszym niech będzie pojęcie wartościowości chemicznej. Mgławicowe jeszcze pomysły dotyczące wartościowości atomów poszczególnych pierwiastków chemicznych znaleźć można w pracach E. Franklanda z lat 1852–1853. Wprowadził on pojęcie „siły łączenia” (*combining power*) atomów różnych pierwiastków. W tym samym mniej więcej czasie A. W. Williamson użył do określenia omawianej cechy pierwiastków miana „zasadowość” (*basicity*) i podzielił „rodniki” (było to w okresie panowania teorii rodnikowej w chemii) na jedno-, dwu- i trójzasadowe [5].

Kekulé używał w swoich pracach terminu „atomowość” (*Atomigkeit*), uważając ją za jednostkę powinowactwa (*Verwandschaftseinheit*). „Podczas łączenia się ze sobą – pisał w 1858 r. – łączy się pojedyncza jednostka powinowactwa jakiegoś atomu z jednostką powinowactwa innego atomu”. I wyjaśniając swój pogląd na przykładzie „rodnika”  $\text{SO}_2$ , pisał dalej: „z sześciu jednostek powinowactwa 4 są [tu] zużyte na utrzymanie atomów razem; 2 pozostają i grupa jawi się jako dwuatomowa; może się łączyć z dwoma atomami pierwiastka jednoatomowego” [6]. O węglu zaś twierdził: „grupa 2 atomów węgla =  $\text{C}_2$  jest sześćoatomowa i może tworzyć związek z 6 atomami pierwiastka jednoatomowego, lub wogóle z tyloma atomami, że suma ich chemicznych jednostek = 6”.

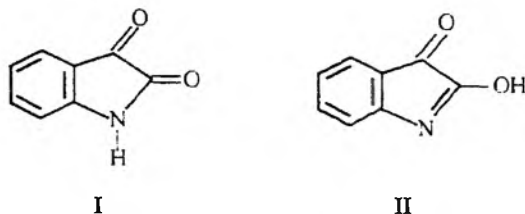
Niemal równocześnie sprawę tę rozważał Archibald Cooper, operując terminem „stopnia powinowactwa” (*affinity of degree*). Uważał on typową dla atomów węgla czterowartościowość za „ostateczną granicę w kombinacjach węgla” (*ultimate limit of combination for carbon*) [7]. Pojęcie „ostatecznej granicy” pojawiało się też w rozważaniach D. Mendelejewa i jego polskiego przyjaciela, W. Olewińskiego. A w 1861 r. A. Butlerow wezwał zebranych na zjeździe w Speyer chemików, by atomowość (*Atomigkeit*) pierwiastków chemicznych uczynić fundamentem teorii struktury związków organicznych [8].

Tymczasem w roku 1858 W. Odling zaczął mówić o „ekwiwalentności” pierwiastków. Wodór był wedle niego „jednoekwiwalentny”, a bizmut np. – „trójekwiwalentny”. A. W. Hofmann zamienił „ekwiwalentność” na „kwantyalentność” (*quantivalence*). Dzielił on pierwiastki chemiczne na uniwalentne, biwalentne, triwalentne itd. Termin ten musiał się spodobać Kekulému. Ale zaproponował on (w 1867 r.) by termin uprościć na „walentność” (*Valenz*). Niemiecka *Wertigkeit* i polska „wartościowość” to dokładne tłumaczenia terminu *Valenz*, źródłem swym sięgającego średniowiecznej łaciny.

Jeśli zastanowić się przez chwilę nad tym, co spowodowało zwycięstwo „walentności” nad „atomowością”, to można zaryzykować twierdzenie, że była to większa precyzja pierwszego terminu. Takie określenia, jak „jednoatomowy” czy „dwuatomowy”, były dwuznaczne. Łatwo mogły wprowadzić w błąd, sugere-

rując np., że może tu chodzić o dwuatomową cząsteczkę. Pamiętam zresztą, jak dziwiła się pewna pani redagująca moją książeczkę, gdzie cytowałem tekst, w którym występowała „atomowość”. Nie mogła przecież nawet wiedzieć, że kiedyś termin ten był stosowany w znaczeniu „wartościowości”.

Nie mniej bogatą historię ma w chemii organicznej termin „tautomeria”. W roku 1863 odkryto estry kwasu acetylooctowego. Nieco później A. Baeyer wykazał, że izatyna może dawać pochodne podstawione na tlenie albo na azocie, odpowiadające dwom możliwym strukturom cząsteczkowym tego połączenia, I i II:



Baeyer uważał, że dominującą strukturą jest struktura I; struktura II miała się pojawiać w niektórych tylko reakcjach. Nazwał ją pseudoformą. Termin „tautomeria” wymyślił C. Laar, w latach 1885–1886. Uważał on, że tautomeria jest wynikiem oscylacji atomu wodoru w triadach atomów typu —NH—CO— czy też —CH<sub>2</sub>—CO. Większość chemików optowała jednak za tezą Baeyera, że tak naprawdę istnieje tylko jedna struktura cząsteczek i tylko w niektórych reakcjach zachodzi przemieszczenie wiązania chemicznego. Taką hipotezę wysuwał też P. G. Jacobson i dlatego nazwał (był to rok 1887) całe zjawisko desmotropią (od gr. *δεσμος* – wiązanie). Kilka lat później A. Michael zaproponował nazwę „mezotropia”, a J. Brühl – nazwę „fazotropia”. L. Knorr (1899) utrzymywał, że w stanie stałym zawsze występuje tylko jedna forma związku. W stanie ciekłym natomiast powstają mieszaniny allelotropowe przechodzących nawzajem w siebie izomerów desmotropowych. Uważał też, że jeśli jakaś postać izomeryczna nie występuje realnie, a jest tylko „do pomyślenia”, to wolno ją, idąc za Baeyerem, nazywać pseudoformą. Wcześniej jeszcze H. Pechmann (1895) rozróżniał tautomerię funkcjonalną i tautomerię wirtualną. Tautomeria funkcjonalna prowadzić miała do zmiany klasy związku (np. z ketonu na enol), wirtualna zaś pozostawiała naturę związku niezmienną. Jej przykładem były, według Pechmanna, amidyny:



Wreszcie L. Claisen (1896) zaproponował, by w przypadkach, kiedy realnie istnieje tylko jeden tautomer, mówić o absolutnej pseudomerii; kiedy zaś współistnieją obydwa tautomery – o relatywnej pseudomerii [9, 10].

Trzeba jednak podkreślić, że w tytułach swoich publikacji tak Brühl, jak Pechmann i Knorr, używali pierwotnego terminu Laara – tautomeria – by wyrazić, o co im chodzi. Najwidoczniej sami nie uważali swoich propozycji za zbyt mocne, a może chcieli, by ich zwyczajnie rozumiano. Z tej mnogości propozycji ostał się termin wprowadzony przez Laara. Zapewne odegrało tu jakąś rolę pierwszeństwo, jakie stało za Laarem. Ale wydaje mi się, że nie bez znaczenia było lepsze osadzenie terminu Laara w tradycji nazewnictwa chemicznego, gdzie od dawna istniał termin „izomeria” i liczne od niego pochodne.

Ostatni, jaki tu wspomniemy, przykład takiej „wojny o terminy” stanowić będzie kontrowersja wokół pojęć: enzym – ferment. „Ferment” to słowo bardzo stare. „Fermentum” starożytnych to był zakwas, używany do pieczenia chleba. W dawnych tekstach chemicznych słowo to dostąpiło rangi naukowego szlachectwa. Inaczej było z terminem „enzym”. Był to neologizm wymyślony (1878) przez W. Kühnego [11] do oznaczenia siły katalitycznej tkwiącej w drożdżach (ἐνζύμη). Starogreckie ζύμη to były nie tylko drożdże, ale i zakwas. W gruncie więc rzeczy obydwa te terminy, ferment i enzym, w jednym stały domu. Za to długo myślano, że oznaczają one zupełnie coś innego. Długo nie chciano się zgodzić z tezą, że enzymy są białkami. Jeszcze w 1928 r. R. Willstätter dość kategorycznie zaprzeczał temu, by enzymy miały być białkami. No, ale w tej kwestii był on wtedy dość odosobniony. „Z chwilą – pisał wcześniej, bo jeszcze w roku 1912, W. Konopczyński – gdy dziś granica między fermentami a enzymami ostatecznie została obalona, niezrozumiałem jest nadal używanie lub wyłącznie do nauki wprowadzenie, jak to czyni Bayliss w swej świetnej monografii o fermentach nazwy enzymów. Słowo ferment jest zdaniem naszym daleko dźwięczniejsze niż enzym. Dla tych też względów używać będziemy w pracy niniejszej wyłącznie nazwy «ferment»” [12]. Ale zwycięski miał się okazać właśnie termin „enzym”, nie zaś „ferment”. Dlaczego tak się stało? Może dlatego, że słowo „ferment” miało jeszcze inne językowe konotacje w języku kolokwialnym, takie jak np. „ferment społeczny” itp.

Jeśli więc zebrać razem wnioski poczynione tutaj dla poszczególnych przypadków kontrowersji nazewniczych, to można zaryzykować stwierdzenie, że zwyciężają terminy mocniej osadzone w tradycji językowej danej dyscypliny, terminy bardziej jednoznaczne i pozbawione konotacji znaczeniowych w językach kolokwialnych.

Ale stwierdzenie takie poczyniliśmy na podstawie nikłego materiału. Poważne badanie tej sprawy może więc doprowadzić i do odmiennych wniosków.

## PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] L. Bruner, *Pojęcia i teorie chemii*, Warszawa 1904, s. 72–73.
- [2] D. R. Oldroyd, *Some early usages of chemical terms*, Chem. Educ., 1973, 50, 450.
- [3] I. J. Martinovics, *Praelectiones Physicae Experimentalis*, T. 1, Leopoli 1787.
- [4] W. W. Stanco, M. B. Czernienko, *Popularnaja biblioteka chemiczeskich elementow*, Izd. Nauka, Moskwa 1983, Kn. 2, s. 138–139.
- [5] M. G. Fajersztejn, *Wozniknowienije i razwitije klassiczeskogo uczenija o walentnosti*, [w:] *Razwitije uczenija o walentnosti*, Izd. Chimija, Moskwa 1977, s. 32–71.
- [6] A. Kekulé, *Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffes*, Ann. Chem. Pharm., 1858, 106, 129–159.
- [7] A. S. Cooper, *On a new chemical theory*, Philosophical Magazin, 1858, 18, 104–116.
- [8] A. M. Butlerow, *Einiges über die chemische Struktur der Körper*, Z. Chem. Pharm., 1861, 549–560.
- [9] E. Hjelt, *Geschichte der organischen Chemie von ältester Zeit zur Gegenwart*, Braunschweig 1916.
- [10] P. Walden, *Geschichte der organischen Chemie seit 1880*, Springer, Berlin 1941.
- [11] W. Kühne, *Erfahrungen und Bemerkungen über Enzyme und Fermente*, Untersuch. Univ. Heidelb., 1878, Bd. 1, s. 291.
- [12] W. Konopczyński, *Dzisiejszy stan nauki o fermentacji*, Chemik Polski, 1912, T. 1, 50.

# KUBICZ

WYDAWNICTWA IMPORTOWANE

**...Najlepsze importowane  
książki naukowe...**

- Marcel Dekker

- Springer Verlag

- Wiley - VCH

- Oxford University Press

- Cambridge UP

- Academic Press

- Sprawna obsługa zamówień

- Konkurencyjne ceny

- Bezpłatna wysyłka

- Księgarnia internetowa

**KUBICZ Wydawnictwa Importowane, ul. Szczytnicka 32/34  
50 - 382 Wrocław, tel./faks (71) 322 14 77,  
e-mail: [info@kubicz.com.pl](mailto:info@kubicz.com.pl)    [orders@kubicz.com.pl](mailto:orders@kubicz.com.pl)  
<http://www.kubicz.com.pl>**



## NOWE WYDAWNICTWA



J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, M. E. J. Newman, **Zjawiska krytyczne — wstęp do teorii grupy renormalizacji**, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998, s. 488, cena 37 zł, oprawa miękka

Fizyka przejść fazowych w ciągu swej ponad stuletniej historii wyodrębniła się w samodzielny dział, który jak żaden inny dotyczy niemalże całej fizyki. Omawiany podręcznik jest jednym z wielu dziedziny fizyki przejść fazowych, ale zaledwie jednym z kilku w języku polskim. Książka zawiera 14 rozdziałów, dodatki oraz odpowiedzi do wszystkich problemów sformułowanych w zakończeniu każdego rozdziału. W obszernym rozdziale wstępnym zaprezentowany został przegląd fenomenologii przejść fazowych. Omówiono, na czym polegają przejścia fazowe w różnych układach fizycznych, od ciekłych roztworów binarnych z ograniczoną mieszalnością, przejścia ciec-zgaz, ferro-paramagnetyk, nadprzewodnik-przewodnik, aż po przejścia fazowe w cieczech kwantowych. Zdefiniowano sześć podstawowych wykładników krytycznych, hipotezę skalowania oraz pokazano, dlaczego warto zajmować się fizyką przejść fazowych. Rozdział drugi daje podstawy mechaniki statystycznej dla potrzeb fizyki zjawisk krytycznych. Znaleźć tu można definicje wielkości termodynamicznych, które występują w dalszych rozdziałach. Ponadto coś na temat fluktuacji i zjawisk dynamicznych. W rozdziale trzecim przedstawiona została pewna liczba modeli, które odegrały ważną rolę w rozwoju teorii przejść fazowych. Rozwiązano dokładnie kilka modeli i przedstawiono wyniki numeryczne dla innych. Rozdział czwarty poświęcony jest eksperymentom komputerowym. Omówiono podstawowe metody numeryczne stosowane w fizyce oraz wyniki uzyskane w badaniach ciągłych przejść fazowych. Kolejny rozdział — o renormalizacji w przestrzeni rzeczywistej — poświęcony jest konstruowaniu nowych modeli ze starych przez uśrednienie zmiennych dynamicznych starego modelu, tak aby utworzyć „zmiennie blokowe” nowego. W rozdziale szóstym autorzy zajmują się najstarszą teorią przejść fazowych wynalezioną przez Weissa, mianowicie teorią pola średniego. Tak dużą wagę przywiązują autorzy do tego modelu ze względu na to, że jest najprostszym przybliżeniem, zacytują „modelu modeli”, zwanego modelem Landaua-Ginzburga, o którym niemal wyłącznie mowa w kolejnym rozdziale. Ścisłej mówiąc, we wspomnianym rozdziale, poza wprowadzeniem tego modelu, obliczona została suma stanów w przybliżeniu znanym jako model Landaua. W zasadzie w pozostałej części książki autorzy korzystają głównie z modelu Landaua-Ginzburga, który jest uogólnieniem wielu modeli. W rozdziale ósmym rozwinięta jest systematyczna metoda obliczania sumy stanów oraz związanych z tym problemem funkcji korelacji i energii swobodnych Helmholtza i Gibbsa. Kolejny rozdział, o renormalizacji, w którym mamy do czynienia ze zmianą parametrów modelu Landaua-Ginzburga z  $\alpha$ ,  $\mu$ ,  $\lambda$  oraz  $\Lambda$  na wielkości bardziej dostępne eksperymentowi. W następnym rozdziale poznajemy, jak obliczyć wykładniki krytyczne dla temperatur powyżej i równej krytycznej. Fak-

tycznie w rozdziale tym obliczane są dwa wykładniki:  $\gamma$  oraz  $\eta$ . Pozostałe otrzymuje się z praw skalowania. W następnych dwóch rozdziałach pokazane są cztery prawa skalowania stosowane do modelu Landaua-Ginzburga. Wprowadzono „grupę normalizacji” i obliczono wykładniki  $\eta$  oraz  $\delta$  dla  $T = T_c$ , natomiast przypadek  $T \neq T_c$  przedstawiony jest w rozdziale dwunastym. W przedostatnim rozdziale analizowane są przypadki niższych wymiarów krytycznych. Ostatni rozdział poświęcony jest uniwersalności zjawisk krytycznych. Książka kończy się rozważaniami na temat renormalizowalności. Dowiadujemy się m.in. dlaczego grawitacja jest nienormalizowalna oraz dlaczego nienormalizowalne teorie są najbardziej interesujące w fizyce.

Poza treścią zasadniczą w książce znajduje się dużo okienek, które zawierają konkretne przykłady dokładnie rozwiązane w celu wyjaśnienia trudniejszych fragmentów tekstu. Na końcu każdego rozdziału podana jest duża liczba problemów i zadań do rozwiązania. Na końcu książki znajdują się odpowiedzi i rozwiązania tych problemów (wszystkich!). Książka stanowi kompletną całość. Można w niej znaleźć wprowadzenia do stosowanych metod obliczeniowych. Niektóre trudniejsze zagadnienia są rozwiązywane kompletnie. Liczne podsumowania pozwalają czytelnikowi zwrócić uwagę na istotniejsze problemy związane czy to z techniką obliczeniową, czy też z fizyką zjawiska. Mimo że jest czterech autorów, książka jest spójna i pisana cały czas w tej samej konwencji. Na obwolucie jest informacja, że książka przeznaczona jest dla studentów starszych lat różnych kierunków matematyczno-przyrodniczych i technicznych. Dodałbym również doktorantów i pracowników naukowych i to nie tylko tych, którzy zajmują się fizyką przejść fazowych, ale wszystkich, których interesuje współczesna fizyka i jej metody badawcze. Jest to z całą pewnością najlepszy podręcznik fizyki przejść fazowych na naszym rynku i pewnie jeden z najlepszych podręczników fizyki w ogóle. Tłumaczenie według mojej opinii bezbłędne. Zdecydowanie polecam indywidualnym czytelnikom i przede wszystkim bibliotekom — po kilka egzemplarzy.

Jerzy Ziolo

Andrzej Oleś, *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1998, s. 510

Na polskim rynku księgarskim można znaleźć niewiele pozycji poświęconych metodom badania kryształów i amorficznych ciał stałych. Każda nowa książka wzbudza więc żywe zainteresowanie wśród czytelników zainteresowanych tą tematyką. Niestety, przedstawiana pozycja nie jest pozbawiona wad i nie wytrzymuje porównania z klasycznymi publikacjami z tej dziedziny (np. z *Fizyką chemiczną* pod redakcją J. Janikowej).

W omawianej książce, będącej już drugim wydaniem, zmienionym i poprawionym, przedstawiono wybrane metody doświadczalne fizyki ciała stałego z uwzględnieniem ich podstaw fizycznych. W czternastu rozdziałach omówiono metody fizyczne dotyczące: badań strukturalnych, analizy elementarnej, badań powierzchni ciała stałego, implantacji i defektów struktury, własności elektrycznych ciał stałych, struktury elektronowej ciała stałego, stanów elektronowych i polaryzacji spinów, rozkładu gęstości pędu elektronów, badania dynamiki ciała stałego, rezonansu magnetycznego, zastosowania laserów, makroskopowego i mikroskopowego badania magnetyków i badania własności elastycznych i termicznych ciał stałych. Przedstawiony materiał jest obficie ilustrowany przykładami zaczerpniętymi z oryginalnych publikacji specjalistycznych. Na podkreślenie zasługuje fakt, że przykładową aparaturę badawczą stosowaną w Polsce przedstawiono na 16 barwnych fotografiach.

Dla wszystkich przytoczonych nazw metod podano ich odpowiedniki angielskie i powszechnie stosowane skróty, co zwiększa wygodę czytelnika poszukującego opisu danej metody.

Szczególny nacisk położono na badania związane ze strukturą elektronową i własnościami magnetycznymi materiałów. Szeroko przedstawiono metody rezonansowe do badania tych właśnie właściwości materii. Równie dokładnie omówiono problemy związane z rozpraszaniem neutronów.

Przedstawiony w książce materiał mógłby być tematem nie jednej, a kilku książek poświęconych tej tematyce. Jednocześnie razi pewna niespójność w przedstawionych zagadnieniach. Z jednej strony na przykład dość szczegółowo omówiono układ do pomiaru efektu Kerra, który przecież służy do badań anizotropii polaryzowalności cząsteczek w fazie ciekłej, a z drugiej — brak omówienia metod jak najbardziej typowych w badaniach ciała stałego. Do tych ostatnich należy zaliczyć metody dielektryczne, dające istotne informacje o dynamice cząsteczek w fazie stałej, a także dynamiczną i statyczną metodę piroelektryczną w połączeniu z obserwacjami pętli histerezy dielektrycznej, pozwalającą wyznaczyć wartość polaryzacji spontanicznej w kryształach ferroelektrycznych. W obszernym rozdziale poświęconym omawianiu metod rezonansowych nie wspomniano o metodach związanych z temperaturową analizą kształtu pasm rezonansowych NMR (tzw. drugiego momentu,  $M_2$ ) i temperaturową analizą czasu relaksacji spin-sieć, pozwalającymi zweryfikować modele ruchów cząsteczek w sieci krystalicznej. Za to zilustrowano zastosowanie NMR w diagnostyce medycznej, co ma dość luźny związek z fizyką ciała stałego.

W wypadku badań dynamiki kryształów metodami spektroskopowymi brak nawet skrótego omówienia spektroskopii monokryształów, tj. spektroskopii w podczerwieni w świetle spolaryzowanym i rozpraszania ramanowskiego wiązek spolaryzowanych. Badania takie mogą dać wiele informacji o zmianach symetrii kryształów w pobliżu strukturalnych przemian fazowych w ciele stałym. Brak jest również omówienia innych mniej spektakularnych metod wykorzystywanych do badania anizotropii czy własności optycznych kryształów.

Bardzo skrótkowo potraktowano zagadnienia związane z badaniami kalorymetrycznymi i termomechanicznymi materiałów. Metody te należy zaliczyć do podstawowych w studiach nad materiałami, w których występują przemiany fazowe w stanie stałym.

Ogólnie należy stwierdzić, że książka ma charakter raczej encyklopedyczny, dając przegląd wybranych metod fizycznych do badania ciał stałych i cieczy. Ze względu jednak na dość hermetyczny język i częsty brak definicji użytych pojęć i, co może najważniejsze, wielokrotny brak szczegółowych opisów ilustracji, omawiana pozycja może być polecona jedynie studentom fizyki i pracownikom specjalizującym się w dziedzinie fizyki ciała stałego.

*Grażyna Bator*

**Poradnik chemika analityka. Tom 2. Analiza instrumentalna, wydanie drugie zmienione, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998**

Jest to, bez wątpienia, pozycja bardzo przydatna w codziennej pracy chemika zajmującego się chemiczną analizą instrumentalną. Zawiera przede wszystkim stabelaryzowane dane potrzebne w kalibracji, oznaczeniach i obliczeniach związanych z takimi metodami pomiarowymi, jak: emisyjna spektrometria atomowa (AES), absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS), analiza rentgenofluorescencyjna, spektrofotometria absorpcyjna cząsteczkowa, polarografia, konduktometria, analiza gazometryczna, wymiana jonowa i ekstrakcja pierwiastków. Każdy rozdział poprzedzony jest wstępem opisującym pryncypia metody i technik pomiarowych.

Książka jest wydana starannie, ale miękka oprawa skróci wydatnie jej żywot. Wydawnictwo tego rodzaju jest bowiem z założenia przeznaczone do codziennego użytku i aż się prosi o porządną, sztywną, płócienną okładkę oraz szycie kartek zamiast ich klejenia.

Autorzy zamierzają też wydać w przyszłości tom trzeci, zawierający rozdziały poświęcone chromatografii i analizie związków organicznych. Wydaje się jednak, że dzielenie *Poradnika* na

wiele tomów jest nieco sztuczne. Czy nie można byłoby wydać go w postaci jednego dzieła? Uniknięto by w ten sposób raczej sztucznych przyporządkowań: np. chromatografia jest chyba nieco bardziej „instrumentalna” metodą niż np. analiza gazometryczna, wymiana jonowa czy ekstrakcja, zwłaszcza że np. rozdział pt. „Oczyszczanie gazów”, aktualnie znajdujący się w tomie drugim w części „Analiza gazometryczna”, mógłby równie dobrze znaleźć się w obecnym tomie pierwszym *Poradnika*. Podobnie część poświęcona wymianie jonowej mogłaby się znaleźć w projektowanym tomie trzecim.

Można zauważyć wyraźne dysproporcje w zakresie i rozmiarach wstępów do poszczególnych części. Bardzo obszerne i szczegółowe opisy do części poświęconych metodom AES i AAS, stanowiące właściwie małe monografie, oraz niezły wstęp do metody rentgenofluorescencyjnej kontrastują z niezmiernie lakonicznymi opisami pozostałych metod. Te ostatnie są z tego powodu raczej nieprzydatne zarówno dla czytelnika nie znającego metody, jak i dla specjalisty. Proponuję, aby w następnych wydaniach znacznie je rozszerzyć.

Można mieć pewne zastrzeżenia co do doboru literatury cytowanej w rozdziale poświęconym metodzie AAS. Autorzy podają np. nie publikowane wyniki własne czy trudne do zdobycia materiały konferencyjne (s. 114–115). W pewnych wypadkach zastrzeżenia budzi też dobór danych zawartych w tabelach. Dla przykładu, tabela 4.4.4. na s. 159–172 zawiera odczynniki służące do oznaczeń jonów nieorganicznych metodą spektrofotometrii absorpcyjnej UV-VIS, lecz nie podaje ani założeń pasm, ani zakresów stężeń czy granicy wykrywalności, bez czego dane w tej tabeli są mało użyteczne. Wystarczyłoby zresztą szczegółowe odniesienie do któregoś z dostępnych poradników, np. *Organische Reagenzien für die Spurenanalyse* (J. Fries i H. Getrost, Merck, Darmstadt, 1977), gdzie zainteresowany czytelnik znajdzie wszystkie potrzebne szczegóły oznaczeń włącznie z preparatyką.

Pomijając powyższe uwagi, książka jest bardzo cenną pozycją dla każdego chemika, zajmującego się analizą instrumentalną. Można więc tylko zachęcić jej Autorów do jak najszybszego zakończenia prac nad jej trzecią częścią.

Jacek Gliński

## **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 wydrukowane 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.

Pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz obszernie streszczenie w języku angielskim (do 2 stron maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście).

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 — jeżeli to możliwe — o dołączenie dyskietki z tekstem pracy wraz z informacją o używanym edytorze (i jego wersji). Redakcja zapewnia zwrot dyskietki.

**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**, 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 odpowiadając podanym warunkom nie będą przez Komitet rozpatrywane**. Artykuły nie zakwalifikowane do druku. Redakcja zwraca, zachowując kopię maszynopisu. Autorzy przeprowadzają jedynie korektę tekstu. Po zakwalifikowaniu pracy do druku nie będą uwzględniane żadne poprawki rysunków.

**Honoraria** za wydrukowane prace są wypłacane wyłącznie tym Autorom, których artykuły zostały zamówione przez Redakcję. Autorzy wydrukowanych prac otrzymują bezpłatnie 20 nadbitek.

