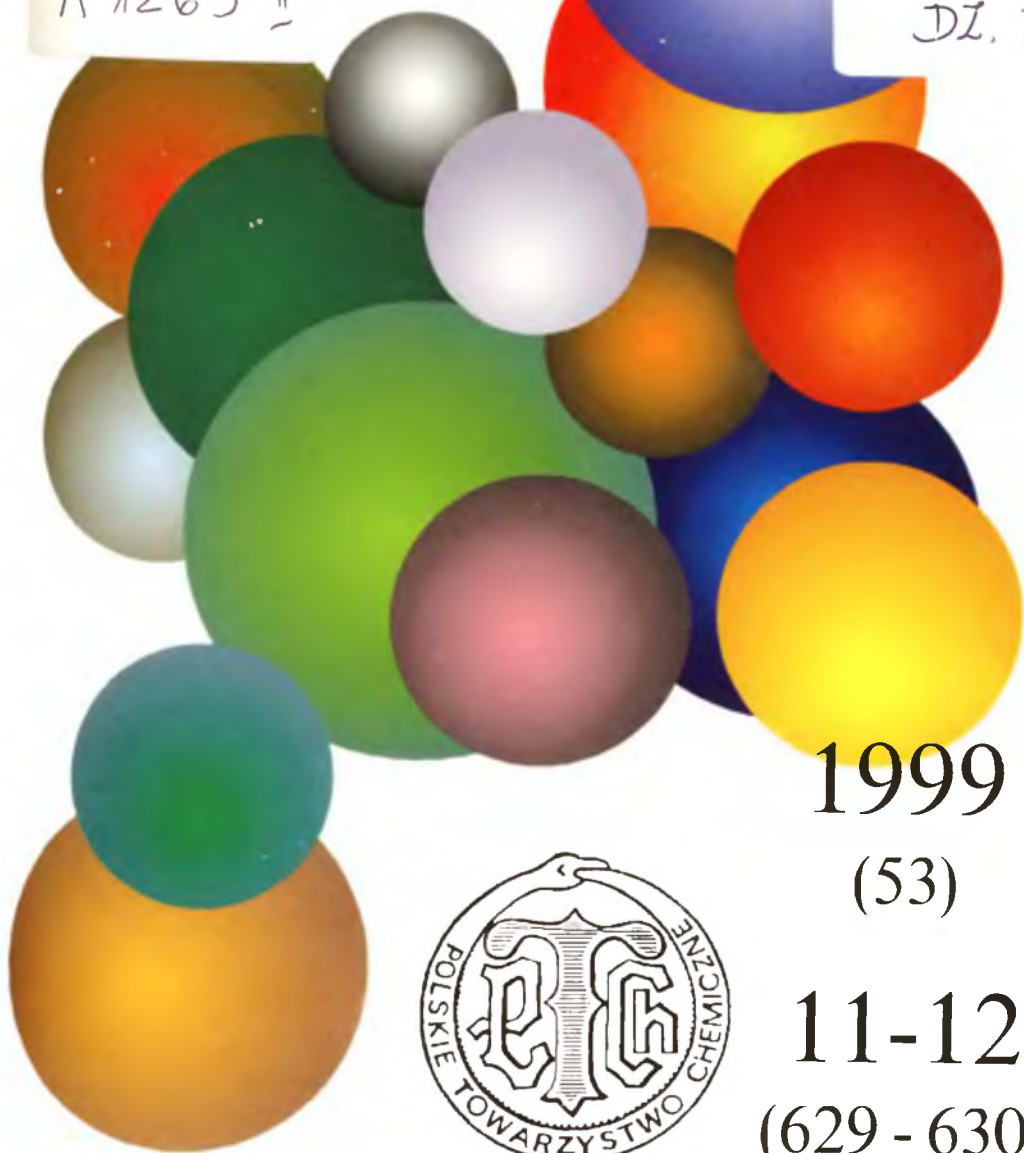


WIADOMOŚCI *chemiczne*

A 1263 II

DI. 3



1999

(53)

11-12

(629 - 630)



CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez KBN

RADA REDAKCYJNA

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

Z REDAKCJĄ STAŁE WSPÓŁPRACUJĄ

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

KOMITET REDAKCYJNY

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

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓLKOWSKI

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 83-229-1969-7

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w lipcu 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.



STRUKTURA ELEKTRONOWA ANIONÓW ZWIĄZANYCH DIPOLOWO

ELECTRONIC STRUCTURE OF DIPOLE-BOUND ANIONS

Piotr Skurski¹, Maciej Gutowski²

¹ *Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, ul. J. Sobieskiego 18, 80-952, Gdańsk*
Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112, USA

² *Materials Resources, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA*
99352, USA

Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, ul. J. Sobieskiego 18, 80-952, Gdańsk

Abstract

Wstęp

Model fizyczny

Badania eksperymentalne

Badania teoretyczne

1. Metodologia obliczeń energii wiązania (D)
2. Energie wiązania elektronu
3. Modyfikacje powierzchni energii potencjalnej
wynikające z przyłączenia elektronu

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

Recent photodetachment, photoelectron spectroscopy, and charge transfer collision studies of dipole-bound anions revealed deficiencies in theoretical predictions based on the electrostatic model. The experimental electron binding energies were much larger than theoretical estimations obtained at the Koopmans' theorem or self-consistent field levels. Moreover, photoelectron spectra of dipole-bound anions frequently display vibrational structure whereas a common view was that a dipole-bound anion may be regarded as a neutral molecule with the excess distant electron tethered so weakly to the dipole that the equilibrium geometries of the neutral and the anion are practically the same and therefore no vibrational structure was anticipated on the basis of Franck-Condon factors. In this review we summarize our recent work on electron binding energies in dipole-bound anions as well as on molecular relaxation upon electron attachment. We demonstrate that electron correlation effects contribute significantly to electron binding energies. In particular the dispersion interaction between the excess electron and electrons of the neutral molecule was recognized as a sizable stabilizing contribution. The molecular relaxation upon electron attachment was found to be significant and clearly detectable for hydrogen bonded clusters and small but still noticeable for some valence bonded polar molecules.

WSTĘP

MODEL FIZYCZNY

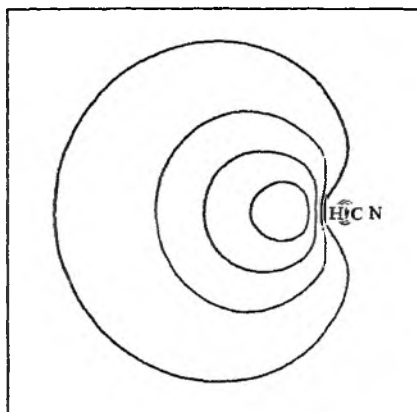
Aniony związane dipolowo można zdefiniować jako aniony molekularne, w których stabilność związanego stanu elektronowego cząsteczki wynika z dalekozasięgowego oddziaływania nadmiarowego elektronu z potencjałem dipola $\mu \cos \theta / r^2$, gdzie μ jest momentem dipolowym cząsteczki obojętnej (N). Najprostszy model fizyczny, który można zastosować do opisu takich układów, oparty jest na jednoelektronowym równaniu Schrödingera

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{\mu \cos \theta}{r^2} \right) \phi_{lbe} = \varepsilon \phi_{lbe}, \quad (1)$$

gdzie ϕ_{lbe} oznacza orbital opisujący słabo związany elektron (ang. *loosely bound electron*, lbe), symbol ε natomiast to energia wiązania tego elektronu. Równanie to jest podobne do jednoelektronowego równania Schrödingera dla atomu wodoropodobnego, przy czym centralny potencjał kulombowski $-Z/r$, gdzie Z jest ładunkiem jądra, został zastąpiony niecentralnym potencjałem oddziaływania elektron-dipol. Wartość krytyczna μ w równ. (1), która jest niezbędna do wiązania nadmiarowego elektronu i utworzenia stanu anionowego o symetrii Σ , wynosi 1,625 D, zarówno dla dipola punktowego, jak i skończonego [1–6]. Co więcej, jeżeli wartość momentu dipolowego jest większa od wartości krytycznej, pojawia się nieskończenie wiele związanych stanów anionowych..

Założenie mówiące o ustalonej orientacji dipola odpowiada zastosowaniu przybliżenia Borna–Oppenheimera (BO), przy nieskończenie dużej wartości momentu bezwładności cząsteczki obojętnej. W rzeczywistości jednak, gdy rotacja molekuly jest wystarczająco szybka, nadmiarowy, słabo związany elektron może „nie nadążyć”, za obracającym się dipolem, co w efekcie może doprowadzić do autojonizacji układu. Uwzględnienie efektów wykraczających poza przybliżenie BO prowadzi do skończonej liczby stanów związanych. Jak wynika z prac Garretta [7–9], wiąże się to również ze zwiększeniem wartości krytycznego momentu dipolowego (o kilka dziesiątych części debaja) i uzależnieniem jego wartości od rodzaju cząsteczki. Jednakże efekty nieadiabacyjne okazują się mało istotne dla tych stanów związanych dipolowo, które nie są wzbudzone rotacyjnie oraz mają wartości energii wiązania elektronu (D) znacznie większe niż stałe rotacyjne molekuly.

Nadmiarowy, słabo związany elektron w stanie podstawowym anionu związanego dipolowo opisywany jest orbitalem σ zlokalizowanym po dodatniej stronie dipola molekularnego (rys. 1). Średnia odległość nadmiarowego elektronu od cząsteczki obojętnej jest duża, zazwyczaj w granicach 10–100 Å. Ze względu na to wykonywanie obliczeń *ab initio* dla takich układów z rozwijaniem orbitali molekularnych w bazie funkcji Gaussa wymaga zastosowania dodatkowych funkcji rozmytych mających bardzo małe wykładniki [10].



Rys. 1. Gęstość elektronowa wynikająca z pojedynczo obsadzonego orbitalu w anionie HCN (odległość między warstwicami wynosi $0,000002 \text{ e}/\text{\AA}^3$)

Model fizyczny procesu rotacyjnego autojonizacji anionów związanych dipolowo został opracowany przez Clary'ego [11] i oparty jest na wyznaczaniu rotacyjnie adiabatycznych potencjałów dla ruchu elektronu (wprowadzenie rotacyjnych funkcji bazy – iloczynów harmonik sferycznych i funkcji Wignera). W efekcie możliwe było wyznaczenie pozycji i szerokości stanów rezonansowych dla rotujących anionów związanych dipolowo. Model Clary'ego jest uproszczony, ponieważ zakłada, że tylko podstawowy stan rotacyjny jest dostępny dla obojętnej molekule utworzonej w procesie autojonizacji. To uproszczenie zostało usunięte przez Simonsa, który rozszerzył model Clary'ego na sytuacje, w których układ obojętny generowany w wyniku oderwania elektronu może być tworzony w różnych stanach rotacyjnych [12]. Sprzężenie między adiabatycznymi powierzchniami odpowiadającymi różnym wzbudzeniom rotacyjnym molekule dokonuje się poprzez elementy macierzowe operatora $\mu \cos \theta / r^2$, a prawdopodobieństwo „przeskoczenia” z jednej powierzchni na drugą jest wyznaczane perturbacyjnie lub w ramach modelu Landaua–Zenera. Rozszerzony przez Simonsa model Clary'ego wykazał poszerzenie stanów rezonansowych anionu w obszarach energii bliskich otwierania się nowych kanałów autojonizacji. Istotną zaletą tego modelu pozostaje jego prostota, choć wymaga on znajomości nie tylko momentu dipolowego i stałych rotacyjnych molekule obojętnej, ale również energii wiązania nadmiarowego elektronu.

Obecnie dostępnych jest kilka artykułów przeglądowych dotyczących teoretycznego opisu struktury elektronowej anionów molekularnych [13–15]. Najnowszy z nich [15] obejmuje również zagadnienie anionów związanych dipolowo, zgodnie ze stanem wiedzy do roku 1994.

BADANIA EKSPERYMENTALNE

Aniony związane dipolowo zostały po raz pierwszy zaobserwowane eksperymentalnie w drodze rejestracji widm fotoodrywania elektronu (ang. *photo-detachment spectra*), w których zarejestrowano stany rezonansowe o długich czasach życia [16–31], oraz zidentyfikowane w spektrometrach masowych, gdzie wykryto aniony utworzone wskutek przeniesienia ładunku elektronowego podczas zderzeń polarnych molekuł obojętnych z rydbergowskimi atomami gazów szlachetnych [32–34].

Zespoły eksperymentalne kierowane przez Braumana i Linebergera badały aniony, które oprócz stanu związanego dipolowo posiadały również silnie związany stan walencyjny, będący stanem podstawowym anionu. Brauman i wsp. opisali zjawiska rezonansu w pobliżu granicy oderwania elektronu dla anionów enolanowych, których macierzyste cząsteczki obojętne charakteryzują się dużymi wartościami momentów dipolowych [16–23]. Obserwowane stany rezonansowe interpretowano jako efekt wzbudzeń prowadzących od walencyjnego stanu podstawowego anionu do związanego dipolowo stanu wzbudzonego, który ze względu na wzbudzenie rotacyjne ulegał autojonizacji z utworzeniem cząsteczki obojętnej i elektronu. Lineberger i wsp. dokonali istotnego rozszerzenia stanu ówczesnej wiedzy opartej na niskorozdzielczych widmach fotoodrywania elektronu, mierząc pozycję i szerokość wielu stanów rezonansowych przez pomiary widm fotoodrywania elektronu bardzo wysokiej rozdzielczości [24–31]. Ich eksperymenty doprowadziły do wyznaczenia bardzo małych wartości energii wiązania nadmiarowego elektronu ($4,1\text{--}5,9\text{ cm}^{-1}$) dla formy enolowej aldehydu octowego [24]) oraz sformułowania konkluzji mówiącej, iż molekularne stałe rotacyjne mają zbliżone wartości dla układu nienaładowanego oraz odpowiedniego anionu związanego dipolowo. W nowszych pracach zbadano procesy autojonizacyjne wieloatomowych anionów związanych dipolowo, zachodzące w wyniku wzbudzeń oscylacyjnych [21, 31].

Układy anionowe, w których stan związany dipolowo jest stanem podstawowym (nie mające związanego stanu walencyjnego) zostały po raz pierwszy otrzymane w drodze zderzeń polarnych molekuł obojętnych ze wzbudzonymi rydbergowsko atomami gazów szlachetnych [32–34]. Wspomniane atomy rydbergowskie stanowią wygodne źródło elektronów o niskiej energii, a ich dodatnio naładowany rdzeń atomowy spełnia rolę stabilizującą. Metoda ta była również stosowana przez Schermanna i wsp. do zbadania wielu związanych dipolowo anionów molekularnych i określenia wartości D – w drodze analizy stałych szybkości tworzenia anionów bądź badania szybkości oderwania nadmiarowego elektronu w wyniku przyłożenia stałego pola elektrycznego (ang. *field-detachment*) [35–48]. Desfrancois i wsp. zaproponowali metodę izolacji specyficznych izomerów obojętnych układów molekularnych w drodze

selektywnego i odwracalnego generowania związanych dipolowo anionów, a następnie niedestrukcyjnej jonizacji [39, 40].

Johnson i wsp. zaproponowali ostatnio nową metodę tworzenia geometrycznie metastabilnych anionów związanych dipolowo [49–52]. Stwierdzili mianowicie, że proces solwatacji halogenków przez polarne cząsteczki ma charakter asymetryczny, wskutek czego molekuly rozpuszczalnika tworzą strukturę o wysokim momencie dipolowym. W wyniku fotofragmentacji ujemnie naładowanego kompleksu klastery rozpuszczalnika tworzą stany anionowe związane dipolowo. Niektóre z nich, np. liniowy układ $(\text{CH}_3\text{CN})_2^-$, jest bardzo trudno otrzymać w inny sposób ze względu na fakt, że obojętny dimer preferuje geometrię „antyrównoległą”, której odpowiada zerowy moment dipolowy.

Techniką umożliwiającą bezpośrednie określanie energii wiązania elektronu w anionach jest spektroskopia fotoelektronowa (ang. *photoelectron spectroscopy*, PES). Widma są rejestrowane w drodze bombardowania wyselekcjonowanej masowo wiązki anionowej wiązką fotonów o ściśle ustalonej częstotliwości. W ten sposób otrzymuje się bezpośrednio energię wiązania elektronu w anionie (E_{bind}), poprzez proste wykorzystanie zależności $h\nu = E_{\text{bind}} + EKE$, gdzie $h\nu$ jest energią użytych fotonów, EKE natomiast oznacza mierzoną energię kinetyczną uwalnianych elektronów [53–60]. Warto zauważyć, że najdokładniejsze wartości wertykalnej energii odrywania elektronu od układów anionowych związanych dipolowo zostały uzyskane przez Bowena i wsp. techniką spektroskopii fotoelektronowej (błąd pomiarowy jest zazwyczaj mniejszy niż $5 \text{ meV} \approx 40 \text{ cm}^{-1}$).

BADANIA TEORETYCZNE

Najprostszy model fizyczny stanów związanych dipolowo, oparty na jednoelektronowym równ. (1), wymaga rozszerzenia w celu uwzględnienia właściwości układu wieloelektronowego. Efekty związane z krótkozasięgowym odpychaniem walencyjnym (ang. *occupied orbital exclusion*, ooe) oraz uwzględnieniem przestrzennej rozciągłości gęstości ładunku molekuly obojętnej N , mogą być opisane poprzez proste uogólnienie modelu elektrostatycznego [61]. Anion określamy jako związany w wyniku statycznego oddziaływania kulombowskiego nadmiarowego elektronu z rozkładem ładunku cząsteczki obojętnej, gdy jednoelektronowe równanie Schrödingera

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta + V_{\text{elst}}^{\text{exact}} + V_{\text{ooe-exch}}^{\text{exact}}\right) \phi_{\text{lbe}} = \varepsilon \phi_{\text{lbe}} \quad (2)$$

ma rozwiązanie, którym jest stan związany. W równ. (2) $V_{\text{elst}}^{\text{exact}}$ reprezentuje dokładny potencjał kulombowski wynikający z rozkładu ładunku q_N^{exact} w N

$$V_{\text{elst}}^{\text{exact}} \phi(1) = \int \frac{q_N^{\text{exact}}(2)}{r_{1,2}} d\tau_2 \phi(1), \quad (3)$$

$V_{\text{ooe-exch}}^{\text{exact}}$ natomiast gwarantuje spełnianie zakazu Pauliego. Równ. (2) stosuje się do każdego anionu związanego dipolowo i może być zredukowane do równ. (1) w wyniku pominięcia członów wyższych niż potencjał dipolowy w rozwinięciu multipolowym operatora $V_{\text{elst}}^{\text{exact}}$ oraz zaniedbania operatora $V_{\text{ooe-exch}}^{\text{exact}}$.

W praktyce, podczas wykonywania obliczeń operatory $V_{\text{ooe-exch}}^{\text{exact}}$ i $V_{\text{elst}}^{\text{exact}}$ nie są dostępne. Istnieje jednak powszechnie stosowane przybliżenie do równ. (2) na poziomie metody Hartree-Focka (HF). Zgodnie z nim, q_N^{exact} (w operatorze $V_{\text{elst}}^{\text{exact}}$) przybliża się przez q_N^{HF} , natomiast $V_{\text{ooe-exch}}^{\text{exact}}$ zastępowane jest przez standardowe operatory wymienne K [62]. W ten sposób równ. (2) staje się równoważne opisowi wiązania elektronu na poziomie twierdzenia Koopmansa (ang. *Koopmans' theorem*, KT), gdzie ε reprezentuje energię orbitalu wirtualnego ϕ_{lbe} otrzymanego w drodze obliczeń wykonanych dla N metodą pola samouzgodnionego (SCF) [62]. Energia wiązania nadmiarowego elektronu w anionie na poziomie KT dana jest przez ε (wzięte ze zmienionym znakiem) i oznacza D^{KT} (dokładniejsza dyskusja przybliżenia Koopmansa zawarta jest w literaturze [61]).

Oparte na SCF-owskim wariancie równ. (2) stwierdzenie, iż anion można zaklasyfikować jako związany dipolowo, jest dyskusyjne w przypadku gdy dokładny rozkład gęstości ładunku w N i jego odpowiednik, obliczony metodą SCF, są istotnie różne. Okolicznością sprzyjającą jest tutaj jednak obserwacja, iż moment dipolowy N obliczony na poziomie SCF jest zazwyczaj większy niż w rzeczywistości. Ze względu na to ujemna wartość D^{KT} może być stosowana jako wskazanie mówiące, iż nadmiarowy elektron, ograniczony poprzez wymóg spełniania zakazu Pauliego, nie jest związany przez statyczne oddziaływanie kulombowskie z układem obojętnym N . W praktyce sugerujemy obliczanie wartości momentu dipolowego N na poziomie skorelowanym w celu dokonania oceny wiarygodności odpowiedniego wyniku uzyskanego metodą SCF.

Istnienie wielu układów związanych dipolowo, takich jak CH_3CN^- , $(\text{HF})_2^-$, H_3NO^- , czy też $(\text{H}_2\text{O})_2^-$, zostało zaproponowane w latach 70. na bazie obliczeń wykonanych na poziomie KT [63, 64]. W latach 80. opisano również wzbudzone elektronowo związane dipolowo układy dwuatomowe [65]. Warto zaznaczyć, że dogodnym kryterium wstępnym oceny stabilności anionu związanego dipolowo jest właśnie wartość D^{KT} , gdyż, w porównaniu z oszacowaniem opartym wyłącznie na wartości momentu dipolowego N , uwzględniany jest dodatkowo efekt odpychania walencyjnego [10]. Jednakże model fizyczny, na którym opiera się przybliżenie KT, zaniedbuje korelacje elektronową oraz relaksację orbitalną.

Jak stwierdzono w drodze obliczeń numerycznych, relaksacja orbitalna (uwzględniana, gdy energia wiązania elektronu jest obliczana jako różnica SCF-owskich energii układu obojętnego oraz anionu) nie jest szczególnie istotna w wypadku anionów związanych dipolowo. Inaczej jest z efektami korelacyjnymi, których rola była od dawna kontrowersyjna. Wczesne badania układów dwuatomowych doprowadziły do utrwalenia się w literaturze przekonania, iż

wpływ efektów korelacyjnych jest niewielki [66–72]. Z drugiej strony, znaczące wkłady wynikające z uwzględnienia korelacji elektronowej na poziomie metody sprzężonych klasterów stwierdzono w wypadku związanych dipolowo anionów nitrometanu [73] i CH_2CN [74]. Dla pierwszego układu efekt był destabilizujący, dla drugiego stabilizujący, a wyniki te można wyjaśnić jako konsekwencje odpowiednio znacznego przeszacowania i niedoszacowania wartości momentu dipolowego nitrometanu i CH_2CN na poziomie SCF.

Istnienie związanych dipolowo anionów zasad nukleinowych zostało zaproponowane przez Adamowicza i wsp. na podstawie obliczeń teoretycznych [75–78]. Jednakże dla tej serii stosunkowo dużych układów poziom wykonanych obliczeń nie był na tyle wysoki, aby możliwa była ocena roli efektów korelacyjnych.

W ostatnich latach Adamowicz i wsp. zbadali aniony związane dipolowo, tworzone przez różne polarne cząsteczki organiczne [79, 80]. Jak wynikało z tych obliczeń, energie wiązania elektronu otrzymane na poziomie KT i SCF są zbliżone, a poprawka korelacyjna oszacowana w drugim rzędzie rachunku zaburzeń Møllera–Plesseta (MP) jest niewielka. Tymczasem wartości energii wiązania elektronu dla tych samych anionów wyznaczone eksperymentalnie przez Desfrancois i wsp. [37] były 2–5 razy większe niż zaprezentowane odpowiednie wartości D^{KT} [80]. Podobną rozbieżność zaobserwowano dla związanego dipolowo anionu C_3H_2 . Lineberger i wsp. zbadali autojonizujące stany rezonansowe wzbudzonego oscylacyjnie związanego dipolowo anionu C_3H_2^- i uzyskali wartość D równą $171 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ [30], podczas gdy wartości D uzyskane teoretycznie na poziomie KT i SCF [31] wynosiły odpowiednio tylko 52 i 59 cm^{-1} . Jeszcze większe odstępstwa od wyników eksperymentalnych zaobserwowano w wypadku anionu $(\text{HF})_2^-$, dla którego wyznaczona za pomocą spektroskopii fotoelektronowej wartość D wynosi $508 \pm 24 \text{ cm}^{-1}$ [58], podczas gdy nasze oszacowanie oparte na przybliżeniu Koopmansa prowadzi do wartości 72 cm^{-1} dla równowagowej geometrii obojętnego dimeru HF.

Zaniżone w stosunku do wyników eksperymentalnych wartości D , uzyskane w obliczeniach opartych na modelu elektrostatycznym, nie były jedynym powodem do niepokoju. Trudności sprawiało również wyjaśnienie struktury oscylacyjnej obserwowanej w rejestrowanych widmach PES dla anionów związanych dipolowo [53–58]. Przez wiele lat uważano bowiem, że nadmiarowy elektron w tego rodzaju anionach znajduje się w tak dużej odległości od rdzenia molekularnego, iż geometria równowagowa wspomnianego anionu i macierzystej cząsteczki obojętnej powinna być bardzo podobna – podobna konkluzja, oparta na tej samej przesłance, dotyczyła również stałych siłowych dla obu układów [24, 57, 64, 79, 80]. Gdyby powyższe stwierdzenia były prawdziwe, struktura oscylacyjna pojawiająca się w widmach PES anionów związanych dipolowo nie mogłaby być wynikiem niezerowych wartości czynników Francka–Condon (FC). Doprowadziło to badaczy do sformułowania modelu, w którym za strukturę oscylacyjną widm PES uczyniono odpowiedzialnymi:

obecność rezonansowych stanów anionowych oraz efekt wibronowego sprzężenia między funkcją falową związanego dipolowo stanu anionu z widmem ciągłym [81]. Pomimo iż model ten, skądinąd bardzo użyteczny, stwarzał możliwość wyjaśnienia obserwowanego zjawiska, postanowiliśmy zbadać różnice w powierzchniach energii potencjalnej związanych dipolowo anionów i odpowiednich układów nienaładowanych w celu sprawdzenia, czy mogą one stanowić źródło omawianej struktury oscylacyjnej.

W niniejszym artykule podsumowujemy nasze badania nad strukturą elektronową anionów związanych dipolowo tworzonych przez polarne cząsteczki oraz kompleksy molekularne połączone wiązaniami wodorowymi [82–91]. W szczególności, omawiamy dwa zagadnienia: (i) problem niezgodności wyznaczanych eksperymentalnie i teoretycznie wartości energii wiązania; (ii) źródła obserwowanych eksperymentalnie struktur oscylacyjnych w widmach fotoelektronowych. W rozdziale 1. przedstawiamy opracowany przez nas schemat perturbacyjny służący do wyseparowania z D wkładów mających jasną interpretację fizyczną. W rozdziale 2. natomiast podajemy uzyskane metodą sprzężonych klasterów wartości D otrzymane przy użyciu rozszerzonych baz jednoelektronowych dla wielu polarnych układów. Rozdział 3. zawiera dyskusję relaksacji geometrycznej w anionach związanych dipolowo oraz jej wpływu na strukturę oscylacyjną widm fotoelektronowych. W podsumowaniu przedstawiamy nowe spostrzeżenia dotyczące właściwości tych anionów, które wynikają bezpośrednio z naszych badań, a także najnowsze pozycje literaturowe obejmujące badania teoretyczne związane z tym tematem.

1. METODOLOGIA OBLICZEŃ ENERGII WIĄZANIA (D)

Do obliczania wartości D zastosowaliśmy podejście supermolekularne, co oznacza, że energię wiązania elektronu obliczaliśmy jako różnicę energii układu obojętnego i anionu. Ponieważ ten sposób postępowania narzuca konieczność stosowania metod konsystentnych rozmiarowo, stosowaliśmy rachunek zaburzeń Møllera–Plasseta do rzędu czwartego włącznie oraz metodę sprzężonych klasterów (CC) z uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych, podwójnych i nieiteracyjnych wzbudzeń potrójnych (CCSD(T)) [92]. Ponadto, obliczona energia wiązania elektronu była analizowana przy wykorzystaniu schematu perturbacyjnego zaproponowanego dla anionów związanych dipolowo oraz układów solwatujących elektron [85].

W ramach schematu perturbacyjnego [85] oddziałującymi podukładami są cząsteczka obojętna (N) i nadmiarowy elektron. Wykorzystując podobieństwo do oddziaływań międzycząsteczkowych [93, 94], przeprowadzamy analizę D , polegającą na wyodrębnieniu wkładów, którym można nadać interpretację fizyczną. Całkowity hamiltonian elektronowy zostaje podzielony na H^0 (odpowiadający cząsteczce obojętnej na poziomie Hartree–Focka i nadmiarowe-

mu elektronowi na poziomie twierdzenia Koopmansa) oraz dwa operatory zaburzenia: W^N i V^{lbe} :

$$H = H^0 + \lambda W^N + \eta V^{lbe}, \quad (4)$$

gdzie współczynniki rozwinięcia λ oraz η zostały wprowadzone w celu zdefiniowania rzędu rachunku zaburzeń i mają wymiar fizyczny równy jedności. Hamiltonian rzędu zerowego

$$H^0 = F^N + F^{lbe} \quad (5)$$

jest sumą operatorów Focka dla wszystkich elektronów anionu, przy czym każdy operator Focka jest skonstruowany przy użyciu zajętych orbitali układu obojętnego N . Operator fluktuacji dla cząsteczki obojętnej, W^N , wynika z podziału (zgodnie z teorią MP) hamiltonianu elektronowego dla N , natomiast fluktuacyjny operator oddziaływania V^{lbe} ma postać:

$$V^{lbe} = \sum_{i \in N} \frac{1}{r_{lbe,i}} - (J_N(lbe) - K_N(lbe)), \quad (6)$$

gdzie $r_{lbe,i}$ jest odległością między i -tym elektronem oraz lbe , natomiast J_N i K_N to odpowiednio operator kulombowski i wymienny dla N .

Po zastosowaniu podwójnego rachunku zaburzeń [93] do hamiltonianu (4) uzyskujemy energię anionu w postaci następującego rozwinięcia

$$E = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \varepsilon^{(kl)}, \quad (7)$$

gdzie $\varepsilon^{(kl)}$ jest k -tego rzędu ze względu na W^N i l -tego rzędu ze względu na V^{lbe} . Suma trzech członów najniższych rzędów odtwarza SCF-owską energię cząsteczki obojętnej oraz wartości D^{KT}

$$\varepsilon^{(00)} + \varepsilon^{(10)} + \varepsilon^{(01)} = E_N^{SCF} - D^{KT}. \quad (8)$$

Wielkość D^{KT} stanowi energię wiązania nadmiarowego elektronu uwzględniającą jego oddziaływanie kulombowskie i wymienne z SCF-owskim rozkładem ładunku cząsteczki obojętnej. Jest to przybliżenie statyczne, w którym zaniedbywane są efekty korelacyjne oraz relaksacja orbitalna.

Wyższe wkłady do D (wykraczające poza przybliżenie KT) dane są przez dalsze człony $\varepsilon^{(kl)}$, dla $l \geq 1$. Człon $\varepsilon^{(02)}$ dzieli się na wkład indukcyjny i dyspersyjny [93, 94]

$$\varepsilon^{(02)} = \varepsilon_{ind}^{(02)} + \varepsilon_{disp}^{(02)}. \quad (9)$$

Człon $\varepsilon_{ind}^{(02)}$ opisuje polaryzację układu obojętnego przez lbe , odtwarzaną poprzez uwzględnienie relaksacji orbitalnej. Ma to miejsce wówczas, gdy wartość D uzyskiwana jest z różnicy SCF-owskich energii układu obojętnego i anionu

$$\Delta D_{ind}^{SCF} = D^{SCF} - D^{KT} \approx \varepsilon_{ind}^{(02)}, \quad (10)$$

gdzie

$$D^{\text{SCF}} = E_{\text{N}}^{\text{ECF}} - E_{\text{A}}^{\text{SCF}}, \quad (11)$$

przy czym $E_{\text{A}}^{\text{SCF}}$ oznacza energię anionu obliczoną metodą SCF. Człon $\Delta D_{\text{ind}}^{\text{SCF}}$ uwzględnia nie tylko statyczną polaryzację N przez nadmiarowy elektron, ale również efekt polaryzacji zwrotnej. Można oczekiwać, iż człon $\Delta D_{\text{ind}}^{\text{SCF}}$ będzie rósł wraz ze wzrostem polaryzowalności układu obojętnego oraz zmniejszaniem odległości nadmiarowego elektronu od nienaładowanego rdzenia molekularnego.

Człon $\varepsilon_{\text{disp}}^{(02)}$ opisuje wkład związany z dynamiczną korelacją między lbe a elektronami N. Efekt ten, zawsze stabilizujący i wynikający z kwantowomechanicznych fluktuacji ładunku, może być bardzo istotny w wypadku słabo związanych anionów ze względu na dużą polaryzowalność nadmiarowego elektronu. Człon $\varepsilon_{\text{disp}}^{(02)}$ jest w przedstawianym schemacie aproksymowany przez człon $\Delta D_{\text{disp}}^{\text{MP2}}$, który uwzględnia właściwą symetrię permutacyjną wszystkich elektronów w anionie

$$\varepsilon_{\text{disp}}^{(02)} \approx \sum_{a \in \text{N}} \sum_{r < s} \frac{|\langle \phi_a \phi_{\text{lbe}} | \phi_r \phi_s \rangle|^2}{e_a + e_{\text{lbe}} - e_r - e_s} = -\Delta D_{\text{disp}}^{\text{MP2}}, \quad (12)$$

gdzie ϕ_a i ϕ_{lbe} są zajętymi spinorbitalami w funkcji falowej rzędu zerowego, ϕ_r oraz ϕ_s są orbitalami wirtualnymi, symbole e natomiast oznaczają odpowiednio energie orbitalne.

Jak się okazuje, wyższego rzędu poprawki do D są również istotne. Mamy do czynienia, po pierwsze, z poprawkami wyższego rzędu ze względu na V^{lbe} i wyrażanymi przez $\varepsilon^{(01)}$ ($l > 2$), po drugie natomiast, z członami $\varepsilon^{(kl)}$ ($k, l \neq 0$), które wnoszą do D wkłady nie tylko przez operator V^{lbe} , ale również poprzez W^{N} . Jak wiadomo, rozkład gęstości ładunku uzyskany na poziomie skorelowanym jest inny niż rozkład obliczony metodą SCF. Prowadzi to do sytuacji, w której moment dipolowy uzyskany z gęstości skorelowanej ma inną wartość niż ta sama wielkość obliczona z pominięciem efektów korelacyjnych. Dlatego też należy wprowadzić poprawkę do statycznego oddziaływania kulombowskiego D^{KT} między lbe a SCF-owskim układem obojętnym. Pierwsza poprawka tego typu jest odtwarzana na poziomie MP2 [94].

Wkład do D pochodzący z obliczeń MP2, zdefiniowany przez

$$\Delta D^{\text{MP2}} = D^{\text{MP2}} - D^{\text{SCF}}, \quad (13)$$

można w sposób naturalny podzielić na dwie składowe: dyspersyjną i niedyspersyjną

$$\Delta D^{\text{MP2}} = \Delta D_{\text{disp}}^{\text{MP2}} + \Delta D_{\text{no-disp}}^{\text{MP2}}, \quad (14)$$

przy czym składowa niedyspersyjna zdominowana jest przez człon $\varepsilon^{(2,1)}$ [94]. Poprawki do D obliczane w wyższych rzędach rachunku zaburzeń MP są zdefiniowane następująco:

$$\Delta D^{\text{MP}n} = D^{\text{MP}n} - D^{\text{MP}(n-1)}, \quad n = 3, 4. \quad (15)$$

Wkłady powyżej czwartego rzędu są natomiast wydzielane jako różnice między wartością D uzyskaną metodą sprzężonych klasterów oraz metodą MP4

$$\Delta D^{CC} = D^{CC} - D^{MP4}. \quad (16)$$

W szczególności, energie wiązania obliczane metodą MP4 na poziomie DQ, SDQ i SDTQ są odejmowane od energii uzyskiwanych metodą sprzężonych klasterów w przybliżeniu odpowiednio D , SD oraz $SD(T)$.

2. ENERGIE WIĄZANIA ELEKTRONU

W wypadku układów opisywanych w tej pracy odstępny energetyczne pomiędzy poziomami rotacyjnymi są znacznie mniejsze niż odpowiednie energie wiązania elektronu D^{CC} . W związku z tym należy oczekiwać, że nieadiabatyczne sprzężenie elektronowych i rotacyjnych stopni swobody będzie miało niewielkie znaczenie dla omawianych tu układów związanych dipolowo, dlatego też nie rozważamy tego problemu w niniejszym zestawieniu. Nawet w wypadku słabo związanego HCN^- nasze najlepsze oszacowanie wartości D jest kilkakrotnie wyższe niż stała rotacyjna tego układu.

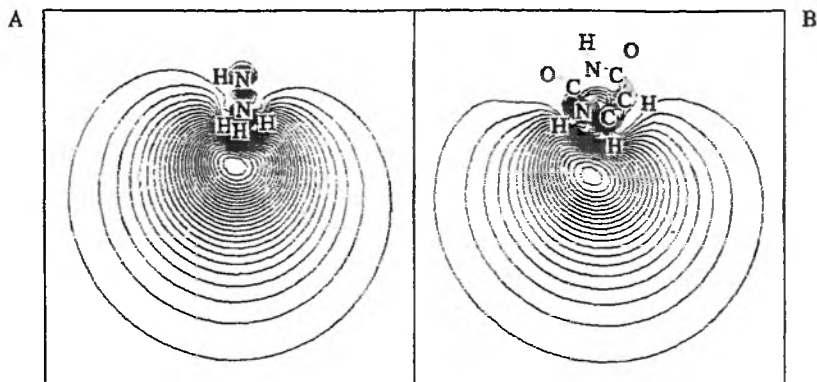
W tab. 1 prezentujemy wkłady do energii wiązania nadmiarowego elektronu w anionach związanych dipolowo obliczane na coraz wyższym poziomie (SCF, MP n ($n = 2, 3, 4$), CC). Dla tych spośród omawianych układów, w wypadku których relaksacja geometrii zachodząca wskutek przyłączenia nadmiarowego elektronu jest niewielka (HCN , HNC , CH_3CN , C_3H_2 , C_4H_2 i C_5H_2), obliczenia D zostały przeprowadzone przy użyciu geometrii równowagowej cząsteczki obojętnej. W wypadku pozostałych układów scharakteryzowanych w tab. 1, zastosowaną do obliczeń D geometrią była geometria równowagowa anionu. Rozkład gęstości ładunku pochodzącej od nadmiarowego elektronu w układzie anionowym jest przedstawiony na rys. 2 i 3 (dla wybranych molekuł).

W ramach przybliżenia KT energia wiązania elektronu wynika z elektrostatycznego oddziaływania nadmiarowego elektronu z SCF-owskim rozkładem gęstości ładunku molekuly obojętnej. Jest ono zdominowane oddziaływaniem z dipolem, jednakże oddziaływania z trwałymi momentami wyższych rzędów oraz odpychanie walencyjne i efekty penetracyjne mają również istotne znaczenie. Zależność wartości D^{KT} od wartości momentu dipolowego (obliczanego z gęstości SCF) jest przedstawiona na rys. 4. Jak widać, nie jest ona monotoniczna. Na przykład $(\text{HF})_2$ ma większą wartość D^{KT} niż CH_3CN , C_3H_2 , C_4H_2 , HPPH_3 i $(\text{H}_2\text{O})_2$, pomimo iż układ ten ma mniejszy moment dipolowy obliczony metodą SCF. Wyniki te wskazują, że oprócz wielkości momentu dipolowego istotne znaczenie dla stabilności tego rodzaju anionów ma jeszcze natura chemiczna macierzystej cząsteczki obojętnej, a zwłaszcza efekt odpychania walencyjnego.

Tabela 1. Energie wiązania elektronu (cm^{-1}) dla wybranych anionów związanych dipolowo. Wartości SCF-owskich i skorelowanych momentów dipolowych μ podane są w debajach

Układ	μ^{SCF}	μ^{corr}	D^{KT}	$\Delta D_{\text{ind}}^{\text{SCF}}$	$\Delta D_{\text{disp}}^{\text{MP2}}$	$\Delta D_{\text{no-disp}}^{\text{MP2}}$	ΔD^{MP3}	ΔD^{MP4}	ΔD^{CC}	D^{total}	D^{exp}
$\text{HCN}^{\text{a,i}}$	3,29	3,05 ^x	11,2	0,4	11,2	-10,9	-0,1	1,2	-3,1	9,9	—
$\text{HNC}^{\text{a,i}}$	2,87	3,08 ^x	3,2	0,1	4,4	5,5	-3,4	2,8	29,8	42,5	—
$\text{CH}_3\text{CN}^{\text{h}}$	4,34	3,94 ^y	53	3	57	-38	4	8	22	108	93-145 ^m
$\text{C}_3\text{H}_2^{\text{b}}$	4,34	4,48 ^y	55	7	70	5	-38	34	39	173	171 ± 50 ⁿ
$\text{C}_4\text{H}_2^{\text{b}}$	4,56	4,52 ^y	54	9	79	-14	-17	26	76	213	—
$\text{C}_5\text{H}_2^{\text{b}}$	6,28	6,40 ^y	216	73	288	-32	-143	148	64	614	—
HNNH_3^{c}	5,50	5,42 ^x	377	51	382	-23	-22	73	238	1076	—
$\text{HP}^{\text{p}}\text{H}_3^{\text{d}}$	4,19	3,71 ^x	51	9	114	-50	-3	28	184	333	—
Uracyl ^{l,a,j}	5,39	4,61 ^y	266	61	341	-264	26	7	71	506	750 ± 56 ^o ; 436 ± 282 ^p
$(\text{HF})_2^{\text{e}}$	3,98	3,78 ^y	165	14	177	-73	-3	27	81	387	508 ± 24 ^q
$(\text{HF})_3^{\text{f}}$	6,54	6,27 ^y	950	104	625	-227	-24	93	145	1666	1613-2420 ^r
$(\text{HCN})_2^{\text{g}}$	7,60	6,88 ^y	483	49	215	-232	15	17	-17	530	—
$(\text{HCN})_3^{\text{g}}$	12,18	11,11 ^y	1058	92	328	-379	33	19	-16	1136	—
$(\text{H}_2\text{O})_2^{\text{a,k}}$	3,24	3,10 ^y	16	1	26	-8	0	6	66	106	137 ^s
$(\text{H}_2\text{O})_2^{\text{a,l}}$	4,41	4,18 ^y	111	7	114	-40	0	20	100	312	363 ± 48 ^t ; 242 ± 32 ^u
$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}^{\text{a,w}}$	4,19	4,02 ^y	126	15	179	-43	-10	36	170	475	436 ^r
$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{NH}_3^{\text{h}}$	3,79	3,66 ^y	25	1	30	-7	0	6	56	111	123-129 ^v

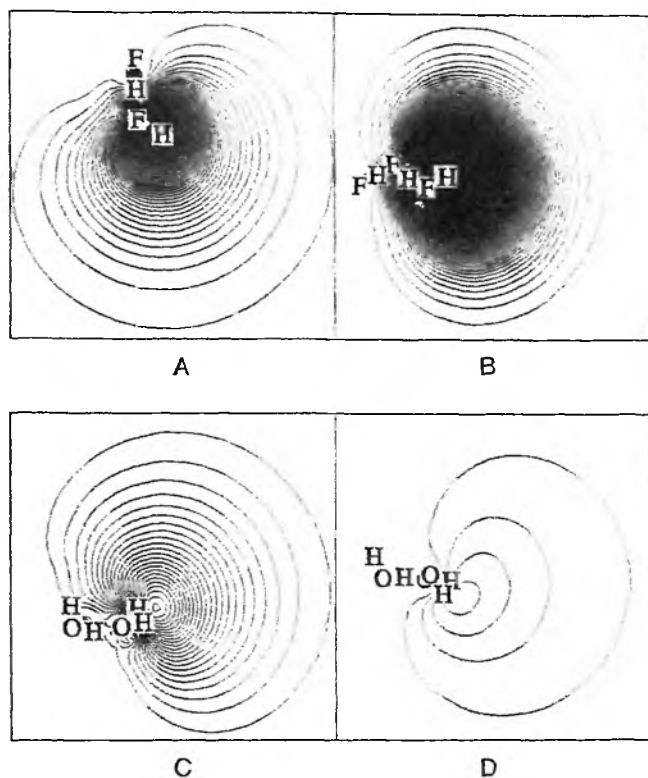
^a Poz. [88]; ^b poz. [87]; ^c poz. [91]; ^d poz. [90]; ^e poz. [84]; ^f poz. [85]; ^g poz. [89]; ^h poz. [86]; ⁱ wyniki CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (+8s9p4d); ^j wyniki MP4(SDQ) & CCSD/6-31+G**(+4sp); ^k minimum *trans* anionu $(\text{H}_2\text{O})_2^-$, wyniki CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (+6s6p6d); ^l minimum *cis* anionu $(\text{H}_2\text{O})_2^-$, wyniki CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (+5s5p5d); ^m poz. [37, 41]; ⁿ poz. [30]; ^o poz. [56]; ^p poz. [42]; ^q poz. [58]; ^r poz. [59]; ^s poz. [100]; ^t poz. [53]; ^u Poz. [109]; ^v Poz. [45]; ^w wyniki CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (+6s5p5d); ^x wyniki QCISD; ^y wyniki MP2.



Rys. 2. Gęstość elektronowa wynikająca z pojedynczo obsadzonego orbitalu w anionie $(\text{HNNH}_3)^-$ (A) oraz w anionie uracylu (B); (odległość między warstwicami wynosi $0,00001 \text{ e}/\text{\AA}^3$)

Podczas obliczania energii wiązania D metodą SCF anion ma możliwość relaksacji orbitalnej, co jest równoważne z uwzględnieniem zarówno efektu statycznej polaryzacji cząsteczki obojętnej przez nadmiarowy elektron, jak i polaryzacji zwrotnej. Jak wykazano, czynniki te mają znaczenie drugorzędne w wypadku anionów związanych dipolowo – największe zanotowane przez nas udziały procentowe w całkowitej energii wiązania pojawiały się dla C_5H_2 (34% wartości D^{KT}) i uracylu (23% wartości D^{KT}). W wypadku liniowych układów $(\text{HCN})_n$ ($n = 2-5$) wielkość wkładów $\Delta D_{\text{ind}}^{\text{SCF}}$ rosła stosunkowo wolno wraz ze wzrostem liczby jednostek HCN (n) w cząsteczce [89]. Zgodnie z intuicją, dla układów nieliniowych wielkość członu $\Delta D_{\text{ind}}^{\text{SCF}}$ zależy silnie od polaryzowalności macierzystego układu obojętnej w kierunku zgodnym z kierunkiem wektora momentu dipolowego, jak również od średniej odległości nadmiarowego elektronu od molekuly [87].

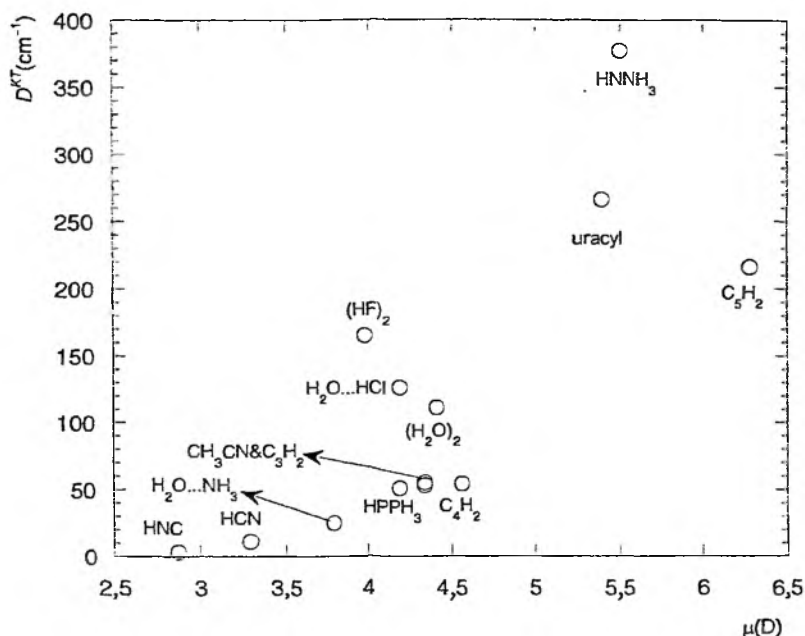
Człon $\Delta D_{\text{disp}}^{\text{MP2}}$ wynika z dynamicznej korelacji między nadmiarowym elektronem a elektronami cząsteczki obojętnej. Ten czysto kwantowy efekt jest zawsze stabilizujący i stanowi analogię do dyspersyjnego oddziaływania w kompleksach van der Waalsa. Bardzo ważne jest spostrzeżenie, że opisywany wkład jest dla zbadanych układów porównywalny lub większy niż wartość D^{KT} . Obserwacja ta prowadzi do wniosku, iż energia wiązania elektronu w wielu układach związanych dipolowo nie jest zdominowana przez składowe opisujące statyczne oddziaływania kulombowskie między nadmiarowym elektronem a cząsteczką obojętą. Przynajmniej tak samo ważne dla poprawnego odtworzenia stabilności wspomnianych anionów jest uwzględnienie efektów korelacyjnych. Sformułowana konkluzja wydaje się mieć duże znaczenie w kontekście faktu, iż oddziaływania dyspersyjne są zazwyczaj zaniebdywane w procesie konstrukcji modelowych potencjałów mających opisywać aniony związane multipolowo oraz solwatowane elektrony [41, 95, 96]. Z naszego punktu widzenia istotność wkładu dyspersyjnego jest zrozumiała ze względu na bardzo dużą



Rys. 3. Gęstość elektronowa wynikająca z pojedynczo obsadzonego orbitalu w anionach $(\text{HF})_2^-$ (A), $(\text{HF})_3^-$ (B) oraz dla minimum *cis* (C) i *trans* (D) anionu $(\text{H}_2\text{O})_2^-$; (odległość między warstwami wynosi $0,0000025 \text{ e}/\text{\AA}^3$)

polaryzowalność nadmiarowego elektronu. Dla przykładu warto zauważyć, że wkład $\Delta D_{\text{disp}}^{\text{MP2}}$ stanowi około 100% wartości D^{KT} w wypadku układów charakteryzujących się momentem dipolowym poniżej 6 D. Analiza wyników dla liniowych układów $(\text{HCN})_n$ ($n = 2-5$) [89] oraz pseudoliniowych układów $(\text{HF})_m$ ($m = 2, 3$) [85] prowadzi do wniosku, iż względny wkład wnoszony przez człon dyspersyjny do całkowitej wartości D zmniejsza się wraz ze wzrostem momentu dipolowego, co można wytłumaczyć zmniejszaniem się polaryzowalności nadmiarowego elektronu wraz ze wzrostem energii wiązania tego elektronu w anionie.

Uwzględnienie efektów korelacyjnych prowadzi również do modyfikacji opisu elektrostatycznych, indukcyjnych i wymiennych oddziaływań nadmiarowego elektronu z cząsteczką obojętną. Poprawka korelacyjna do oddziaływania elektrostatycznego pojawia się po raz pierwszy w drugim rzędzie rachunku MP i jest zawarta w członie $\Delta D_{\text{no-disp}}^{\text{MP2}}$. Jak łatwo zauważyć (tab. 1), znak i wielkość tego wkładu są uzależnione od poprawki korelacyjnej do momentu dipolowego układu obojętnego. Ze względu na fakt, że moment dipolowy obliczany



Rys. 4. Zależność D^{KT} (w cm^{-1}) od wartości SCF-owskiego momentu dipolowego (w D) układów obojętnych

na poziomie skorelowanym jest zazwyczaj mniejszy niż uzyskany metodą SCF, człon $\Delta D_{\text{no-disp}}^{\text{MD2}}$ ma znak ujemny, czyli jego uwzględnienie zmniejsza stabilność elektronową anionu. Analiza całkowitego wkładu MP2 do energii wiązania D prowadzi do obserwacji, że w większości wypadków bezwzględna wartość składowej dyspersyjnej jest większa niż wartość bezwzględna składowej niedyspersyjnej. A zatem, poprawka korelacyjna obliczana metodą MP2 ma z reguły charakter stabilizujący, pomimo iż dochodzi do częściowego kasowania się obu wymienionych wkładów ze względu na ich przeciwny znak. Przykładem układów, dla których uwzględnienie efektów korelacyjnych prowadzi do wzrostu momentu dipolowego, są HNC oraz C_3H_2 , dla których, zgodnie z oczekiwaniami, wkłady niedyspersyjne są stabilizujące – inaczej niż to było w omawianych wcześniej wypadkach.

Analiza kolejnych poprawek do energii wiązania D obliczanych w rachunku zaburzeń pokazuje, że zbieżność rozwinięcia perturbacyjnego jest bardzo wolna dla zbadanych anionów związanych dipolowo. Trzecia (ΔD^{MP3}), a szczególnie czwarta poprawka (ΔD^{MP4}) mają ciągle istotne wartości. Jeszcze ważniejsze dla poprawnego odtworzenia całkowitej energii wiązania elektronu okazują się poprawki rzędów wyższych niż czwarty, aproksymowane w tej pracy jako ΔD^{CC} (różnica D^{CC} i D^{MP4}), które są z reguły stabilizujące i większe od członów ΔD^{MP4} , stanowiąc np. ponad 50% wartości D^{CC} dla $(\text{HPPH}_3)^-$, izomeru *trans* $(\text{H}_2\text{O})_2^-$ oraz $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{NH}_3)^-$.

Jak wynika z powyższej dyskusji, prowadzenie obliczeń wartości D na poziomie czwartego rzędu rachunku zaburzeń jest niewystarczające do poprawnego odtworzenia stabilności wielu anionów związanych dipolowo. Nasze obliczenia doprowadziły ponadto do wniosku, iż bardzo istotne jest uwzględnienie wzbudzeń pojedynczych, ze względu na znaczącą modyfikację rozkładu gęstości ładunku nadmiarowego elektronu zachodzącą na skutek uwzględnienia efektów korelacyjnych w opisie macierzystej cząsteczki obojętnej. Sformułowana konkluzja wynika z tego, że największe amplitudy w obliczeniu CCSD dla anionów związanych dipolowo odpowiadają pojedynczym wzbudzeniom z orbitalu obsadzonego przez nadmiarowy elektron. Może to sugerować, że przeprowadzenie obliczeń w schemacie CC przy użyciu jednowyznacznikowych funkcji falowych, skonstruowanych z orbitali Bruecknera [92], pozwoliłoby na prostszą interpretację fizyczną uzyskiwanych wartości D .

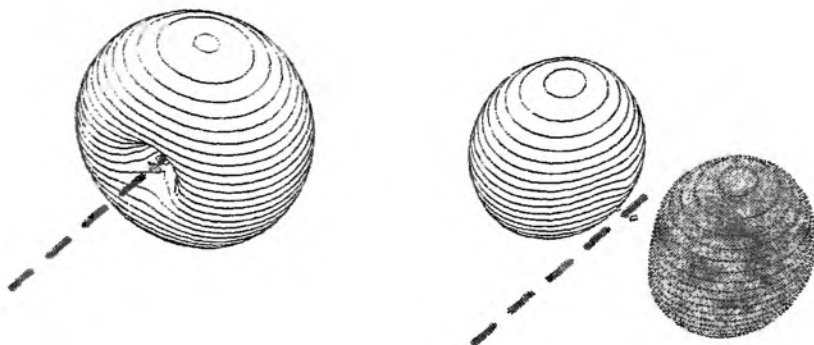
Największych wkładów względnych do wartości D , pochodzących od uwzględnienia efektów korelacyjnych, należy oczekiwać w wypadku układów charakteryzujących się niewielkimi wartościami energii wiązania elektronu na poziomie KT oraz dodatnimi poprawkami korelacyjnymi do momentu dipolowego układu obojętnej. Pierwsza cecha oznacza bowiem dużą polaryzowalność dynamiczną nadmiarowego elektronu i wynikającą stąd dużą wartość członu $\Delta D_{\text{disp}}^{\text{MP2}}$, a druga prowadzi do stabilizującej poprawki korelacyjnej do statycznego oddziaływania kulombowskiego między lbe oraz N. Obserwacje numeryczne potwierdzają tę intuicję – względna poprawka korelacyjna do wartości D stanowi 92% dla HNC^- , w wypadku którego $D^{\text{KT}} = 3 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\mu^{\text{corr}} = +0,21 \text{ D}$), a ostateczna wartość $D^{\text{CCSD(T)}}$ wynosi 43 cm^{-1} . Również dla $(\text{HPPH}_3)^-$ [90], izomeru *trans* $(\text{H}_2\text{O})_2^-$ [88] oraz $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{NH}_3)^-$ [86] udział wkładów korelacyjnych w całkowitej energii wiązania elektronu ($D^{\text{CCSD(T)}}$) przekracza 75%.

Zgodność naszych obliczeń, przeprowadzonych przy użyciu wysokokorelowanych metod *ab initio*, z wynikami eksperymentalnymi jest bardzo dobra. Świadczy o tym porównanie odpowiednio obliczonych przez nas wartości D z wynikami pomiarowymi (wszystkie liczby podane są w cm^{-1}): 108 i 93–145 dla CH_3CN^- [37, 41]; 173 i 171 ± 50 dla C_3H_2^- [30]; 506 i 750 ± 56 [56] lub 436 ± 282 [42] dla anionu uracylu; 387 i 508 ± 24 dla $(\text{HF})_2^-$ [58], 1666 i 1613–2420 dla $(\text{HF})_3^-$ [59]; 312 i 363 ± 48 dla $(\text{H}_2\text{O})_2^-$ [53]; oraz 111 i 123–129 dla $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{NH}_3)^-$ [45].

Dyskutowane przez nas dotychczas aniony związane dipolowo charakteryzowały się pełnosymetrycznymi stanami podstawowymi (symetria Σ dla układów liniowych). Jak wynika z danych literaturowych [14], krytyczna wartość momentu dipolowego odpowiadająca związaniu elektronu i utworzeniu stanu o symetrii Π jest równa 9,64 D, ale stany takie nie zostały zaobserwowane doświadczalnie ani pokazane teoretycznie dla wiarygodnych układów chemicznych. Klaster molekularny HCN wykazuje tendencję do tworzenia układów liniowych o dużych wartościach momentu dipolowego [97, 98], co stano-

wiło szansę uzyskania stanu anionowego Π . Mimo że w wypadku większych klasterów można spodziewać się istnienia konkurencyjnych minimów lokalnych (zwłaszcza struktur cyklicznych), dla klasterów, zawierających kilka molekuł HCN, szanse stabilności termodynamicznej dla struktury liniowej są wysokie. Fakt ten był dla nas ważnym impulsem do przeprowadzenia obliczeń dla wspomnianych układów w poszukiwaniu stabilnego elektronowo stanu anionowego o symetrii Π .

Zbadanie przez nas w ostatnim czasie układów $(\text{HCN})_n^-$ ($n = 2-5$) [89] wykazało, że dla $(\text{HCN})_5$ wartość momentu dipolowego (19,4 D) jest na tyle duża, że oprócz kilku związanych stanów o symetrii ${}^2\Sigma$ istnieje jeszcze stabilny elektronowo stan wzbudzony anionu ${}^2\Pi$ (rys. 5). Nadmiarowy elektron zlokalizowany jest w rejonie terminalnej jednostki HCN, natomiast efekt odpychania



Rys. 5. Pojedynczo obsadzony orbital anionu $(\text{HCN})_5^-$ w najniższym stanie ${}^2\Sigma$ (z lewej) oraz najniższym stanie ${}^2\Pi$ (z prawej strony); (odległość między konturami wynosi 0,0035)

walencyjnego (w rejonie odpowiedniego wiązania CN) jest widoczny na rysunku w postaci niewielkich zagłębień w powierzchniach granicznych orbitalu π . Warto również zwrócić uwagę, że energia wiązania elektronu (obliczona na poziomie MP2) jest około 20 razy mniejsza dla stanu ${}^2\Pi$ w porównaniu ze stanem podstawowym ${}^2\Sigma$. Wkłady indukcyjny i dyspersyjny zwiększają stabilność obliczoną na poziomie KT ($D^{\text{KT}} = 136 \text{ cm}^{-1}$) odpowiednio o 6 i 48 cm^{-1} , jednakże poprawka korelacyjna do statycznego oddziaływania kulombowskiego jest silnie destabilizująca i wynosi -97 cm^{-1} .

3. MODYFIKACJE POWIERZCHNI ENERGII POTENCJALNEJ WYNIKAJĄCE Z PRZYŁĄCZENIA ELEKTRONU

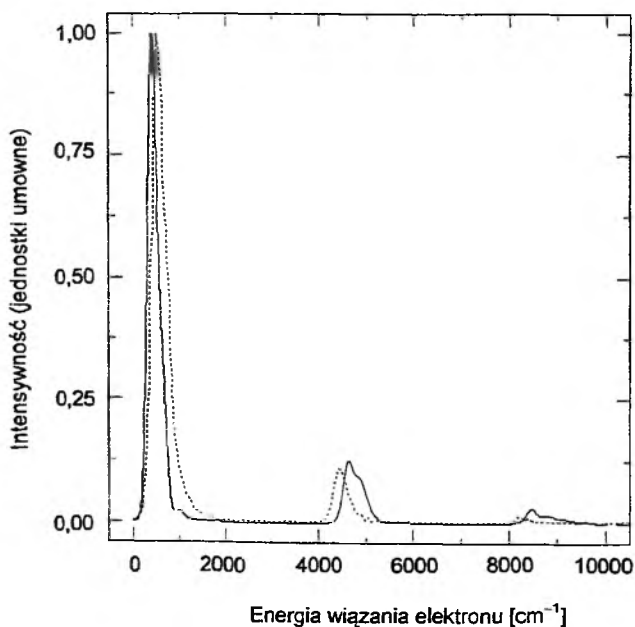
Związanie nadmiarowego elektronu i utworzenie stanu anionowego wiąże się z relaksacją geometryczną cząsteczki wynikającą z dążenia do zwiększenia stabilności anionu. W wypadku anionów związanych dipolowo będzie się to wiązało z taką zmianą struktury, która gwarantuje zwiększenie wartości

momentu dipolowego macierzystej cząsteczki obojętnej. Skala relaksacji geometrycznej, do której dochodzi w anionie, wynika z kosztów energetycznych poniesionych na zmianę konfiguracji jąder cząsteczki obojętnej oraz rozmiaru zysku w postaci zwiększenia stabilności anionu. W wypadku układów sztywnych, zawierających wyłącznie wiązania walencyjne, zmiany geometryczne są niewielkie lub wręcz zanedbywalnie małe. Obecność wiązań wodorowych w układzie stwarza natomiast większe możliwości relaksacji geometrycznej. Jak pokazemy, w wypadku anionów związanych dipolowo, zawierających wiązania wodorowe, efekty relaksacyjne są rzeczywiście znaczące. Trzecim rodzajem układów, które zostaną dokładniej scharakteryzowane w dalszej części, są molekuly (bądź ich klastery), w wypadku których geometria anionu różni się bardzo istotnie od wyjściowej geometrii układu obojętnej.

Cząsteczki zawierające wyłącznie wiązania walencyjne są stosunkowo sztywne i mało podatne na deformację, co w połączeniu z charakterystyczną dla związanych dipolowo anionów niewielką energią wiązania elektronu prowadzi do śladowych lub stosunkowo małych odkształceń rdzenia molekularnego [87]. Na przykład relaksacja geometryczna w acetonitrylu (CH_3CN) jest na tyle mała, że nie można na podstawie obliczonych czynników FC wytłumaczyć struktury oscylacyjnej pojawiającej się w widmie fotoelektronowym tego układu [81, 87]. Układ C_3H_2^- jest nieco bardziej podatny na deformację — zgodnie z naszymi przewidywaniami stała rotacyjna A dla związanego dipolowo anionu jest większa o 0,12% od analogicznej wielkości charakteryzującej układ obojętny [87], co jest zgodne z wynikiem eksperymentalnym przewidującym wzrost A o 0,19% [30, 99]. Wyniki opublikowane przez nas dla dwóch innych anionów (C_4H_2^- i C_5H_2^-) również sugerują strukturę oscylacyjną w odpowiednich widmach fotoelektronowych [87].

Układy zawierające wiązania wodorowe są znacznie bardziej podatne na deformację, co wiąże się z możliwościami wykrycia zmian na powierzchni energii potencjalnej [83–88]. Wspólną cechą dla serii połączonych wiązaniem wodorowym dimerów ($(\text{HF})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{NH}_3)$ i $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl})$) jest fakt, że moment dipolowy układu obojętnej dla jego geometrii równowagowej nie jest maksymalizowany w drodze zmian geometrycznych związanych z niskoenergetycznymi stopniami swobody, odpowiadającymi deformacjom międzycząsteczkowym. Dobrym przykładem może być dimer fluorowodoru, w wypadku którego mamy do czynienia nie ze strukturą liniową, lecz zgiętą, mającą moment dipolowy mniejszy o 0,74 D od układu liniowego, podczas gdy ten ostatni charakteryzuje się energią wyższą zaledwie o 1 kcal/mol [84]. Ze względu na to relaksacja geometryczna spowodowana związaniem nadmiarowego elektronu odbywa się zgodnie z kierunkami wyznaczonymi przez te niskoenergetyczne mody i prowadzi do zwiększenia momentu dipolowego struktury niezaładowanej o 0,47; 0,12; 0,26; 0,46 oraz 1,54 D, odpowiednio dla $(\text{HF})_2$, $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{NH}_3)$, $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl})$, *trans*- $(\text{H}_2\text{O})_2$ i *cis*- $(\text{H}_2\text{O})_2$ [83–88].

Powierzchnie energii potencjalnej dla układów związanych wiązaniami wodorowymi charakteryzują się dużą anharmonicznością, dlatego obliczane w przybliżeniu harmonicznym czynniki FC mogą służyć jedynie do dokonania jakościowego oszacowania obsadzeń wzbudzonych poziomów oscylacyjnych układu obojętnego w eksperymencie fotoelektronowym. Pamiętając o tym zastrzeżeniu, możemy zauważyć, że najbardziej prawdopodobne wzbudzenia oscylacyjne dotyczą tych niskoenergetycznych modów międzycząsteczkowych, które wnoszą najwięcej do relaksacji geometrycznej. Związane z nimi przejścia energetyczne prowadzą głównie do poszerzenia piku głównego (0-0). Dodatkowo w widmie pojawiają się również pasma wynikające z niezerowych czynników Francka–Condon odpowiadających przejściom kombinowanym z jednoczesnym wzbudzeniem modów między- i wewnątrzcząsteczkowych [84, 86, 88]. Pasma te stanowią zazwyczaj oddzielne sygnały w widmie fotoelektronowym, których intensywność nie przekracza 10% intensywności piku 0-0. Przykładem symulowanego widma PES dla omawianych układów jest widmo anionu $(\text{HF})_2^-$ (rys. 6), wykazujące bardzo dobrą zgodność z widmem eksperymentalnym [58] pomimo zastosowania przybliżenia harmonicznego.

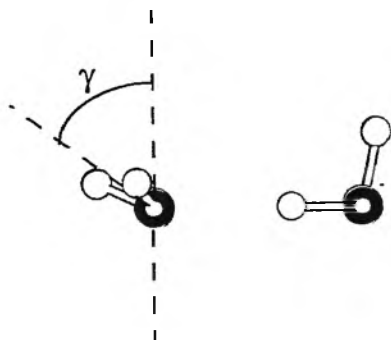


Rys. 6. Porównanie symulowanego (linia ciągła) i eksperymentalnego (linia przerywana) [58] widma fotoelektronowego anionu $(\text{HF})_2^-$

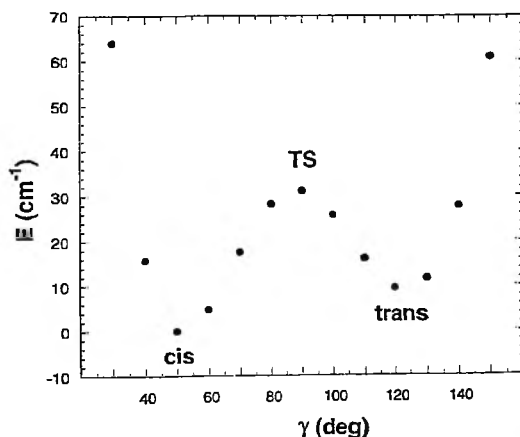
Pewne układy zawierające wiązania wodorowe wykazują nieco większą „sztywność”. W wypadku liniowego dimeru HCN relaksacja geometryczna może zachodzić tylko wzdłuż drgań rozciągających, a zwłaszcza wzdłuż drgania rozciągającego wiązanie między monomerami [89]. Wspomniane zmiany

geometryczne, którym towarzyszy zwiększenie wartości momentu dipolowego o 0,05 D, są wystarczające do powstania dodatkowego pików w widmie PES układu $(\text{HCN})_2^-$, oddalonego od pików 0-0 o 124 cm^{-1} i charakteryzującego się względną intensywnością 6% [89].

Kolejną grupę układów stanowią kompleksy związane wiązaniami wodorowymi, których geometria równowagowa w stanie anionowym jest istotnie różna od najniższej energetycznie struktury kompleksu obojętnego. W wypadku dimeru wody mamy na przykład do czynienia z pojawieniem się dodatkowego minimum *cis* dla anionu (rys. 3C), oprócz minimum *trans* (rys. 3D) występującego również dla formy nienaładowanej. Co ciekawe, minimum *cis* jest minimum globalnym dla anionu, a minimum *trans* oddzielone jest od niego niewielką barierą kinetyczną o wysokości 31 cm^{-1} (rys. 7 i 8). Kompleks obojętny nie ma minimum *cis*, ale odpowiedni moment dipolowy dla tej struktury jest znacznie większy niż dla izomeru *trans*, ze względu na bardziej równoległe



Rys. 7. Definicja kąta γ dla układu $(\text{H}_2\text{O})_2^-$



Rys. 8. Profil energetyczny (ustalony na poziomie CCSD(T), energie w cm^{-1}) dla ruchu wahadłowego *cis-trans* w układzie $(\text{H}_2\text{O})_2^-$, wykreślony względem kąta γ (w stopniach)

ułożenie dipoli cząstkowych (odpowiadających monomerom wody). Powierzchnia energii potencjalnej anionu jest bardzo płaska w kierunku zgodnym z ruchem wahadłowym *cis-trans* monomeru wody pełniącego funkcję akceptora protonu, a anionowe minimum *cis* pojawia się jako wynik istotnego zwiększenia energii wiązania elektronu. Eksperymentalne wartości energii wiązania nadmiarowego elektronu w $(\text{H}_2\text{O})_2^-$ zawierają się w granicach: od 137 do $363 \pm 48 \text{ cm}^{-1}$ [53, 100], przy czym istotne różnice w przedstawianych wynikach mogą wynikać właśnie z dużej płaskości powierzchni energii potencjalnej anionu i względnie dużych różnic w wartościach adiabatycznego powinowactwa elektronowego i wertykalnej energii odgrywania elektronu.

Interesującym układem jest trimer HF, dla którego geometrią równowagową w stanie obojętnym jest cykliczna struktura C_{3h} , natomiast minimum globalnym anionu $(\text{HF})_3^-$ jest nieliniowa struktura zygzakowata (rys. 3B) [85]. Trimer w stanie anionowym może być zatem rozważany jako złożenie dwóch nieliniowych dimerów, przy czym należy zauważyć, że strukturze takiej nie odpowiada minimum dla układu nienaładowanego. Pojawienie się wspomnianego minimum dla anionu wynika ze zwiększenia energii wiązania elektronu dla struktury zygzakowatej, wywołanej bezpośrednio wzrostem momentu dipolowego dla tej geometrii ($6 D$), w porównaniu z zerowym momentem dipolowym odpowiadającym strukturze C_{3h} . Jak wynika z naszych obliczeń, związany dipolowo anion $(\text{HF})_3^-$ o strukturze zygzakowatej jest stabilny termodynamicznie względem cyklicznego układu obojętnego. Istotne znaczenie tego wyniku wiąże się z faktem, iż od wielu lat związany dipolowo anion był traktowany jako *niezaburzona* [81] lub *nieznacznie zaburzona* [58, 84] molekula obojętna, z nadmiarowym elektronem zlokalizowanym daleko od rdzenia molekularnego. Cechą charakterystyczną widm fotoelektronowych anionów związanych dipolowo miał być wąski pik o dużej intensywności, położony w nietypowym rejonie bardzo niskich energii wiązania, oraz towarzysząca mu struktura oscylacyjna typowa dla cząsteczek tworzących anion, występująca w rejonie energii wyższych [57, 58]. Nasze wyniki uzyskane dla $(\text{HF})_3^-$ wskazują jednak, że geometria równowagowa związanego dipolowo anionu może być zupełnie inna niż geometria macierzystego układu obojętnego, co może powodować istotne poszerzenie głównego pików w widmie. W celu ułatwienia eksperymentalnego zidentyfikowania zygzakowatego anionu $(\text{HF})_3^-$ podaliśmy również wartość wertykalnej energii odrywania elektronu równą 0,21 eV. Ogromnie ucieszyła nas wiadomość, że eksperymentalne widmo fotoelektronowe anionu $(\text{HF})_3^-$ zawiera pik w rejonie 0,2–0,3 eV, znacznie szerszy niż dotychczas obserwowane piki główne dla innych anionów związanych dipolowo [59]. W pracy [85] przewidzieliśmy również istnienie metastabilnego stanu anionowego $(\text{HF})_3^-$ odpowiadającego solwatowanemu elektronowi i obliczona przez nas wartość wertykalnej energii odrywania elektronu wynosiła 0,63 eV, podczas gdy widmo PES wykazało dodatkowy pik w okolicy 0,4–0,5 eV [59].

Nasze badania obejmowały również związane dipolowo stany anionowe asymetrycznych tautomerów difosfiny i hydrazyny [90, 91]. Tautomery symetryczne (H_2PPH_2 i H_2NNH_2) nie tworzą w ogóle stabilnych układów anionowych, podczas gdy ich asymetryczne odpowiedniki ($HPPH_3$ i $HNNH_3$) charakteryzują się momentami dipolowymi równymi odpowiednio 3,7 i 5,4 D, co jest wystarczające do związania nadmiarowego elektronu. Ponieważ asymetryczne tautomery, chociaż stabilne kinetycznie, nie są stabilne termodynamicznie ze względu na odpowiednie układy symetryczne, eksperyment fotoelektronowy polegający na odrywaniu elektronu od układów anionowych został przez nas zaproponowany jako praktyczny sposób uzyskania asymetrycznych tautomerów nienaładowanych.

PODSUMOWANIE

Oparty na równ. (1) model elektrostatyczny uwzględnia wyłącznie statyczne oddziaływanie kulombowskie między nadmiarowym elektronem i momentem dipolowym cząsteczki obojętnej, zaniedbując jednocześnie wiele oddziaływań innego typu, zanikających szybciej wraz z odległością elektron-cząsteczka niż $1/r^2$. Pomimo iż obecność tych oddziaływań nie stanowi warunku koniecznego do istnienia anionów związanych dipolowo, mogą one wносить znaczący wkład do całkowitej energii wiązania elektronu. W konsekwencji wartość ϵ , występująca w równ. (1), może stanowić bardzo przybliżone oszacowanie stabilności elektronowej anionu. Wczesne prace Jordana i Lukena wskazują, że ten prosty model elektrostatyczny zaniedbuje efekt odpychania walencyjnego, co prowadzi do zbyt dużych wartości własnych równ. (1) w stosunku do wartości D [10]. Lepszą wartością energii wiązania D okazywała się wartość obliczona na poziomie twierdzenia Koopmansa, ponieważ w jego ramach nakłada się na orbital ϕ_{lbe} ograniczenia związane z koniecznością spełniania zakazu Pauliego. Nasze ostatnie prace obejmują również problematykę relaksacji orbitalnej układu obojętnej oraz rolę efektów korelacyjnych w anionach związanych dipolowo. Jak wykazaliśmy, wkłady do D wynikające z uwzględnienia efektów korelacyjnych są często porównywalne z D^{KT} [82–91], co może wywołać zasadnicze wątpliwości nomenklaturowe dotyczące zasadności stosowania nazwy „związany dipolowo”. Naszym zdaniem nazwa ta wskazuje, iż związany stan anionowy istnieje głównie dzięki dalekozasięgowemu potencjałowi $\mu \cos \theta / r^2$, co prowadzi do lokalizacji gęstości pochodzącej od nadmiarowego elektronu w rejonie dodatniego bieguna dipola molekularnego. Należy jednak zauważyć, że statyczna stabilizacja kulombowska nie musi być dominującą składową wartości D , nawet w wypadkach gdy stan anionowy nie mógłby istnieć po „usunięciu” potencjału pochodzącego od dipola. Niektóre z omówionych w pracy układów, takie jak HNC^- , czy $HPPH_3^-$, stanowią znakomity przykład związanych dipolowo anionów, w których efekty korelacyjne odgrywają kluczową rolę w stabilizacji słabo związanych elektronów.

Na podstawie przedstawionych wyników można również stwierdzić, że w wypadku polarnych klasterów zawierających wiązania wodorowe relaksacja geometryczna układu związana z utworzeniem anionu jest zazwyczaj bardzo istotna. Co więcej, efekt ten może być odpowiedzialny za pojawianie się struktury oscylacyjnej w widmach fotoelektronowych odpowiednich anionów związanych dipolowo. Relaksacja geometryczna jest wywołana przede wszystkim tendencją polarnego układu obojętnego do zwiększenia momentu dipolowego, a co za tym idzie, energii wiązania elektronu w tworzonemu stanie anionowym. W niektórych wypadkach związanie nadmiarowego elektronu prowadzi nawet do bardzo poważnych zmian struktury układu – jako przykład można tutaj wymienić pojawienie się nowego minimum *cis* w anionie $(\text{H}_2\text{O})_2^-$, czy też zmianę cyklicznej struktury C_{3h} obojętnego trymeru $(\text{HF})_3$ na zygzakowatą dla $(\text{HF})_3^-$. Ponadto, zgodnie z naszą sugestią, związane dipolowo aniony mogą stanowić prekursorów odznaczających się dużym momentem dipolowym tautomerów pewnych układów molekularnych, w których wypadku tautomery o energii niższej nie tworzą stabilnych anionów.

W części końcowej podsumujemy skróto ostatnie prace innych badaczy, związane z teoretycznym opisem anionów związanych dipolowo. Gutsev, Nooijen i Bartlett, stosując metodę sprzężonych klasterów, opisali wzbudzone elektronowo stany anionowe polarnych cząsteczek dwuatomowych, stwierdzając niewielką relaksację orbitalną oraz mały wkład do energii wiązania elektronu wynikający z uwzględnienia efektów korelacyjnych [101, 102]. Rola efektów korelacyjnych okazała się bardzo istotna dla stabilności związanego dipolowo anionu nitrometanu [103], co stanowiło wniosek sprzeczny z doniesieniami Adamowicza [73]. Ostatnio pojawiło się również wiele prac teoretycznych dotyczących anionów solwatowanych zasad nukleinowych [104–108]. Pozycje literaturowe [109–118] odnoszą się natomiast do prac nad związanymi dipolowo klasterami zawierającymi wiązania wodorowe.

Podziękowania

Pragniemy, aby następujące osoby przyjęły podziękowania za wartościowe dyskusje i komentarze dotyczące omawianych zagadnień: K. H. Bowen, K. D. Jordan, J. Simons, A. I. Boldyrev, J. Błażejowski, J. Rak.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] E. Fermi, E. Teller, *Phys. Rev.*, 1947, 72, 399.
- [2] A. S. Wightman, *ibid.*, 1950, 77, 521.
- [3] R. F. Wallis, R. Herman, H. W. Milnes, *J. Mol. Spect.*, 1960, 4, 51.
- [4] M. H. Mittleman, V. P. Myerscough, *Phys. Lett.*, 1966, 23, 545.
- [5] W. B. Brown, R. E. Roberts, *J. Chem. Phys.*, 1967, 46, 2006.
- [6] J. E. Turner, *ibid.*, 1977, 45, 758 oraz prace cytowane tamże.

- [7] W. R. Garrett, *Phys. Rev. A*, 1971, 3, 961.
- [8] W. R. Garrett, *J. Chem. Phys.*, 1980, 73, 5721.
- [9] W. R. Garrett, *ibid.*, 1982, 77, 3666.
- [10] K. D. Jordan, W. Luken, *ibid.*, 1976, 64, 2760.
- [11] D. C. Clary, *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 3173.
- [12] J. Simons, *J. Chem. Phys.*, 1989, 91, 6858.
- [13] J. Simons, K. D. Jordan, *Chem. Rev.*, 1987, 535.
- [14] D. R. Bates, *Adv. At., Mol., Opt. Phys.*, 1991, 27, 1.
- [15] K. Kalcher, A. F. Sax, *Chem. Rev.*, 1994, 94, 2219.
- [16] A. H. Zimmerman, J. I. Brauman, *J. Chem. Phys.*, 1977, 66, 5823.
- [17] R. L. Jackson, A. H. Zimmerman, J. I. Brauman, *ibid.*, 1979, 71, 2088.
- [18] R. L. Jackson, P. C. Hiberty, J. I. Brauman, *ibid.*, 1981, 74, 3705.
- [19] J. Marks, P. B. Comita, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 3718.
- [20] J. Marks, D. M. Wetzel, P. B. Comita, J. I. Brauman, *J. Chem. Phys.*, 1986, 84, 5284.
- [21] D. M. Wetzel, J. I. Brauman, *ibid.*, 1989, 90, 68.
- [22] E. A. Brinkman, S. Berger, J. Marks, J. I. Brauman, *ibid.*, 1993, 99, 7586.
- [23] B. C. Romer, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 2054.
- [24] R. D. Mead, K. R. Lykke, W. C. Lineberger, J. Marks, J. I. Brauman, *J. Chem. Phys.*, 1984, 81, 4883.
- [25] T. Andersen, K. R. Lykke, D. M. Neumark, W. C. Lineberger, *ibid.*, 1987, 86, 1858.
- [26] K. R. Lykke, D. M. Neumark, T. Andersen, V. J. Trapa, W. C. Lineberger, *ibid.*, 1987, 87, 6842.
- [27] J. Marks, J. I. Brauman, R. D. Mead, K. R. Lykke, W. C. Lineberger, *ibid.*, 1988, 88, 6785.
- [28] A. S. Mullin, K. K. Murray, C. P. Schultz, D. M. Szaflarski, W. C. Lineberger, *Chem. Phys.*, 1992, 166, 207.
- [29] A. S. Mullin, K. K. Murray, C. P. Schultz, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 10281.
- [30] K. Yokoyama, G. W. Leach, J. B. Kim, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, 1996, 105, 10696.
- [31] K. Yokoyama, G. W. Leach, J. B. Kim, W. C. Lineberger, A. I. Boldyrev, M. Gutowski, *ibid.*, 1996, 105, 10706.
- [32] T. Sugiura, A. Arakawa, [w:] *Proceedings of the International Conference on Mass Spectroscopy*, Univ. of Tokyo, Tokyo 1970 s. 848.
- [33] J. A. D. Stockdale, F. J. Davis, R. N. Compton, C. E. Klots, *J. Chem. Phys.*, 1974, 60, 4279.
- [34] R. N. Compton, P. W. Reinhardt, C. D. Cooper, *ibid.*, 1978, 68, 4360.
- [35] C. Desfrancois, N. Khelifa, A. Lisfi, J. P. Schermann, J. G. Eaton, K. H. Bowen, *ibid.*, 1991, 95, 7760.
- [36] C. Desfrancois, B. Baillon, J. P. Schermann, S. T. Arnold, J. H. Hendricks, K. H. Bowen, *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 72, 48.
- [37] C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, N. Khelifa, J. P. Schermann, *ibid.*, 1994, 73, 2436.
- [38] C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, C. Adjouri, N. Khelifa, J. P. Schermann, *Europhys. Lett.*, 1994, 26, 25.
- [39] C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, N. Khelifa, J. P. Schermann, V. Brenner, P. Millie, *J. Chem. Phys.*, 1995, 102, 4952.
- [40] C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, C. P. Schultz, J. P. Schermann, *Science*, 1995, 269, 1707.
- [41] C. Desfrancois, *Phys. Rev. A*, 1995, 51, 3667.
- [42] C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, J. P. Schermann, *J. Chem. Phys.*, 1996, 104, 7792.
- [43] R. N. Compton, H. S. Carman, Jr., C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, J. P. Schermann, J. H. Hendricks, S. A. Lyapustina, K. H. Bowen, *ibid.*, 1996, 105, 3472.

- [44] C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, J. P. Schermann, *Int. J. Mod. Phys. B*, 1996, **10**, 1339.
- [45] H. Abdoul-Carime, A. Wakisaka, Y. Bouteiller, C. Desfrancois, J. P. Schermann, *Z. Phys. D*, 1997, **40**, 55.
- [46] H. Abdoul-Carime, W. Wakisaka, J. Flugge, H. Takeo, V. Periquet, J. P. Schermann, C. Desfrancois, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, **93**, 4289.
- [47] C. Desfrancois, V. Periquet, Y. Bouteiller, J. P. Schermann, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 1274.
- [48] C. Desfrancois, V. Periquet, C. Caries, J. P. Schermann, L. Adamowicz, *Chem. Phys.*, 1998, **239**, 475.
- [49] C. E. H. Dessent, C. G. Bailey, M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 2006.
- [50] C. E. H. Dessent, J. Kim, M. A. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 12.
- [51] D. Serxner, C. E. H. Dessent, M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 7231.
- [52] C. E. H. Dessent, J. Kim, M. A. Johnson, *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 527.
- [53] K. H. Bowen, J. G. Eaton, [w:] *The Structure of Small Molecules and Ions*, R. Naaman Z. Vager Ed., Plenum, New York, 1988; S. T. Arnold, J. G. Eaton, D. Patel-Misra, H. W. Sarkas, K. H. Bowen, [w:] *Ion and Cluster Ion Spectroscopy and Structure*, J. P. Maier Ed., Elsevier, Amsterdam 1989.
- [54] J. V. Coe, G. H. Lee, J. G. Eaton, S. T. Arnold, H. W. Sarkas, K. H. Bowen, Jr., *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 3980.
- [55] J. H. Hendricks, H. L. de Clercq, S. A. Lyapustina, C. A. Fancher, T. P. Lippa, J. M. Collins, S. T. Arnold, G. H. Lee, K. H. Bowen, [w:] *Proceedings of the Yamada Conference No. XLIII, May 1995, Structure and Dynamics of Clusters*, Universal Academy Press, Tokyo 1995.
- [56] J. H. Hendricks, S. A. Lyapustina, H. L. de Clercq, J. T. Snodgrass, K. H. Bowen, Jr., *J. Chem. Phys.* 1996, **104**, 7788.
- [57] A. W. Castleman, Jr., K. H. Bowen, Jr., *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 12911.
- [58] J. H. Hendricks, H. L. de Clercq, S. A. Lyapustina, K. H. Bowen, Jr., *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 2962.
- [59] K. H. Bowen, Jr., wyniki nie publikowane.
- [60] J. H. Hendricks, S. A. Lyapustina, H. L. de Clercq, K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 8.
- [61] M. Gutowski, P. Skurski, *Chem. Phys. Lett.*, w druku.
- [62] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc., Mineola, New York 1996.
- [63] K. D. Jordan, J. J. Wendoloski, *Chem. Phys.*, 1977, **21**, 145.
- [64] D. M. Chipman, *J. Chem. Phys.*, 1979, **83**, 1657.
- [65] L. Adamowicz, E. A. McCullough, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **107**, 72.
- [66] K. D. Jordan, K. M. Griffing, J. Kenney, E. L. Andersen, J. Simons, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 4730.
- [67] B. Liu, K. O-Ohata, K. Kirby-Docken, *ibid.*, 1977, **67**, 1850.
- [68] Y. Yoshioka, K. D. Jordan, *ibid.*, 1980, **73**, 5899.
- [69] L. Adamowicz, E. A. McCullough, Jr., *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 2045.
- [70] L. Adamowicz, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 6268.
- [71] L. Adamowicz, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **129**, 159.
- [72] L. Adamowicz, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**, 313.
- [73] L. Adamowicz, *ibid.*, 1989, **91**, 7787.
- [74] G. L. Gutsev, L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **246**, 245.
- [75] N. A. Oyler, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 11122.
- [76] N. A. Oyler, L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **219**, 223.
- [77] G. H. Roehrig, N. A. Oyler, L. Adamowicz, *ibid.*, 1994, **225**, 265.

- [78] G. H. Roehrig, N. A. Oyler, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 14285.
- [79] G. L. Gutsev, A. L. Sobolewski, L. Adamowicz, *Chem. Phys.*, 1995, **196**, 1.
- [80] G. L. Gutsev, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 13412.
- [81] C. G. Bailey, C. E. H. Dessent, M. A. Johnson, K. H. Bowen Jr., *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 6976.
- [82] M. Gutowski, P. Skurski, A. I. Boldyrev, J. Simons, K. D. Jordan, *Phys. Rev. A*, 1996, **54**, 1906.
- [83] M. Gutowski, P. Skurski, J. Simons, K. D. Jordan, *Int. J. Quantum Chem.*, 1997, **64**, 183.
- [84] M. Gutowski, P. Skurski, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 2968.
- [85] M. Gutowski, P. Skurski, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 9143.
- [86] P. Skurski, M. Gutowski, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 6303.
- [87] M. Gutowski, K. D. Jordan, P. Skurski, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 2624.
- [88] M. Gutowski, P. Skurski, w przygotowaniu.
- [89] M. Gutowski, P. Skurski, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **300**, 331.
- [90] P. Skurski, M. Gutowski, J. Simons, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 274.
- [91] P. Skurski, M. Gutowski, J. Simons, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 625.
- [92] R. J. Bartlett, J. F. Stanton, [w:] *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. V, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd Eds., VCH Publishers, Inc. New York, 1994.
- [93] B. Jeziorski, R. Moszyński, K. Szalewicz, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 1887.
- [94] G. Chałasiński, M. M. Szczeńsiak, *ibid.*, 1994, **94**, 1723.
- [95] R. N. Barnett, U. Landman, S. Dhar, N. R. Kestner, J. Jortner, A. Nitzan, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 7797.
- [96] H. Abdoul-Carime, C. Desfrancois, *Eur. Phys. J. D*, 1998, **2**, 149.
- [97] W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.*, 1951, **4**, 330.
- [98] R. S. Ruoff, T. Emilsson, T. D. Klots, C. Chuang, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 138.
- [99] J. M. Vrtilik, C. A. Gottlieb, T. C. Killian, P. Thaddeus, *Astrophys. J. Lett.*, 1990, **364**, L53.
- [100] H. Haberland, C. Ludewigt, H. G. Schindler, D. R. Worsnop, *Phys. Rev. A*, 1987, **36**, 967; H. Haberland, C. Ludewigt, H. G. Schindler, D. R. Worsnop, *Z. Phys. A*, 1985, **320**, 151.
- [101] G. L. Gutsev, M. Nooijen, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Letters*, 1997, **276**, 13.
- [102] G. L. Gutsev, M. Nooijen, R. J. Bartlett, *Phys. Rev. A*, 1998, **57**, 1646.
- [103] G. L. Gutsev, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 8785.
- [104] J. Smets, W. J. McCarthy, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 14655.
- [105] J. Smets, W. J. McCarthy, L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **256**, 360.
- [106] J. Smets, D. M. A. Smith, Y. Elkadi, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 9152.
- [107] J. Smets, D. M. A. Smith, Y. Elkadi, L. Adamowicz, *Pol. J. Chem.*, 1998, **72**, 1615.
- [108] D. M. A. Smith, J. Smets, Y. Elkadi, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 8123.
- [109] Y. Boutelier, C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, J. P. Schermann, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 6420.
- [110] Y. Elkadi, L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **261**, 507.
- [111] K. S. Kim, I. Park, S. Lee, K. Cho, J. Y. Lee, J. Kim, J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 956.
- [112] R. Ramaekers, D. M. A. Smith, Y. Elkadi, L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **277**, 269.
- [113] R. Ramaekers, D. M. A. Smith, J. Smets, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 9475.
- [114] D. M. A. Smith, J. Smets, Y. Elkadi, L. Adamowicz, *ibid.*, 1997, **107**, 5788.

- [115] Y. Boutelier, C. Desfrancois, J. P. Schermann, Z. Latajka, B. Silvi, *ibid.*, 1998, 108, 7967.
- [116] D. M. A. Smith, J. Smets, Y. Elkadi, L. Adamowicz, *ibid.*, 1998, 109, 1238.
- [117] J. Smets, D. M. A. Smith, L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 297, 451.
- [118] P. Ayotte, G. H. Weddle, C. G. Bailey, M. A. Johnson, F. Vila, K. D. Jordan, praca wysłana do *J. Chem. Phys.*

Praca wpłynęła do Redakcji 20 marca 1999

KATALITYCZNE HYDROBOROWANIE CATALYTIC HYDROBORATION

Jerzy Meller i Marek Zaidlewicz*

*Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
ul. J. Gagarina 7, 87-100 Toruń*

Abstract

Wstęp

1. Czynniki hydroborujące
 2. Katalizatory
 3. Mechanizm
 4. Reaktywność alkenów
 5. Regioselektywność
 - 5.1. Alkeny
 - 5.2. Alkiny
 - 5.3. Sprzężone dieny i enyny
 - 5.4. Pochodne funkcyjne alkenów
 7. Katalityczne enancjoselektywne hydroborowanie prochiralnych olefin
- Piśmiennictwo cytowane

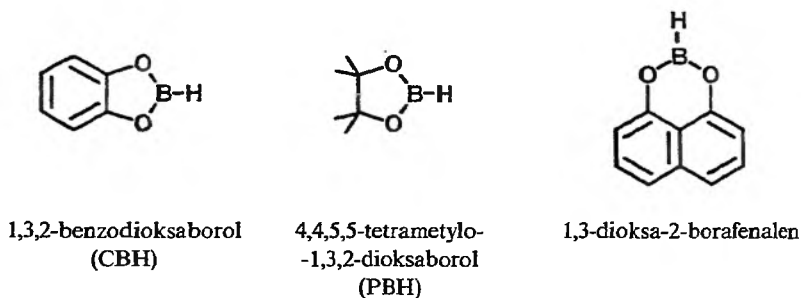
* Korespondencja: tel. (056) 6114302; fax (056)6542477; e-mail: zaidlevi@chem.uni.torun.pl

ABSTRACT

Catalytic hydroboration, a rapidly expanding branch of the hydroboration reaction, is reviewed. Catecholborane is the hydroborating agent most often used in catalytic hydroboration. Rhodium, iridium, ruthenium, palladium and other transition metal compounds, including lanthanide iodides, are used as catalysts. The mechanism of catalytic hydroboration is discussed and schemes showing the catalytic action of Wilkinson's catalyst and lanthanide complexes are presented. The reactivity of alkenes in catalytic hydroboration decreases with the increasing substitution of the double bond. Generally, regioselectivities of the catalyzed and uncatalyzed hydroboration of terminal alkenes and alkynes are similar, the boron atom being placed preferentially at the terminal position. The catalyzed reaction makes possible higher selectivity by proper choice of the catalyst. However, the catalytic hydroboration of styrene and its derivatives may be directed to form preferentially the Markovnikov type addition products. Stereoselectivities of the catalyzed and uncatalyzed hydroboration of allylic and homoallylic derivatives are often opposite. The catalytic monohydroboration of conjugated dienes and enynes provides the 1,2- and 1,4-addition products depending on the catalyst. Enantioselective catalytic hydroboration of prochiral olefins is described and selected reactions providing products of 13–96% ee are tabulated. Examples of applications of the catalytic hydroboration to the synthesis of natural products are given.

WSTĘP

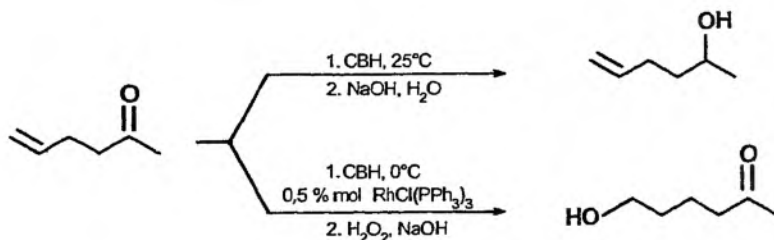
Reakcja hydroborowania polegająca na addycji borowodoru do wiązania wielokrotnego węgiel-węgiel jest szeroko stosowana w syntezie organicznej [1-3]. Przemiany produktów hydroborowania umożliwiają bowiem wprowadzenie różnorodnych grup funkcyjnych oraz tworzenie wiązań węgiel-węgiel. Poza diboranem jako czynniki hydroborujące stosowane są liczne podstawione borany wykazujące wysoką reaktywność, szczególnie w rozpuszczalnikach eterowych. Jedynie borany zawierające heteroatomy związane z atomem boru, które powodują wzrost gęstości elektronowej atomu boru, wykazują zmniejszoną reaktywność. Najlepiej poznanym boranem tego typu jest 1,3,2-benzodioxaborol (katecholoboran), który reaguje z alkenami w temperaturze około 100 °C [4, 5]. Innymi boranami o podobnie obniżonej reaktywności są pinakoloboran [6-9] i boropochodne niektórych dihydroksynaftalenów [10].



Rys. 1

W 1985 r. Nöth [11] wykazał, że katecholoboran reaguje z alkenami wobec katalizatora Wilkinsona w temperaturze pokojowej. Ponadto chemoselektywność addycji do nienasyconego ketonu w procesie katalizowanym i niekatalizowanym była przeciwna.

Wkrótce okazało się, że efekt katalityczny powodują również związki innych metali przejściowych, a reakcja katalityczna wykazuje często odmienną regio- i stereoselektywność niż reakcja niekatalizowana. Chiralne katalizatory umożliwiają enancjoselektywne hydroborowanie achiralnym czynnikiem hy-



Rys. 2

droborującym, jakim jest katecholoboran. Eliminuje to konieczność użycia pomocnika chiralnego związanego z atomem boru, co ułatwia izolację optycznie czynnego produktu. Z tych względów katalityczne hydroborowanie stało się przedmiotem intensywnych badań, które doczekały się już kilku opracowań przeglądowych [12–14].

1. CZYNNIKI HYDROBORUJĄCE

Najczęściej stosowanym czynnikiem hydroborującym w reakcjach katalitycznego hydroborowania jest 1,3,2-benzodiodksaborol (katecholoboran, CBH). Związek ten bez dodatku katalizatora reaguje z alkenami dopiero w temperaturze około 100 °C, a z alkinami w temperaturze około 70 °C [4, 5]. Niektóre kompleksy metali przejściowych powodują efekt katalityczny i w ich obecności hydroborowanie następuje w temperaturze pokojowej lub nawet poniżej 0 °C. Podobnych efektów katalitycznych nie stwierdzono dla mono- i dialkiloboranów. Pewną niedogodnością katecholoboranu jest dysproporcjonowanie wobec niektórych związków, powodujące powstawanie produktów ubocznych i konieczność użycia nadmiaru reagenta [15, 16]. Inne mniej reaktywne borany, np. borazyna [17–19], 4,4,6-trimetylodiodksaborinan (TMDB) [11] oraz 5-fenyl-3,4-dimetylo-1,3,2-oksazaborolidyna [20, 21], stosowane są również w reakcjach katalitycznego hydroborowania. Borazyna reaguje z olefinami wobec kompleksów rodu dając mono-, di- i tri-B-alkiloborazyny z dobrymi wydajnościami [17–19]. Jednakże wysoka cena tego związku oraz mniej zachęcające wyniki w porównaniu z katecholoboranem ograniczają jego zastosowania.

Obecnie duże zainteresowanie wzbudza 4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-diodksaborol (pinakoloboran, PBH) [6–9], który wykazuje większą trwałość i stabilność w obecności kompleksów metali w porównaniu z katecholoboranem. Umożliwia to jego użycie w stechiometrycznej ilości, zamiast 100% nadmiaru w reakcjach niekatalizowanych. Produkty hydroborowania alkenów i alkinów pinakoloboranem są związkami odpornymi na działanie powietrza, wilgoci i mogą być wydzielane metodami chromatograficznymi, co stanowi kolejną zaletę tego reagenta.

Ostatnio Nöth [10] opisał syntezę 1,3-diodksa-2-borafenalenu, który wykazuje większą reaktywność w porównaniu z katecholoboranem.

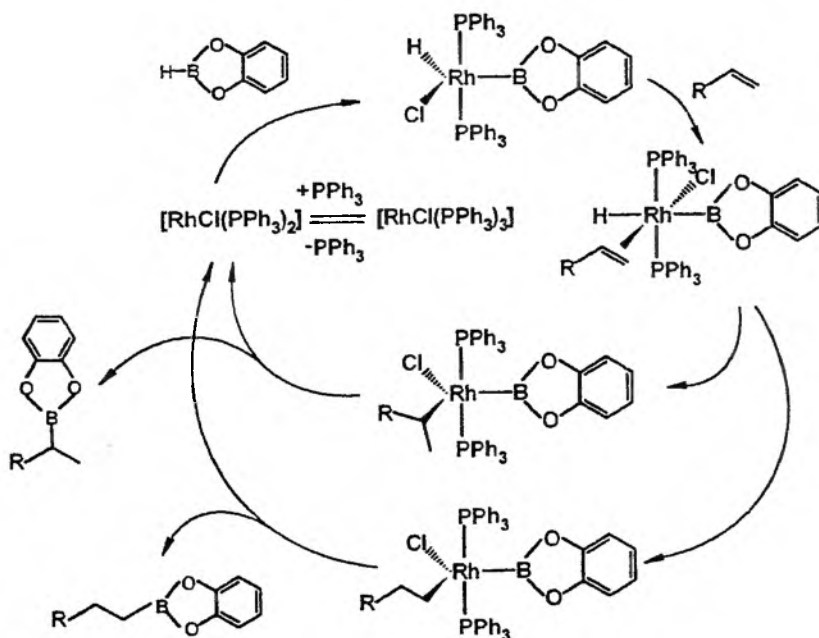
2. KATALIZATORY

Początkowo grupa stosowanych katalizatorów była bardzo wąska i ograniczała się do kompleksów rodu (RhCl(PPh₃)₃, RhCl(CO)(PPh₃)₂, [RhCl(COD)]₂/fosfina) [12], irydu ([Ir(COD)(PChx₃)(py)]PF₆) [22–24] i palladu (Pd(PPh₃)₄)

[25–27]. W miarę postępu badań uległa ona rozszerzeniu i obecnie stosowane są również związki rutenu ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$, $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$) [28], tytanu ($\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$, Cp_2TiMe_2) [29] oraz niklu ($\text{NiCl}_2(\text{dppe})$) [30–33]. Niedawno Evans odkrył, że jodki lantanowców (SmI_3 , $(t\text{-BuO})\text{SmI}_2$, $\text{Sm}(\text{O}^i\text{Pr})_3$) wykazują działanie katalityczne w reakcji hydroborowania alkenów katecholoboranem [34–36]. Stężenia katalizatorów zawarte są w szerokich granicach (0,01–10% mol) i zależą od rodzaju katalizatora. Intensywnie poszukuje się tańszych, regio- i stereoselektywnych katalizatorów. Duże nadzieje na rozwiązanie problemu odzyskiwania katalizatorów wiąże się z zastosowaniem fluorowanych rozpuszczalników, np. $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ [37]. Reakcja ma charakter reakcji dwufazowej z alkenem i katecholoboranem w jednej fazie, a zmodyfikowaną wersją katalizatora Wilkinsona ($\text{RhCl}[\text{PCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3]_3$) w rozpuszczalniku fluorowanym. Produkt hydroborowania oddziela się, a katalizator rozpuszczalny w fazie fluorowanej może być ponownie użyty.

3. MECHANIZM

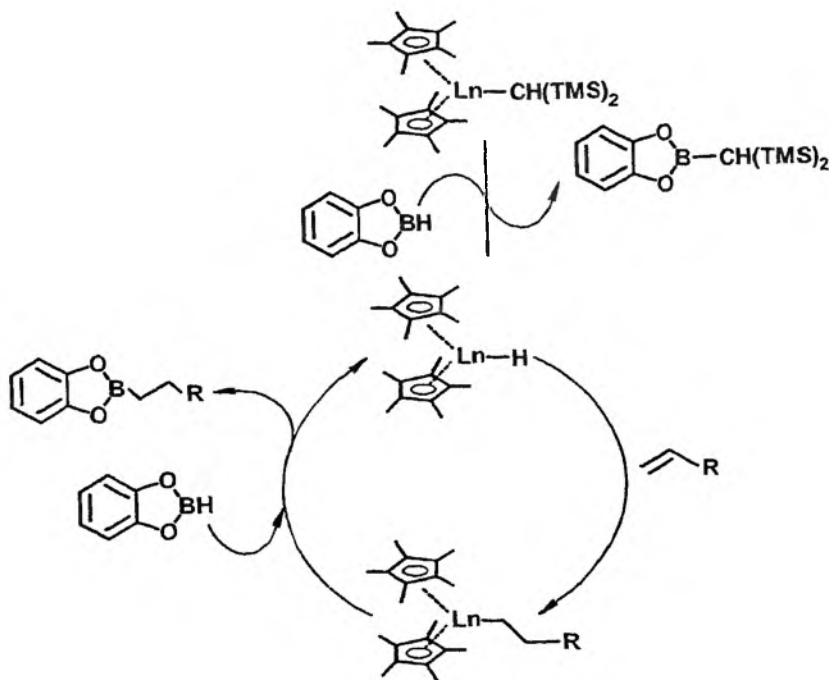
Mechanizm katalitycznego hydroborowania różni się istotnie od mechanizmu niekatalizowanego procesu. Dotychczasowe badania wskazują na zależność od natury użytych substratów, rodzaju katalizatora i warunków reakcji. Proponowany mechanizm katalitycznego hydroborowania wobec katalizatora Wilkinsona przedstawiono na schemacie 1 [38–42]:



Schemat 1

W pierwszym etapie następuje utleniająca addycja cząsteczki katecholoboranu do nienasyconej strefy koordynacyjnej atomu rodu [22, 43–45]. Wyizolowano bowiem kompleksy, które, reagując z alkenami, dają te same estry boronowe lub po utlenieniu mieszaninę alkoholi o tym samym składzie co mieszanina otrzymana bez wydzielania produktu pośredniego [11].

W drugim etapie następuje koordynacja alkenu z metalem, a następnie insercja cząsteczki alkenu do wiązania metal–wodór. Jest to pewna analogia do reakcji, w której alkinu ulegają insercji do wiązania Ir–H w kompleksach wodorobenzoborolirydowych, dając odpowiednie kompleksy winylowe [22]. Kompleksy te ulegają redukującej eliminacji, przekształcając się w odpowiednie winylowe estry boronowe. Redukcyjna eliminacja stanowi ostatni etap katalizowanego związkami rodu (I) hydroborowania alkenów i alkinów katecholoboranem. Postulowane są również inne mechanizmy. Proponowany przez Harrisona i Marksa [35] mechanizm reakcji hydroborowania olefin katalizowanej związkami lantanowców przedstawiono na schemacie 2:

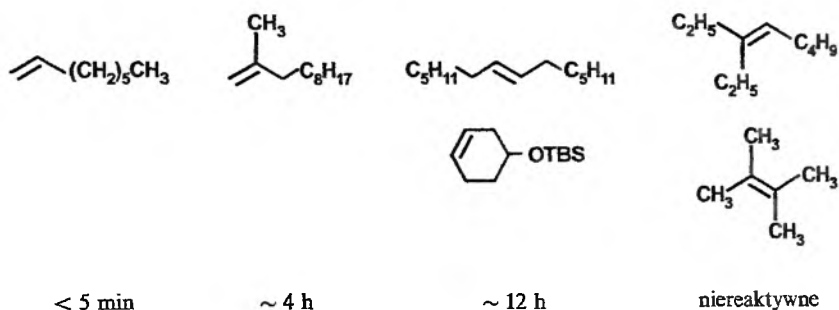


Schemat 2

W pierwszym etapie, w wyniku reakcji wymiany między katalizatorem a cząsteczką katecholoboranu, powstaje jeden równoważnik $(\text{TMS})_2\text{CHBO}_2\text{C}_6\text{H}_4$. Katalityczny cykl dopełnia etap insercji cząsteczki alkenu do wiązania metal–wodór i czterocentrowa reakcja wymiany między połączeniem metaloorganicznym a katecholoboranem.

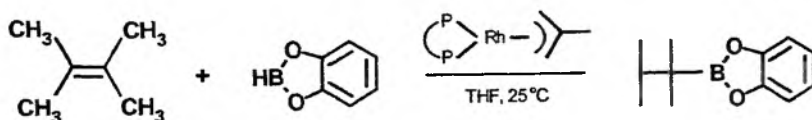
4. REAKTYWNOŚĆ ALKENÓW

Reakcja hydroborowania terminalnych olefin katecholoboranem wobec katalizatora Wilkinsons jest zakończona w ciągu kilku minut w temperaturze pokojowej przy stężeniu katalizatora 0,05% mol i stechiometrycznej ilości katecholoboranu. Bardziej podstawione olefiny są mniej reaktywne, wymagają dwu- do czterokrotnego nadmiaru katecholoboranu oraz większego stężenia katalizatora (2–5% mol). Tri- i tetrapodstawione alkeny nie reagują [24]. Porównanie reaktywności olefin dla układu CBH/RhCl(PPh₃)₃ przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3

W 1992 r. Westcott [46] opisał pierwszy przypadek katalitycznego hydroborowania olefiny tetrapodstawionej wobec kompleksów rodu(I) zawierających ligandy fosfinowe, np. 1,4-bis(difenylofosfino)butan (dppb).



Rys. 4

Szybkość reakcji była stosunkowo mała ($t_{1/2} = 12$ h), jednak produkt otrzymano z ilościową wydajnością.

5. REGIOSELEKTYWNOŚĆ

5.1. ALKENY

Regioselektywność katalitycznego hydroborowania terminalnych alkenów jest porównywalna, a często wyższa niż dla niekatalizowanej reakcji [24]. Dla obydwu procesów addycja następuje wbrew regule Markownikowa.

Tabela I. Regioselektywność hydroborowania 1-alkenów katecholoboranem^a

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \xrightarrow{[\text{utl}]}$		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n+1}\text{CH}_2\text{OH}$	+	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CHCH}_3$ OH
<i>n</i>	Katalizator			
7	—	98%		2%
3	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	99%		1%
3	$[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PChx}_3)(\text{py})]\text{PF}_6^b$	98%		2%
3	$[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{dppb})]\text{BF}_4, -40^\circ\text{C}^c$	97%		3%

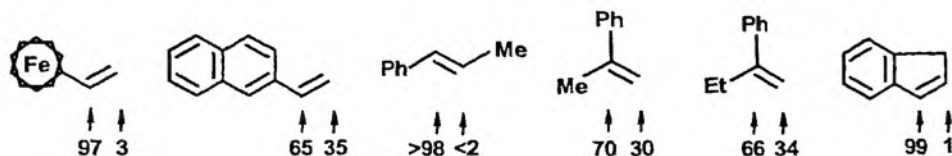
^a THF, 20°C; ^b COD — 1,5-cyklooktadien, Chx — cykloheksyl, py — pirydyna;

^c nbd — norbornadien, dppb — 1,4-bis(difenylofosfino)butan.

Kierunek katalitycznego hydroborowania styrenu i jego pochodnych katecholoboranem wobec rodowych kompleksów zawierających trzeciorzędowe ligandy fosfinowe, np. $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+\text{BF}_4^-/\text{dppb}$ [47], jest natomiast zgodny z regułą Markownikowa. W wyniku utleniania pośredniego połączenia boroorganicznego otrzymano 1-fenyletanol z wysoką wydajnością i selektywnością > 99%. Regioselektywność tej reakcji nie zależy od elektronowych właściwości podstawnika w pierścieniu. Wobec neutralnego katalizatora rodowego, np. $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [47] lub bez katalizatora [4, 5], powstaje głównie alkohol pierwszorzędowy. Różnice regioselektywności reakcji można wytłumaczyć tworzeniem się kationowych η^3 -benzylorodowych kompleksów jako produktów pośrednich w cyklu katalitycznym.

Późniejsze prace wykazały, że zwiększenie stosunku fosfiny do rodu ma znaczny wpływ na regioselektywność reakcji, powodując tworzenie się wyłącznie drugorzędowych estrów boronowych nawet przy zastosowaniu neutralnego katalizatora rodowego. Na przykład wobec $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/2\text{PPh}_3$ regioselektywność hydroborowania-utleniania styrenu katecholoboranem jest niska i wynosi 59:41, a przy zwiększeniu stosunku fosfina:rod do 4:1 wynosi 2:98 z przewagą 1-fenyletanolu [48]. Zatem katalityczne hydroborowanie styrenu i jego pochodnych jest metodą komplementarną do hydroborowania konwencjonalnego.

Regioselektywność katalitycznego hydroborowania innych winyloarenów katecholoboranem wobec $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4/\text{dppb}$ jest następująca [49]:



Rys. 5

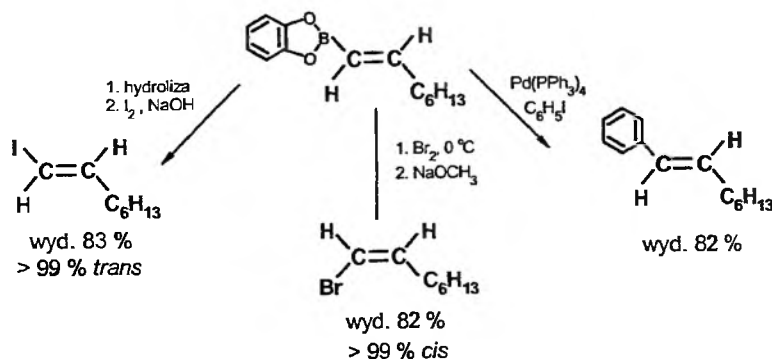
Może się ona jednak zmieniać w zależności od rodzaju katalizatora, rodzaju fosfinowego liganda i warunków reakcji [21, 46, 50], np. zmiana katalizatora Wilkinsona na $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ wywołuje bardzo duże zmiany regioselektywności addycji katecholoboranu do styrenu. Tak więc, dla reakcji wobec katalizatora Wilkinsona stosunek produktów utlenienia 2-/1-fenylloetanolu wynosił 0,02, a wobec $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ 13–19 [50].

5.2. ALKINY

Katecholoboran reaguje z alkinami wobec katalizatorów rodowych, palladowych, niklowych i tytanowych w łagodnych warunkach i krótkim czasie. Powstają winylowe organoborany z atomem boru przy mniej podstawionym atomie węgla wiązania podwójnego, a dla alkinów dipodstawionych w pozycji mniej osłoniętej przestrzennie. Regioselektywność addycji zależy od rodzaju katalizatora i wobec niektórych katalizatorów przewyższa selektywność reakcji niekatalizowanej, szczególnie dla terminalnych alkinów.

	$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$ ↑ ↑	$\text{PhC}\equiv\text{CH}$ ↑ ↑	$\text{PhC}\equiv\text{CCH}_3$ ↑ ↑	
CBH, THF, 1–4 h, 70 °C	6:94	9:91	27:73	Lit.
CBH, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, THF, 2 h, 25 °C	16:84			[30]
CBH, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, THF, 2 h, 25 °C	4:96			[30]
CBH, $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$, THF, 2 h, 25 °C			34:66	[30]
CBH, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$, Et_2O , 2 h, 25 °C	< 1: > 99	< 1: > 99	67:33	[29]

Winyłowe organoborany otrzymywane w wyniku hydroborowania alkinów katecholoboranem znajdują zastosowanie w syntezie (E)-1-jodo-1-alkenów [51]; (Z)-1-bromo-1-alkenów [52] oraz reakcjach typu *cross-coupling* [53].



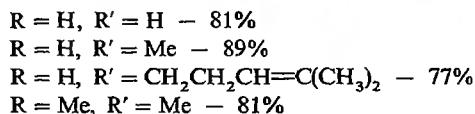
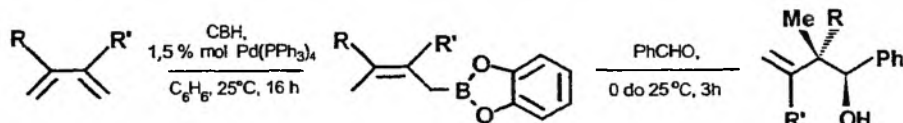
Rys. 6

Niedawno opisano efekt katalityczny kompleksu $H_3B:NEt_2C_6H_5$ [54] oraz dialkiloboranów [55] dla reakcji alkinów z katecholoboranem. Dla terminalnych alkinów otrzymano produkty monohydroborowania z atomem boru w pozycji terminalnej i selektywnością $> 99\%$.

Jako czynnik hydroborujący stosowano również pinakoloboran wobec następujących katalizatorów: $HZrCp_2Cl$ [7], $RhCl(PPh_3)_3$ [9], $Rh(CO)(PPh_3)_2Cl$ [9] oraz $CpNiPPh_3Cl$ [9]. Regioselektywność addycji pinakoloboranu do alkinów wobec katalizatora Wilkinsona jest zmienna i zależy od sterycznych oraz elektronowych właściwości podstawników przy potrójnym wiązaniu. Regioselektywność addycji wobec $Rh(CO)(PPh_3)_2Cl$ jest natomiast bardzo wysoka i osiąga $> 99\%$ dla terminalnych alkinów. Reakcja wobec $CpNiPPh_3Cl$ wykazuje podobną selektywność, jednak zachodzi wolniej (3 h dla katalizatora rodowego i 18 h dla niklowego).

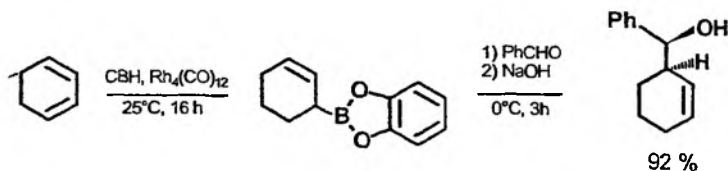
5.3. SPRZĘŻONE DIENY I ENYNY

W porównaniu z katalitycznym hydroborowaniem alkenów i alkinów hydroborowanie sprzężonych dienów i enynów jest znacznie słabiej zbadane. Suzuki i Miyaura [25] opisali 1,4-addycję katecholoboranu do acyklicznych 1,3-dienów wobec tetrakis(trifenylofosfino)palladu(0).



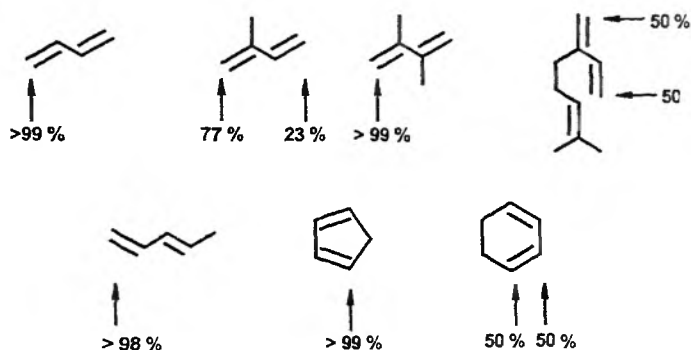
Rys. 7

Katalizator ten jednak nie wykazywał aktywności dla cyklicznych sprzężonych dienów i hydroborowanie 1,3-cykloheksadienu katecholoboranem katalizowano $Rh_4(CO)_{12}$. Nie wiadomo jednak, czy otrzymany alliloboran powstaje w wyniku 1,2- czy 1,4-addycji.



Rys. 8

Wysoce aktywnym katalizatorem dla reakcji monohydroborowania 1,3-dienów katecholoboranem okazał się $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ [32]. Uzyskano stosunkowo wysokie wydajności produktów przy krótkich czasach reakcji. Łatwość przygotowania katalizatora, wysoka trwałość, niskie stężenie ($< 1\%$ mol) oraz znacznie niższa cena w porównaniu z katalizatorami rodowymi i palladowymi mają ważne znaczenie dla jego zastosowań w syntezie organicznej. W konkurencyjnej reakcji hydroborowania izopren wykazał wyższą reaktywność niż 1-decen. Jest to pierwszy przypadek większej reaktywności 1,3-dienu niż 1-alkenu w reakcji hydroborowania. Wynik ten wyklucza również powstawanie boranu przez dysproporcjonowanie katecholoboranu, acykliczne sprzężone dieny bowiem są mniej reaktywne w stosunku do diboranu niż terminalne olefiny [56]. Regioselektywność reakcji hydroborowania reprezentatywnych dienów katecholoboranem wobec $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9

Wszystkie badane dieny ulegały wyłącznie 1,2-addycji. Regioselektywność addycji do 1,3-cyklopentadienu jest analogiczna jak dla niekatalizowanej reakcji. Dla 1,3-cykloheksadienu natomiast powstaje mieszanina 1:1 allilowego i homoallilowego produktu addycji. W niekatalizowanym hydroborowaniu przy zastosowaniu zarówno dialkiloboranów, jak i diboranu, produkt addycji z atomem boru w pozycji allilowej powstaje preferencyjnie [57, 58]. Styren nie ulega hydroborowaniu wobec $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$. Na uwagę zasługuje zwiększona reaktywność 1,1-dipodstawionego wiązania podwójnego w porównaniu z wiązaniem monopodstawionym.

Kompleksy palladu(0) zostały również użyte w reakcjach hydroborowania enynów. Hayashi [26] opisał reakcje hydroborowania 2-podstawionych 1-buten-3-ynów katecholoboranem wobec kompleksów palladu(0) zawierających jedno- i dwukleszczowe ligandy, np. PPh_3 , dppe i dppb.

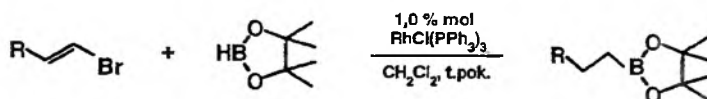
Powstają zarówno produkty 1,2-, jak i 1,4-addycji. Kierunek reakcji zależy od rodzaju liganda oraz stosunku molowego pallad-ligand.

addycji, a także reaktywność zależą od sposobu rozmieszczenia podstawników. W wyniku hydroborowania winyloacetyleny tym sposobem otrzymano i wydzielono po raz pierwszy wysoce labilny B-1,3-butadienylokattecholoboran. Dienyloborany powstające w wyniku hydroborowania enynów znajdują zastosowanie w reakcji Dielsa–Aldera [59].

5.4. POCHODNE FUNKCYJNE ALKENÓW

Hydroborowanie 1-haloalkenów katecholoboranem wymaga długotrwałego ogrzewania w temperaturze 80–90 °C. Wobec katalizatora Wilkinsona natomiast reakcja zachodzi w bardzo łagodnych warunkach (benzen, 20 °C) [60]. Regioselektywność addycji jest podobna do procesu niekatalizowanego. Atom boru przyłącza się do atomu węgla związanego z atomem chlorowca. Chlorowcopochodne alkenów wykazują mniejszą reaktywność w porównaniu z odpowiednimi bromopochodnymi, 1,2-dihaloeteny nie reagują.

Zmiana czynnika hydroborującego na pinakoloboran przyniosła zaskakujący rezultat. Zarówno dla bromku winylu, jak i dla 1-bromopropenu otrzymano wyłącznie produkty nie zawierające bromu [9].



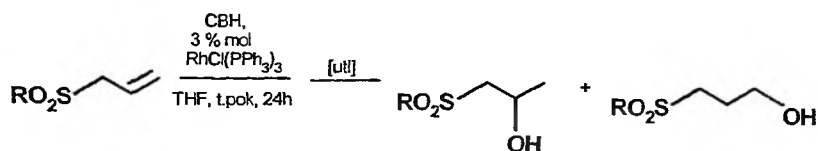
Rys. 12

Wobec znanej stabilności α -bromopodstawionych B-alkilopinakoloborinanów [61, 62] przypuszcza się, że w pierwszym etapie reakcji tworzy się β -bromopochodna, ulegająca szybkiej *syn*-eliminacji. Hydroborowanie uwolnionej cząsteczki alkeny przez kolejny równoważnik pinakoloboranu wyjaśnia powstawanie produktu.

Regioselektywność addycji dla reakcji katalitycznego hydroborowania winylowych i alilowych eterów oraz silylowych pochodnych alkenów pinakoloboranem wobec $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ lub HZrCp_2Cl jest identyczna jak dla procesu niekatalizowanego z zastosowaniem dialkiloboranych, np. 9-BBN. Atom boru przyłącza się z wysoką selektywnością do atomu węgla w położeniu β .

Katalityczne hydroborowanie alilowych sulfonów katecholoboranem natomiast wykazuje odmienny kierunek reakcji w porównaniu z procesem niekatalizowanym [63].

Hydroborowanie alilowych sulfonów diboranem jest całkowicie nieregioselektywne. Przy użyciu 9-BBN otrzymuje się ze 100% regioselektywnością odpowiednio pierwszorzędowe alkohole. Katalityczne hydroborowanie alilowych sulfonów katecholoboranem wobec katalizatora Wilkinsona, dające

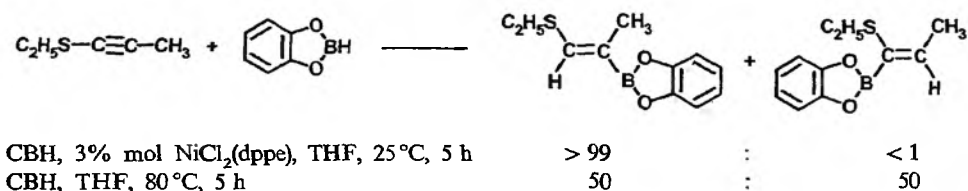


R	Proces		
Ph	Katalizowany	87%	13%
Ph	Niekatalizowany (9-BBN)		100%
PhCH ₂	Katalizowany	90%	10%
PhCH ₂	Niekatalizowany (BH ₃)	59%	41%

Rys. 13

głównie alkohole drugorzędowe, stanowi więc komplementarną metodę dla niekatalizowanego hydroborowania.

W reakcjach hydroborowania tioacetylenów dialkilboranami atom boru przyłącza się preferencyjnie do atomu węgla potrójnego wiązania, z którym związany jest atom siarki [64]. Kierunek addycji zależy jednak zarówno od rodzaju podstawników przy potrójnym wiązaniu, jak i rodzaju dialkilboranu, co powoduje, że kontrola selektywności addycji jest trudna. Rozwiązanie może stanowić reakcja katalizacyjnego hydroborowania prowadzona wobec 3% mol NiCl₂(dppe) [30]. Reakcję cechuje dobra wydajność (70–99%) oraz bardzo wysoka regioselektywność ($\alpha : \beta < 1 : > 99$). Nawet przestrzennie rozbudowane podstawniki nie wywierają wpływu na kierunek reakcji.



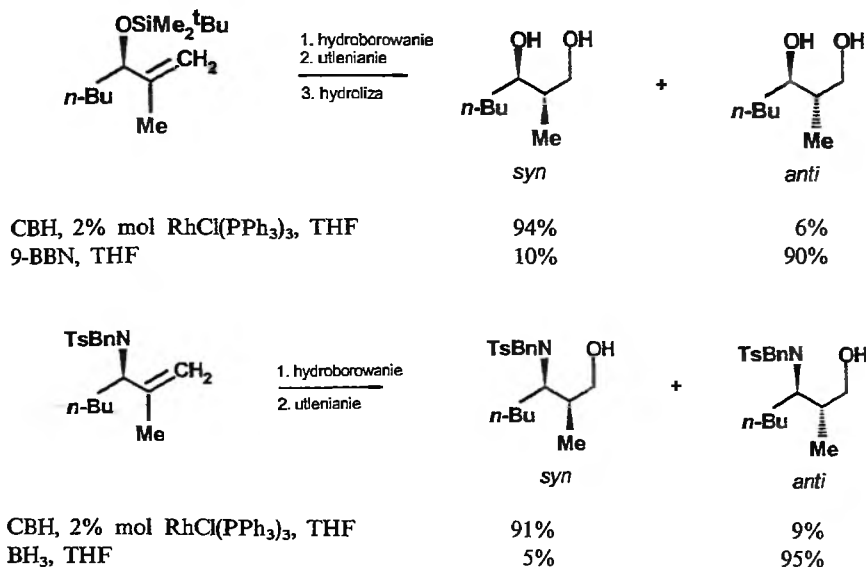
Rys. 14

6. STEREOSELEKTYWNOŚĆ

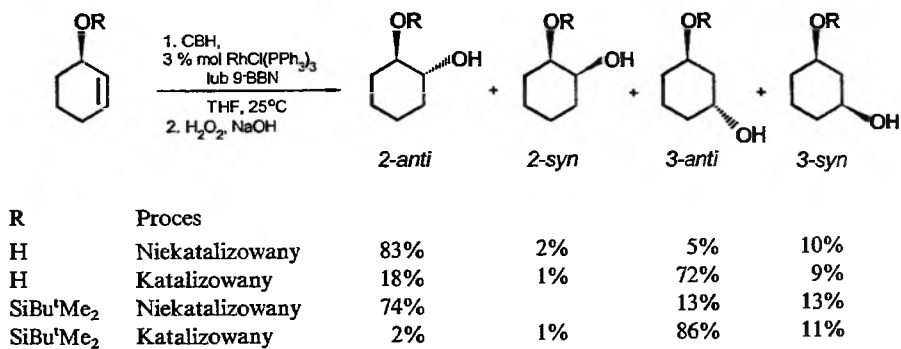
Ważne znaczenie syntetyczne ma hydroborowanie pochodnych allilowych alkoholi i amin dające produkty komplementarne do niekatalizowanych procesów z zastosowaniem dialkilboranów [23, 65–68]. Sformułowano modele pozwalające wyjaśnić stereoselektywność reakcji [69, 70] (rys. 15).

Dla cyklicznych pochodnych allilowych alkoholi stereoselektywność reakcji jest również wysoka [68] (rys. 16).

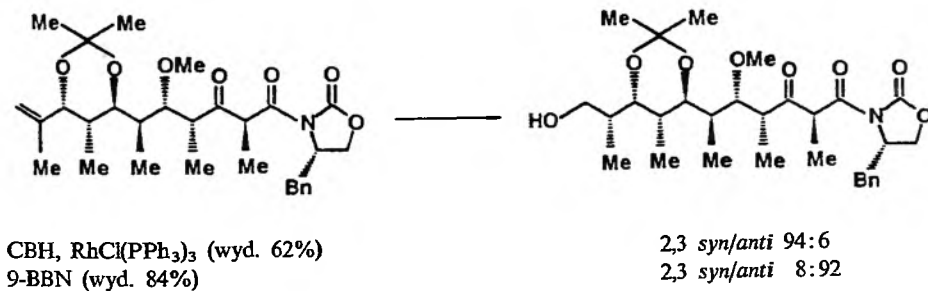
Diastereoselektywne katalizacyjne hydroborowanie zastosowano w syntezie fragmentu antybiotyku lonomycyny A [24] (rys. 17).



Rys. 15

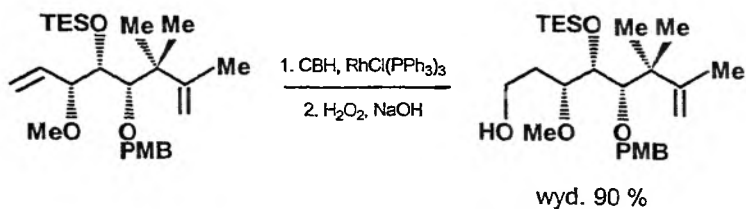


Rys. 16

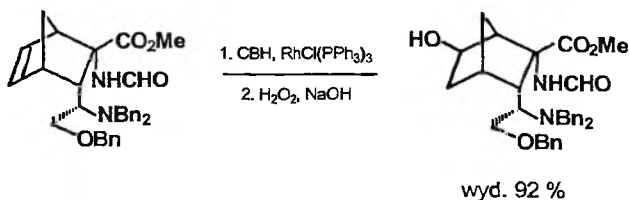


Rys. 17

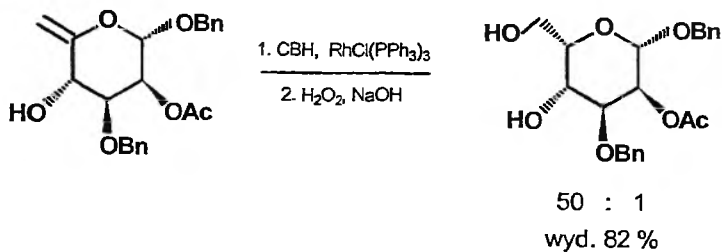
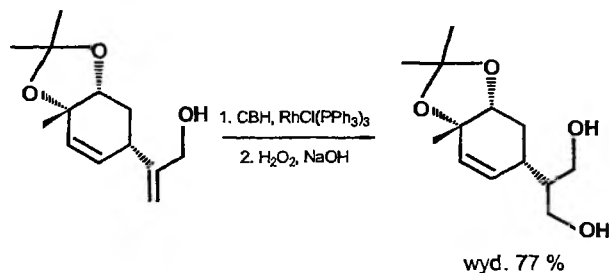
Metodologię tę wykorzystano również w syntezie innych produktów naturalnych, np. kalykuliny A [71], (-)-altemicydyny [72], bleomycyny A₂ [73], (+)-paeonilaktonu C [74], (-)-eptazocyny [75], (+)-lufariolidu E [76] i (+)-ptilokauliny [77].



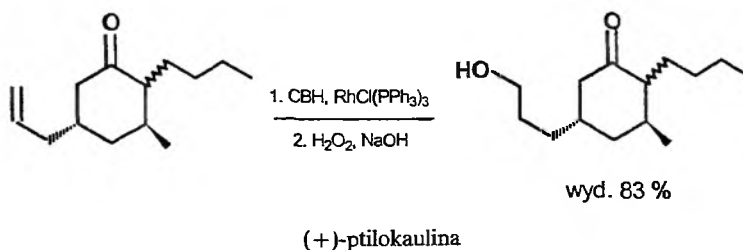
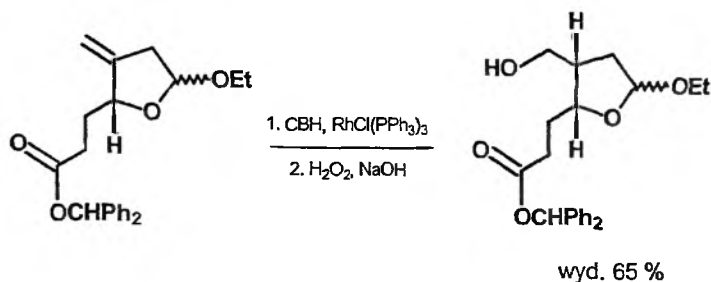
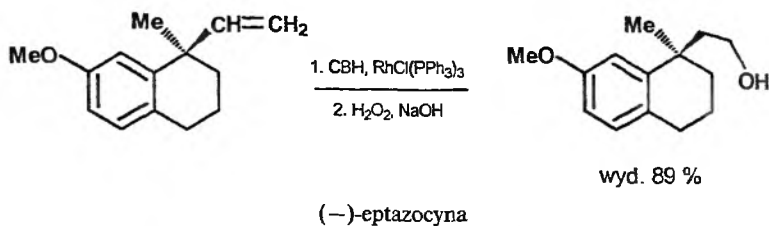
kalykulina A



(-)-altemicydina

bleomycyna A₂

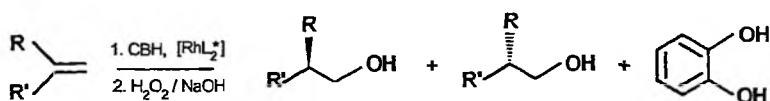
(+)paeonilakton C



Rys. 18

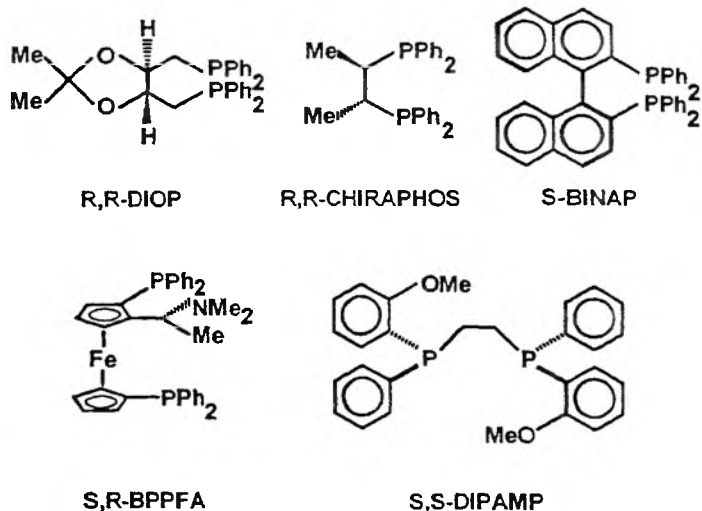
7. KATALITYCZNE ENANCJOSELEKTYWNE HYDROBOROWANIE PROCHIRALNYCH OLEFIN

Duże znaczenie syntetyczne ma asymetryczne hydroborowanie wobec chiralnych katalizatorów umożliwiające otrzymanie enancjomerów bez konieczności stosowania chiralnych czynników hydroborujących.



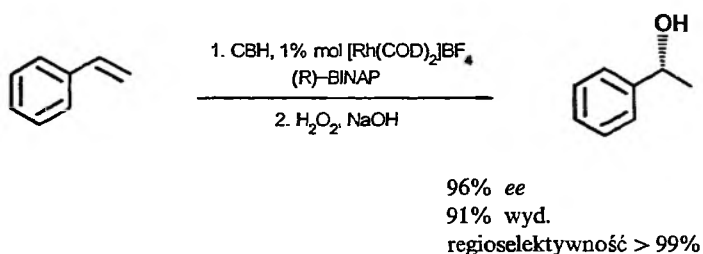
Rys. 19. L* = chiralny ligand

Dodatkowym atutem takiego podejścia jest łatwość wyodrębnienia produktu bez konieczności oddzielania od pomocnika chiralnego. Dotychczas najczęściej stosowano katalizatory rodowe z chiralnymi ligandami fosfinowymi.



Rys. 20

Najwyższe nadmiary enancjomeryczne otrzymano dla reakcji katalitycznego hydroborowania styrenu i jego pochodnych katecholoboranem wobec katalizatorów rodowych zawierających chiralne ligandy, np. (R)-BINAP [47, 49].



Rys. 21

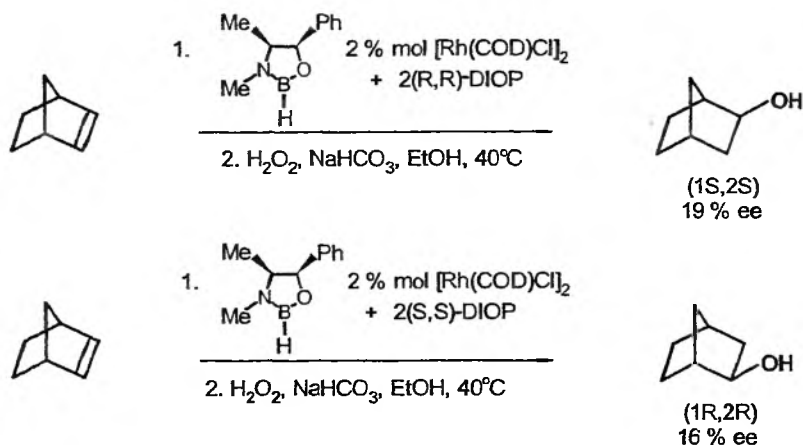
Zbadano grupę pochodnych styrenu podstawionych w pierścieniu aromatycznym. We wszystkich wypadkach uzyskano wysokie nadmiary enancjomeryczne (82–96% *ee*) bez względu na właściwości elektronowe podstawników. Jedynie w wypadku *orto*-pochodnych uzyskano niższe enancjoselektywności (70–80% *ee*). 2,6-dipodstawione pochodne były niereaktywne. Wyniki uzyskane dla innych olefin przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2. Enancjoselektywne hydroborowanie niektórych prochiralnych olefin katecholboranem

Olefina	Katalizator	Produkt utleniania				
		Alkohol	Konf.	% ee	Wyd. %	Lit.
Etenyloferrocen	[Rh(COD) ₂]BF ₄ / (R)-BINAP	1-Ferrocenyloetanol	R	58	81	[49]
2-fenylopropen	[RhCl(COD)] ₂ / 2(R,R)-DIOP	2-Fenylopropanol	R	27		[21] [78, 79]
2-fenylo-1-buten	[Rh(COD) ₂]BF ₄ / (R)-BINAP	2-Fenylobutanol	S	47	50	[49]
2,2,3-trimetylo- 1-buten	[RhCl(COD)] ₂ / 2(R,R)-DIOP	2,2,3-Trimetylobutanol	R	69		[21] [78, 79]
(Z)-3-heksen	[RhCl(COD)] ₂ / 2(S,S)-DIOP	3-Heksanol	S	10	71	[21] [78, 79]
(E)-stilben	[Rh(COD) ₂]BF ₄ / (R)-BINAP	1,2-Difenyloetanol	S	16	48	[49]
(Z)-stilben	[RhCl(COD)] ₂ / 2(R,R)-DIOP	1,2-Difenyloetanol	S	19		[21] [78, 79]
(E)-fenylopropen	[RhCl(COD)] ₂ / 2(S,S)-DIOP	1-Fenylopropanol	S	41	79	[21] [78, 79]
	Rh(COD)(S- QUINAP)CF ₃ SO ₃		S	95	64	[80, 81]
(Z)-fenylopropen	[RhCl(COD)] ₂ / 2(S,S)-DIOP	1-Fenylopropanol	S	47	86	[21] [78, 79]
	Rh(COD)(S- QUINAP)CF ₃ SO ₃		S	93	60	[80, 81]
Norbornen	[RhCl(COD)] ₂ / 2(R)-BINAP	exo-Norborneol	R,R	64		[49]
Inden	[Rh(COD) ₂]BF ₄ / (R)-BINAP	1-Indanol	S	13	65	[49]
	[RhCl(COD)] ₂ / 2(S,S)-DIOP		R	74	91	[21] [78, 79]
	Rh(COD)(S- QUINAP)CF ₃ SO ₃		S	91	58	[80, 81]
1,2-dihydronaftalen	[RhCl(COD)] ₂ / 2(S,S)-DIOP	1-Tetralol	R	14	58	[49]
	Rh(COD)(S- QUINAP)CF ₃ SO ₃		S	37	68	[80, 81]

Wyniki przedstawione w tab. 2 wskazują na znaczny potencjał enancjoselektywnego katalitycznego hydroborowania. Wzrost nadmiaru enancjomerycznego produktu hydroborowania indenu z 13 do 91% ze zmianą katalizatora świadczy o możliwościach tej reakcji. Na uwagę zasługuje również otrzymanie 2,3,3-trimetylo-1-butanolu o 69% ee, w wyniku katalitycznego hydroborowania-utleniania 2,3,3-trimetylo-1-butenu. Jest to wyższa enancjoselektywność niż uzyskana dotychczas w reakcjach prostych, prochiralnych, terminalnych alkenów asymetrycznymi dialkiloboranami. Stale też poszukuje się nowych chiralnych katalizatorów [82–88].

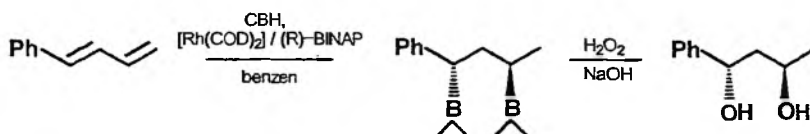
Badano również katalityczne asymetryczne hydroborowanie z użyciem chiralnego czynnika hydroborującego wobec chiralnego katalizatora rodowego [20, 21]. Dla reakcji hydroborowania norbornenu pochodną oksazaborolidyny zmiana konfiguracji chiralnego liganda powoduje zmianę konfiguracji produktu, co wskazuje na zależność enancjoselektywności reakcji od chiralnego liganda.



Rys. 22

Z drugiej strony jednak, w wyniku hydroborowania norbornenu [21] i styrenu [20] pochodną oksazaborolidyny oraz katecholoboranem wobec tego samego chiralnego katalizatora rodowego otrzymano produkt o przeciwnej konfiguracji, co wskazuje, że struktura czynnika hydroborującego ma również wpływ na enancjoselektywność reakcji.

Interesujący markownikowski typ regioselektywności stwierdzono dla enancjoselektywnego dihydroborowania (E)-1-fenylo-1,3-butadienu katecholoboranem wobec chiralnych rodowych kompleksów [89]. Zbadano jednak tylko jeden dien, wobec czego zakres stosowalności tej reakcji nie jest określony.



Rys. 23

W konkluzji należy stwierdzić, że katalityczne hydroborowanie stwarza interesujące możliwości syntetyczne ze względu na różną chemo-, regio-, stereo- i enancjoselektywność w stosunku do niekatalizowanej reakcji. Obydwa procesy są komplementarne, jednak proces katalityczny wymaga dalszych badań dla lepszego poznania jego możliwości.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] H. Brown, *Hydroboration*, Wiley-Interscience, New York 1962.
- [2] H. C. Brown, G. W. Kramer, A. B. Levy, M. M. Midland, *Organic Syntheses via Boranes*, Wiley-Interscience, New York 1975.
- [3] A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, New York 1988.
- [4] H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 5249.
- [5] C. F. Lane, G. W. Kabalka, *Tetrahedron*, 1976, **32**, 981.
- [6] C. E. Tucker, J. Davidson, P. Knochel, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 3482.
- [7] S. Pereira, M. Srebnik, *Organometallics*, 1995, **14**, 3127.
- [8] S. Pereira, M. Srebnik, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 909.
- [9] S. Pereira, M. Srebnik, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 3283.
- [10] A. Lang, H. Nöth, M. Thomann-Albach, *Chem. Ber.*, 1997, **130**, 363.
- [11] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 878.
- [12] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 1179.
- [13] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 4957.
- [14] K. Burgess, W. A. Van der Donk, *Advanced Asymmetric Synthesis*, G. R. Stephenson Ed., Chapman and Hall, London 1996, s. 181.
- [15] K. Burgess, W. A. Van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Mander, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 9350.
- [16] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 2175.
- [17] A. T. Lynch, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5867.
- [18] A. T. Lynch, L. G. Sneddon, *ibid.*, 1989, **111**, 6201.
- [19] P. J. Fazen, L. G. Sneddon, *Organometallics*, 1994, **13**, 2867.
- [20] J. M. Brown, G. C. Lloyd-Jones, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1990, **1**, 869.
- [21] K. Burgess, W. A. Van der Donk, M. J. Ohlmeyer, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1991, **2**, 613.
- [22] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics*, 1990, **9**, 3008.
- [23] D. A. Evans, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 4042.
- [24] D. A. Evans, G. C. Fu, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6671.
- [25] M. Satoh, Y. Nomoto, N. Miyauro, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 3789.
- [26] Y. Matsumoto, M. Naito, T. Hayashi, *Organometallics*, 1992, **11**, 2732.
- [27] E. K. Van den Beuken, N. Veldman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, B. L. Feringa, *ibid.*, 1998, **17**, 636.
- [28] K. Burgess, M. Jaspars, *ibid.*, 1993, **12**, 4197.
- [29] X. He, J. H. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 1696.
- [30] I. D. Gridnev, N. Miyauro, A. Suzuki, *Organometallics*, 1993, **12**, 589.
- [31] G. W. Kabalka, C. Narayana, N. K. Reddy, *Synth. Commun.*, 1994, **24**, 1019.
- [32] M. Zaidlewicz, J. Meller, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 7279.
- [33] M. Zaidlewicz, J. Meller, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1999, **64**, 1049.
- [34] D. A. Evans, A. R. Muci, R. Stürmer, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 5307.
- [35] K. N. Harrison, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 9220.
- [36] E. A. Bijpost, R. Duchateau, J. H. Teuben, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1995, **95**, 121.
- [37] J. J. J. Juliette, I. T. Horváth, J. A. Gładysz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1610.
- [38] D. A. Evans, G. C. Fu, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 2280.
- [39] K. Burgess, W. A. Van der Donk, A. M. Kook, *ibid.*, 1991, **56**, 2949.
- [40] D. A. Evans, G. C. Fu, B. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6679.
- [41] D. G. Musaeu, M. Mebel, K. Morokuma, *ibid.*, 1994, **116**, 10693.
- [42] A. E. Dorigo, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 115.

- [43] H. Kono, K. Ito, Y. Nagai, *Chem. Lett.*, 1975, 1095.
- [44] S. A. Westcott, T. J. Taylor, T. B. Marder, R. T. Baker, N. J. Jones, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 304.
- [45] S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Can. J. Chem.*, 1993, **71**, 930.
- [46] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 8863.
- [47] T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *ibid.*, 1989, **111**, 3426.
- [48] J. Zhang, B. Lou, G. Guo, L. Dai, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 1670.
- [49] T. Hayashi, Y. Matsumoto, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1991, **2**, 601.
- [50] M. P. Doyle, L. J. Westrun, M. N. Protopova, M. Y. Eismont, M. B. Jarstfer, *Mendeleev Commun.*, 1993, 81.
- [51] H. C. Brown, T. Hamaoka, N. Ravindran, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 5786.
- [52] H. C. Brown, T. Hamaoka, N. Ravindran, *ibid.*, 1973, **95**, 6456.
- [53] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 866.
- [54] Y. Suseela, A. S. Bhanu Prasad, M. Periasamy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 446.
- [55] A. Arase, M. Hoshi, A. Mijin, K. Nishi, *Synth. Commun.*, 1995, **25**, 1957.
- [56] G. Zweifel, K. Nagase, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 1962, **84**, 183.
- [57] H. C. Brown, R. Liotta, G. W. Kramer, *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 1058.
- [58] G. Zweifel, K. Nagase, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 190.
- [59] M. Vaultier, F. Truchet, B. Carboni, R. W. Hoffmann, I. Denne, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 4169.
- [60] S. Elgendy, G. Patel, V. V. Kakkar, G. Claeson, D. Green, E. Skordalakes, J. A. Baban, J. Deadman, *ibid.*, 1994, **35**, 2435.
- [61] D. S. Matteson, *Acc. Chem. Res.*, 1988, **21**, 294.
- [62] D. S. Matteson, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 1535.
- [63] X. L. Hou, D. G. Hong, G. B. Rong, Y. L. Guo, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 8513.
- [64] M. Hoshi, Y. Masuda, A. Arase, *Bull. Chem. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, **63**, 447.
- [65] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 5857.
- [66] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 1027.
- [67] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *ibid.*, 1991, **56**, 1020.
- [68] D. A. Evans, G. C. Fu, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6917.
- [69] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 5861.
- [70] K. Burgess, W. A. Van der Donk, M. B. Jarstfer, M. J. Ohlmeyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6139.
- [71] D. A. Evans, J. R. Gage, J. L. Leighton, *ibid.*, 1992, **114**, 9334.
- [72] A. S. Kende, K. Liu, K. M. JosBrands, *ibid.*, 1995, **117**, 10597.
- [73] D. L. Boger, T. Honda, *ibid.*, 1994, **116**, 5647.
- [74] S. Hatakeyama, M. Kawamura, S. Takano, H. Irie, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 7993.
- [75] A. N. Hulme, S. S. Henry, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 1265.
- [76] G. Hareau-Vittini, P. J. Kocienski, *Synlett*, 1995, 893.
- [77] J. Cossy, S. BouzBouz, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 5091.
- [78] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 5178.
- [79] A. Suzuki, M. Sato, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 231.
- [80] J. M. Brown, D. I. Hulmes, T. P. Layzell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, 1673.
- [81] J. M. Valk, G. A. Whitlock, T. P. Layzell, J. M. Brown, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1995, **6**, 2593.
- [82] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, K. H. Whitmire, *Organometallics*, 1992, **11**, 3588.
- [83] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 4062.
- [84] A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1995, **34**, 931.

-
- [85] A. Carmona, A. Corma, M. Iglesias, S. San José, F. Sánchez, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **492**, 11.
- [86] J. Spencer, V. Gramlich, R. Häusel, A. Togni, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1996, **7**, 41.
- [87] H. C. L. Abbenhuis, U. Burckhardt, V. Gramlich, A. Martelletti, J. Spencer, I. Steiner, A. Togni, *Organometallics*, 1996, **15**, 1614.
- [88] A. Schnyder, A. Togni, U. Wiesli, *ibid.*, 1997, **16**, 225.
- [89] T. Hayashi, Y. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.*, 1991, **32**, 3387.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 kwietnia 1999

**AKTYWNOŚĆ BIOCHEMICZNA FULERENÓW
I ICH POCHODNYCH**

**BIOCHEMICAL ACTIVITY OF FULLERENES
AND RELATED DERIVATIVES**

Andrzej Huczko, Hubert Lange, Ewa Całko

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

Abstract

Wprowadzenie

Aktywność fulerenów i ich pochodnych

Prace własne

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

An astonishing scientific interest, embodied in over 15 000 research articles so far, has been encountered since 1985 when fullerenes were discovered. From new superconductors to a rich electrochemistry and reaction chemistry, fullerene nanostructures continue to excite the scientific world, and new findings continue at record pace. This review presents many examples of the biochemical activities of fullerenes and derivatives, e. g. cytotoxic activity, selective DNA cleavage and antiviral activity against HIV.

We also present some results of our testing which show that, despite its chemical and biochemical activity, fullerene matter does not present any health hazard directly related to skin irritation and allergic risks.

WPROWADZENIE

Fulereny – nowa odmiana alotropowa węgla – odkryte zostały przez H. Kroto i wsp. w 1985 r. [1], odkrywców zaś uhonorowano Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii w 1996 r. Gwałtowny rozwój tej nowej dziedziny fizykochemii ciała stałego rozpoczął się jednak dopiero w 1990 r. wraz z wynalezieniem metody syntezy makroskopowych ilości C_{60} i wyższych homologów przy użyciu węglowego łuku elektrycznego [2]. Intrygujące i unikatowe własności fizykochemiczne fulerenów zdecydowały o szerokim zakresie prowadzonych prac badawczych, zarówno o charakterze podstawowym, jak i aplikacyjnym. Uważa się, iż te nowe nanostruktury węglowe odegrać mogą ważną rolę w nauce i technice XXI w.

Szczególnie bujnie rozwija się chemia fulerenów [3]. Nie sprawdziły się początkowe przewidywania dotyczące braku ich aktywności (co wynikać mogło z niezwykle foremnej i „zrównoważonej” elektronowo struktury przestrzennej): fulereny z pewnością nie są chemicznie inertne [4].

Przedstawiona praca dotyczy jednego z aspektów aktywności fulerenów i ich pochodnych – własności biochemicznych, biologicznych i fizjologicznych, zaprezentowane również wyniki własnych badań eksperymentalnych wykazują, iż sadza fulerenowa, nawet o wysokiej zawartości C_{60} , nie ma własności drażniąco-irytujących.

AKTYWNOŚĆ FULERENÓW I ICH POCHODNYCH

Specyficzna struktura elektronowa i szerokie możliwości funkcjonalizacji chemicznej fulerenów zdecydowały o próbach wykorzystania ich własności antyutleniających, a także jako „zmiataczy” wolnych rodników.

Dugan i wsp. [5, 6] zastosowali rozpuszczalne w wodzie pochodne C_{60} (karboksyfulereny) jako czynniki neuroochronne. Wolne rodniki w organizmie ludzkim odpowiedzialne są m.in. za uszkodzenia nerwów w sklerozie oraz w chorobach Parkinsona i Lou Gehriga (L.G.D.) [5]. C_{60} funkcjonalizowano sześcioma cząsteczkami jednego z kwasów karboksylowych, po czym otrzymaną rozpuszczalną pochodną wprowadzano do zamierających komórek nerwowych, ubogich w tlen i glukozę, w których efektywnie generowane były wolne rodniki. W wyniku działania wprowadzanego antyutleniacza zanik komórek ograniczono o 75%. Uzyskano również dziesięcioprocentowy wzrost długości życia myszy, dotkniętych chorobą L.G.D., w wyniku leczenia karboksylofulerenami.

C_{60} jest efektywnym „producentem” tlenu singletowego 1O_2 (na drodze fotochemicznej), dlatego zaczęto prowadzić badania nad biologiczną aktywnością fulerenów. Wykazano [7] niszczące działanie generowanego przez fuleren tlenu singletowego na komórki rakowe białaczki oraz raka szyjki macicy,

wykorzystując rozpuszczalne w wodzie połączenie C₆₀-liposomy (stężenie $4,54 \times 10^{-4}$ mol/dm³). Reakcja ma charakter fotochemiczny, następuje uszkodzenie czterech ważnych aminokwasów komórki: cysteiny, lizyny, tryptofanu oraz waliny.

W układach biologicznych C₆₀ może reagować z białkami, kwasami nukleinowymi i lipidami. Iwata i wsp. [8] stwierdzili działanie hamujące aktywność glutationu S-transferazy i enzymów glutationowych u szczurów i w ludzkiej wątrobie. W innej pracy [9] badano wpływ rozpuszczalnej w wodzie pochodnej fulereny, C₆₀(OH)₁₈, na błony mikrosomów w wątrobie szczura. W reakcji fotochemicznej (330–370 nm) błony te ulegały istotnemu uszkodzeniu w wyniku utleniania lipidów i destrukcji białek. Działanie to związane jest przede wszystkim z przebiegiem reakcji rodnikowych, w mniejszym stopniu zaś – z tlenem singletowym.

Fulereny często określa się jako „gąbki rodnikowe” [10]. Wynika to z ich wysokiej elektrojemności, co warunkuje łatwość przyłączenia wolnych rodników. W odpowiednich warunkach C₆₀ może przyjąć, w sposób odwracalny, nawet do 6 elektronów. Przykładowo McEwen i wsp. [11] obserwowali efektywne przyłączanie rodników alkilowych i atomów wodoru do C₆₀. W innej pracy [12] wykazano wysoką wydajność usuwania rodników nadtlenkowych (O₂⁻), generowanych przez ksantynę i oksydazę ksantynową, za pomocą fulerenoli (rozpuszczalnych w wodzie polihydroksylowych pochodnych fulerenów). Efektywność usuwania rodników sięgała 80% już przy stężeniu fulerenoli 50 µg/ml.

Kurz ze wsp. [13] funkcjonalizowali białka za pomocą tiolowych pochodnych C₆₀. Obiektem badań była zmutowana azuryna S118C (azuryna jest białkiem odpowiedzialnym za transport elektronów w łańcuchach denitryfikacyjnych szeregu bakterii). Stwierdzone przez autorów oddziaływanie elektrochemiczne między fulerenem a centrum redoks zmutowanej azuryny otwiera zupełnie nowe możliwości badań biochemicznych nad kowalencyjnie zmodyfikowanymi „białkami fulerylowymi”.

Badano [14] możliwości wprowadzania C₆₀ do polimerów, szeroko stosowanych w preparatach medycznych i biologicznych. Otrzymywano, w wyniku polimeryzacji *n*-winylopirolidonu i fulerenów, rozpuszczalne w wodzie polimery o zawartości C₆₀ do 5% wag. Reakcja ma charakter wolnorodnikowy, fuleren zaś odgrywa rolę inhibitora procesu.

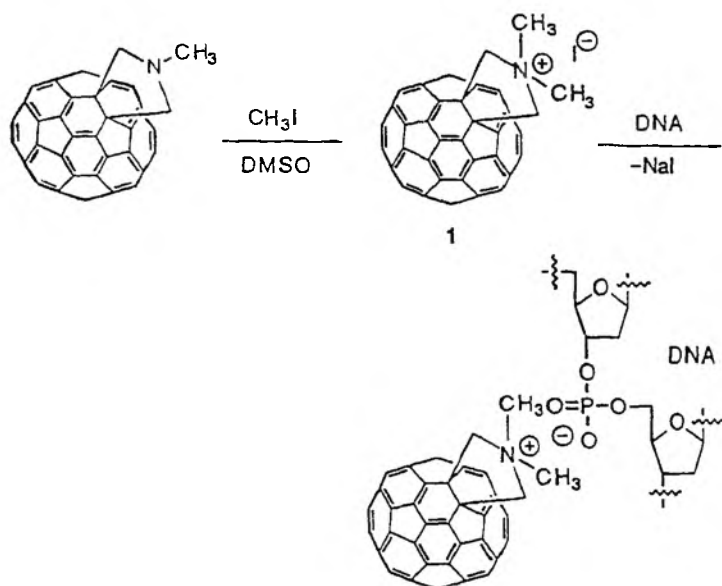
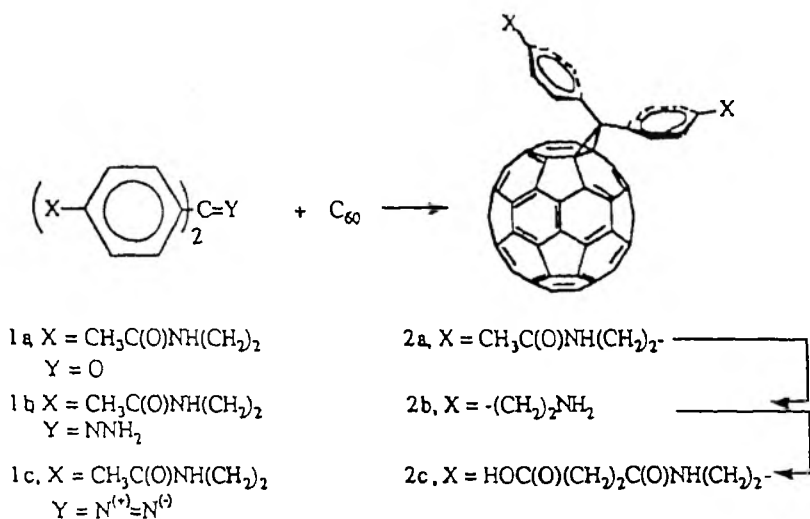
Wpływowi biologicznej aktywności fulerenów na funkcjonowanie biosystemów o różnym stopniu organizacji poświęcono pracę [15]. Obiektem badań było 6 rodzajów mikroskopijnych grzybów – eukariotycznych mikroorganizmów heterotrofowych. Ze względu na umiejętność wykorzystywania węgla pochodzącego ze związków aromatycznych (pamiętajmy, iż uważa się, że fulereny mają niższy stopień aromatyczności niż np. benzen) wydawały się one interesującymi obiektami badań nad włączaniem się C₆₀ (jako źródła węgla) w metabo-

lizm komórek eukariotycznych. Okazało się, że fulereny nie wykazały teratogennego działania i toksyczności na badane grzyby. Nie potwierdzone też zostało aktywne włączanie się fulerenu, jako nośnika węgla, w metabolizm grzybów. Z drugiej jednak strony, badane grzyby wywoływały obniżenie stężenia fulerenów (na których się rozwijały). Jak dotąd trudno jest zidentyfikować mechanizm transformacji i zaniku fulerenów: biopolimeryzacja? adsorpcja na ściankach międzykomórkowych? wiązanie atomowe z produktami metabolizmu?, czy też pochłanianie wewnątrzkomórkowe...? Podkreślić tu jednak należy zgodność średnicy cząsteczki C_{60} z porami membran, co mogłoby wskazywać na potencjalnie możliwe, bezpośrednie wchłanianie fulerenu (w procesie odżywiania w drodze osmozy), bez naruszenia ich struktury. Autorzy pracy uważają, iż zaobserwowany fakt biotransformacji fulerenów może umożliwić ich praktyczne wykorzystanie w nowych biotechnologiach.

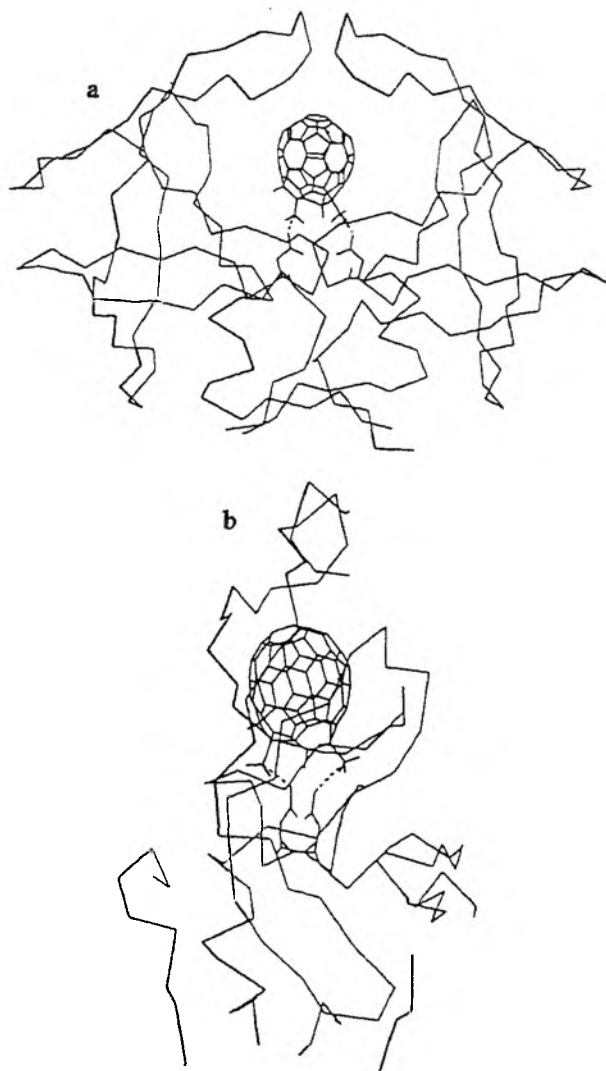
Biologiczną aktywność rozpuszczalnych w wodzie kompleksów fulerenów badali też Puhova i wsp. [16]. Stosując metodę elektrodoową, współodparowywano żelazo z grafitem, produkt reakcji zaś — sadzę zawierającą fulereny z żelazem — ekstrahowano za pomocą acetyloacetonu. Następnie badano biologiczne właściwości tak otrzymanych modyfikowanych żelazem fulerenów. Skoncentrowano się na ich wpływie na kinetykę wytwarzania przez układ fagocytarny aktywnych form tlenowych, które oznaczano za pomocą techniki chemiluminescencyjnej. Podkreślić należy niskie stężenia stosowanych preparatów, rzędu 10^{-7} mg/dcm³. Otrzymany, rozpuszczalny w wodzie kompleks C_{60}/Fe wykazywał właściwości regulujące w stosunku do wytwarzanych aktywnych form tlenowych.

Cassel i wsp. [17] zaproponowali syntezę hybrydowych materiałów biologicznych w skali nanometrycznej. Cząsteczkę DNA wykorzystano jako „matrycowe rusztowanie” — ze względu na jej regularną strukturę, łatwość tworzenia wiązań wodorowych oraz możliwość precyzyjnego regulowania długości w obszarze kilkudziesięciu nanometrów. Rys. 1 przedstawia schemat procesu kompleksowania DNA za pomocą pochodnych C_{60} (jodek C_{60} -N,N-dimetylopirolidynowy), przebiegającego wzdłuż kolejnych grup fosforanowych DNA. Otrzymane hybrydowe struktury można bezpośrednio obserwować, stosując technikę transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM); długość syntezowanych plazmidów DNA sięgała kilkuset nanometrów. Badania te wykazały również, iż fulereny znakomicie spełniają funkcję czynników kontrastujących.

Już w 1993 r. opublikowano [18–20] pierwsze wyniki interesujących badań nad bioaktywnością pochodnych fulerenów w wirusologii. Pracujące niezależnie dwie grupy badawcze z University of California, San Francisco, wykazały, iż syntezowana wg schematu na rys. 2 rozpuszczalna w wodzie pochodna C_{60} już przy stężeniu 7–10 $\mu\text{moli/dm}^3$ wykazuje hamujące działanie w stosunku do proteazy wirusów HIV-1 i HIV-2 odpowiedzialnych za rozwój

Rys. 1. Proces kompleksowania DNA za pomocą pochodnych C₆₀ [17]Rys. 2. Synteza funkcjonalizacyjna pochodnej C₆₀, wykazującej hamujące działanie w stosunku do proteazy wirusów HIV-1 i HIV-2 [20]

AIDS. Pochodna fulerenowa oddziałuje hydrofobowo z aktywnym centrum proteazy dzięki komplementarności chemicznej i sterycznej (rys. 3). Istotne jest również, iż syntezowany związek (z grupy metanofulerenów) nie wykazuje toksyczności biologicznej w badaniach komórkowych. Prace są kontynuowane i w ostatnim doniesieniu [21] poinformowano o uzyskaniu 50-krotnego wzros-



Rys. 3. Kompleks pochodnej fulerenu C_{60} z proteazą wirusa HIV, hamujący jego rozwój (a – widok z przodu, b – widok z boku) [19]

tu powinowactwa nowo syntezowanych inhibitorów fulerenowych w kierunku proteazy HIV. Wyselekcjonowane pochodne mają całkowitą powierzchnię molekularną w granicach $4,66\text{--}4,85\text{ nm}^2$, porównywalną z powierzchnią typowych, stosowanych klinicznie, inhibitorów HIVP (np. Indinawir, $5,44\text{ nm}^2$).

Obszar perspektywnych zastosowań fulerenów i ich pochodnych jest szeroki, dlatego w pracy [22] badano, czy grupa tych związków nie stwarza niebezpieczeństwa dla zdrowia osób nimi się zajmujących. Wykonano ocenę genotoksyczności (mutagenności), stosując metodę mozaik somatycznych na

komórkach drozofili. Badaniom poddano C_{60} i sadzę fullerenową. Stosowana procedura była typowa dla oceny zagrożeń związanych z korzystaniem z nowych preparatów medycznych. Określano statystycznie częstość mutacji w komórkach hodowanych na podłożu zawierającym 1% fulerenu lub sadzy, w porównaniu z testem odniesieniowym. Uzyskano częstość mutacji 4–6 na 100 tysięcy komórek, która nie przewyższyła częstości mutacji spontanicznych. Tak więc nie wydaje się, aby C_{60} i pochodne wykazywały działanie mutagenne.

PRACE WŁASNE

Jak z powyższego wynika — fulereny, posiadając specyficzną reaktywność chemiczną, nie wydają się substancjami szkodliwymi dla organizmu ludzkiego, np. nie wykazują kancerogenności (jak np. niektóre wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne). Dodać należy, iż wg rozległych badań firmy Degussa AG (Niemcy), największego w Europie producenta sadz przemysłowych, sadza węglowa nie zwiększa zapadalności na choroby płuc i dróg oddechowych, a także nie podwyższa ryzyka zachorowań na raka [23] — badaniami objęto 677 pracowników zakładu w Kalscheuren. Również epidemiologiczne badania amerykańskich producentów sadz przemysłowych nie potwierdziły żadnego zagrożenia zdrowia przez sadzę [24].

Należy pamiętać, że zawartość fulerenów w tzw. sadzy fullerenowej nie przewyższa zwykle kilku–kilkunastu procent wagowych. Ponadto sadza ta, w odróżnieniu od typowych sadz przemysłowych, jest „czysta”, to znaczy nie zawiera innych pierwiastków (przede wszystkim wodoru). Wynika to z metody jej otrzymywania — sublimacji elektrołukowej czystego grafitu.

W ramach prac badawczych Pracowni Chemii Plazmy na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego testowano syntezowane [25] sadze fullerenowe o zawartości C_{60} sięgającej 14,8% mas. Przeprowadzone badania sadzy miały na celu ocenę ewentualnych właściwości drażniących i uczulających fulerenów, zawartych w otrzymywanej sadzy.

Zastosowano dwie techniki badawcze: test kontaktowy oraz zmodyfikowany test Draize'a. W pierwszej z nich badaniom kontaktowym poddano 30 ochotników, zgłaszających uprzednio w wywiadzie różne uczulenia. Emulsją sadzy fullerenowej (w roztworze wodnym) impregnowano sączki Whatman 3, które umieszczane były następnie na ramionach probantów. Zdejmowanie i odczytywanie prób następowało po 48 godzinach.

Do badań zmodyfikowanym testem ocznym Draize'a wykorzystano 4 króliki albinosy. Każdemu z nich zakraplano do jednego oka 0,2 ml wodnej emulsji sadzy fullerenowej; drugie oko służyło do kontroli porównawczej. Obserwacji ewentualnego podrażnienia oczu królików dokonywano po 24, 48 i 72 godzinach, wykorzystując zmodyfikowaną skalę liczbą Draize'a.

Badania nie wykazały jakichkolwiek właściwości drażniących bądź uczulających sadzy fulerenowej, nawet przy wysokiej zawartości C_{60} . Należy nadmienić, iż w literaturze przedmiotu brak jest doniesień o tego typu badaniach aktywności biochemicznej fulerenów. Wykonane przed kilku laty testy biologiczne [26] wykazały jedynie, że roztwór benzenowy fulerenu C_{60} nie wywołuje skłonności do guzowatości skóry myszy, mimo długotrwałego charakteru prób (24 tygodnie). W najnowszej swojej pracy Moriguchi i wsp. [27], badając kombinowane działanie toluenowego roztworu fulerenów oraz promieniowania ultrafioletowego (fotochemiczna generacja tlenu singletowego), na skórę myszy, zaobserwowali jedynie pojawienie się rumienia, bez jakichkolwiek cech nowotworzenia.

Przedstawione wyniki badań własnych istotne są z praktycznego punktu widzenia: nie narzucają one stosowania jakichkolwiek procedur ochronnych dla osób pracujących z fulerenami.

UWAGI KOŃCOWE

Jak z powyższego wynika — fulereny są ciekawą i perspektywiczną, w sensie aktywności biologicznej i biochemicznej, odmianą alotropową nanostrukturalnego węgla. Dla osób pracujących z nimi na co dzień ważne jest wykazanie, że nie wydają się one stwarzać jakiegokolwiek zagrożenia zdrowia ludzkiego i nie wymagają zapewnienia specjalnych środków ostrożności.

Wydaje się celowe rozciągnięcie zakresu tego typu badań aktywności na inne nowo odkryte nanostruktury węglowe — nanorurki [28]. Ich fascynujące własności fizykochemiczne [29] zadecydowały o szerokim zakresie prac badawczych prowadzonych w dziesiątkach laboratoriów na świecie. Zasygnalizowano już aktywność biologiczną nanorurek — zostały one z powodzeniem zastosowane w unieruchamianiu pewnych białek oraz enzymów (przykładowo Zn_2Cd_5 -metalotioneiny i β -laktamazy I) [30, 31]; immobilizacja enzymów jest np. niezwykle istotna w bioreaktorach i technologiach biosensorycznych.

Potencjalna toksyczność nanorurek węglowych związana może być z ich podobieństwem do kancerogennych włókien azbestowych: stanowią je bowiem sztywne grafitowe nanocylindry o średnicy nanometrycznej i długości nawet do 100 mikronów. Jeden z odkrywców fulerenów i laureatów Nagrody Nobla w dziedzinie chemii (1996), prof. R. Smalley (Rice University, USA), prowadzący intensywne badania nanorurek, nie uważa jednak [32], by były one materiałem zbliżonym do azbestu. Nie wydaje się, by reagowały one ze składnikami komórek z wytworzeniem szkodliwych produktów przejściowych, w odróżnieniu od azbestu, generującego reaktywne związki tlenowe. Dopóki jednak badania kliniczne nie pokażą ich obojętności biologicznej — nanorurki powinny być

badane z ostrożnością. Przykładowo amerykańska firma Hyperion, produkująca 300 kg wielościennych nanorurek węglowych dziennie traktuje je jako potencjalne „materiały wysoce toksyczne” [32].

Praca została sfinansowana przez KBN w ramach projektu badawczego nr 3 T09A 058 16 na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 1985, **318**, 162.
- [2] W. Kraetschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **170**, 167.
- [3] R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature*, 1993, **363**, 685.
- [4] A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 1138.
- [5] L. L. Dugan, D. M. Turetsky, C. Du, D. Lobner, M. Wheeler, C. R. Almlı, C. K. Shen, T. Luh, D. W. Choi, T. Lin, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1997, **94**, 9434.
- [6] Anon., 1997, **277**, 1207.
- [7] W. Li, Q. Yan, K. Qian, *Proc. 2nd Intern. Coll. Sci. Techn. Fullerenes, Oxford, Wielka Brytania*, 1996, s. 163.
- [8] N. Iwata, T. Mukai, Y. N. Yamakoshi, S. Hara, T. Yanase, M. Shoji, T. Endo, N. Miyata, *Full. Sci. Technol.*, 1998, **6**, 213.
- [9] J. P. Kamat, T. P. A. Devasagayam, H. Mohan, L. Y. Chiang, J. P. Mittal, *Full. Sci. Technol.*, 1998, **6**, 663.
- [10] P. Fagan, B. Chase, J. Calabrese, D. Dixon, R. Harlow, P. Krusic, N. Matsuzawa, F. Tebbe, D. Thorn, E. Wasserman, *Carbon*, 1992, **30**, 1213.
- [11] C. N. McEwen, R. G. McKay, B. S. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 4412.
- [12] L. Y. Chiang, F.-J. Lu, J.-T. Lin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1283.
- [13] A. Kurz, C. M. Halliwell, J. J. Davis, H. A. O. Hill, G. W. Canters, *Chem. Commun.*, 1998, **4**, 433.
- [14] V. N. Zgonnik, L. V. Vinogradova, E. Yu. Melenevskaya, E. E. Kever, A. W. Nowokreshchenova, L. S. Litwinowa, A. S. Khachaturov, *Zh. Prikl. Chim.*, 1997, **70**, 1538.
- [15] L. K. Panina, V. E. Kurochkin, E. V. Bogomolova, A. A. Evstrapov, H. G. Spitsyna, *Dokl. Akad. Nauk*, 1997, **357**, 275.
- [16] Ya. I. Puhova, G. N. Churilov, V. G. Isakova, A. Ya. Korets, Ya. N. Titarenko, *ibid.*, 1997, **355**, 269.
- [17] A. M. Cassel, W. A. Scrivens, J. M. Tour, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 1528.
- [18] R. Baum, *Chem. Eng. News*, August 2, 1993, 3.
- [19] S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6506.
- [20] R. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, J. A. Castoro, C. Wilkins, S. H. Friedman, D. L. DeCamp, G. L. Kenyon, *ibid.*, 1993, **115**, 6510.
- [21] S. H. Friedman, P. S. Ganapathi, Y. Rubin, G. L. Kenyon, *J. Med. Chem.*, 1998, **41**, 2424.
- [22] L. P. Zakharenko, I. K. Zakharov, S. N. Lunegov, A. A. Nikiforov, *Dokl. Akad. Nauk*, 1994, **335**, 261.

- [23] Inf. prasowy firmy Degussa, nr 14/1996.
- [24] Anonim, Chemik, 1997, nr 1, 32.
- [25] H. Lange, P. Baranowski, P. Byszewski, A. Huczko, Rev. Sci. Inst., 1997, 68, 3723.
- [26] M. A. Nelson, F. E. Domann, G. T. Bowden, S. B. Hooser, Q. Fernando, D. E. Carter, Toxicol. and Industrial Health, 1993, 9, 623.
- [27] T. Moriguchi, K. Yano, S. Hokari, M. Sonoda, Full. Science and Technol., 1999, 7, 195.
- [28] S. Iijima, Nature, 1991, 354, 56.
- [29] A. Huczko, P. Byszewski, H. Lange, Przem. Chem., 1997, 76, 339.
- [30] J. J. Davis, M. L. H. Green, H. A. O. Hill, Y. C. Leung, P. J. Sadler, J. Sloan, A. V. Xavier, S. C. Tsang, Inorg. Chim. Acta, 1998, 272, 261.
- [31] S. C. Tsang, J. J. Davies, M. L. H. Green, H. A. O. Hill, Y. C. Leung, P. J. Sadler, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 1803.
- [32] R. F. Smalley, Science, 1998, 281, 941.

Praca wpłynęła do Redakcji 17 kwietnia 1999

**ELEKTROCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI
STAŁYCH WARSTW
Z UDZIAŁEM FULLERENÓW**

**ELECTROCHEMICAL PROPERTIES
OF FULLERENE BASED SOLID THIN LAYERS**

Krzysztof Winkler, Marta E. Płońska

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

Abstract

Wstęp

- A. Elektrochemia cienkich, krystalicznych warstw fulerenowych
Techniki stosowane w badaniach własności elektrochemicznych cienkich warstw fulerenowych
Metody tworzenia cienkich, krystalicznych warstw C₆₀ i C₇₀ oraz charakterystyka stanu ich powierzchni
Elektrochemiczne właściwości cienkich, krystalicznych warstw fulerenowych
Właściwości elektrochemiczne cienkich, krystalicznych warstw pochodnych fulerenów
- B. Elektrochemia fulerenowych warstw Langmuira-Blodgett oraz monowarstw o wysokim stopniu uporządkowania
- C. Elektrochemicznie indukowana polimeryzacja z udziałem fulerenów oraz właściwości redoks tworzących się struktur
Elektrochemiczna synteza i właściwości tiofenowych polimerów domieszkowanych fulerenami
Jonowo indukowana polimeryzacja
Elektrochemicznie indukowana polimeryzacja epoksydu C₆₀O
Elektrochemicznie indukowana kopolimeryzacja fulerenu C₆₀ oraz kompleksów metali przejściowych

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

This paper reviews the results of the investigation of electrochemical properties of fullerenes and their derivatives in solid state. These systems can be divided into three groups:

- (i) crystalline thin films,
- (ii) non-crystalline Langmuir-Blodgett (LB) films and self-assembled monolayers (SAM),
- (iii) fullerene-based polymers.

The electrochemical behaviour of crystalline films of fullerenes is very different from that of dissolved species. The method of the film preparation strongly influences the redox properties and morphology of the film. Fullerene films are composed of small crystallites. The layers grown upon vapour deposition and electrocrystallisation are more uniform than the solution (solvent)-cast films.

The redox behaviour of crystalline fullerene films in polar solvents is mainly affected by the size of supporting electrolyte cations. For small cations of alkali and alkaline-earth metals a rapid deterioration in the electrochemical properties of fullerene films is observed during repeated potential cycling. This behaviour of the layer is attributed to the formation of an electrochemically inactive cation intercalated compound or dissolution of the fullerene salt. The manipulation of the time window of experiment and the solvent nature can favour one of the above processes over the other.

In electrolytes with large cations (tetraalkylammonium and metal complexes cations) the reversible intercalation is observed. The reduction of C_{60} and layer doping with counterions result in changes of the crystallographic structure of the film microcrystals. In opposite to voltammetry of dissolved fullerenes, which exhibit multiple chemically and electrochemically reversible reduction steps, only the first two reductions of the film show chemical reversibility. The extending of the cathodic scan beyond the second reduction of the film results in the film dissolution.

The voltammetric behaviour of LB films and SAMs containing fullerenes and their derivatives are less influenced by the medium. A much smaller structural reorganization upon electrochemical reactions is observed. Redox properties of the fullerene moieties in these structures are similar to those observed in solution. Tightly packed C_{60} containing self-assembled layers exhibit resistive behaviour due to the resistance to ion incorporation.

Significant progress has been made in the electrochemically induced polymerization of fullerenes and their derivatives. The oxidation of polythiophene with covalently bound moieties results in the formation of "pendant chain" type conjugated polymer on the electrode surface. Fullerene units incorporated into the solid structure retain their electrochemical characteristics. The redox active fullerene based films can also be formed by the electrochemical reduction

of either the fullerene epoxide or of a mixture of C_{60} and O_2 in toluene acetonitrile solution. The polymerization is initiated by the active radical dianion $C_{60}O^{2-}$. The proposed structure for the polymer is $\dots-C_{60}O-C_{60}O-C_{60}O-\dots$. These films appear to be related to the conducting polymers such as polyaniline, polypyrrole and polythiophene, that are generally obtained by oxidation of corresponding monomers.

The polymeric network can also be formed through a copolymerization that utilises the formation of covalent bonds between transition metal complexes and fullerenes. These films are insoluble in common organic solvents and adhere strongly to the electrode surface. They display very stable redox behaviour due to the presence of fullerene moieties in their structures. A significant decrease in resistivity in the potential region in which it is reduced is also observed. The electrochemical switching between the doped (conducting) and undoped (non-conducting) states involves both electron and ion transport within the film. The overall control of charge percolation through electroactive material is governed by the transport of ions. Laser ablation of some of these electrochemically formed layers results in the formation of $C_{59-2n}M$ ($M = Pt$ and Ir) clusters.

WSTĘP

Niemalże od początku odkrycia i wyizolowania fulerenów ich właściwości redoks były przedmiotem intensywnych badań. Teoretyczne obliczenia wskazywały, że fulereny są bardzo dobrymi akceptorami elektronów [1]. Rzeczywiście, w roztworach niektórych rozpuszczalników aprotycznych redukcja cząsteczek C_{60} i C_{70} prowadzi do tworzenia sześcioujemnie naładowanych trwałych jonów [2–5]. Właściwości elektrochemiczne fulerenów ulegają zmianie po wprowadzeniu do wnętrza sieci węglowej atomów metali lub po modyfikacji powierzchni tej sieci w reakcjach addycji. Właściwości redoks fulerenów oraz ich pochodnych wykorzystywano w preparatyce organicznej. Powstające w warunkach elektrochemicznych ujemnie naładowane jony mogą stanowić reduktory w procesach syntezy organicznej [6, 7]. Ze względu na rozmiary, doskonałą sferyczną symetrię cząsteczek oraz adiabatyczność procesu wymiany ładunku, fulereny wykorzystywano jako układy modelowe przy testowaniu teorii procesu heterogennego przeniesienia elektronu [8–10].

Odkrycie, że niektóre fulerenowe sole metali alkalicznych są bardzo dobrymi nadprzewodnikami [11–16], spowodowało wzrost zainteresowania elektrochemią fulerenów w fazie stałej, a szczególnie możliwościami elektrochemicznej syntezy tego typu układów. Prowadząc potencjostatyczną redukcję cienkich warstw łatwo można kontrolować przebieg procesu domieszkiwania. Poza tym fulerenowe sole litu i sodu mogą być potencjalnie wykorzystywane w bateriach jako stałe elektrolity.

Fulereny ulegają bezpośrednio polimeryzacji [17–21] bądź też wchodziły w skład łańcuchów polimerowych, modyfikując bardzo istotnie ich właściwości fizykochemiczne [22]. Organometaliczne polimery fulerenowe wykazują katalityczną aktywność w reakcjach uwodornienia alkenów [23]. Cząsteczki C_{60} wbudowane w struktury polimerowe umożliwiają przenoszenie ładunku elektrycznego wzdłuż łańcuchów [24]. Układy te mogą też charakteryzować się właściwościami fotoprzewodzącymi [25, 26]. Opracowano wiele metod chemicznych otrzymania polimerów na bazie fulerenów lub ich pochodnych [22]. W ostatnim czasie pojawiły się też w literaturze doniesienia o możliwościach syntezy w warunkach elektrochemicznych makrocząsteczek zawierających w swoim składzie klatraty fulerenowe. Indukowana elektrochemicznie polimeryzacja jest szeroko stosowaną i bardzo dogodną metodą tworzenia cienkich warstw polimerowych na podłożach przewodzących [27]. Umożliwia ona syntezę warstw o określonym składzie, morfologii i właściwościach. Techniki elektrochemiczne są również szeroko stosowane przy badaniu procesów przeniesienia ładunku poprzez warstwę polimeru.

Praca ta stanowi próbę podsumowania wiedzy o właściwościach elektrochemicznych stałych warstw tworzonych na bazie fulerenów. Omówione zostaną aspekty związane z elektrochemią cienkich, krystalicznych warstw C_{60} i C_{70} , fulerenowych filmów Langmuira–Blodgett oraz elektrod modyfiko-

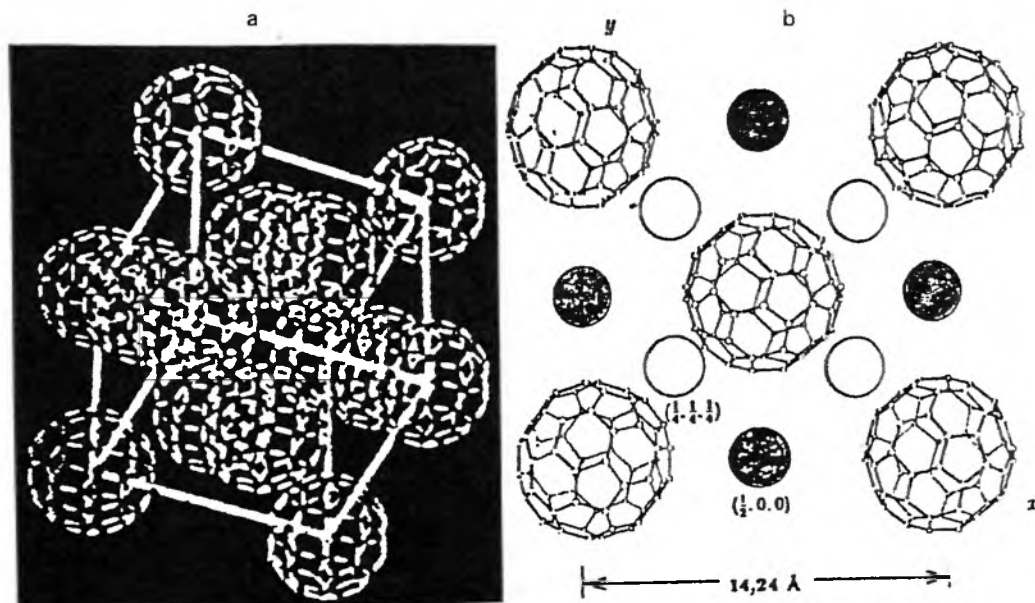
wanych monowarstwami o wysokim stopniu uporządkowania. Przedstawione zostaną też wyniki badań procesów indukowanej elektrochemicznie polimeryzacji z udziałem cząsteczek C_{60} i C_{70} oraz omówione właściwości tworzących się w tych warunkach polimerów fulerenowych.

A. ELEKTROCHEMIA CIENKICH, KRystalicznych WARSTW FULERENOWYCH

Proces redukcji stałych, cienkich warstw fulerenowych osadzonych na powierzchni elektrod metalicznych jest złożoną przemianą chemiczną. Analizując mechanizm tego procesu, należy uwzględnić kilka aspektów:

- (i) transport elektronów pomiędzy roztworem a elektrodą poprzez warstwę fulerenu,
- (ii) zwilżanie warstwy fulerenowej rozpuszczalnikiem,
- (iii) transport jonów elektrolitu podstawowego w głąb warstwy fulerenowej,
- (iv) interkalacja jonów elektrolitu podstawowego, prowadząca do powstania nowej struktury krystalicznej na powierzchni elektrod,
- (v) rozpuszczanie soli tworzącej się w procesie redukcji fulerenu.

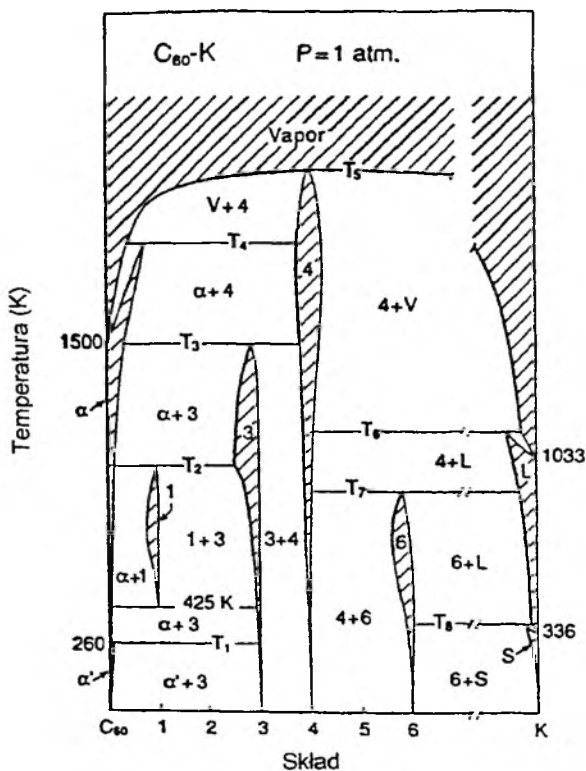
W monokryształach C_{60} cząsteczki fulerenu są tak rozmieszczone, że tworzą sieć regularną ściennie centrowaną (*fcc*) [28, 29]. Strukturę krystaliczną C_{60} przedstawiono na rys. 1a. Parametr sieciowy a_0 ma wartość 14,17 Å [29].



Rys. 1. Struktura *fcc* monokryształu fulerenu C_{60} (a) oraz rozmieszczenie międzywęzłowych przestrzeni tetra- (jasne koła) i oktaedrycznych (ciemne koła) w tym kryształach (b)

W sieci tej wyróżnić można dwa typy przestrzeni międzywęzłowych (rys. 1b): mniejsze luki tetraedryczne mają promień równy $1,12 \text{ \AA}$, natomiast promień większych przestrzeni oktaedrycznych wynosi $2,07 \text{ \AA}$ [28]. Krystalografia fulerenu C_{70} jest nieco bardziej złożona [30; 31]. Struktura C_{70} zależy istotnie od temperatury [31]. W wysokich temperaturach ($T > 340 \text{ K}$) stabilną fazą jest ściśle upakowana struktura *fcc*. W przejściowym zakresie temperatur ($275 \text{ K} < T < 340 \text{ K}$) dominuje ściśle upakowana struktura heksagonalna (*hcp*). Poniżej temperatury 275 K fuleren C_{70} krystalizuje w postaci struktury *hcp*, w której pojedyncza komórka elementarna wykazuje odkształcenie [31].

Przeprowadzono syntezę chemiczną i określono strukturę wielu jonowych związków fulerenów z kationami metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych. Struktury krystaliczne tych układów zależą zarówno od rozmiarów kationu metalu, jak i stechiometrii tworzącego się związku. Rys. 2 pokazuje przykładowy diagram fazowy układu C_{60} -K [32]. W temperaturze pokojowej trwałe są połączenia o składzie KC_{60} , K_3C_{60} , K_4C_{60} oraz K_6C_{60} . KC_{60} tworzy rombohedralne kryształy [33]. K_3C_{60} krystalizuje, tworząc sieć *fcc*, w której tetraedryczne i oktaedryczne luki wypełnione są jonami K^+ [28, 34, 35]. W kryształach K_4C_{60} klatraty fulerenu tworzą sieć tetragonalną ściennie centrowaną



Rys. 2. Diagram fazowy układu C_{60} -K [32]

[34, 35]. Nasycona faza K_6C_{60} ma natomiast sieć regularną centrowaną środkowo [34–36]. W procesie elektrochemicznego domieszkowania kryształu fulerenu kationy metalu, w zależności od swoich rozmiarów, mogą być wprowadzane w luki tetra- i oktaedryczne bez istotnych zmian struktury sieci krystalicznej.

Badano także cienkie warstwy C_{60} i C_{70} osadzone na podłożach monokrystalicznych [37–46]. Rodzaj podłoża ma istotny wpływ na jakość (rozmiary ziaren) tworzących się krystalicznych warstw fulerenowych. Na powierzchni monokryształów o symetrii *fcc* heksagonalne fulereny C_{60} i C_{70} krystalizują w postaci ziaren o kształcie ostrosłupów.

TECHNIKI STOSOWANE W BADANIACH WŁASNOŚCI ELEKTROCHEMICZNYCH CIENKICH WARSTW FULERENOWYCH

W badaniach własności cienkich warstw fulerenowych oprócz konwencjonalnych technik elektroanalitycznych, takich jak chronowoltamperometria czy chronoamperometria, stosowano wiele metod nieelektrochemicznych. Szczególnie użyteczna okazała się technika elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej (ECQM). Pozwala ona śledzić zmiany masy warstwy fulerenu osadzonego na powierzchni kryształu kwarcu pokrytego materiałem przewodzącym, będące wynikiem przebiegu procesu elektrodowego [47]. Technikę tę wykorzystywano przy badaniu procesu rozpuszczania filmów C_{60} oraz C_{70} [48–50], domieszkowania warstw kationami elektrolitu podstawowego [51, 52] oraz towarzyszącym temu procesowi zmianom stopnia nasycenia warstwy fulerenowej rozpuszczalnikiem [51]. ECQM pomocna była również przy określaniu mechanizmu procesu elektrokryształizacji fulerenów oraz soli fulerenowych [50].

Techniki skaningowej mikroskopii elektrochemicznej (SECM) oraz skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) stosowane były przy badaniu struktury warstw fulerenowych osadzonych różnymi metodami na powierzchni elektrod [53]. Pozwalały one także śledzić zmiany strukturalne warstwy towarzyszące procesowi redukcji. Pomiar natężenia prądu tunelowego płynącego pomiędzy końcówką sondy a powierzchnią fulerenu umożliwia badanie *in situ* zmian przewodnictwa filmu w procesie domieszkowania go kationami elektrolitu podstawowego [53]. SECM, działając podobnie jak technika wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem, może być użyteczna przy badaniu produktów redukcji warstwy fulerenowej, rozpuszczalnych w roztworze.

Pomiary z użyciem elektrod pasmowych (*interdigitated array electrodes*) również pozwalają na pomiary przewodnictwa *in situ* [54–56].

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), podobnie jak technika STM, pozwala obserwować zmiany morfologii filmów fulerenowych w procesach utleniania i redukcji [57–59]. Dyfrakcja elektronów na monokryształach

C₆₀ umożliwia natomiast badania krystalograficzne niedomieszkowanych warstw oraz filmów interkalowanych kationami [60]. Podobnych informacji dostarcza technika dyfrakcji promieni Roentgena (XRD) [56, 57, 61–63].

Aniony fulerenowe powstające w procesie elektroredukcji charakteryzują się wysoką delokalizacją ładunku na sieci węglowej. Liczne badania metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) [64–68] pokazały, że jony te w roztworach dają silne sygnały rezonansowe, podobnie jak swobodne rodniki organiczne. Badania EPR *in situ* i *ex situ* stałych warstw fulerenowych dostarczają informacji o stopniu redukcji sieci węglowej w zależności od potencjału oraz o delokalizacji elektronów zajmujących poziom LUMO cząsteczki C₆₀ w stałych warstwach domieszkowanych kationami metali alkalicznych [55, 69–71].

Widma uzyskane metodą spektroskopii Ramana [72, 73] pozwalają określić energię oddziaływania kationów z anionami fulerenowymi w zredukowanych cienkich filmach fulerenowych.

Charakterystyczne widma anionów fulerenowych w bliskiej podczerwieni oraz w zakresie widzialnym i nadfioletowym pozwalają natomiast na wykorzystanie techniki spektroskopii UV-VIS przy detekcji stopnia redukcji sieci węglowej [74, 75].

Badania warstw fulerenowych techniką spektrometrii masowej dostarczają informacji o ich składzie w zależności od potencjału redukcji i stosowanego elektrolitu podstawowego [51].

METODY TWORZENIA CIENKICH KRystalicznych WARSTW C₆₀ i C₇₀ ORAZ CHARAKTERYSTYKA STANU ICH POWIERZCHNI

Cienkie polikrystaliczne filmy fulerenowe tworzą się w wyniku osadzania fulerenów na powierzchni elektrod. Kryształy C₆₀ lub C₇₀ związane są siłami adhezji z powierzchnią metali. Zarówno struktura powierzchniowa tych filmów, jak i ich grubość zależą od metody osadzania fulerenu. Można wyróżnić cztery podstawowe techniki tworzenia cienkich warstw fulerenowych:

- (i) odparowanie rozpuszczalnika z rozcieńczonego roztworu fulerenu;
- (ii) osadzanie próżniowe (sublimacja) fulerenu na powierzchni elektrod;
- (iii) osadzanie fulerenu w wyniku elektrochemicznego utleniania anionów fulerenowych;
- (iv) tworzenie warstw techniką Langmuira–Blodgett.

Pierwsza metoda, polegająca na naniesieniu kropli roztworu zawierającego fuleren na powierzchnię elektrody, a następnie odparowaniu rozpuszczalnika, jest techniką najprostszą i najczęściej stosowaną [51–55, 73, 74, 76–84].

Do tworzenia polikrystalicznych warstw fulerenowych powszechnie używano benzenu [51, 53, 54, 74, 76, 77], toluenu [48, 52, 53, 55, 78, 81–84] i dichlorometanu [53, 73, 76, 79, 80]. Rozpuszczalniki te zapewniają dobrą rozpuszczalność fulerenu i mają wysoką prężność pary, ułatwiającą szybkie odparowanie. Znając stężenie fulerenu i objętość roztworu naniesionego na powierzchnię elektrody, można obliczyć masę fulerenu osadzonego na elektrodzie. Przyjmując, że monowarstwie odpowiada $1,6 \times 10^{-10}$ mol/cm², wyznaczyć można ilość monowarstw pokrywających powierzchnię elektrody. Prowadzono badania filmów o grubości odpowiadającej 20–1000 monowarstw.

Morfologia powierzchni tych warstw badana była metodami skaningowej mikroskopii tunelowej [53] oraz skaningowej mikroskopii elektronowej [57]. Wyniki pokazują, że powstające w tych warunkach polikrystaliczne warstwy fulerenowe charakteryzują się dużą niejednorodnością oraz chropowatością powierzchni [53, 57]. Można również oczekiwać obecności cząsteczek rozpuszczalnika w polikrystalicznych strukturach tworzonych tą metodą [85, 86]. Compton i wsp. [79, 80] wskazywali natomiast, że gwałtowne odparowanie rozpuszczalnika w strumieniu gorącego powietrza prowadzi do znacznej poprawy struktury cienkich warstw fulerenowych.

Cienkie warstwy C₆₀ oraz C₇₀ otrzymywane metodą osadzania w próżni [54, 56, 57, 75] charakteryzuje znacznie lepsza jednorodność powierzchni. Nishizawa i wsp. [56] pokazali, że gęstość tak tworzonych warstw C₆₀ jest jedynie nieco niższa od gęstości monokrystalicznego fulerenu C₆₀. Jednak i w tym wypadku stała faza osadzona na powierzchni elektrody składa się z krystalitów fulerenu [56].

Metoda elektrochemiczna tworzenia cienkich warstw fulerenowych wykorzystuje różnice w rozpuszczalności C₆₀ i soli anionów C₆₀ⁿ⁻. Polega ona na potencjostatycznej elektrolizie cząsteczek C₆₀ lub anionów C₆₀ⁿ⁻. W zależności od potencjału utleniania możliwe jest osadzanie na powierzchni elektrod zarówno kryształów C₆₀ [49, 50], jak i soli fulerenowych trudno rozpuszczalnych w danym środowisku [58, 59, 87–93]. Dobór właściwego czasu elektrolizy pozwala natomiast kontrolować grubość tworzonych warstw fulerenowych. Filmy otrzymane tym sposobem charakteryzuje duża jednorodność powierzchni oraz stosunkowo mała porowatość.

Ze względu na hydrofobową naturę molekuł C₆₀ oraz procesy agregacji trudno jest uzyskać stabilne fulerenowe filmy Langmuira–Blodgett. Jakość oraz stabilność tych warstw ulegają poprawie w obecności kwasu arachidowego [94]. W układach tych cząsteczki C₆₀ są immobilizowane przez długie łańcuchy węglowe kwasu tłuszczowego. Inny sposób poprawy stabilności tych warstw polega na stosowaniu pochodnych C₆₀ [95] oraz na modyfikacji powierzchni elektrod związkami tioalkilowymi lub jodem, prowadzącej do wzrostu charakteru hydrofobowego metalicznych elektrod [53].

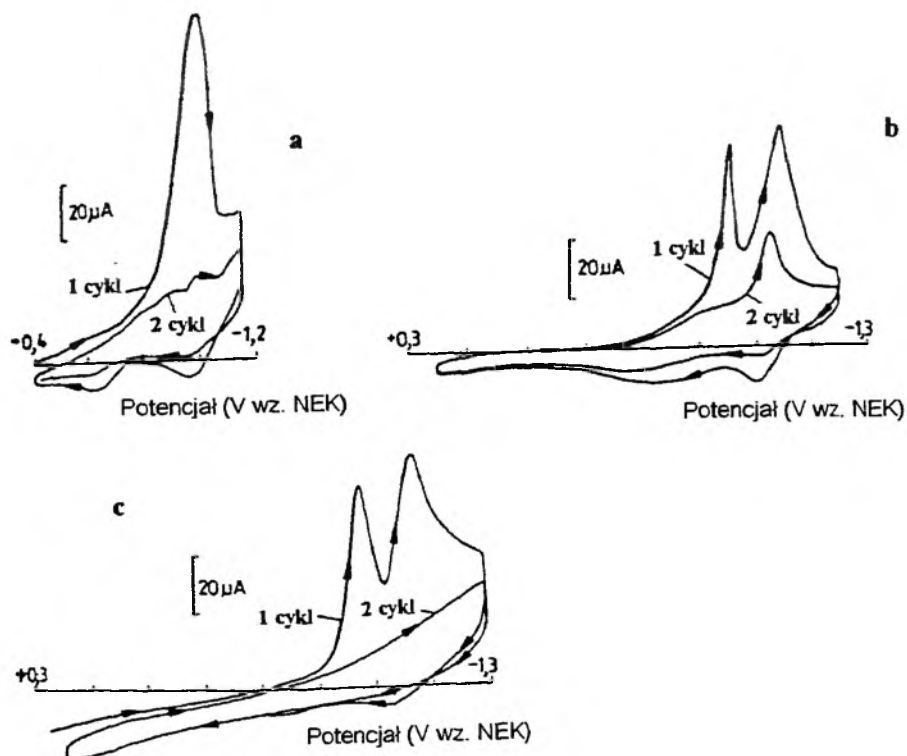
ELEKTROCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI CIENKICH KRystalicznych WARSTW FULERENOWYCH

Efekt elektrolitu podstawowego

Rozmiary kationów elektrolitu podstawowego mają decydujący wpływ na elektrochemiczne zachowanie cienkich warstw fulerenowych. Z tego względu elektrolity można podzielić na trzy grupy:

- (i) sole kationów alkalicznych i metali ziem alkalicznych,
- (ii) sole tetraalkiloamoniowe,
- (iii) sole kompleksów kationów metali.

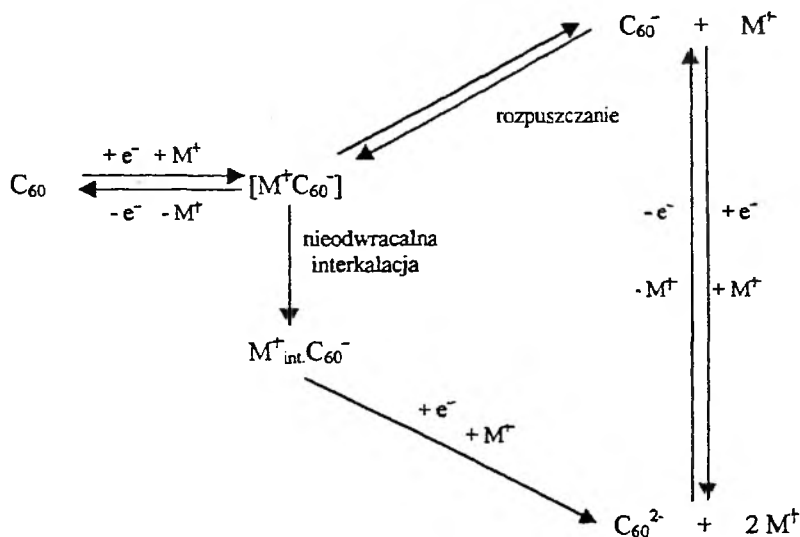
Sole kationów alkalicznych i metali ziem alkalicznych. Na rys. 3 przedstawiono chronowoltamperometryczne krzywe redukcji cienkiej warstwy C_{60} w roztworze acetonitrylu zawierającego sole jonów Li^+ , Na^+ i Ba^{2+} [80]. Jednoelektronowe procesy redukcji fulerenu prowadzą do tworzenia soli o składzie LiC_{60} , NaC_{60} oraz $Ba(C_{60})_2$. Proces redukcji C_{60} jest nieodwracalny



Rys. 3. Cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna warstwy C_{60} rejestrowana w roztworze acetonitrylu zawierającym (a) 0,1 M $LiClO_4$, (b) 0,1 M $Ba(ClO_4)_2$ i (c) 0,1 M $NaClO_4$. Szybkość zmian potencjału wynosiła 0,1 V/s [80]

i prowadzi do utraty elektrochemicznej aktywności stałej fazy fulerenowej. Brak jest zgodności w interpretacji takiego zachowania. Badania z zastosowaniem mikrowagi kwarcowej pokazują [48], że produkty jednoelektronowej redukcji C_{60} w środowisku acetonitrylu ulegają rozpuszczeniu. Prace grupy Comptona [79, 80] wskazują natomiast na przebieg procesu nieodwracalnej interkalacji stałej warstwy kationami metali i tworzenia nieprzewodzącej fazy stałej na powierzchni elektrody. Jehoulet i wsp. [53] sugerowali, że utrata elektrochemicznej aktywności warstwy związana jest z następczą reakcją dysproporcjonowania prowadzącą do tworzenia soli M_3C_{60} .

Niezgodności w interpretacji procesów redukcji C_{60} mogą być wynikiem zarówno różnic strukturalnych badanych warstw fulerenowych, jak i różnych warunków prowadzenia pomiaru. Dla procesu redukcji stałej fazy fulerenowej zaproponowano następujący mechanizm [81]:



Schemat 1

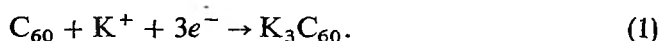
Redukcja C_{60} prowadzi do tworzenia przejściowego produktu $[M^+ C_{60}^-]$. Może on ulegać rozpuszczeniu lub nieodwracalnej strukturalnej reorganizacji. W wyniku drugiego z wymienionych procesów tworzy się na powierzchni elektrody stabilna warstwa $M^+_{\text{int.}} C_{60}^-$. Produkt tej nieodwracalnej interkalacji nie ulega utlenieniu do C_{60} . Można go natomiast zredukować, przy czym produkty tego procesu rozpuszczają się w roztworze acetonitrylu. Sprzężone z wymianą elektronu konkurencyjne procesy nieodwracalnej interkalacji i rozpuszczania tworzącej się soli bardzo istotnie zależą od warunków pomiarowych [81]. Zmiana parametru kinetycznego eksperymentu (szybkości zmian potencjału w chronowoltamperometrii czy czasu trwania elektrolizy w warunkach chronoamperometrycznych) prowadzi do przesunięcia równowagi bądź w kierunku pro-

cesu rozpuszczania, bądź też w kierunku procesu nieodwracalnej interkalacji fazy fullerenej kationami elektrolitu. W środowisku acetonitrylu, przy wysokich szybkościach zmian potencjału w warunkach chronowoltamperometrycznych, praktycznie cała warstwa C_{60} ulega domieszkowaniu kationami metali alkalicznych [81] i tworzy się nieaktywna elektrochemicznie, stabilna warstwa o składzie $M^+_{int}.C_{60}^-$. Struktura tej warstwy badana była metodą dyfrakcji elektronów [60, 96]. Stwierdzono, że tworzenie $M^+_{int}.C_{60}^-$ nie prowadzi do zmiany struktury kryształów. Cząsteczki C_{60} w dalszym ciągu tworzą sieć o symetrii *fcc*. Na skutek przyciągającego oddziaływania kationów metalu oraz anionów fullerenowych zmniejsza się natomiast parametr sieciowy a_0 .

Podobne właściwości elektrochemiczne obserwowano dla cienkich warstw C_{70} [53, 80]. Również w tym wypadku wyniki badań pokazują, że warstwa fulerenu domieszkowana kationami metali alkalicznych jest nieaktywna elektrochemicznie.

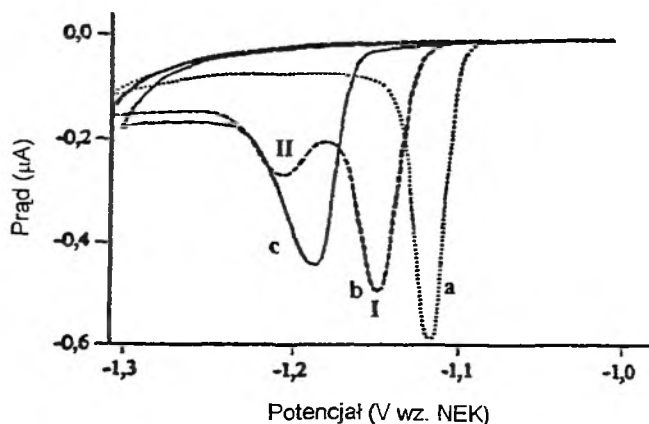
Większość pomiarów właściwości redoks warstw fullerenowych prowadzono w środowisku acetonitrylu. Odpowiedni dobór rozpuszczalnika pozwala natomiast przesuwać równowagę między interkalacją a rozpuszczaniem tworzącej się soli [81]. Podobnie jak w acetonitrylu, również w roztworach dimetylosulfotlenku oraz węglanu propylenu proces redukcji C_{60} prowadzi do tworzenia nieaktywnych elektrochemicznie warstw C_{60} na powierzchni elektrod. Przy wysokich szybkościach polaryzacji udaje się jednak zaobserwować odwracalne utlenienie produktu przejściowego $[M^+C_{60}^-]$ (schemat 1). W roztworze węglanu propylenu także obserwowano odwracalną interkalację cienkiej warstwy C_{60} jonami metali alkalicznych [74]. Seger i wsp. [78] wskazywali jednak na bardzo szybkie rozpuszczanie stałej fazy towarzyszące procesowi redukcji C_{60} i C_{70} w tym rozpuszczalniku.

Opublikowano ostatnio wiele prac ukazujących wyniki badań właściwości elektrochemicznych stałych faz fullerenowych w roztworach wodnych [97–102]. Rys. 4 przedstawia chronowoltamperometryczne krzywe redukcji C_{60} w roztworach wodorotlenku litu, sodu i potasu. Przesunięcie potencjału redukcji warstwy fullerenej w kierunku potencjałów ujemnych w szeregu $K^+ < Na^+ < Li^+$ jest wynikiem wzrastającej energii hydratacji kationów metali alkalicznych w tym szeregu. Mechanizm procesów elektrodowych zależy od rodzaju elektrolitu. W roztworach zawierających duże kationy metali, takie jak np. K^+ , trójelektronowy proces (1) prowadzący do tworzenia soli K_3C_{60} odpowiedzialny jest za formowanie się pojedynczego pików redukcji [101].

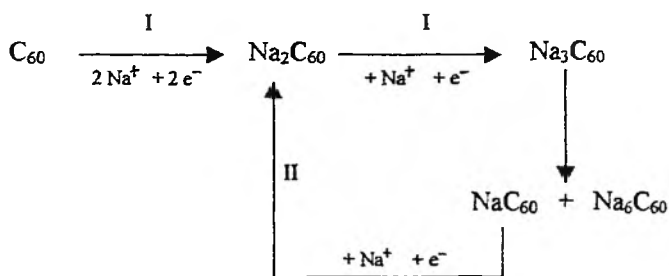


Warstwa fulerenu domieszkowana jonami potasowymi ma właściwości przewodzące. Jest ona również nieaktywna elektrochemicznie zarówno w katodowym, jak i anodowym zakresie potencjałów.

W wypadku kationów metali o mniejszych rozmiarach (Li^+ oraz Na^+) proces redukcji cienkiej warstwy C_{60} jest bardziej złożony. Schemat 2 przed-



Rys. 4. Cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna warstwy C_{60} ($8,5 \times 10^{-8}$ mol/cm²) rejestrowana w roztworze wodnym zawierającym 1 M KOH (a), 1 M NaOH (b) i 1 M LiOH (c). Szybkość zmian potencjału wynosiła 10 mV/s [97]



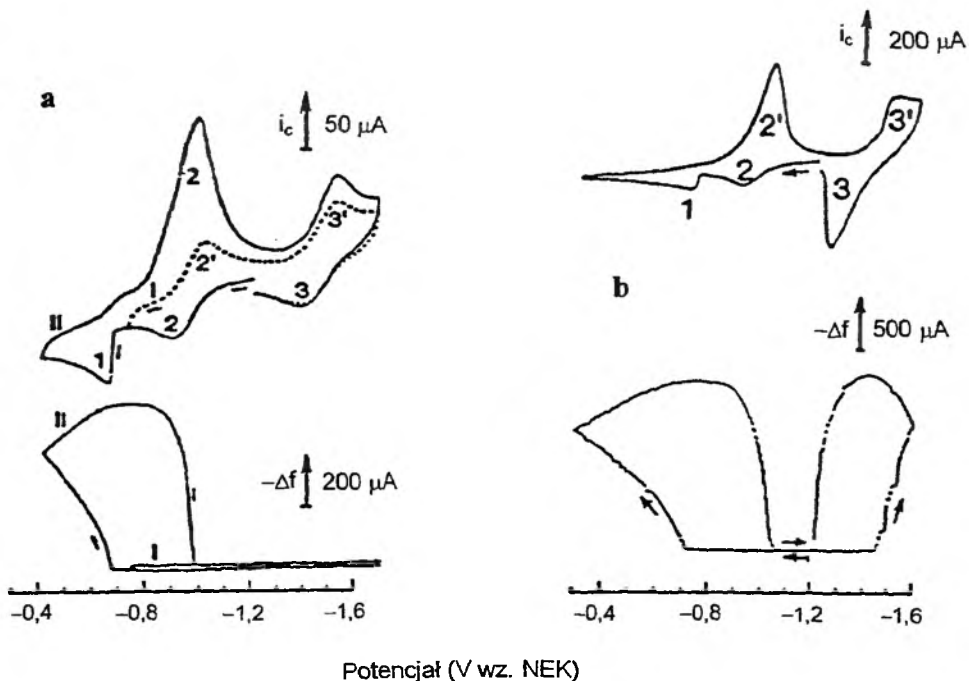
Schemat 2

stawia proponowany mechanizm redukcji fulerenu w roztworze wodnym zawierającym jony sodowe [101]. Tworząca się sól Na_3C_{60} ulega procesowi dysproporcjonowania. Ostatecznym produktem elektrolizy w tym układzie jest zatem związek o wzorze Na_6C_{60} .

W przeciwieństwie do warstwy domieszkowanej jonami potasowymi struktury zawierające małe jony Li^+ lub Na^+ ulegają utlenianiu [98]. Szucs i wsp. [100] sugerowali, że niewielka część fulerenu poddanego procesowi redukcji w tym środowisku ma właściwości przewodzące. Pozostała, znacznie większa ilość zredukowanego C_{60} zachowuje się jak półprzewodnik typu *n*. Na podstawie analizy fotoprądów rejestrowanych dla różnych układów redoks ustalono, że wartość przerwy energetycznej dla tego materiału wynosi 1,82 eV [100].

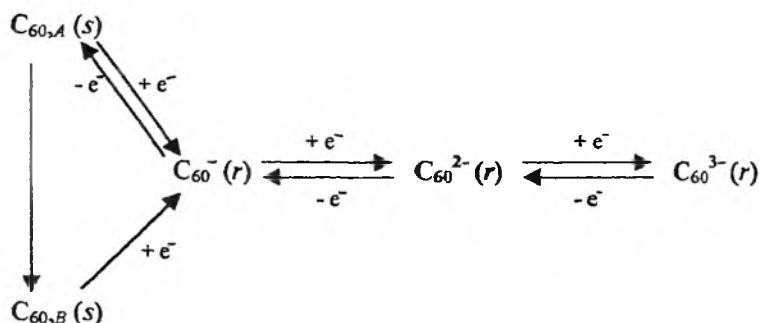
Wykorzystując zdolność zredukowanych warstw fulerenowych do wymiany przeciwjonów, uzyskano szereg filmów domieszkowanych jednocześnie dwoma kationami metalu [101, 102]. Stechiometria tworzących się domieszkowanych warstw zależy od składu wodnego roztworu zawierającego odpowiednie kationy metalu oraz ich stężenia.

Odmienne podejście do problemów związanych z elektrochemią cienkich warstw fulerenowych przedstawił zespół Kadisha [49, 50]. Roztworem wyjściowym w tych badaniach był acetonitryl zawierający jony C_{60}^{2-} powstałe w warunkach potencjostatycznej redukcji stałego fulerenu. Przebieg procesów utleniania i redukcji tych jonów śledzony był chronowoltamperometrycznie oraz techniką mikrowagi kwarcowej. Wyniki uzyskane dla roztworu acetonitrylu zawierającego KPF_6 oraz $CsAsF_6$ przedstawiono na rys. 5. Proces utleniania

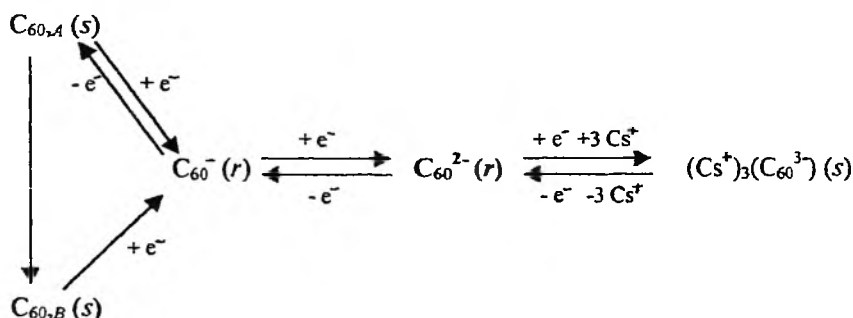


Rys. 5. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne oraz krzywe mikrowagimetryczne rejestrowane za pomocą elektrody kwarcowej pokrytej warstwą złota w roztworze acetonitrylu zawierającym 0,9 mM C_{60}^{2-} i 0,1 M KPF_6 (a) oraz 1,30 mM C_{60}^{2-} i 0,1 M $CsAsF_6$ (b). Szybkość zmian potencjału wynosiła 0,05 V/s (a) oraz 0,1 V/s (b) [50]

anionów C_{60}^- prowadzi do tworzenia dwóch form stałej fazy na powierzchni elektrody, różniących się istotnie właściwościami elektrochemicznymi. W roztworze KPF_6 dalsza redukcja anionu C_{60}^- nie powoduje osadzania fazy stałej na powierzchni elektrody. Procesy utleniania i redukcji anionów fulerenowych w roztworze acetonitrylu w obecności jonów K^+ przedstawiono na schemacie 3 [50]. W schemacie tym symbol *s* oznacza fazę stałą osadzoną na powierzchni elektrody, *r* zaś — formę rozpuszczalną w roztworze. W roztworze zawierającym kationy Cs^+ obserwuje się natomiast wytrącanie nierozpuszczalnej w acetonitrylu soli Cs_3C_{60} (schemat 4).

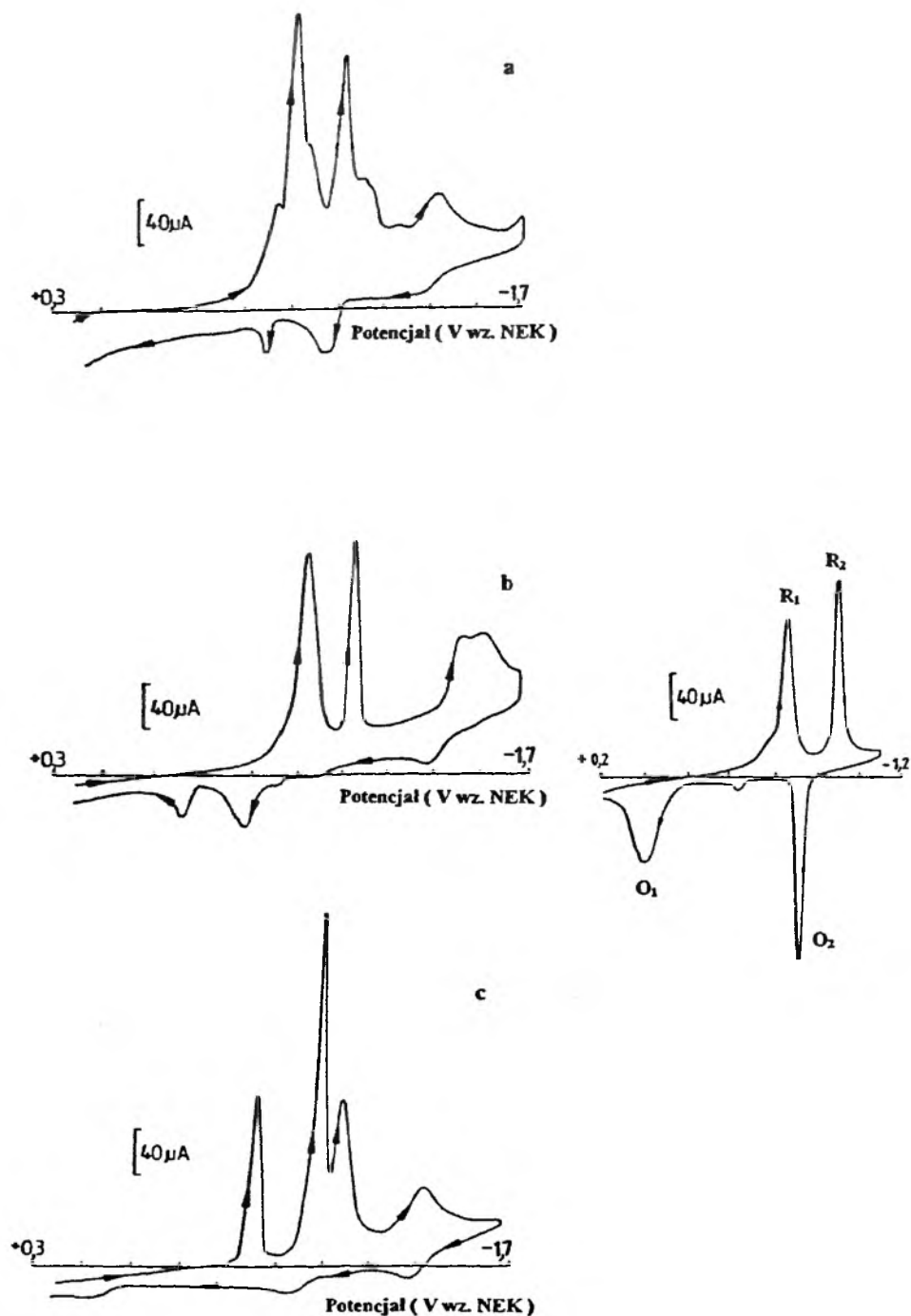


Schemat 3



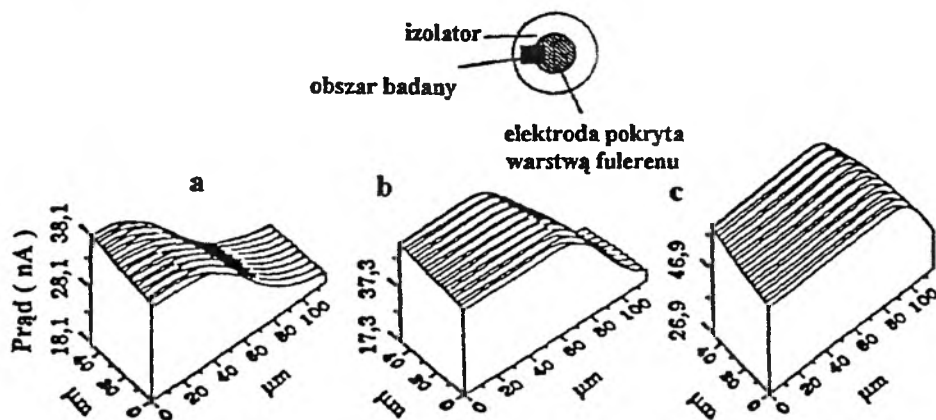
Schemat 4

Sole kationów tetraalkiloamoniowych. W przeciwieństwie do omawianych uprzednio układów, domieszkowanie cienkich warstw fulerenowych kationami tetraalkiloamoniowymi przebiega odwracalnie [48, 53, 79, 80, 83, 84]. Na rys. 6 pokazano chronowoltamperometryczne krzywe redukcji warstwy C_{60} uzyskane w acetonitrylu zawierającym różne sole tetraalkiloamoniowe. W przypadku roztworu zawierającego nadchloran tetra-*n*-butyloamoniowy przedstawiono wyniki badań dla dwóch zakresów potencjałów. Pierwsze dwa odwracalne powierzchniowe piki redukcji obserwowane w warunkach chronowoltamperometrycznych odpowiadają tworzeniu nierozpuszczalnych soli tetraalkiloamoniowych anionów C_{60}^- i C_{60}^{2-} . W zakresie potencjałów pików R_1 (rys. 6b) 95% fulerenu ulega redukcji z wytworzeniem $(TBA^+)(C_{60}^-)$ [53]. Sól ta prawie całkowicie ulega utlenieniu przy potencjałach pików O_1 . Ładunek odpowiadający pikowi R_2 jest jednak znacznie mniejszy, wskazując, że jedynie 60% filmu tworzy sól o składzie $(TBA^+)_2(C_{60}^{2-})$. Odmienne zachowanie cienkich filmów C_{60} i C_{70} w roztworach zawierających kationy metali alkalicznych i kationy tetraalkiloamoniowe wynika przede wszystkim z różnicy rozmiarów jonów. Małe kationy metali wnikają w przestrzenie międzywęzłowe, nie zmieniając istotnie struktury sieci. Domieszkowanie dużymi kationami tetraalkilo-



Rys. 6. Cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna warstwy C_{60} rejestrowana w roztworze acetonitrylu zawierającym (a) $0,1 M Et_4NClO_4$, (b) $0,1 M n-Bu_4NClO_4$ (w dwóch różnych zakresach potencjałów), (c) $0,1 M n-Hx_4NClO_4$. Szybkość zmian potencjału wynosiła $0,1 V/s$ [80]

amoniowymi prowadzi natomiast do reorganizacji sieci krystalograficznej. Badania prowadzone techniką SECM pokazują [53], że warstwa staje się bardziej jednorodna, mniej porowata i początkowo bardziej podatna na procesy domieszkiwania kationami. Wyniki tych badań przedstawiono na rys. 7. W procesie redukcji C_{60} następuje również usunięcie z warstwy fulerenu uwieczonych

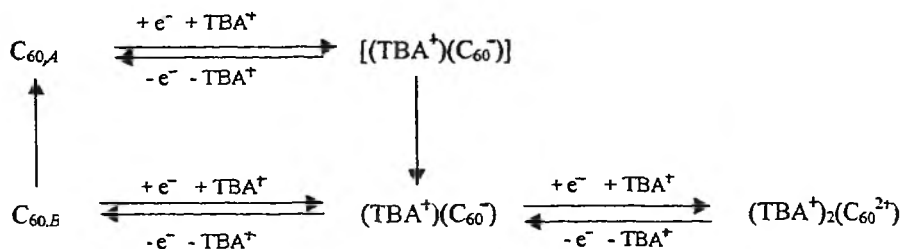


Rys. 7. Wyniki badań zmian morfologicznych na granicy cienka warstwa C_{60} /teflon za pomocą techniki elektrochemicznej skaningowej mikroskopii (SECM) prowadzone w roztworze acetonitrylu zawierającym 0,1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ oraz tetrametyl-*p*-fenylenodiaminę jako mediator; (a) świeżo przygotowana warstwa C_{60} , (b) warstwa C_{60} po redukcji w zakresie potencjałów pierwszego pików katodowego w czasie 10 minut, (c) warstwa C_{60} po redukcji w zakresie potencjałów pierwszego pików katodowego w czasie 35 minut. Sondę stanowiła elektroda platynowa o średnicy $25\ \mu\text{m}$; $i_{T\infty} = 30,7\ \text{nA}$ [53]

tam cząsteczek rozpuszczalnika [53]. Konsekwencją zmiany zarówno struktury, jak i właściwości warstwy są różnice w prądach redukcji rejestrowanych w pierwszym i kolejnych cyklach chronowoltamperometrycznych. Zaskakuje fakt, że efekt ten jest znacznie wyraźniejszy w wypadku małych jonów tetraetyloamoniowych [83] niż dużych kationów tetra-*n*-butylo- czy tetra-*n*-oktyloamoniowych [53, 80].

Wyniki przedstawione na rys. 6b pokazują, że w wypadku procesu wymiany pierwszego elektronu potencjałowe rozseparowanie pików R_1 i O_1 jest bardzo duże i wynosi około 500 mV. Bard i wsp. [53] efekt ten wiążą z przebiegiem procesu istotnej reorganizacji warstwy, wymagającej nakładu dodatkowej energii. Różnica potencjałów pików odpowiadających wymianie drugiego elektronu (R_2 i O_2) jest znacznie mniejsza, wskazując, że zmiany strukturalne towarzyszące temu procesowi nie są tak istotne jak w wypadku procesu wymiany pierwszego elektronu.

Podobnie jak dla kationów metali alkalicznych, również w wypadku domieszkiwania stałego fulerenu jonami tetraalkiloamoniowymi postulowano tworzenie formy przejściowej $[(\text{TBA}^+)(\text{C}_{60}^-)]$, ulegającej reorganizacji z wytworzeniem stabilnej struktury [53]. Proces domieszkiwania cienkiej warstwy C_{60} jonami tetra-*n*-butyloamoniowymi można zatem przedstawić następującym schematem:

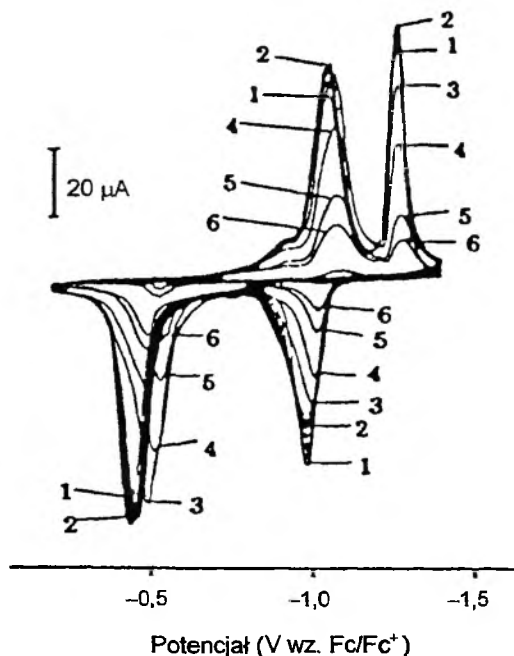


Schemat 5

Symbole *A* oraz *B* odpowiadają różnym strukturom, tworzącym się na skutek reorganizacji warstwy fulerenu, towarzyszącej wymianie pierwszego elektronu.

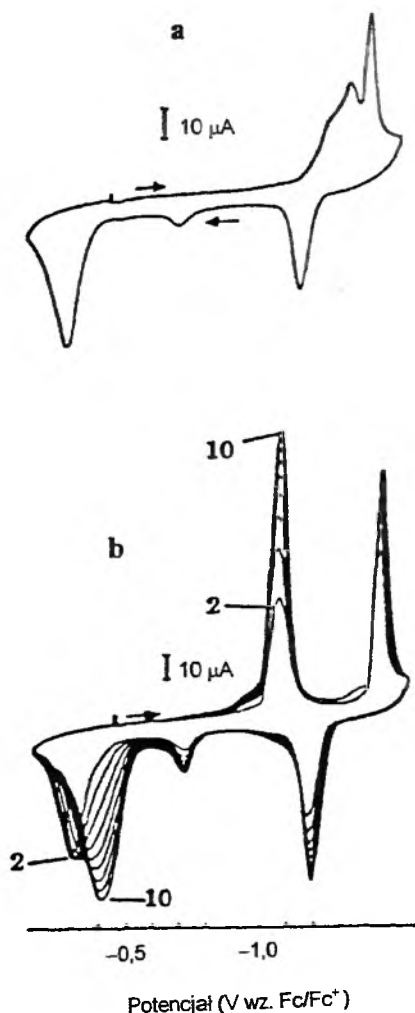
Badania prowadzone metodą SECM pokazują [53], że całkowicie, jednoelektronowo zredukowana warstwa fulerenu $(TBA^+)(C_{60}^-)$ jest izolatorem. Częściowo zredukowany film $(TBA^+)_x(C_{60}^{x-})$ ($0 < x < 1$) wykazuje natomiast znacznie większe przewodnictwo.

Wielocykliczna chronowoltamperometria pozwala śledzić stabilność właściwości elektrochemicznych warstwy C_{60} (rys. 8). W pierwszych cyklach obser-



Rys. 8. Wielocykliczna krzywa chronowoltamperometryczna warstwy C_{60} rejestrowana w roztworze acetonitrylu zawierającym 0,1 M *n*-Bu₄NasF₆. Szybkość zmian potencjału wynosiła 0,2 V/s. (1) pierwszy cykl, (2) 10 cykl, (3) po 5 minutach cyklicznej polaryzacji, (4) po 10 minutach cyklicznej polaryzacji, (5) po 20 minutach cyklicznej polaryzacji, (6) po 25 minutach cyklicznej polaryzacji [53]

wuje się nieznaczne podwyższenie prądów pików R_1/O_1 i R_2/O_2 . Długotrwała polaryzacja prowadzi natomiast do utraty aktywności elektrochemicznej filmu. Takie zachowanie warstw C_{60} wiązano ze zmianami ich struktury krystalicznej [53]. Usunięcie cząsteczek rozpuszczalnika oraz zmniejszenie porowatości stałej fazy fulerenu (rys. 7) powoduje, że warstwy C_{60} leżące bliżej powierzchni elektrody nie mają bezpośredniego kontaktu z roztworem elektrolitu i są niedostępne dla procesu redukcji i domieszkowania kationami tetraalkiloamoniowymi.

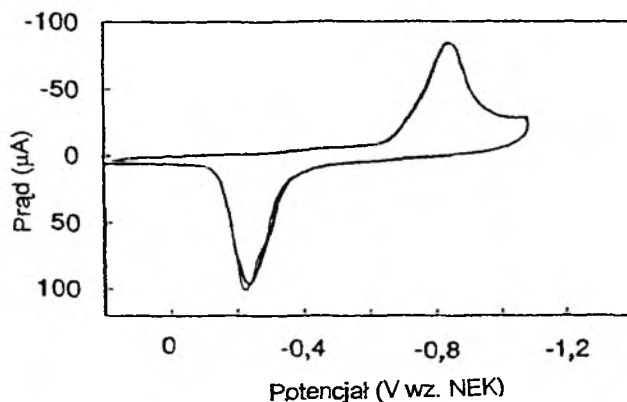


Rys. 9. a: Cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna świeżo przygotowanej warstwy C_{70} rejestrowana w roztworze acetonitrylu zawierającym 0,1 M $n\text{-Bu}_4\text{NAsF}_6$. Szybkość zmian potencjału wynosiła 0,2 V/s. b: Wielocykliczna krzywa chronowoltamperometryczna warstwy C_{70} rejestrowana w roztworze acetonitrylu zawierającym 0,1 M $n\text{-Bu}_4\text{NAsF}_6$. Szybkość zmian potencjału wynosiła 0,2 V/s. Numery przy krzywych odpowiadają numerom cykli [53]

Polaryzacja elektrody pokrytej cienką warstwą C_{60} do potencjałów bardziej ujemnych prowadzi do wymiany kolejnych elektronów (rys. 6). Produkty tych procesów są rozpuszczalne w acetonitrylu i warstwa fulerenu usuwana jest z powierzchni elektrody [53, 80].

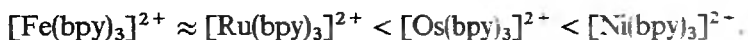
Mimo ogólnego podobieństwa, elektrochemiczne właściwości cienkich warstw C_{60} i C_{70} wykazują pewne różnice. Rys. 9 przedstawia cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne rejestrowane dla elektrody pokrytej C_{70} w roztworze acetonitrylu zawierającym nadchloran tetra-*n*-butyloamoniowy jako elektrolit podstawowy [53]. Różnica potencjałów redukcji fulerenu C_{70} między pierwszym a kolejnymi cyklami (ok. 200 mV) świadczy o znacznie większej reorganizacji warstwy C_{70} towarzyszącej wymianie pierwszego elektronu. W początkowym cyklu jedynie ok. 25% C_{70} ulega redukcji i tworzeniu soli $(TBA^+)(C_{70}^-)$. W kolejnych cyklach ilość ta wzrasta do około 30%, po czym, podobnie jak to miało miejsce dla warstwy C_{60} , film powoli traci swoją aktywność elektrochemiczną. Ogólnie jednak, w warunkach cyklicznej polaryzacji właściwości redoks warstw C_{70} są bardziej stabilne.

Sole kompleksów kationów metali. Dla układów, w których rozmiar kationów elektrolitu podstawowego jest zbliżony do rozmiaru cząsteczek C_{60} , można oczekiwać odwracalnej interkalacji warstwy fulerenu tymi kationami. Prawdopodobnie tę potwierdzają wyniki badań procesu domieszkowania cienkich filmów fulerenu jonami kompleksowymi metali przejściowych $[M(bpy)_3]^{2+}$ ($M = Fe, Ni, Ru, Os, Mn, Zn, Cd$; $bpy = 2,2'$ -bipirydyna) [56, 58, 103] i $[Co(tpy)]^{2+}$ ($tpy = 2,2':6'2''$ -terpirydyna) [52]. Przykładową krzywą chronowoltamperometryczną odwracalnej interkalacji polikrystalicznej warstwy C_{60} jonami $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ przedstawiono na rys. 10. Wyniki badań dyfrakcji promieni X warstwy niedomieszkowanej oraz domieszkowanej pokazu-

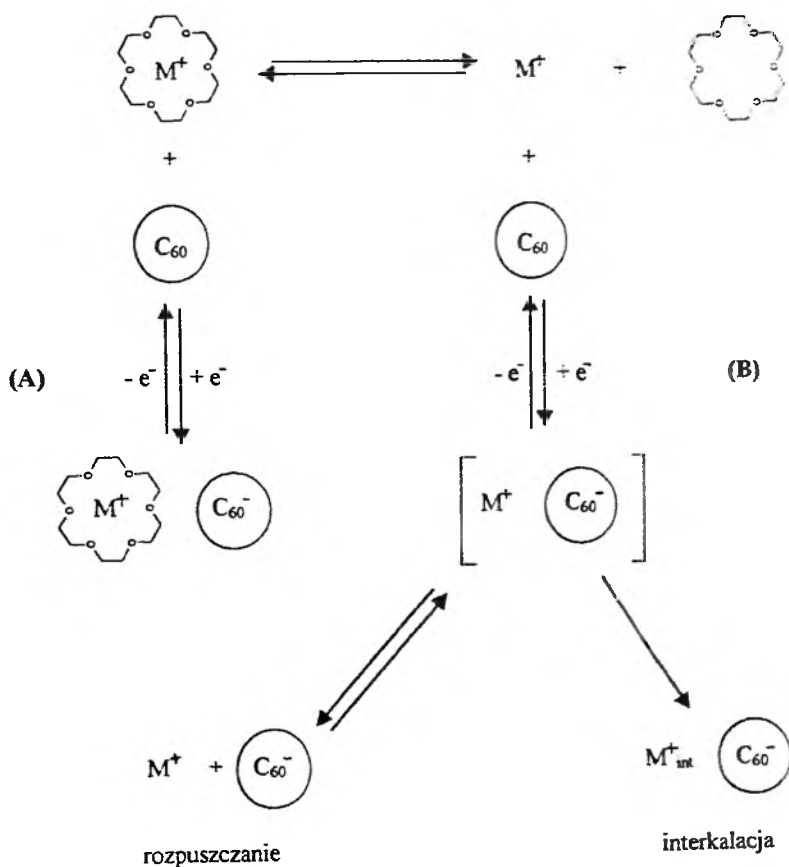


Rys. 10. Cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna warstwy C_{60} o grubości $0,34 \mu m$ rejestrowana w roztworze acetonitrylu zawierającym $50 \text{ mM } [Ru(bpy)_3](ClO_4)_2$. Szybkość zmian potencjału wynosiła $0,05 \text{ V/s}$ [56]

ją, że procesowi redukcji fulerenu towarzyszy zmiana struktury krystalograficznej [56], podobnie jak w wypadku domieszkowania stałych fulerenów jonami tetraalkiloamoniowymi. Zredukowane w obecności kationów kompleksów metali przejściowych warstwy fulerenowe wykazują znacznie wyższe przewodnictwo niż fazy niedomieszkowane [56, 58]. Przewodnictwo tych warstw zależy również od rodzaju jonu elektrolitu podstawowego i w wypadku bipirydynowych kompleksów rośnie w szeregu:



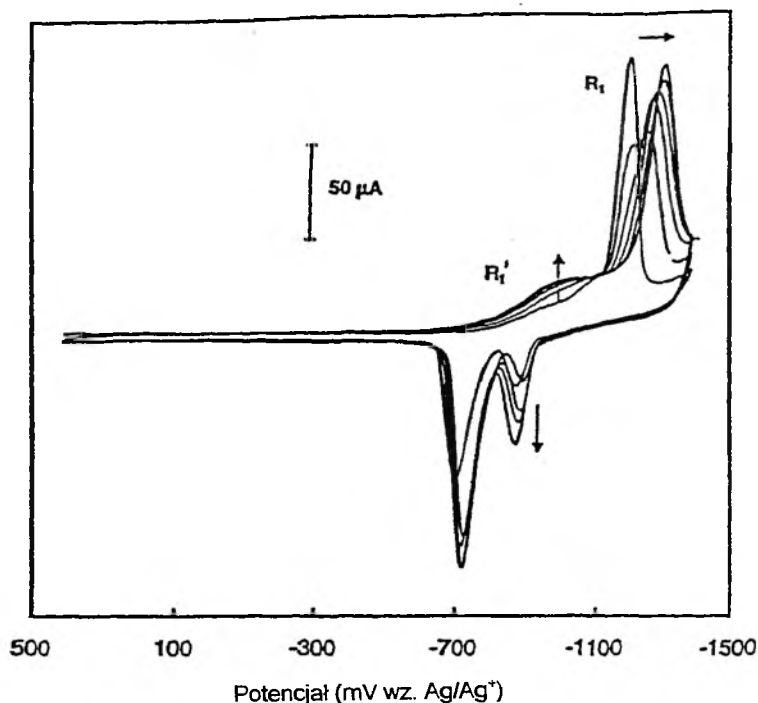
Przewodnictwo warstw domieszkowanych ulega bardzo istotnemu zmniejszeniu w obecności tlenu [56]. Efekt ten jest prawdopodobnie wynikiem indukowanego adsorpcją cząsteczek O_2^- przeniesienia elektronów z pasma przewodzenia fazy stałej i obniżenia gęstości nośników ładunku w domieszkowanej warstwie fulerenowej.



Schemat 6

Szczególnie interesującymi z praktycznego punktu widzenia są procesy redukcji warstw fulerenowych w obecności kompleksów kationów metali alkalicznych z ligandami makrocyklicznymi, o rozmiarach bardzo zbliżonych do rozmiarów cząsteczek C_{60} . W przeciwieństwie do omawianych uprzednio kompleksów metali przejściowych, mają one bardzo ujemny potencjał redukcji, co pozwala na badanie właściwości elektrochemicznych warstw fulerenowych w szerszym zakresie potencjałów. W wypadku kationów kompleksów metali przejściowych możliwości badania procesów redukcji warstwy C_{60} ograniczone są do procesów wymiany pierwszego [52, 56, 103] lub pierwszego i drugiego [58] elektronu.

Badano redukcję warstwy fulerenu C_{60} w obecności kompleksów metali alkalicznych z eterem koronowym 18-C-6 [82]. Analizując reakcje elektrodowe w tych układach, uwzględnić należy energie wiązania kationów metalu przez eter koronowy, energie odwracalnej interkalacji kompleksu oraz energię nieodwracalnej interkalacji kationów metali alkalicznych. Złożone procesy elektroredukcji warstwy C_{60} w obecności kompleksów kationów metali alkalicznych i eterów koronowych przedstawiono na schemacie 6 [82]. W roztworach zawierających kompleksy Li^+ i Cs^+ redukcja fulerenu prowadzi do dysocjacji kompleksu i nieodwracalnej interkalacji warstwy jonami metali alkalicznych

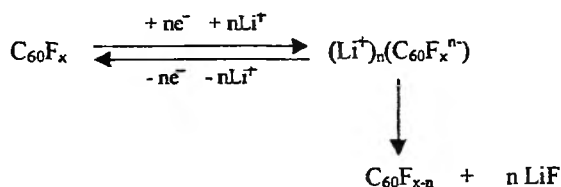


Rys. 11. Wielocykliczna krzywa chronowoltamperometryczna warstwy C_{60} ($4,1 \times 10^{-8}$ mol/cm², ok. 260 monowarstw) rejestrowana w roztworze acetonitrylu zawierającym 0,1 M KPEF₆ i 0,15 M 18-C-6. Szybkość zmian potencjału wynosiła 0,2 V/s [82]

(droga (B) na schemacie 6). W wypadku kompleksu K^+ energia wiązania kationu metalu przez ligand jest na tyle wysoka, że powstaje sól $[K@18-C-6]C_{60}$, a proces domieszkowania warstwy przebiega odwracalnie (A). Ilustruje to krzywa chronowoltamperometryczna przedstawiona na rys. 11.

WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROCHEMICZNE CIENKICH, KRYSTALICZNYCH WARSTW POCHODNYCH FULERENÓW

Wprowadzenie do cząsteczki fulerenu silnie elektroujemnych podstawników prowadzi do przesunięcia potencjału redukcji sieci węglowej w kierunku mniej ujemnych potencjałów. Efekt ten obserwowano [104, 105], badając właściwości redoks szeregu fluoropochodnych fulerenu C_{60} ($C_{60}F_x$, gdzie $x = 15-50$). W obecności soli Li^+ , podobnie jak dla prostego C_{60} , proces redukcji stałej fazy $C_{60}F_x$ oraz interkalacji kationów elektrolitu jest nieodwracalny. Wymiana ładunku sprzężona jest z procesem dysocjacji produktu:

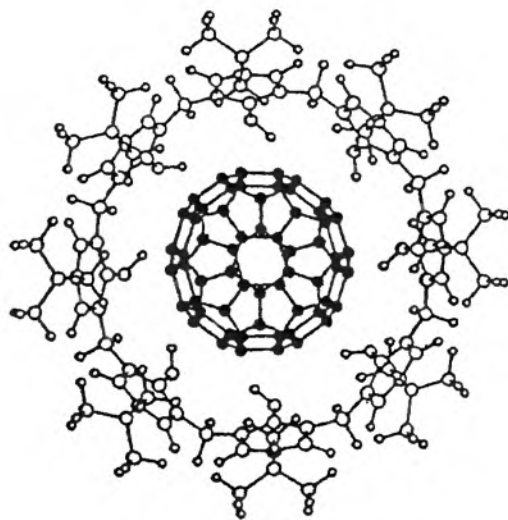


Schemat 7

Badano również właściwości elektrochemiczne cienkich warstw metanofulerenów (fulerenowe pochodne kwasu malonowego oraz estru etylowego tego kwasu) w środowisku wodnym [106]. W tym wypadku efekt indukcyjny prowadzi do przesunięcia potencjału redukcji warstwy w kierunku potencjałów bardziej ujemnych. Właściwości redoks cienkich filmów metanofulerenowych nie są stabilne. W warunkach cyklicznej chronowoltamperometrii obserwowane było obniżenie aktywności elektrochemicznej warstwy, aż do jej całkowitego zaniku.

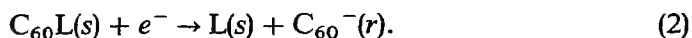
Cliffel i wsp. [107] badali procesy redukcji przebiegające w cienkiej warstwie inkluzyjnego kompleksu *p-tert*-butylokaliks[8]aren- C_{60} , którego strukturę przedstawia wzór I.

Oczekiwano, że izolacja sieci fulerenowej makrocząsteczkami kaliksyrenu stworzy wolne przestrzenie w krystalograficznej sieci fazy stałej, umożliwiające wprowadzenie kationów elektrolitu podstawowego bez istotnej zmiany struktury warstwy. Wyniki badań prowadzonych w alkoholowych roztworach soli potasu, kationu tetra-*n*-butyloamoniowego oraz jonu kompleksowego



I

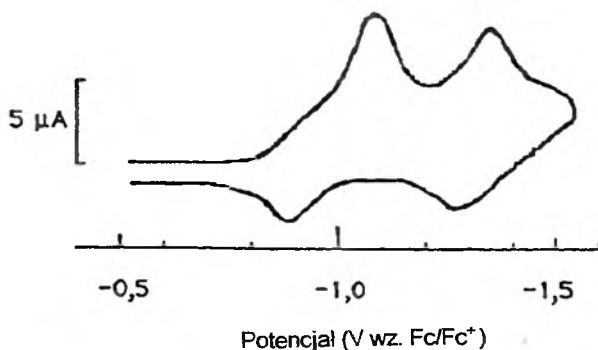
$\text{Zn}(\text{bpy})_3^{2+}$ pokazują jednak, że procesowi redukcji i tworzenia anionu C_{60}^- towarzyszy dysocjacja kompleksu:



Warstwa kaliksyrenu pozostaje na powierzchni elektrody, natomiast aniony fulerenowe wytrącają się w postaci odpowiedniej soli w przestrzeni elektrodowej.

B. ELEKTROCHEMIA FULERENOWYCH WARSTW LANGMUIRA–BLODGETT ORAZ MONOWARSTW O WYSOKIM STOPNIU UPORZĄDKOWANIA

Tworzenie monowarstw C_{60} techniką Langmuira–Blodgett (LB) przysparza wiele problemów [108–111]. Na granicy międzyfazowej powietrze/woda formują się zazwyczaj poliwarstwy C_{60} . Dobierając jednak odpowiednie warunki tworzenia filmu (ilość fulerenu oraz ciśnienie), można uzyskać monowarstwy fulerenowe i z powodzeniem przenieść je na powierzchnie elektrod [53, 94, 95]. Ze względu na hydrofobową naturę C_{60} elektrody modyfikowane są związkami tiolowymi [53] lub kwasem arachidowym [94], zwiększającymi ich właściwości hydrofobowe. Rys. 12 przedstawia cykliczną krzywą chronowoltamperometryczną monowarstwy LB osadzonej na powierzchni elektrody złotej modyfikowanej alkiltoilem. Różnica potencjałów pików katodowych i odpowiadających im pików anodowych jest znacznie mniejsza niż w wypadku krystalicznych warstw C_{60} . Obserwowane są jednak bardzo duże różnice w ładun-

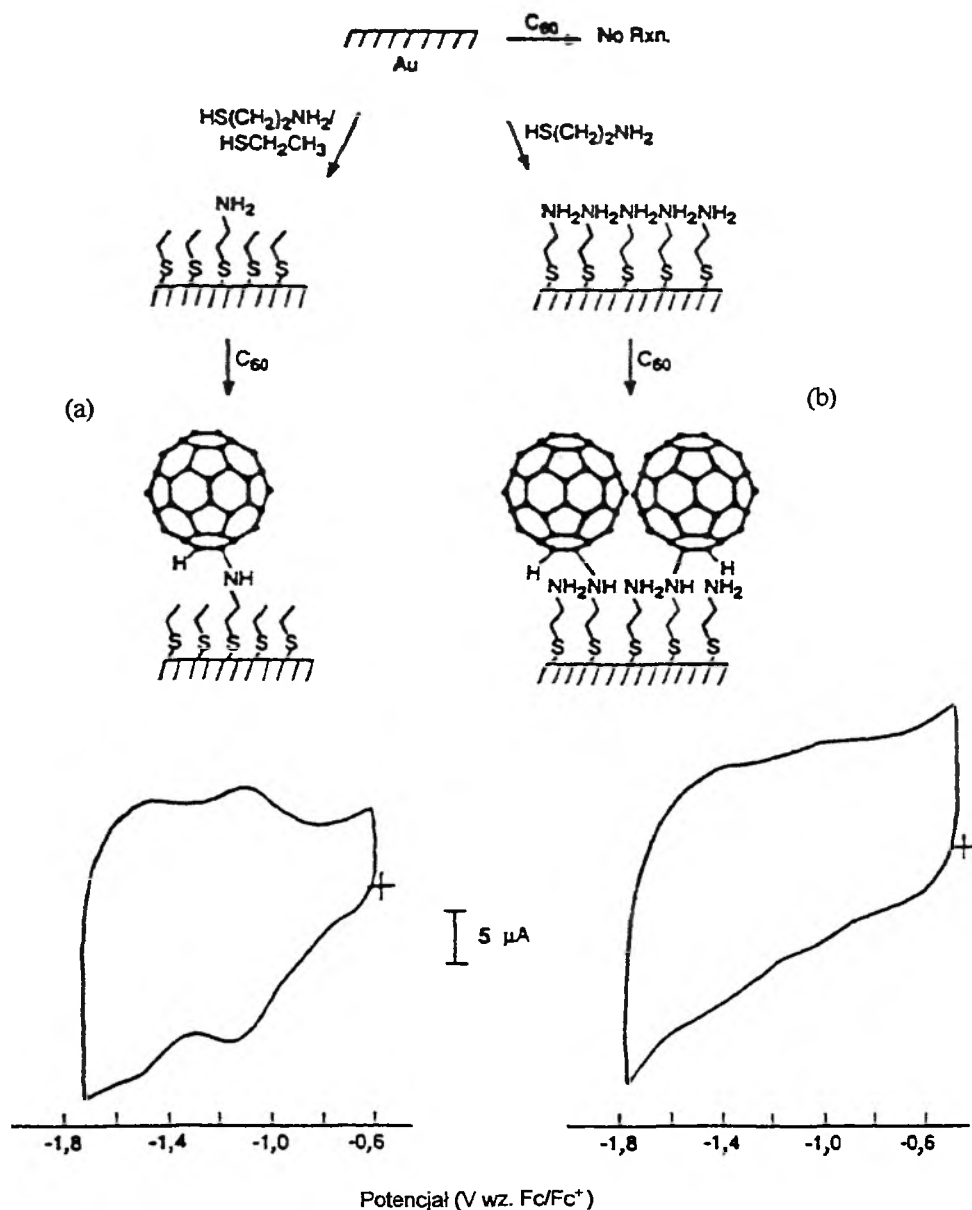


Rys. 12. Cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna monowarstwy Langmuira–Blodgett fulerenu C_{60} na hydrofobowej elektrodzie złotej rejestrowana w roztworze acetonitrylu zawierającym 0,1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$. Szybkość zmian potencjału wynosiła 0,2 V/s [94]

kach odpowiadających procesom katodowym i anodowym. Zwiększenie liczby warstw fulerenu na powierzchni elektrody prowadzi do przesunięcia potencjału utlenienia w kierunku wartości mniej ujemnych, przybliżając zachowanie tego układu do obserwowanego dla krystalicznych warstw fulerenowych. Podobne właściwości redoks mają fulerenowe filmy LB osadzone na elektrodzie złotej modyfikowanej kwasem arachidowym [94]. W układzie tym cząsteczki C_{60} umieszczone są pomiędzy łańcuchami węglowymi kwasu.

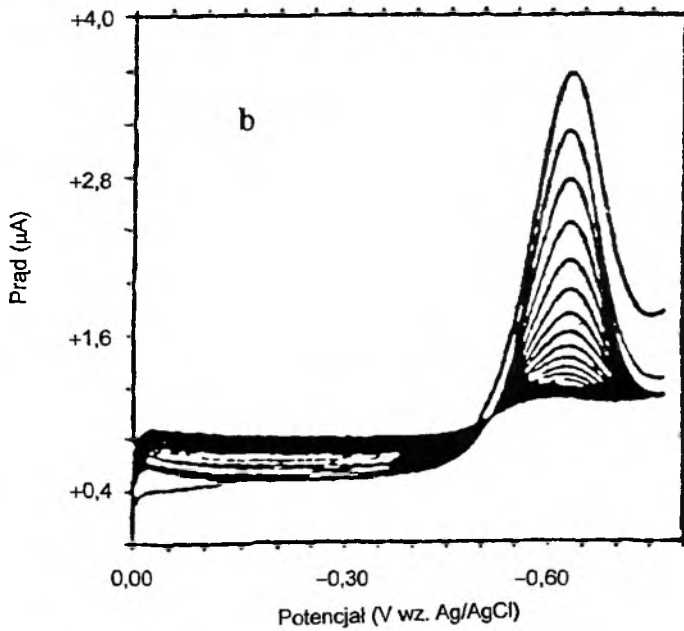
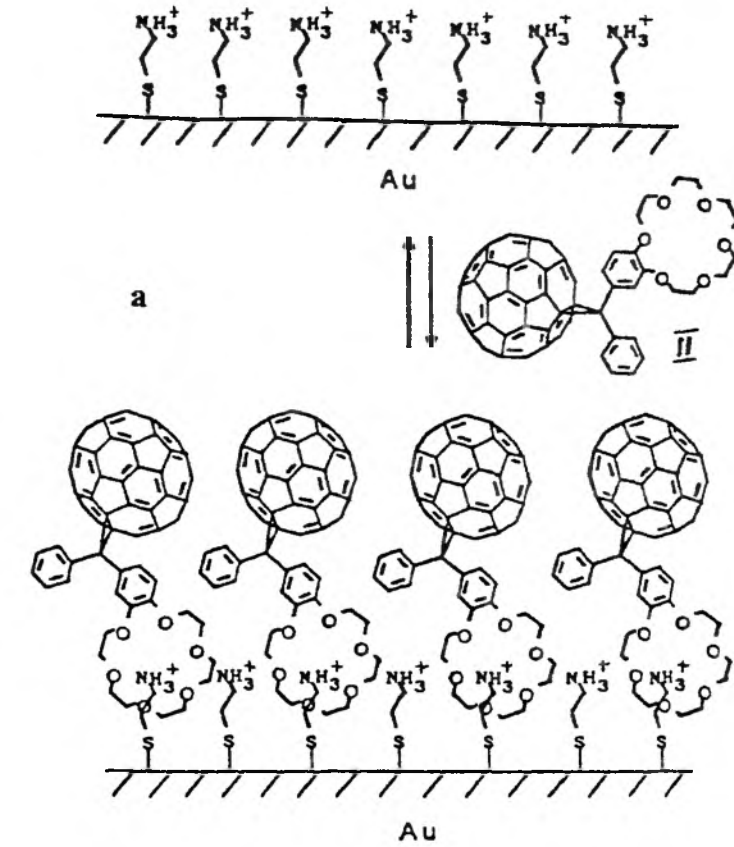
Stosowanie pochodnych fulerenów, np. 1-*t*-butylo-1,9-dihydrofulerenu [C_{60}] [95], prowadzi również do poprawy struktury i stabilności warstw LB. Nieodwracalność procesów elektrodowych przebiegających w warstwie 1-*t*-butylo-1,9-dihydrofulerenu [C_{60}], formowanej techniką LB na elektrodzie z SnO domieszkowanej indem (ITO), jest konsekwencją powolnego transportu jonów elektrolitu podstawowego w głąb warstwy [95].

Mechanizm tworzenia uporządkowanych monowarstw fulerenowych (SAM) na powierzchni elektrody złotej modyfikowanej etanotiolem i cystaminą przedstawia rys. 13 [112]. W zależności od powierzchniowego stężenia cystaminy na złocie uzyskuje się różny stopień pokrycia powierzchni elektrody fulerenem. Podobnie jak w roztworze, cząsteczki C_{60} w warstwie SAM redukują się wielostopniowo. Potencjały redukcji przesunięte są o ok. 200 mV w stronę wartości bardziej ujemnych w stosunku do potencjałów redukcji wolnego fulerenu w roztworze. Efekt ten jest wynikiem usunięcia jednego wiązania podwójnego ze sprzężonego układu, co prowadzi do obniżenia powinowactwa elektronowego sieci [113]. Piki odpowiadające kolejnym procesom wymiany ładunku są bardzo szerokie. Zmniejszając jednak stopień upakowania cząsteczek fulerenu w warstwie, można tę szerokość znacznie zmniejszyć (rys. 13). Podobne wyniki uzyskano dla wysoko uporządkowanych monowarstw fulerenowych zaadsorbowanych na elektrodzie ITO modyfikowanej wstępnie



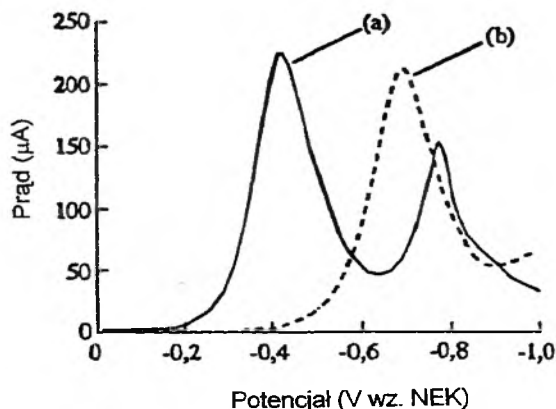
Rys. 13. Struktury uporządkowanych monowarstw (SAM) C₆₀ tworzących się na powierzchni elektrody złotej modyfikowanej mieszaniną cystaminy i etanotiolu (1 : 10) lub jedynie cystaminą oraz odpowiadające im cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne rejestrowane w roztworze dichlorometanu zawierającego 0,1 M *n*-Bu₄NPF₆. Szybkość zmian potencjału wynosiła 1 V/s [112]

Rys. 14. a: Struktura uporządkowanej monowarstwy pochodnej fulerenu C₆₀ (II) tworząca się na powierzchni elektrody złotej modyfikowanej tiolem NH₃⁺(CH₂)₂SS(CH₂)₂NH₃⁺. b: Prostokątne zmiennoprądowe krzywe woltamperometryczne monowarstwy pochodnej fulerenu C₆₀ (II) rejestrowane w roztworze dichlorometanu zawierającego 0,1 M *n*-Bu₄NPF₆ [115]



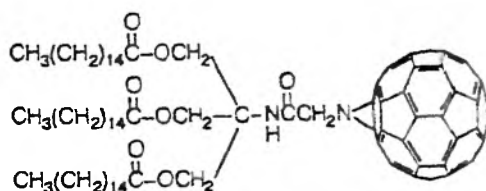
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ [114]. W bardziej ujemnym zakresie potencjałów, na skutek desorpcji pierwotnych monowarstw tiolowych lub metylokrzemowych, następuje zniszczenie fulerenowych struktur SAM. Arias i wsp. [115] stosowali natomiast pochodne fulerenów zawierające pierścienie eterów koronowych II do tworzenia uporządkowanych monowarstw na elektrodach złotych modyfikowanych związkami tiolowymi. Schematycznie struktura tych warstw przedstawiona jest na rys. 14a. Zaletą tej metody jest odwracalność procesu tworzenia monowarstwy oraz możliwość kontroli stopnia pokrycia poprzez zmianę pH roztworu. Przeniesienie elektronu z elektrody na sieć fulerenową prowadzi jednak do desorpcji pochodnej II z modyfikowanej powierzchni elektrody. Takie zachowanie tłumaczy zmiany ładunku piku redukcji w kolejnych cyklach woltamperometrycznych (rys. 14b).

Pochodne fulerenu III, tworzące na powierzchni elektrod membrany lipidowe, posiadają również wysoki stopień uporządkowania cząsteczek C_{60} [116]. Potencjał redukcji fulerenu z warstwy lipidowej zależy od rozmiarów i stężenia kationów elektrolitu podstawowego. Rys. 15 pokazuje różnicowe



Rys. 15. Różnicowe woltamperometryczne krzywe pulsowe elektrody grafitowej modyfikowanej lipidową pochodną fulerenu C_{60} (III) rejestrowane w roztworze wodnym zawierającym 0,5 M $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ (a) oraz 0,5 M Et_4NCl (b) w temperaturze 55°C . Szybkość zmian potencjału wynosiła 25 mV/s, amplituda pulsu była równa 50 mV, a czas pulsu 50 ms [116]

pulsowe krzywe woltamperometryczne cząsteczek C_{60} wbudowanych w lipidową membranę, rejestrowane w wodnym roztworze zawierającym kationy tetraetylo- oraz tetra- n -butyloamoniowe. Różnice potencjałów redukcji wynikają z różnych energii wiązania obydwu kationów tetraalkiloamoniowych przez aniony fulerenowe C_{60}^- [116].

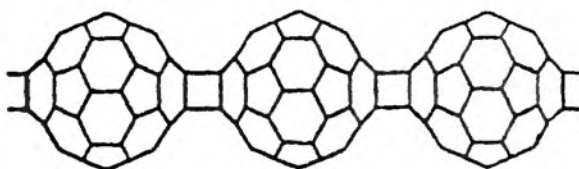


III

C. ELEKTROCHEMICZNIE INDUKOWANA POLIMERYZACJA Z UDZIAŁEM FULERENÓW ORAZ WŁAŚCIWOŚCI REDOKS TWORZĄCYCH SIĘ STRUKTUR

W reakcjach chemicznych fulereny zachowują się podobnie jak liniowe polialkeny o zlokalizowanych wiązaniach podwójnych [117]. Ulegają one zatem reakcjom addycji nukleofilowej i rodnikowej oraz polimeryzacji. Ze względu na potencjalne technologiczne zastosowanie oraz przewidywane interesujące właściwości fizykochemiczne, szczególnie intensywnie badane były procesy tworzenia trójwymiarowych wielkocząsteczkowych struktur z udziałem C_{60} oraz C_{70} . Opracowano wiele chemicznych metod tworzenia tego typu układów.

Bezpośrednia polimeryzacja fulerenu C_{60} prowadząca do tworzenia struktur przedstawionych na rys. 16, wymaga stosowania ekstremalnych warunków. Proces ten może być indukowany promieniowaniem o energii przekraczającej

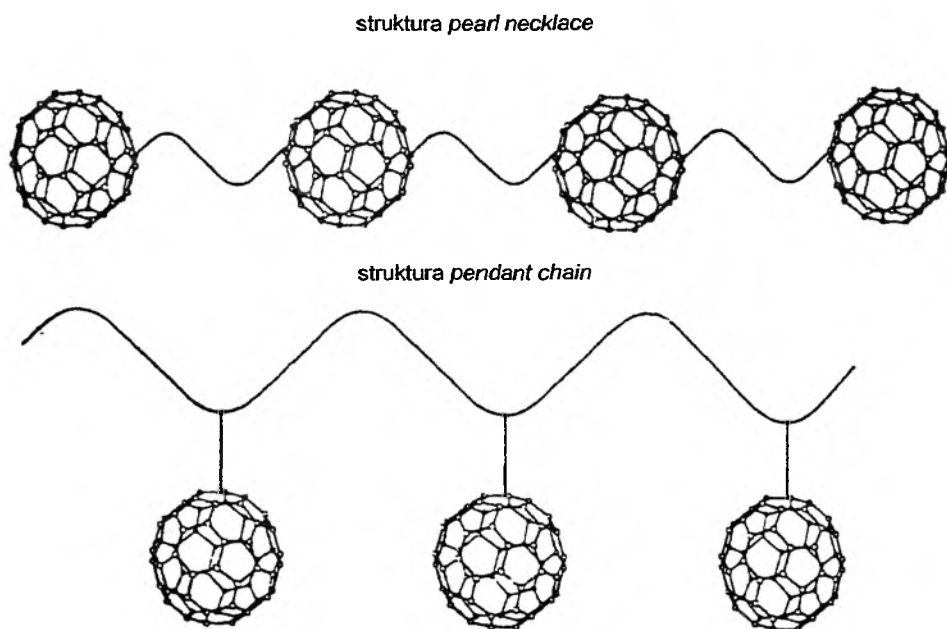
Rys. 16. Liniowa struktura łańcucha homopolimeru C_{60}

ok. 1,7 eV [18], wysokim ciśnieniem przekraczającym ok. 6 GPa [20], strumieniem plazmy argonowej [118] oraz strumieniem elektronów o wysokich energiach [19]. Zaobserwowano również powstawanie homopolimerów fulerenu C_{60} w mikroskali w warunkach STM [19]. W tym wypadku proces polimeryzacji inicjowany był strumieniem elektronów o energii 3 eV emitowanych przez sondę STM. Tworzące się w ten sposób układy są niestabilne i łatwo rozpadają się w podwyższonej temperaturze, odtwarzając monomery C_{60} .

Znacznie większą trwałość i większe potencjalne możliwości praktycznego wykorzystania mają natomiast polimery tworzące się na bazie C_{60} oraz związków organicznych lub metaloorganicznych [22]. Polimery te mogą mieć struktury przedstawione na rys. 17. W układach typu *pendant chain* molekuly fulerenu wprowadzane są na dwa sposoby do łańcucha polimeru:

- (i) w reakcji C_{60} lub jego pochodnych z utworzonym wcześniej łańcuchem polimerowym,
- (ii) poprzez polimeryzację monomerów zawierających ugrupowania fulerenowe jako grupy funkcjonalne.

Wykorzystując zdolności fulerenów do reakcji z aminami i ich pochodnymi można wprowadzić fulereny do łańcuchów węglowodorowych



Rys. 17. Liniowe struktury łańcuchów heteropolimerów zawierających C_{60}

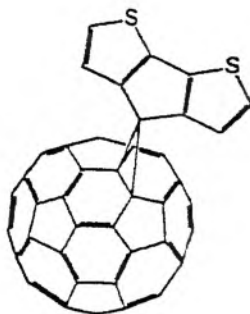
zawierających funkcyjne grupy aminowe [119–121]. Inną ważną grupą przemian prowadzących do tworzenia polimerów zawierających jednostki C_{60} są reakcje karboanionowych grup łańcuchowych poli(*p*-bromostyrenu) lub polichlorku winylobenzylowego z fulerenami [122–124].

Cząsteczki C_{60} mogą być także wprowadzone bezpośrednio do łańcucha polimeru, tworząc struktury typu *pearl necklace* (rys. 17). W przeciwieństwie do

polimerów typu *pendant chain* struktury te wykazują znacznie większe usieciowienie. Przykładem tego typu przemiany jest kopolimeryzacja C_{60} oraz *p*-ksylenu [125].

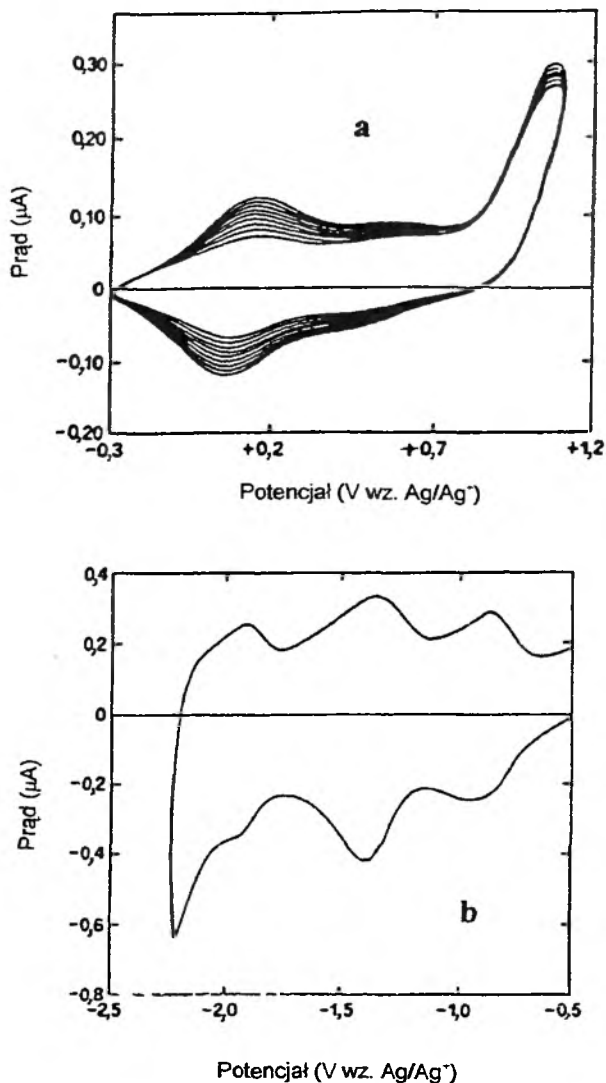
ELEKTROCHEMICZNA SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI TIOFENOWYCH POLIMERÓW DOMIESZKOWANYCH FULERENAMI

Indukowana elektrochemicznie polimeryzacja cyklopentaditiofenowej pochodnej C_{60} IV jest przykładem tworzenia układów typu *pendant chain* zawierających sieci fulerenowe w łańcuchach bocznych polimeru [126]. Wzrost prądu w kolejnych cyklach chronowoltamperometrycznych (rys. 18a) jest wynikiem tworzenia elektroaktywnej, przewodzącej warstwy polimeru na powierzchni elektrody. Fulerenowe sieci wchodzące w skład tego polimeru zachowują swoje właściwości elektrochemiczne (rys. 18b).

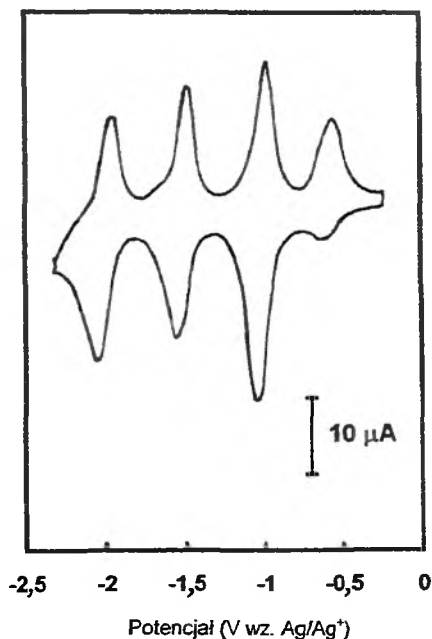


IV

Badano również procesy elektrodowe zachodzące w warstwach stanowiących mieszaninę poli(3-alkilotiofenu) oraz C_{60} [127]. Na powierzchnię elektrody nanoszono krople roztworu dichlorometanu zawierającego monomer tiofenowy oraz fuleren. Następnie, po odparowaniu rozpuszczalnika, elektrodę przenoszono do roztworu wodnego, w którym ani C_{60} , ani monomer nie rozpuszczają się. Anodowa polaryzacja elektrody prowadzi do tworzenia poli-(3-alkilotiofenu) domieszkowanego fulerenem. Cząsteczki C_{60} wchodzące w skład polimeru zachowują swoje właściwości redoks. W roztworach acetonitrylu obserwowane są piki redukcji odpowiadające wymianie 4 kolejnych elektronów. Po zmianach strukturalnych w pierwszych cyklach chronowoltamperometrycznych właściwości redoks warstwy stabilizują się. Symetryczne piki redukcji i utlenienia fulerenu domieszkującego polimer oraz bardzo mała różnica potencjałów pików katodowych i odpowiadających im sygnałów (ok. 20 mV) świadczy o powierzchniowym charakterze tych procesów elektrodowych (rys. 19).



Rys. 18. a: Elektrochemicznie indukowana polimeryzacja cyklopentaditiofenowej pochodnej C_{60} (IV) na SnO domieszkowanych In (ITO) w chlorobenzenie zawierającym 0,1M $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$. Szybkość zmian potencjału wynosiła 0,1 V/s. b: Katodowa cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna poli-IV rejestrowana w roztworze acetonitrylu zawierającego 0,1 M $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$. Szybkość zmian potencjału wynosiła 0,1 V/s [126]



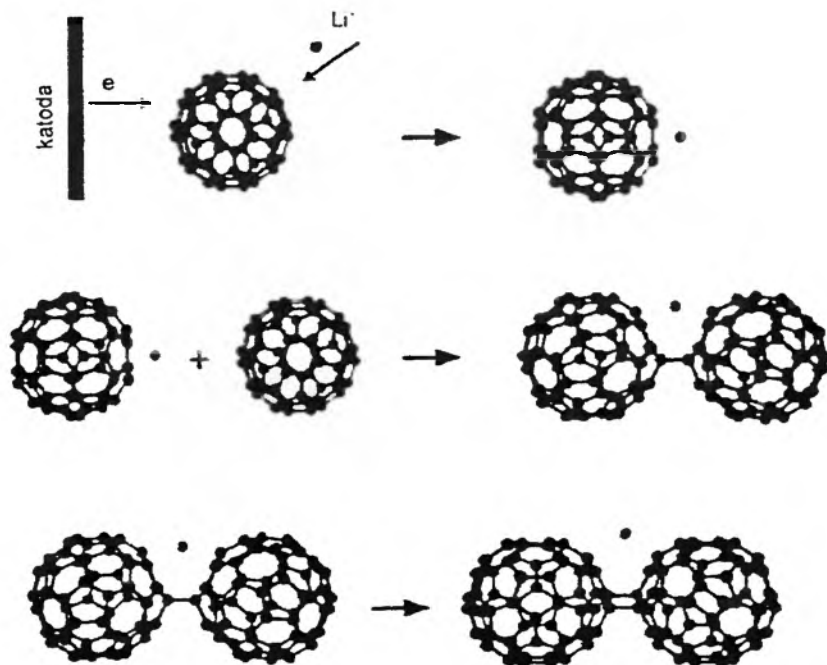
Rys. 19. Stacjonarna cykliczna krzywa chronowoltamperometryczna elektrody modyfikowanej heterogenną warstwą poli(piolododecyl)(tri-*n*-butylo)amoniowy/ C_{60} rejestrowana w roztworze acetonitrylu zawierającego 0,1 M *n*- Bu_4NClO_4 . Szybkość zmian potencjału wynosiła 0,1 V/s [127]

JONOWO INDUKOWANA POLIMERYZACJA

Postulowano [128–131], że w temperaturach przekraczających 400 K, w kryształach M_1C_{60} (M – kation metalu alkalicznego), przebiega indukowana jonowo cykloaddycja [2+2] prowadząca do powstawania polimerów fulerenowych o strukturze przedstawionej na rys. 16. Tego typu układy mogą być również syntezowane w warunkach elektrochemicznych [132]. Elektroliza w warunkach galwanostatycznych w mieszaninie acetonitrylu i toluenu (1:3) zawierającej C_{60} oraz $LiClO_4$ jako elektrolit podstawowy, prowadzi do tworzenia fazy stałej na powierzchni elektrody. Wyniki badań metodą spektrometrii masowej oraz FTIR potwierdziły obecność nienaruszonych klatratów fulerenu C_{60} . Widma 7Li NMR pokazują, że film zawiera także jony Li^+ . Rys. 20 przedstawia proponowany dla tego układu mechanizm polimeryzacji.

ELEKTROCHEMICZNIE INDUKOWANA POLIMERYZACJA EPOKSYDU $C_{60}O$

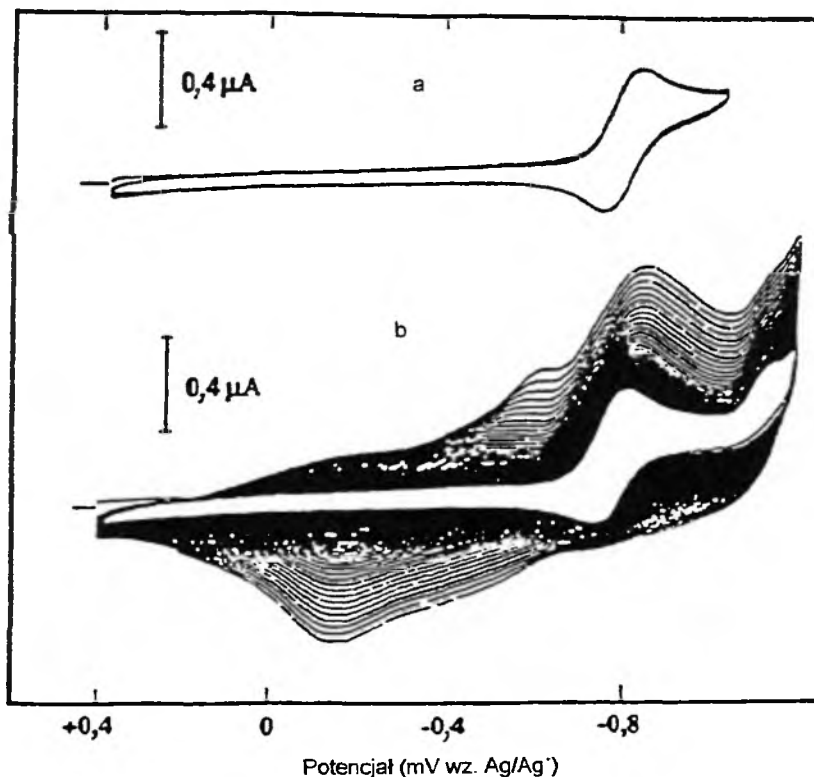
Epoksyd $C_{60}O$ był pierwszą pochodną fulerenową, dla której obserwowano indukowaną elektrochemicznie polimeryzację, w którą bezpośrednio zaan-



Rys. 20. Mechanizm indukowanej jonowo polimeryzacji C_{60} [132]

gazowana była sieć węglowa [133, 134]. Przeniesienie drugiego elektronu na cząsteczkę epoksydu prowadzi do rozerwania jednego z wiązań między tlenem a siecią fulerenową i tworzenia aktywnego rodnika inicjującego polimeryzację. Typową krzywą chronowoltamperometryczną rejestrowaną w mieszaninie acetonitrylu i toluenu (1:4) zawierającej $C_{60}O$ pokazano na rys. 21. Wzrost prądów w kolejnych cyklach jest wynikiem powstawania nowej fazy elektroaktywnej na powierzchni elektrody. Postulowano [133], że w łańcuchu polimerowym klatraty fulerenu łączą się przez mostki tlenkowe tworząc strukturę ($\dots-C_{60}O-C_{60}O-\dots$). Szybkość tworzenia polimeru ulega bardzo istotnie obniżeniu w obecności cząsteczek substancji wychwytyjących rodniki, takich jak *N-tert*-butylo- α -fenylnitron, potwierdzając rodnikowy mechanizm procesu. Kinetyka tworzenia stałej warstwy na powierzchni elektrody zależy również bardzo istotnie od rozpuszczalnika [134]. Właściwości elektrochemiczne filmów tworzących się w procesie redukcji $C_{60}O$ są bardzo stabilne. Elektroda pokryta polimerem, przeniesiona do roztworu acetonitrylu zawierającego tylko elektrolit podstawowy, w dalszym ciągu zachowuje swoją aktywność elektrochemiczną [133].

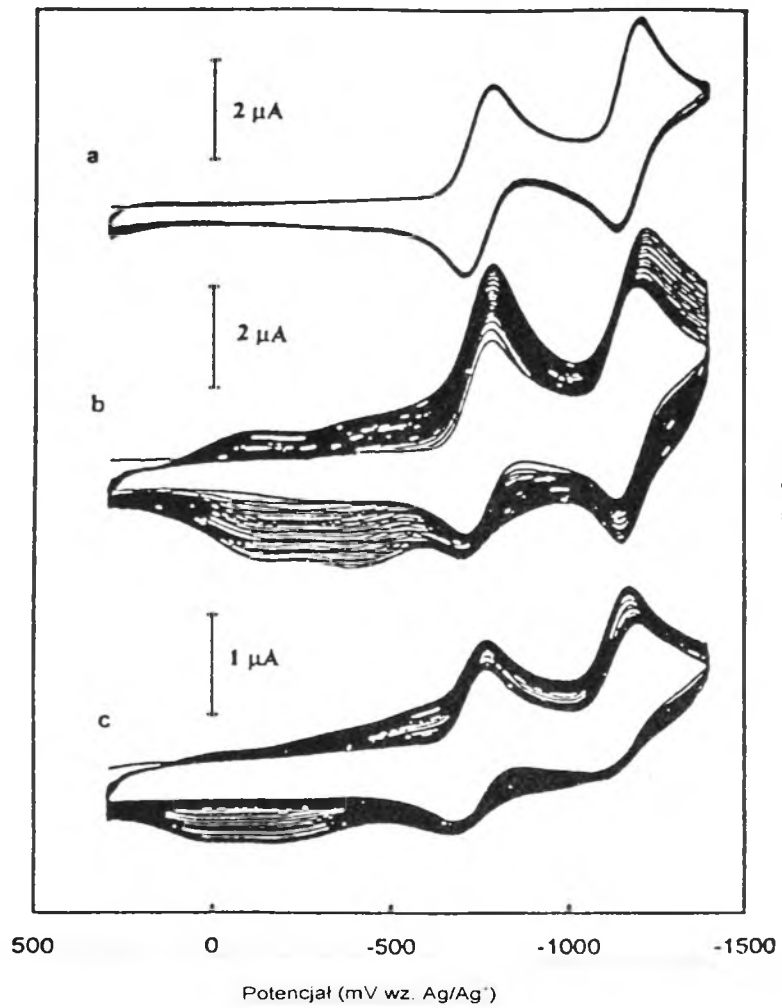
Produkcja epoksydu C_{60} jest czasochłonna i kosztowna. Poszukując alternatywnych metod tworzenia elektrochemicznie aktywnych filmów fulereno-



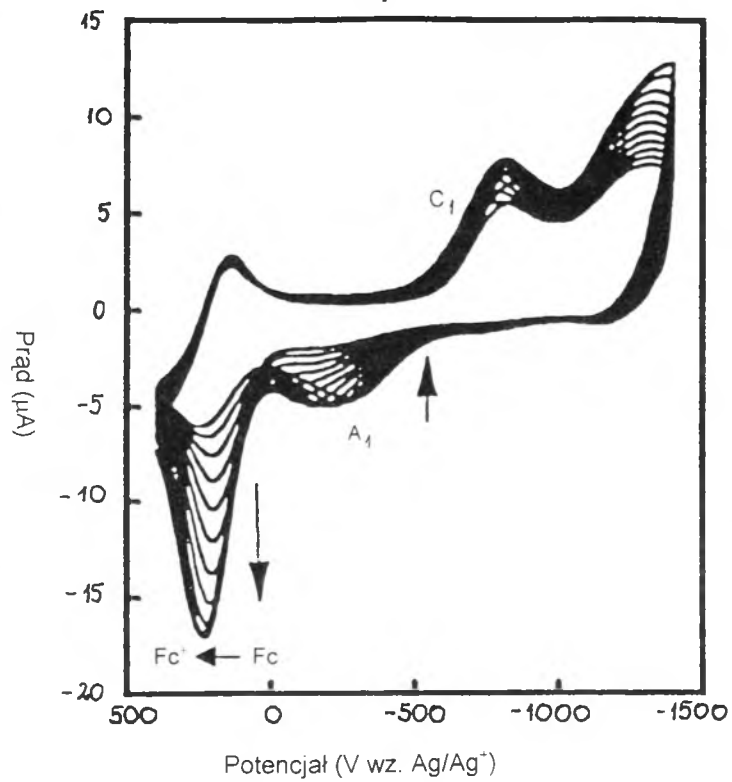
Rys. 21. Wielocykliczne krzywe chronowoltamperometryczne rejestrowane w mieszaninie acetonitryl/toluen (1 : 4) zawierającej 0,25 mM $C_{60}O$ oraz 0,1 M $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$. Szybkość zmian potencjału wynosiła 0,1 V/s [133]

wych stwierdzono, że stałe warstwy powstają również na powierzchni elektrod w procesie redukcji C_{60} w roztworze ze śladowymi ilościami tlenu [135] (rys. 22). Przy dostatecznie ujemnych potencjałach tworzące się rodniki O_2^- reagują prawdopodobnie z siecią fulerenową. Prowadzi to do powstawania epoksydu, który następnie polimeryzuje. Zarówno warstwy tworzone z $C_{60}O$, jak i podczas redukcji prowadzonej w układzie C_{60}/O_2 wykazują wiele podobieństw. Tworzą one sferyczne struktury o rozmiarach rzędu 0,5–5 μm [135]. Widma IR obydwu polimerów są prawie identyczne [135]. Różni je natomiast stabilność właściwości elektrochemicznych. Warstwy tworzone w roztworach zawierających fulereny oraz tlen tracą swoją aktywność podczas długotrwałej cyklicznej polaryzacji. Nieaktywne filmy fulerenowe mogą spełniać rolę mediatorów w procesach wymiany ładunku [136]. Rys. 23 przedstawia katalityczny wpływ filmu fulerenowego na proces utleniania ferrocenu (Fc). Podwyższenie prądu utleniania ferrocenu jest wynikiem procesu ukazanego na schemacie 8 [136]. Podobny efekt obserwowano dla szeregu innych układów

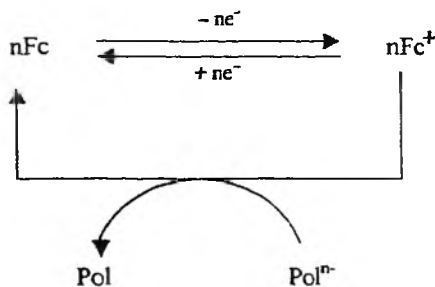
Rys. 22



Rys. 23

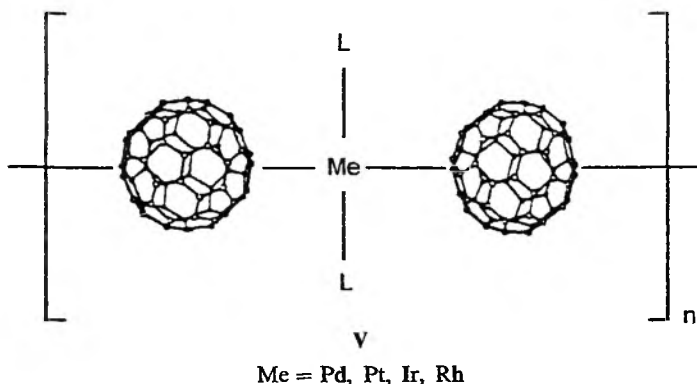


redoks [136]. Mimo że natura tego efektu katalitycznego była taka sama, zauważono pewne różnice wynikające z niejednakowych ładunków reagentów oraz potencjałów formalnych badanych układów redoks.



ELEKTROCHEMICZNIE INDUKOWANA KOPOLIMERYZACJA FULERENU C_{60} ORAZ KOMPLEKSÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH

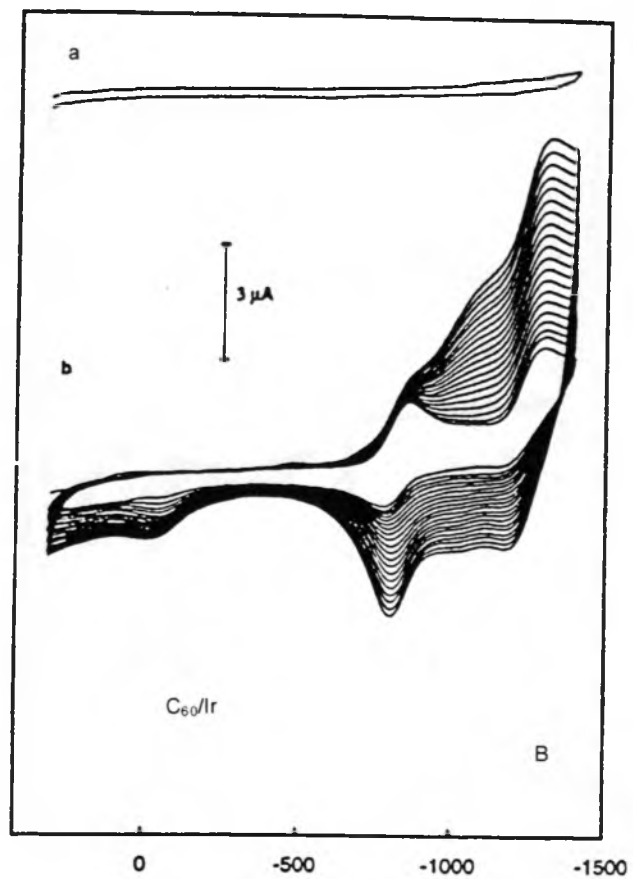
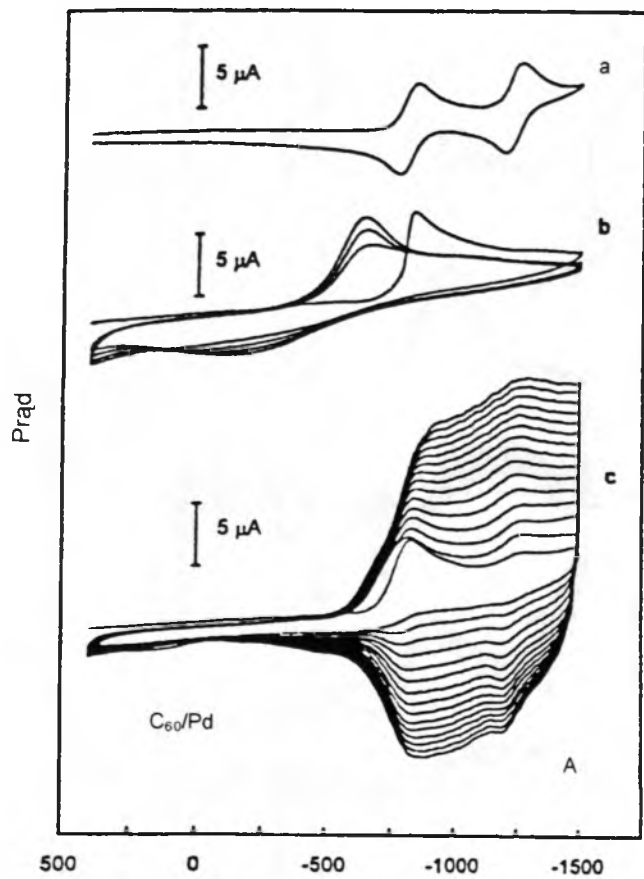
W układach tych klatraty fullerenowe połączone są w łańcuchu za pośrednictwem atomów lub jonów metali przejściowych [137]:



Przykładowe cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne pokazujące tworzenie stałych faz C_{60}/Pd oraz C_{60}/Ir na powierzchni elektrody przedstawia

Rys. 22. Wielocykliczne krzywe chronowoltamperometryczne rejestrowane w mieszaninie acetonitryl/toluen (1:4) zawierającej 0,1 M $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ oraz (a) 0,30 mM C_{60} , (b) 0,30 mM C_{60} i 0,11 mM O_2 , (c) 0,10 mM C_{70} i 0,05 mM O_2 . Szybkość zmian potencjału wynosiła 0,1 V/s [135]

Rys. 23. Wielocykliczne krzywe chronowoltamperometryczne rejestrowane w mieszaninie acetonitryl/toluen (1:4) zawierającej 0,1 M $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$, 0,3 mM C_{60} , 0,2 mM O_2 i 0,5 mM ferocenu. Szybkość zmian potencjału wynosiła 0,1 V/s. Na rysunku pokazano cykle od 35 do 46, dla których obserwowano obniżenie aktywności elektrochemicznej warstwy [136]

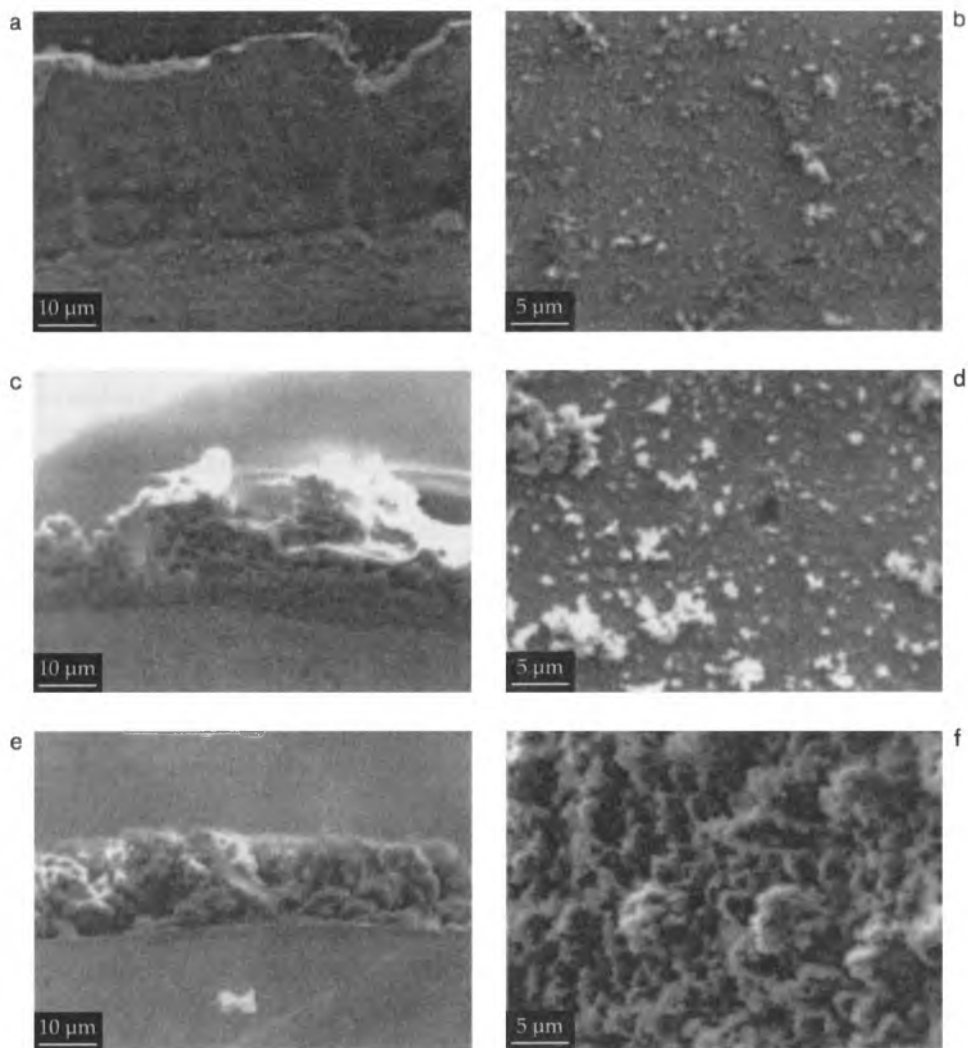
Potencjał (mV wz. Ag/Ag⁺)

rys. 24. W układzie C_{60}/Pd struktury fulerenowe wiązane są za pośrednictwem atomów Pd. Wyniki badań FTIR pokazują natomiast, że mostki $—Ir^I(CO)_2—$ łączą klatraty węglowe w polimerze C_{60}/Ir . Na rys. 25 przedstawiono wyniki badań morfologii warstw uzyskane techniką skaningowej mikroskopii elektrochemicznej. Filmy charakteryzuje różny stopień chropowatości powierzchni oraz porowatości. Najbardziej jednolitą strukturę tworzy polimer C_{60}/Pd . We wszystkich badanych układach obserwowano bardzo stabilne zachowanie elektrochemiczne, nie ulegające zmianie po przeniesieniu elektrody pokrytej stałą warstwą do innego roztworu [137]. Badano również przewodnictwo tych polimerów, obserwując obniżenie oporności warstwy w zakresie potencjałów jej redukcji [137].

Najlepiej poznany został mechanizm procesu tworzenia oraz właściwości kopolimeru palladu i C_{60} . Warunkiem niezbędnym do tworzenia na powierzchni elektrody stałej fazy C_{60}/Pd jest redukcja kompleksu palladu (II) do metalu na zerowym stopniu utlenienia. Tego typu polimery powstają również w wyniku chemicznej reakcji między cząsteczkami fulerenu a kompleksem zerowartościowego palladu [138]. Struktura i właściwości tworzącego się zarówno w warunkach elektrochemicznych, jak i w wyniku chemicznej syntezy polimeru C_{60}/Pd zależy od stosunku stężenia C_{60} oraz kompleksu palladu w roztworze. Na rys. 26 przedstawiono proponowany mechanizm polimeryzacji C_{60}/Pd . W roztworach zawierających duży nadmiar kompleksu metalu tworzy się trójwymiarowa struktura polimerowa zawierająca klastery metalicznego palladu. Układ tego typu, powstający w wyniku chemicznej syntezy, katalizuje reakcje uwodornienia alkenów [23]. Na właściwości redoks filmu syntezowanego w warunkach elektrochemicznych ma natomiast wpływ obecność w roztworze śladowych ilości związków tworzących połączenia z palladem, takich jak CO, SO_2 czy imidazole [139]. Dla warstwy poddanej działaniu tlenu węgla obserwuje się bardzo istotną zmianę charakterystyki chronowoltamperometrycznej (rys. 27). Krzywe *i*-*E* pokazują w tym wypadku wyraźnie wykształcone piki i przesunięcie potencjału redukcji polimeru w kierunku mniej ujemnych potencjałów. Intensywność tych zmian zależy od stężenia tlenu węgla oraz czasu trzymania elektrody w roztworze zawierającym CO. Wyniki badań SEM pokazują, że poddanie elektrody działaniu CO powoduje zmiany struktury warstwy polimerowej. Staje się ona mniej jednorodna i bardziej porowata. Podobny efekt obserwowany był dla SO_2 . Obecność w roztworze imidazoli powoduje natomiast jedynie przesunięcie krzywej w kierunku mniej

←

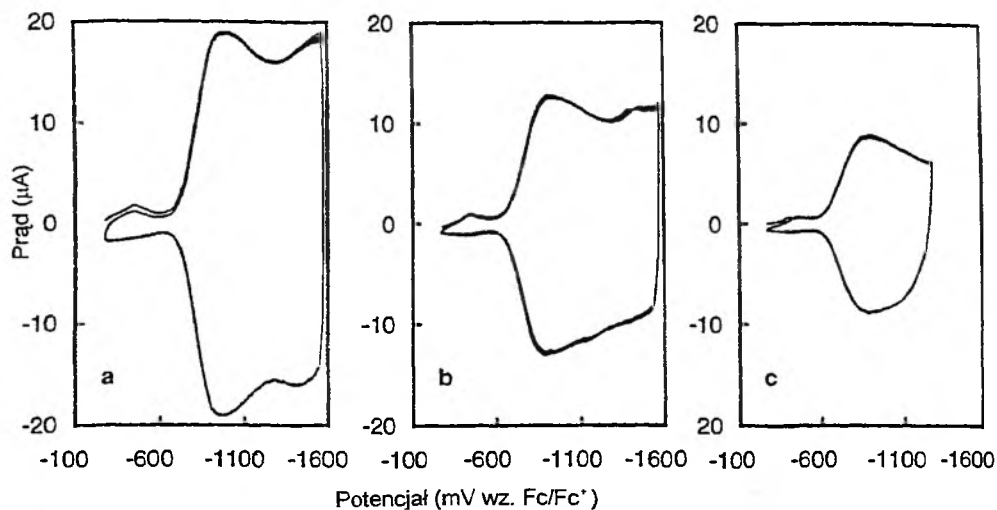
Rys. 24. A. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne rejestrowane w mieszaninie acetonitryl/toluen (1:4) zawierającej 0,1 M $n-Bu_4NClO_4$ oraz (a) 0,65 mM C_{60} , (b) 0,5 mM $(PhCN)_2PdCl_2$ oraz (c) 0,3 mM C_{60} i 0,5 mM $(PhCN)_2PdCl_2$. Szybkość zmian potencjału wynosiła 0,1 V/s [137]. B. Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne rejestrowane w mieszaninie acetonitryl/toluen (1:4) zawierającej 0,1 M $n-Bu_4NClO_4$ oraz (a) 0,9 mM $Ir(CO)_2Cl(p\text{-toluidyna})$ oraz (b) 0,25 mM C_{60} i 0,85 mM $Ir(CO)_2Cl(p\text{-toluidyna})$. Szybkość zmian potencjału wynosiła 0,1 V/s [137].



Rys. 25. Obrazy uzyskane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej warstw polimerów tworzonych elektrochemicznie w układach (a, b) $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2/\text{C}_{60}$, (c, d) $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}(p\text{-toluidyna})/\text{C}_{60}$ i (e, f) $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4\text{Rh}_2/\text{C}_{60}$. Zdjęcia a, c, e pokazują przekrój poprzeczny, b, d, f – morfologię powierzchniową warstw [137]

ujemnych potencjałów bez istotnej zmiany jej kształtu. Czulość właściwości redoks warstwy C_{60}/Pd na obecność w roztworze cząsteczek CO , SO_2 czy imidazoli może być wykorzystywana przy analitycznym oznaczaniu tych związków.

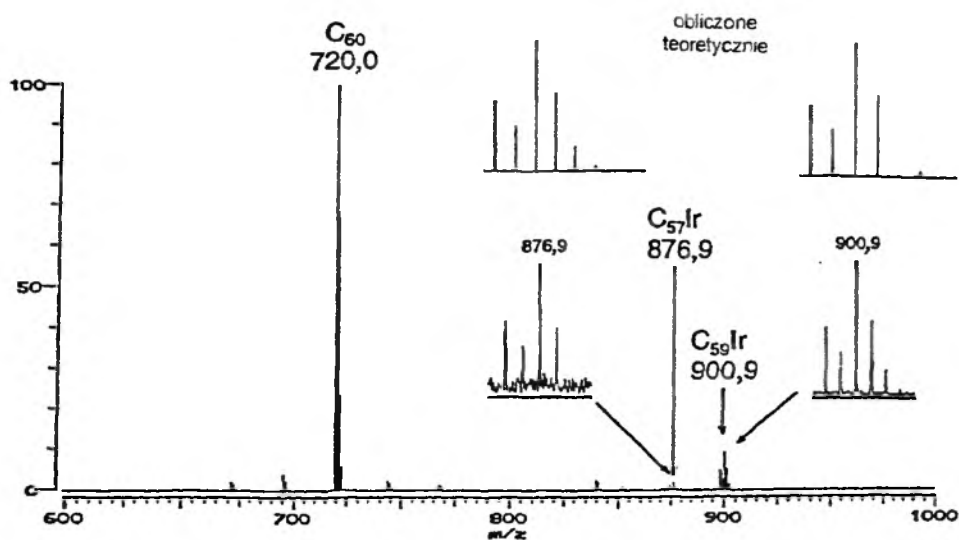
Szybkość redukcji warstwy polimeru C_{60}/Pd ograniczana jest szybkością transportu kationów elektrolitu podstawowego w głąb warstwy [140]. Tłumaczy to bardzo silny wpływ rozmiarów kationu elektrolitu podstawowego na właściwości redoks polimeru. Rys. 28 przedstawia cykliczne krzywe chrono-



Rys. 28. Wielocykliczne krzywe chronowoltamperometryczne elektrody złotej pokrytej warstwą polimeru C_{60}/Pd rejestrowane w roztworze acetonitrylu zawierającym: a – 0,1 M Et_4NClO_4 , b – 0,1 M $n-Bu_4NClO_4$, c – 0,1 M $n-Hx_4NClO_4$. Szybkość zmian potencjału wynosiła 0,1 V/s [140]

woltamperometryczne elektrody pokrytej polimerem C_{60}/Pd rejestrowane w roztworze acetonitrylu zawierającego różne sole tetraalkiloamoniowe. Podobne wyniki uzyskano dla soli różnych kationów metali alkalicznych. W procesie redukcji polimeru i domieszkowania go kationami elektrolitu podstawowego następuje jednocześnie zmiana jego struktury. Właściwości redoks warstw C_{60}/Pd zależą również od stopnia zwilżenia rozpuszczalnikiem.

Inną bardzo istotną właściwością omawianych układów jest indukowane promieniowaniem laserowym tworzenie struktur, w których jeden z atomów węgla sieci fullerenu zostaje zastąpiony atomem metalu przejściowego [141]. Rys. 29 przedstawia widmo masowe polimeru C_{60}/Ir uzyskane metodą desorpcji laserem. Obok wysokiego sygnału odpowiadającego jonom C_{60} pojawiają się piki przy liczbach masowych odpowiadających związkom o składzie $C_{59}Ir$ i $C_{57}Ir$. Podobne zachowanie obserwowane było dla polimeru C_{60}/Pt [141]. W wypadku analogowych polimerów fullereny C_{70} tworzą się związki o składzie $C_{69}Pt$ i $C_{69}Ir$.



Rys. 29. Widma masowe uzyskane techniką wzbudzenia laserowego elektrochemicznie tworzonych polimeru w układzie $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{p-toluidyna})/\text{C}_{60}$ [141]

PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono obecny stan wiedzy o elektrochemicznych właściwościach stałych warstw zawierających fulereny. Wiele z omawianych układów można będzie praktycznie wykorzystać w technologii.

Proces redukcji cienkich krystalicznych warstw fulerenowych zależy przede wszystkim od rodzaju elektrolitu podstawowego. W procesie redukcji filmu małe kationy metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych ulegają nieodwracalnej interkalacji w strukturę fulerenu. Proces domieszkowania dużymi kationami tetraalkiloamoniovymi oraz kompleksami metali przebiega natomiast odwracalnie. Dla omawianych układów znaleziono wiele praktycznych zastosowań. Wskazywano na możliwości wykorzystania tych układów w bateriach litowych [78]. Cienkie warstwy K_3C_{60} , składające się prawdopodobnie z fulerenu oraz jego hydrofobowych pochodnych, są stałymi elektrolitami o stosunkowo dobrym przewodnictwie [142]. Filmy te mogą być też stosowane jako sensory wilgoci [143, 144].

W warunkach elektrochemicznych sieci fulerenowe C_{60} oraz C_{70} mogą brać udział bezpośrednio w polimeryzacji, jak w wypadku epoksydu C_{60}O lub w wypadku tworzenia kopolimerów C_{60} i kompleksów metali przejściowych, bądź też tworzyć łańcuchy boczne w istniejących na powierzchni elektrod polimerach. Ze względu na bardzo silne właściwości akceptorowe cząsteczek fulerenów należy oczekiwać wielu potencjalnych zastosowań tych układów. W wypadku polimerów tworzonych na bazie tiofenów spodziewać się należy

właściwości fotoprzewodzących. Syntezowane elektrochemicznie polimery $-(C_{60}O)_n$ wykorzystywano jako materiał elektroaktywny w bateriach litowych [145]. Elektrody składające się z tego polimeru mają dobrą potencjałową stabilność oraz bardzo wysoką pojemność ładowania, osiągającą 350 mAh/g. Kopolimer kwasu 4-winylobenzylowego oraz fulerenu C_{60} rozpuszczony w rozcieńczonym roztworze zasady ma natomiast właściwości polielektrolityczne [146].

Wiele miejsca w pracy poświęcono polimerom, w których sieci fulerenowe wiązane są w łańcuchy za pośrednictwem kompleksów metali przejściowych. Są to układy trwałe o bardzo stabilnych właściwościach elektrochemicznych. Struktura i właściwości redoks tych układów ulegają jednak zmianie w obecności w roztworze cząsteczek CO, SO₂ lub imidazoli. Podobnych efektów należy oczekiwać w wypadku innych związków tworzących trwałe połączenia z atomami lub jonami metali przejściowych wchodzącymi w skład polimerów. Układy te mogą być zatem wykorzystywane jako sensory elektrochemiczne. Prowadząc badania metodą spektrometrii masowej, obserwowano dla polimerów C_{60}/Pt oraz $C_{60}Ir$ tworzenie struktur, w których jeden z atomów węgla sieci fulerenowej został zastąpiony atomem metalu przejściowego. Te wstępne i fragmentaryczne wyniki pokazują kierunek poszukiwań sposobów syntezy bardzo interesującej nowej grupy związków metalofulerenowych.

Można przypuszczać, że dziedzina nauki, której zadaniem jest projektowanie, synteza i badanie właściwości materiałów fulerenowych o potencjalnych możliwościach technologicznego wykorzystania, będzie bardzo pręźnie rozwijała się w przyszłości. Techniki elektrochemiczne powinny niewątpliwie odgrywać w tych pracach dominującą rolę.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **125**, 459.
- [2] Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3978.
- [3] K. Meerholz, P. Tschunsky, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **347**, 425.
- [4] F. Zhou, C. Jehoulet, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 11004.
- [5] T. Ohsawa, T. Saji, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 781.
- [6] T. Fuchigami, M. Kasuga, A. Konno, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **411**, 115.
- [7] F. D'Souza, J. Choi, W. Kutner, *J. Phys. Chem.*, 1998, **102**, 4247.
- [8] W. R. Fawcett, M. Opallo, M. Fedurco, J. W. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **344**, 375.
- [9] W. R. Fawcett, M. Opallo, M. Fedurco, J. W. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 196.
- [10] M. V. Mirkin, L. O. S. Bulhoes, A. J. Bard, *ibid.*, 1993, **115**, 201.
- [11] A. F. Hebard, *Physics Today*, 1992, **45**, 26.
- [12] R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Rosamilia, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A. V. Makhija, A. J. Muller, R. H. Eick, S. M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh, F. A. Thiel, *Nature*, 1991, **350**, 320.
- [13] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Koran, *ibid.*, 1991, **350**, 600.

- [14] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima, *ibid.*, 1991, **352**, 1417.
- [15] P. J. Benning, J. L. Martins, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley, *Science*, 1991, **252**, 1417.
- [16] S. Chakravarty, M. P. Gelfend, S. Kivelson, *ibid.*, 1991, **254**, 970.
- [17] A. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W. T. Lee, X.-X. Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan, I. J. Amster, *ibid.*, 1993, **259**, 955.
- [18] C. Yeretizian, K. Hansen, F. N. Diederich, R. L. Whetten, *Nature*, 1992, **359**, 44.
- [19] Y. B. Zhao, D. M. Poirier, R. J. Pechman, J. H. Weaver, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**, 577.
- [20] H. Yamawaki, M. Yoshida, Y. Kakudate, S. Usuba, H. Yokoi, S. Fujiwara, K. Aoki, R. Ruoff, R. Malhotra, D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 11161.
- [21] A. M. Rao, M. Menon, K. A. Wang, P. C. Eklund, K. R. Subbaswamy, D. S. Cornett, M. A. Duncan, I. J. Amster, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **224**, 106.
- [22] Y. Chen, Z.-E. Huang, R.-F. Cai, B.-C. Yu, *Eur. Polym. J.*, 1998, **34**, 137.
- [23] H. Nagashima, A. Nakaoka, S. Tujima, Y. Saito, K. Itoh, *Chem. Lett.*, 1992, 1361.
- [24] T. Benincori, E. Brenna, F. Sanniccolo, L. Trimarco, G. Zotti, P. Sozzani, *Angew. Chem. Int. Engl.*, 1996, **35**, 648.
- [25] Y. Chen, R. F. Cai, Z. E. Huang, S. M. Chen, X. M. Yan, *Solid State Commun.*, 1996, **60**, 573.
- [26] Y. Chen, Z. E. Huang, R. F. Cai, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, 1996, **34**, 631.
- [27] J. Heinze, *Topics in Current Chemistry*, Vol. 152, Springer Verlag Berlin 1990, 1.
- [28] P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S. M. Huang, R. Kaner, F. N. Diederich, K. Holczer, *Nature*, 1991, **351**, 631.
- [29] A. R. Kortan, N. Kopylov, S. H. Glarum, E. M. Gyorgy, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, F. A. Thiel, R. C. Haddon, *ibid.*, 1992, **355**, 529.
- [30] G. B. Vaughan, P. A. Heiney, J. E. Fischer, D. E. Luzzi, D. A. Rickett-Foot, A. R. McGhie, Y. W. Hui, A. L. Smith, D. E. Cox, W. J. Romanow, B. H. Allen, N. Coustel, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III, *Science*, 1991, **254**, 1350.
- [31] M. A. Verheijen, H. Meekes, G. Meijer, P. Bennema, J. L. de Boer, S. Van Smaalen, G. V. Tendeloo, S. Amelinckx, S. Muto, J. Van Landuyt, *Chem. Phys.*, 1992, **166**, 287.
- [32] D. M. Poirier, D. W. Owens, J. H. Weaver, *Phys. Rev. B.*, 1995, **51**, 1830.
- [33] Q. Zhu, O. Zhou, J. E. Fischer, A. R. McGie, W. J. Romanow, R. M. Strongin, M. A. Cichy, A. B. Smith III, *ibid.*, 1993, **47**, 13948.
- [34] G. Zhu, O. Zhou, N. Costel, G. B. M. Vaughan, J. P. McCauley, Jr., W. J. Romanow, J. E. Fischer, A. B. Smith III, *Science*, 1991, **254**, 545.
- [35] P. W. Stephens, L. Mihaly, J. B. Wiley, S.-M. Huang, R. B. Kaner, F. N. Diederich, R. L. Whetten, K. Holczer, *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 543.
- [36] O. Zhou, J. E. Fischer, N. Costel, S. Kycia, Q. Zhu, A. R. McGie, W. J. Romanow, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III, D. E. Cox, *Nature*, 1991, **351**, 462.
- [37] T. Ichihashi, K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Kuroshima, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **190**, 179.
- [38] K. Tanigaki, T. Ichihashi, T. W. Ebbesen, S. Kuroshima, S. Iijima, H. Hiura, H. Takahashi, *Proc. Mater. Res. Symp.*, 1992, **247**, 321.
- [39] Y. Z. Li, M. Chander, J. C. Patrin, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley, *Science*, 1991, **253**, 429.
- [40] W. M. Tong, D. A. A. Ohlberg, H. K. You, R. S. Williams, S. J. Anz, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, Y. Rubin, F. N. Diederich, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 4709.
- [41] Y. Z. Li, M. Chander, J. C. Patrin, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley, *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 13837.
- [42] S. Howells, T. Chen, M. Gallagher, D. Sarid, D. L. Lichtenberg, L. L. Wright, C. D. Ray, D. R. Huffman, K. D. Lamb, *Surface Science*, 1992, **274**, 141.

- [43] E. I. Altman, R. J. Colton, *ibid.*, 1992, 279, 49.
- [44] T. Chen, S. Howells, M. Gallagher, D. Sarid, L. D. Lamb, D. R. Huffman, R. K. Workman, *Phys. Rev. B*, 1992, 45, 14411.
- [45] E. J. Synder, M. S. Anderson, W. M. Tong, R. S. Williams, S. J. Anz, M. M. Alvarez, Y. Rubin, F. N. Diederich, R. L. Whetten, *Science*, 1991, 253, 171.
- [46] K. Tanigaki, S. Kuroshima, T. W. Ebbesen, *Thin Solid Films*, 1995, 257, 154.
- [47] D. A. Buttry, *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 17, A. J. Bard (red.), Marcel Dekker, New York 1991, 1.
- [48] T. Tatsuma, S. Kikuyama, N. Oyama, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 12067.
- [49] W. Koh, D. Dubois, W. Kutner, T. M. Jones, K. M. Kadish, *ibid.*, 1992, 96, 4163.
- [50] W. Koh, D. Dubois, W. Kutner, T. M. Jones, K. M. Kadish, *ibid.*, 1993, 97, 6871.
- [51] F. Zhou, S. L. Yau, C. Jehoulet, D. A. Laude, Jr., Z. Guan, A. J. Bard, *ibid.*, 1992, 96, 4160.
- [52] N. Oyama, T. Tatsuma, S. Kikuyama, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 379, 523.
- [53] C. Jehoulet, Y. S. Obeng, Y.-T. Kim, F. Zhou, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 4237.
- [54] M. Nishizawa, T. Matsue, I. Uchida, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 353, 329.
- [55] J. Heinze, A. Smie, *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, 1117.
- [56] M. Nishizawa, K. Tomura, T. Matsue, I. Uchida, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 379, 233.
- [57] K. Tomura, M. Nishizawa, D. Takemura, T. Matsue, I. Uchida, *Chem. Lett.*, 1994, 1365.
- [58] C. A. Foss, Jr., D. L. Feldheim, D. R. Lawson, P. K. Dorhout, C. M. Elliott, C. R. Martin, B. A. Parkinson, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140, L84.
- [59] B. Miller, J. M. Rosamilia, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, 89, 273.
- [60] D. Billaud, S. Lemont, J. Chanbaja, *Synth. Met.* 1995, 70, 1371.
- [61] D. Djurado, M. Barral, Y. Chabre, J. E. Fisher, NATO ASI Ser., Ser. B, 1993, 305, 255.
- [62] S. Lemont, J. Chanbaja, D. Billaud, *Mater. Res. Bull.*, 1994, 29, 465.
- [63] Y. Chabre, D. Djurado, M. Barral, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, 1994, 245, 307.
- [64] D. Dubois, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 6446.
- [65] M. M. Khaled, R. T. Carlin, P. C. Trulove, G. R. Eaton, S. S. Eaton, *ibid.*, 1994, 116, 3465.
- [66] P. D. W. Boyd, P. Bhyrappa, P. Paul, J. Stinchcombe, R. D. Bolskar, Y. Sun, C. A. Reed, *ibid.*, 1995, 117, 2907.
- [67] J. Stinchcombe, A. Panicaud, P. Bhyrappa, P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *ibid.*, 1993, 115, 5212.
- [68] P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, A. K. Sugden, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 7117.
- [69] H. Araki, N. Yamasaki, T. Kawai, A. Zakhidov, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, 1993, 32, L498.
- [70] H. Araki, N. Yamasaki, T. Kawai, A. Zakhidov, K. Yoshino, *ibid.*, Part 2, 1993, 32, L1229.
- [71] K. Kaneto, M. Mizue, W. Takashima, *Synth. Met.*, 1993, 56, 3080.
- [72] Y. Zhang, Y. Du, J. R. Shapley, M. J. Weaver, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, 205, 508.
- [73] Y. Zhang, G. Edens, M. J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 9395.
- [74] S. I. Cordoba de Torresi, R. M. Torresi, G. Ciampi, C. A. Luengo, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 37, 283.
- [75] J. D. Klein, A. Yen, R. D. Rauh, S. L. Clauson, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63, 599.
- [76] C. Jehoulet, A. J. Bard, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 5456.
- [77] B. Miller, J. M. Rosamilia, G. Dabbagh, R. Tycko, R. C. Haddon, A. J. Muller, W. Wilson, D. W. Murphy, A. F. Hebard, *ibid.*, 1991, 113, 6291.

- [78] L. Seger, L. Q. Wen, J. B. Schlenoff, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, L81.
- [79] R. G. Compton, R. A. Spackman, R. G. Wellington, M. L. H. Green, J. Turner, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, **327**, 337.
- [80] R. G. Compton, R. A. Spackman, D. J. Riley, R. G. Wellington, J. C. Eklund, A. C. Fisher, M. L. H. Green, R. E. Doothwaite, A. H. H. Stephens, J. Turner, *ibid.*, 1993, **344**, 235.
- [81] A. L. Balch, D. A. Costa, W. R. Fawcett, K. Winkler, *ibid.*, 1997, **427**, 137.
- [82] K. Winkler, D. A. Costa, A. L. Balch, W. R. Fawcett, *ibid.*, 1998, **456**, 229.
- [83] W.-J. Wang, H.-S. Chiu, L.-J. Yu, B.-C. Wang, *Synth. Met.*, 1995, **70**, 1439.
- [84] W.-J. Wang, H.-S. Chiu, L.-J. Yu, B.-C. Wang, *ibid.*, 1995, **70**, 1465.
- [85] T. Atake, T. Tanaka, H. Kawij, K. Kikuchi, K. Saito, S. Suuki, Y. Achiba, I. Ikemoto, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **196**, 321.
- [86] J. Milliken, T. M. Keller, A. P. Baranovski, S. W. McElvany, J. H. Callahan, H. H. Nelson, *Chem. Mater.*, 1991, **3**, 386.
- [87] F.-X. Cheng, N.-Q. Li, W.-J. He, Z.-N. Gu, X.-H. Zhou, Y.-L. Sun, Y.-Q. Wu, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **408**, 101.
- [88] P. M. Allemond, G. Sardanov, A. Koch, K. Khemani, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 2780.
- [90] H. Moriyama, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1185.
- [91] A. Penicaud, A. Perez-Benitez, R. Gleason, V. E. Munoz, P. R. Escudero, *ibid.*, 1993, **115**, 10392.
- [92] U. Bilow, M. Jansen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 403.
- [93] A. Penicaud, A. Perez-Benitez, P. R. Escudero, C. Coulon, *Solid State Commun.*, 1995, **96**, 147.
- [94] L. O. S. Bulhoes, Y. S. Obeng, A. J. Bard, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 110.
- [95] L. M. Goldenberg, G. Williams, M. R. Bryce, A. P. Monkman, M. C. Petty, A. Hirsch, A. Soil, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1310.
- [96] K. Winkler, D. A. Costa, W. R. Fawcett, A. L. Balch, wyniki nie publikowane.
- [97] A. Szucs, A. Loix, J. B. Nagy, L. Lambers, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **397**, 191.
- [98] A. Szucs, A. Loix, J. B. Nagy, L. Lambers, *ibid.*, 1996, **402**, 137.
- [99] A. Szucs, A. Loix, J. B. Nagy, L. Lambers, *Synth. Met.*, 1996, **77**, 227.
- [100] A. Szucs, A. Loix, J. B. Nagy, L. Lambers, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **419**, 39.
- [101] A. Szucs, A. Loix, J. B. Nagy, L. Lambers, *ibid.*, 1997, **429**, 27.
- [102] A. Szucs, M. Tolgyesi, M. Csiszar, J. B. Nagy, M. Novak, *ibid.*, 1998, **442**, 59.
- [103] J. Chlistunoff, D. Cliffel, A. J. Bard, *Thin Solid Films*, 1995, **257**, 166.
- [104] F. Okino, S. Yajima, S. Suganuma, R. Mitsumoto, K. Seki, H. Touhara, *Synth. Met.*, 1995, **70**, 1447.
- [105] Y. Matsuo, T. Nakajima, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 15.
- [106] J. J. Davis, H. A. O. Hill, A. Kurz, A. D. Leighton, A. Y. Safronov, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **429**, 7.
- [107] D. E. Cliffel, A. J. Bard, S. Shinkai, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 4146.
- [108] J. Milliken, D. D. Dominguez, H. H. Nelson, W. R. Barger, *Chem. Mater.*, 1992, **4**, 4237.
- [109] T. Nakamura, H. Tachibana, M. Yumura, M. Matsumoto, R. Azumi, M. Tanaka, Y. Kawabata, *Langmuir*, 1992, **8**, 4.
- [110] J. Guo, Y. Xu, Y. Li, C. Yang, Y. Yao, D. Zhu, C. Bai, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **195**, 625.
- [111] R. Back, R. B. Lennox, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 8149.
- [112] W. B. Caldwell, C. Chen, C. A. Mirkin, S. J. Babinec, *Langmuir*, 1993, **9**, 1945.
- [113] K. Winkler, *Wiad. Chem.*, 1999, 53.
- [114] K. Chen, W. B. Caldwell, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1193.

- [115] F. Arias, L. A. Godinez, S. R. Wilson, A. E. Kaifer, L. Echegoyen, *ibid.*, 1996, **118**, 6086.
- [116] T. Nakanishi, H. Murakami, T. Sagara, N. Nakashima, *J. Phys. Chem.*, 1999, **103**, 304.
- [117] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego 1995.
- [118] N. Takahashi, H. Dock, N. Matsuzawa, M. Ata, *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**, 5790.
- [119] K. E. Geckeler, A. Hirsh, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 3850.
- [120] S. Y. Kuwashima, M. Kubota, K. Kushida, T. Ishida, M. Ohashi, T. Nogami, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 4371.
- [121] A. O. Patil, G. W. Schriver, B. Carstensen, R. D. Lundberg, *Polym. Bull.*, 1993, **30**, 187.
- [122] Y. Chen, R. F. Cai, Z. E. Huang, S. Q. Kong, *ibid.*, 1995, **35**, 705.
- [123] Y. Chen, Z. E. Huang, R. F. Cai, S. Q. Kong, S. M. Chen, Q. F. Shao, X. M. Yan, F. L. Zhao, D. Z. Fu, *J. Pol. Sci. A, Polym. Chem.*, 1996, **34**, 3297.
- [124] Y. Chen, Z. E. Huang, R. F. Cai, B. C. Yu, W. W. Ma, S. M. Chen, Q. F. Shao, X. M. Yan, Y. F. Huang, *Eur. Polym. J.*, 1997, **33**, 291.
- [125] D. A. Loy, R. A. Assink, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3977.
- [126] T. Benincori, E. Brenna, F. Sanniccolo, L. Trimarco, G. Zotti, P. Sozzani, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 648.
- [127] A. Doronzier, J.-C. Moutet, P. Seta, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 5019.
- [128] P. W. Stephens, B. Bortel, G. Feigel, M. Tegze, A. Janossy, S. Pekker, G. Oszlanyi, L. Forro, *Nature*, 1994, **370**, 636.
- [129] S. Pekker, A. Janossy, L. Mihaly, O. Chauvet, L. Forro, *Science*, 1994, **256**, 1077.
- [130] S. Pekker, L. Forro, L. Mihaly, A. Janossy, *Solid State Commun.*, 1994, **90**, 349.
- [131] O. Chauvet, G. Oszlanyi, L. Forro, P. W. Stephens, M. Tegze, G. Faigel, A. Janossy, *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**, 2721.
- [132] P. Strasser, M. Ata, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 4131.
- [133] M. Fedurco, D. Costa, A. L. Balch, W. R. Fawcett, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **34**, 2071.
- [134] K. Winkler, D. A. Costa, A. L. Balch, W. R. Fawcett, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 17431.
- [135] K. Winkler, D. A. Costa, W. R. Fawcett, A. L. Balch, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 153.
- [136] K. Winkler, D. A. Costa, A. L. Balch, W. R. Fawcett, *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Vol. 5, K. M. Kadish, R. S. Ruoff (red.), The Electrochemical Society, Inc., Pennington 1997, 44.
- [137] A. L. Balch, D. A. Costa, K. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **120**, 9614.
- [138] H. Nagashima, A. Nahaoka, Y. Saito, M. Kato, T. Kawanishi, K. Itoh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 377.
- [139] K. Winkler, A. de Bettencoutr-Dias, A. L. Balch, wyniki nie publikowane.
- [140] K. Winkler, A. de Bettencoutr-Dias, A. L. Balch, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 2265.
- [141] J. M. Poblet, J. Munoz, K. Winkler, M. Cancilla, A. Hayashi, C. B. Lebrilla, A. L. Balch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1999, 493.
- [142] A. P. Saab, G. D. Stucky, S. Passerini, W. H. Smyrl, *Fullerene Sci. Tech.*, 1998, **6**, 227.
- [143] A. P. Saab, G. D. Stucky, *Fullerene Sci. Tech.*, 1998, **6**.
- [144] A. P. Saab, M. Laub, V. I. Srdanov, G. D. Stucky, *Adv. Mat.*, 1998, **10**, 462.
- [145] S. Kawabe, T. Kawai, R. Sugimoto, E. Yagasaki, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**, L1055.
- [146] P. L. Nayak, K. Yang, P. K. Dhal, S. Alva, J. Kumar, S. K. Tripathy, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 2058.

**SAMOORGANIZACJA
W KOMPLEKSACH METALI**
SELF-ORGANISATION IN METAL COMPLEXES

Wanda Radecka-Paryzek

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

ABSTRACT

Inorganic self-organisation involves the spontaneous generation of well-defined supramolecular architectures from metal ions and organic ligands. The basic concept of supramolecular chemistry is a molecular recognition. When the substrate are metal ions, recognition is expressed in the stability and selectivity of metal ion complexation by organic ligands and depends on the geometry of the ligand and on their binding sites that it contains. The combination of the geometric features of the ligand units and of the coordination geometries of the metal ions provides very efficient tool for the synthesis of novel, intriguing and highly sophisticated species such as catenanes, box structures, double and triple helicates with a variety of interesting properties. The article will focus on the examples of inorganic self-organisation involving the templating as a first step for the assembly of supramolecular structures of high complexity.

Samoorganizacja to problem, który intryguje badaczy z wielu dziedzin nauki. Poznanie i zrozumienie tego zjawiska pociąga za sobą daleko idące konsekwencje. Otwiera mianowicie możliwości projektowania i syntezy związków o niezwykle interesującej i skomplikowanej strukturze, nawet takich, które mają z góry założone właściwości i w związku z tym mogą spełniać ściśle określone funkcje. Samoorganizacja leży u podstaw chemii supramolekularnej, rozumianej jako nauka zajmująca się syntezą, właściwościami i zastosowaniem supercząsteczek – układów złożonych z co najmniej dwóch indywidualów chemicznych połączonych ze sobą wiązaniem międzycząsteczkowym. Oddziaływania międzycząsteczkowe mogą być bardzo różnorodne: elektrostatyczne, donorowo-akceptorowe, wodorowe, elektrofilowe, elektrofobowe. Znajdują swój pierwowzór w naturze, np. w wiązaniach enzym–substrat i antygen–przeciwciało, w międzycząsteczkowym odczytywaniu kodu genetycznego, w indukcji sygnałów przez neurotransmitery i ich przewodzeniu neuronalnym. Rolą badaczy jest jednak nie tylko naśladowanie Natury, lecz przede wszystkim, jak stwierdził twórca chemii supramolekularnej Jean-Marie Lehn w swoim wykładzie z okazji otrzymania Nagrody Nobla, szukanie w niej inspiracji do kreowania nowych indywidualów i procesów [1].

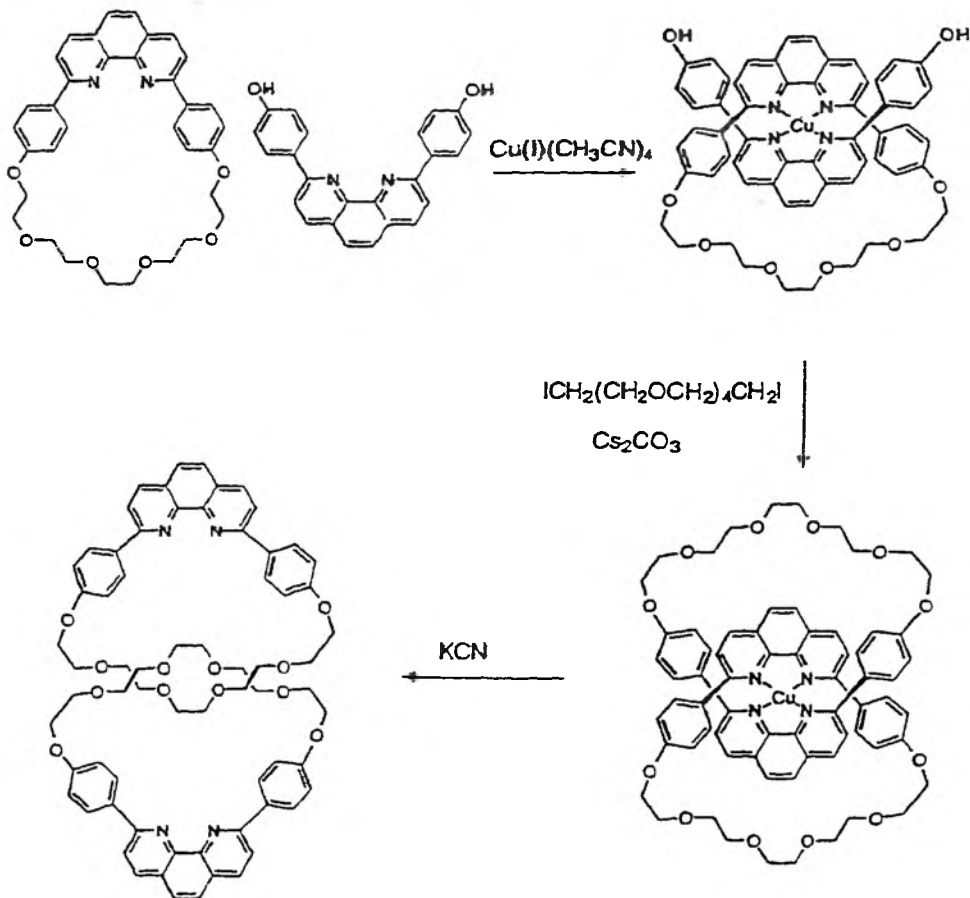
Korzenie chemii supramolekularnej tkwią w chemii koordynacyjnej i chemii organicznej. Klasycznej reakcji **jonu metalu z ligandem** (nieorganicznym lub organicznym), prowadzącej do powstania **kompleksu**, odpowiada znacznie szerszej pojęta reakcja **substratu** (nieorganicznego, organicznego, biologicznego, o charakterze kationowym, anionowym lub obojętnym) z organicznym **receptorem** cząsteczkowym, której rezultatem jest **supercząsteczka** (supermolekuła). Kluczem do powstania supercząsteczek jest **rozpoznanie cząsteczkowe i samoorganizacja**. Rozpoznanie to proces obejmujący zarówno wiązanie i selekcję substratu przez cząsteczkę receptora, jak i specyficzną funkcję, zawiera więc w sobie informację i odczyt. Substrat i receptor, w wyniku samoorganizacji, dostosowują się nawzajem do swoich wymagań energetycznych i geometrycznych, uwarunkowanych rodzajem i naturą miejsc wiążących, konfiguracją elektronową, wielkością, kształtem, architekturą. Rozpoznanie cząsteczkowe nie jest pojęciem nowym. Emil Fischer, badając wysoce specyficzne reakcje enzymatyczne, już w 1894 r. stwierdził, że enzym i glikozyd muszą dostosować się do siebie jak klucz do zamka, gdyż tylko wtedy ich wzajemne oddziaływanie jest możliwe [2].

Rozpoznanie cząsteczkowe w układach supramolekularnych, w których substratami są jony metali, wyraża się trwałością i selektywnością kompleksowania przez receptory (ligandy) organiczne. Odpowiednia kombinacja właściwości receptora i substratu umożliwiła syntezę bardzo szerokiej gamy supercząsteczek, od stosunkowo prostych do osiągających niezwykle wysoki stopień złożoności [3–5].

Przykładem samoorganizacji są syntezy templatowe, szeroko przez nas stosowane w otrzymywaniu makrocyklicznych zasad Schiffa [6–8]. Zachodzą

one w obecności jonu metalu (substrat), który, poprzez koordynację, tak organizuje cząsteczki odpowiednio dobranych reagentów, że mogą one w wyniku dalszych reakcji tworzyć receptor dostosowany do wymagań substratu.

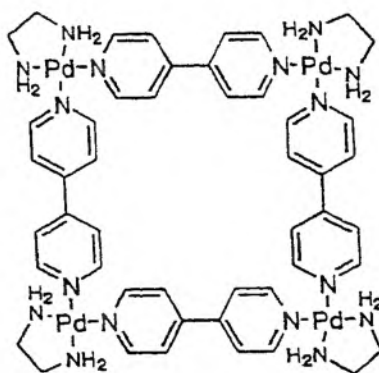
Znacznie bardziej zaawansowanym stopniem wysoce selektywnej samoorganizacji kontrolowanej przez jon metalu jest spontaniczny proces powstawania kompleksów supramolekularnych o niezwykle interesującej i skomplikowanej strukturze, np. katenanów, helikatów, oligomerów koordynacyjnych, rotaksanów itp. [9]. Bardzo elegancką ilustracją procesu samoorganizacji i jednocześnie syntezy templatowej, zachodzącej wyłącznie w obecności jonu metalu, są związki typu katenanów [10]. Odpowiednio dobrane receptory z donorowymi atomami azotu dostosowują się do wymagań jonu miedzi(I) wykazującego rozpoznanie tetraedryczne i działającego jako czynnik templatowy (schemat 1).



Schemat 1

Jon Cu(I) tak organizuje dwa ligandy fenantrolinowe, że znajdują się one prostopadłe do siebie, zatem dwie grupy hydroksylowe zajmujące położenia nad i pod płaszczyzną mogą reagować z polieterem acyklicznym. W rezultacie powstaje supercząsteczka, w której dwa ligandy makrocykliczne koordynujące jon miedzi(I) przenikają się. Usunięcie jonu metalu za pomocą KCN prowadzi do niezwyklego liganda, do którego można wprowadzić inne jony metali, zwłaszcza litowców. Kompleksy o takiej strukturze nie są możliwe do otrzymania w bezpośredniej syntezie templatowej, gdyż jony litowców, ze względu na kulistą symetrię związaną z ich konfiguracją elektronową, wykazują rozpoznanie sferyczne. Rozwinięciem takiego podejścia są katenany trójrdzeniowe zawierające trzy różne jony metali, z których jeden, spełniając rolę czynnika templatowego, zajmuje położenie centralne i organizuje przestrzeń w taki sposób, że tworzą się dwie kolejne skrajne wnęki koordynujące dwa pozostałe jony metali [11].

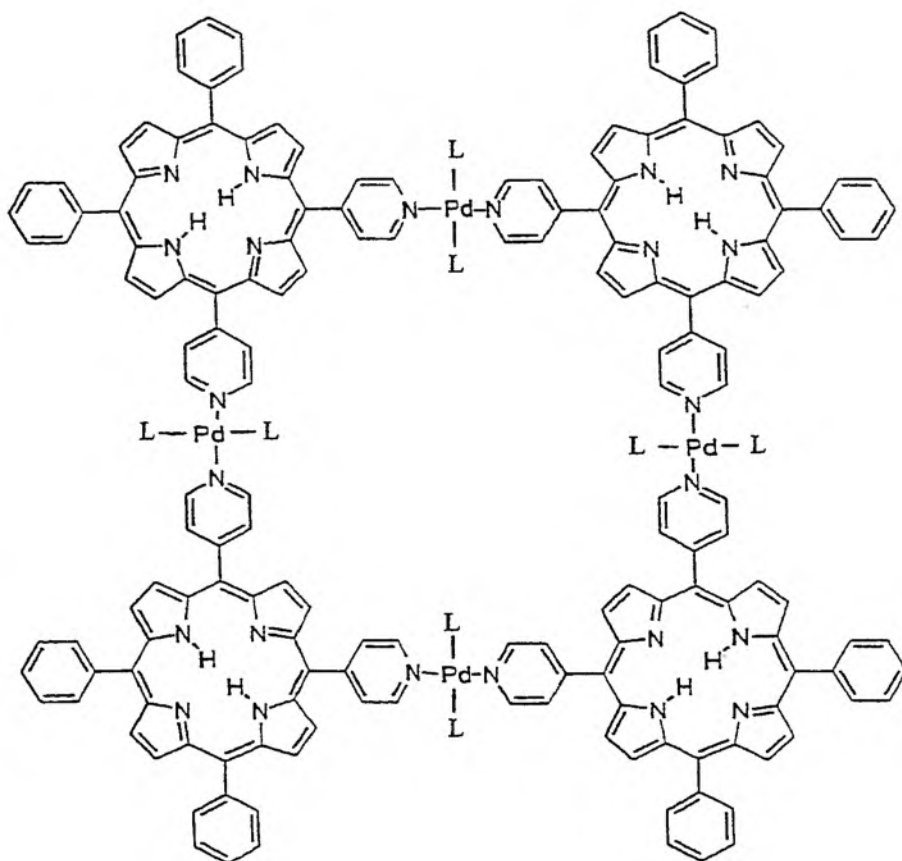
Innym przykładem samoorganizacji z wykorzystaniem efektu koordynacji są kompleksy otrzymywane w obecności jonu palladu(II), który wykazuje wyłącznie rozpoznanie płaskie kwadratowe. Azotan palladu(II) reaguje z 4,4'-bipirydyną tworząc związek makrocykliczny o strukturze kwadratu, którego bokami są cząsteczki 4,4'-bipirydyny, a jony Pd(II) znajdują się w czterech wierzchołkach (schemat 2) [12].



Schemat 2

Taki związek może być prekursorem jeszcze bardziej skomplikowanych układów supramolekularnych typu „gość-gospodarz”, gdyż jego wnęka jest na tyle duża, że może przyłączyć cząsteczkę aromatycznego gościa. Rozmiar i kształt tej wnęki można modyfikować przez zmianę reagentów różniących się na przykład długością łącznika między grupami pirydynowymi. Rozszerzeniem strategii uwzględniającej działanie metalu jako czynnika templatowego w konstrukcji układów tego typu jest samoorganizacja z zastosowaniem

5,10-bis(4-pirydyl)-15,20-difenyloporfiry zachodząca w obecności jonów palladu(II) lub platyny(II) (schemat 3).

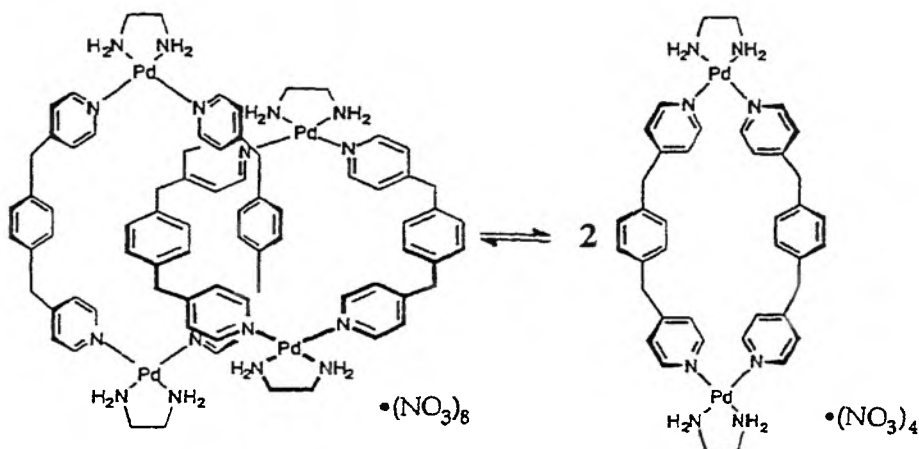


Schemat 3

Produkt samoorganizacji zawiera nie tylko centralnie usytuowaną wnękę, lecz także cztery pierścienie porfiryńowe, możliwe są zatem kolejne oddziaływania z cząsteczkami odpowiednio dobranych substratów w różnych miejscach [13].

Zastosowanie efektu koordynacji do generowania interesujących struktur doprowadziło do syntezy tzw. „magicznych pierścieni” (schemat 4).

Pojedynczy pierścień tworzy się w wyniku samoorganizacji kontrolowanej obecnością jonu palladu(II). Pierścień ten może ulec zerwaniu i ponownemu połączeniu. Efektem tego procesu jest powstawanie albo dwóch oddzielnych pierścieni, albo jednej skomplikowanej struktury złożonej z dwóch przenikających się pierścieni. Kierunek reakcji można kontrolować odpowiednim doбором warunków doświadczalnych (stężenie i właściwości polarne rozpuszczal-



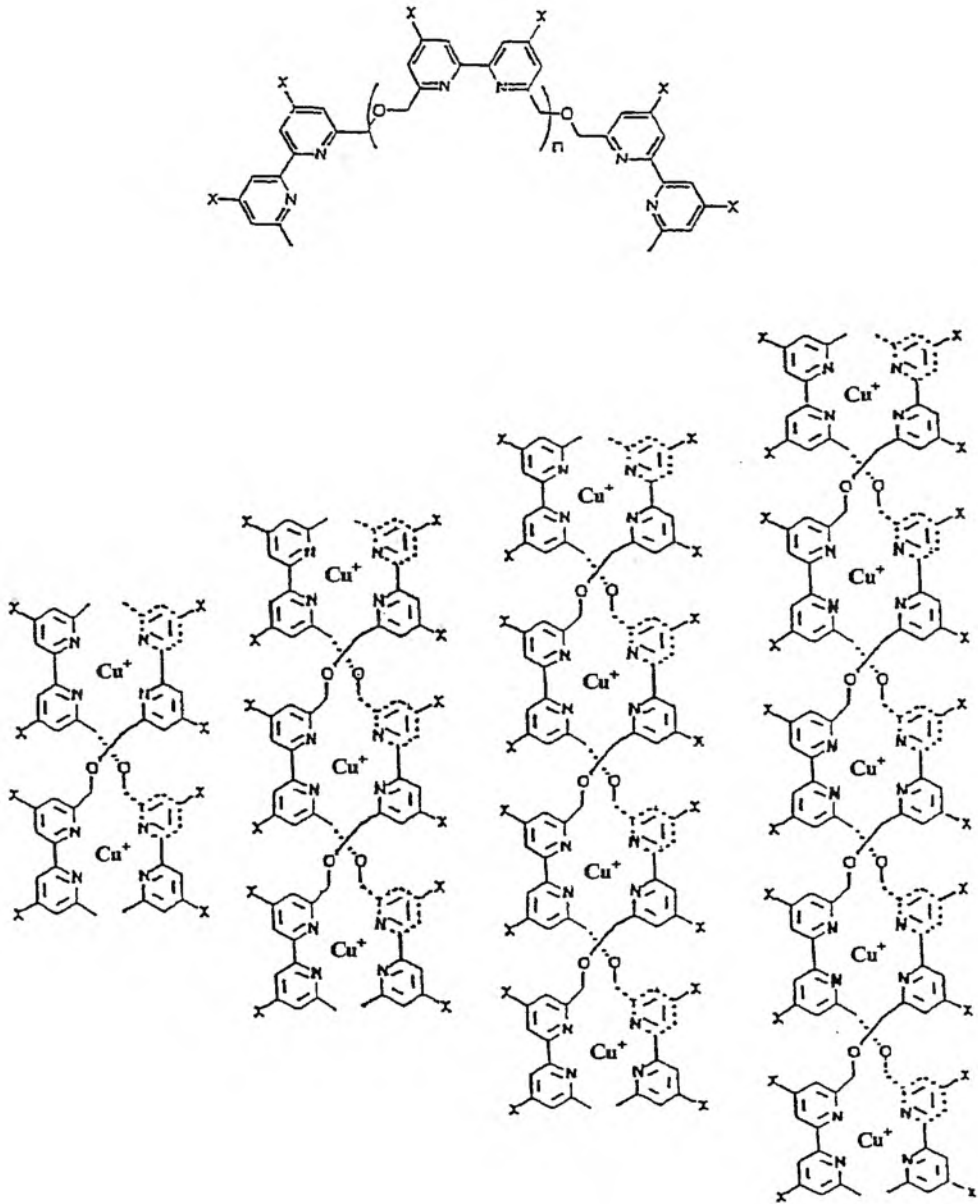
Schemat 4

nika). Rozerwanie i łączenie pierścieni spowodowane jest odwracalnością wiązania koordynacyjnego Pd(II) z atomem azotu pirydyny. Zastąpienie jonu palladu(II) jonem platyny (II) nie prowadzi do „magicznych pierścieni”, gdyż wiązanie koordynacyjne Pt(II) z atomem azotu pirydyny jest nieodwracalne [14].

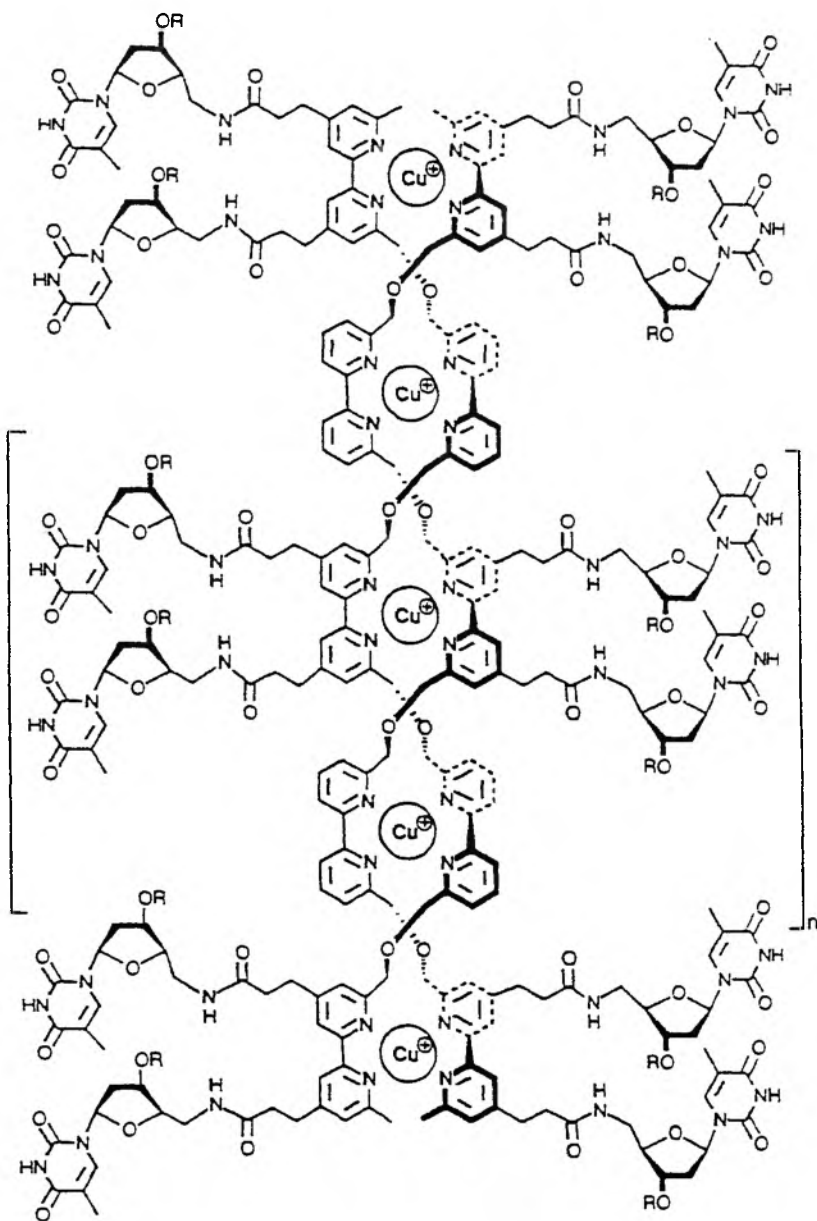
Przykładem wysoce selektywnej samoorganizacji jest spontaniczny proces powstawania supercząsteczek o budowie helisy, tzw. helikatów [15]. Samoorganizacja jest ściśle związana z rozpoznaniem cząsteczkowym i jest efektem dostosowania odpowiednio zaprojektowanego receptora o określonym usytuowaniu miejsc wiążących (atomów donorowych) do wymagań stereochemicznych substratu. Polega więc na właściwym odczycie informacji zawartych w cząsteczkach substratu i receptora. Jony metali wykazujących rozpoznanie tetraedryczne, np. Cu(I), z receptorami o budowie liniowej zawierającymi powtarzającą się sekwencję dwóch miejsc wiążących, oddzielonych łącznikami, które warunkują ich giętkość, tworzą, w zależności od długości receptora, dwu-, trój-, cztero- lub pięciordzeniowe supercząsteczki o strukturze podwójnej helisy (schemat 5).

Otwierają się tu nowe możliwości badawcze. Okazuje się, że takie układy helikalne mogą przyłączać nukleozydy i tworzyć sztuczne oligonukleozydy, które następnie oddziałują z naturalnymi polinukleotydami lub kwasami nukleinowymi. W reakcji Cu(I) powstają deoksyrybonukleohelikaty z podwójną helisą (schemat 6).

Są one dodatkowo naładowane, a na peryferiach mają atomy azotu o właściwościach zasadowych. Można się spodziewać wiązania z kwasami nukleinowymi i tworzenia układów syntetyczno-naturalnych, znajdujących zastosowanie jako układy modelowe w badaniach struktury i funkcji kwasów nukleinowych, inhibicji reakcji enzymatycznych, a także w pracach nad



Schemat 5



Schemat 6

poszukiwaniem leków, których działanie związane jest z kwasami nukleinowymi [16, 17]. Helikat o strukturze podwójnej helisy powstaje również wówczas, gdy jon metalu wykazujący rozpoznanie oktaedryczne, np. Ni(II), reaguje z receptorem o powtarzającej się sekwencji trzech miejsc wiążących (schemat 7).

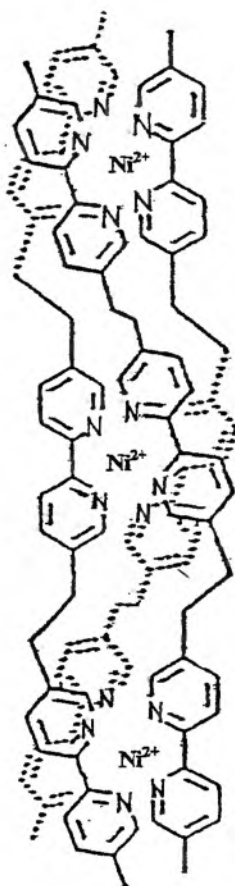


Schemat 7

Oddziaływanie tego typu jonu z receptorem o sekwencji dwóch miejsc wiążących prowadzi natomiast do struktury potrójnej helisy (schemat 8).

Okazuje się jednak, że receptory o powtarzającej się sekwencji dwóch miejsc wiążących z jonami metalu o rozpoznaniu oktaedrycznym mogą utworzyć cztero-, pięcio- lub sześciordzeniowe helikaty kołowe o strukturze podwójnej helisy, przypominające podwójną helisę DNA [18].

W kołowym helikacie pięciordzeniowym (schemat 9) każdy jon Fe(II) koordynuje trzy jednostki bipirydynowe z trzech różnych cząsteczek liganda, tak aby osiągnąć oktaedryczną geometrię koordynacyjną. Ligandy tworzą podwójną helisę. Atomy centralne, koordynując z atomami azotu ligandów, organizują pentagonalną wewnętrzną przestrzeń odpowiednią do przyjęcia substratu anionowego, np. jonu chlorkowego. Samoorganizacja prowadząca do odpo-

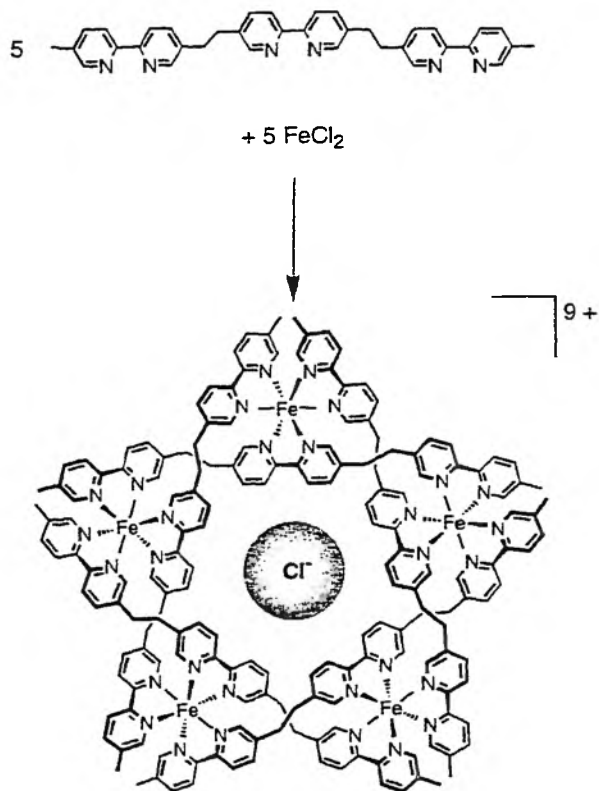


Schemat 8

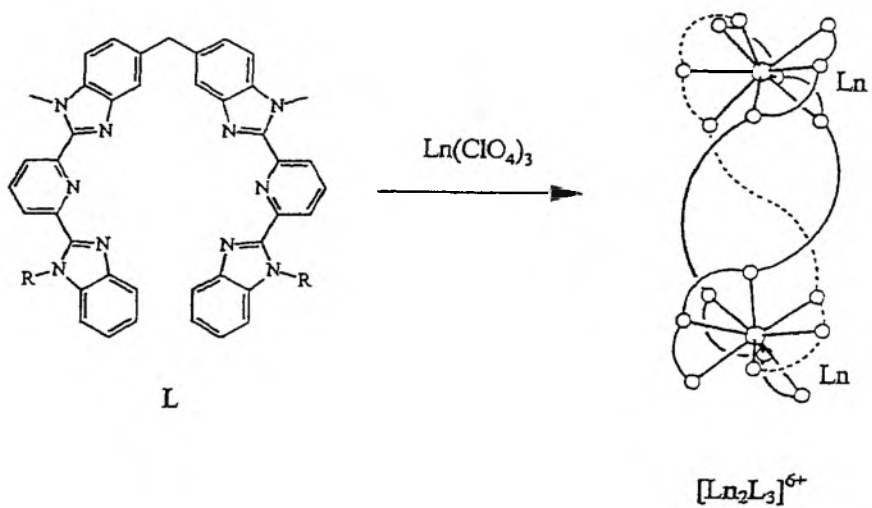
wiedniej architektury zachodzi niejako na dwóch poziomach zaawansowania i wynika zarówno z cech strukturalnych liganda (jego giętkości uwarunkowanej długością łącznika oddzielającego powtarzające się pary atomów donorych), jak i z możliwości wiążących substratu. Przebieg reakcji kontrolowany jest przez odpowiedni dobór przeciwjonu soli metalu centralnego i niewielkie modyfikacje liganda.

Struktura potrójnej helisy jest charakterystyczna dla jonów lantanowców wykazujących tendencję do uzyskiwania symetrii pryzmatu trygonalnego trójкратно centrowanego i powstaje w wyniku oddziaływania tych jonów z odpowiednio zaprojektowanym receptorem o sekwencji trzech miejsc wiążących (schemat 10) [19].

Homo- i heterodwurdzeniowe kompleksy lantanowców stały się w ostatnim czasie przedmiotem intensywnych badań, mają bowiem zastosowanie w pracach dotyczących procesów rozpoznania cząsteczkowego rządzących

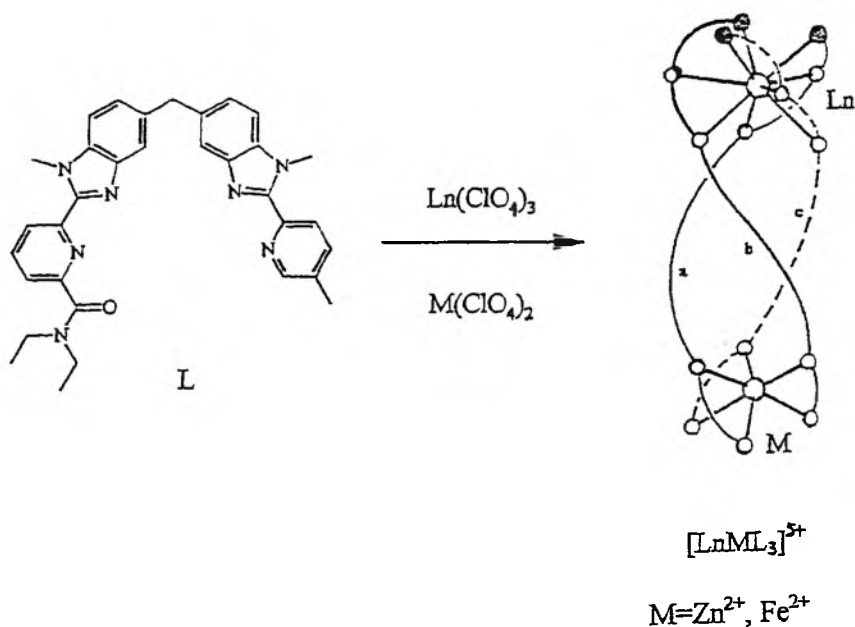


Schemat 9



Schemat 10

powstawaniem kompleksów polirdzeniowych [20], jako związki modelowe pozwalające wniknąć w naturę oddziaływań metal–metal w urządzeniach laserowych [21] i luminoforach [22], jako sondy spektroskopowe w badaniach miejsc aktywnych metaloenzymów [23–25], w terapii i diagnostyce medycznej [26–28], jako syntetyczne modele enzymów rozcinających łańcuchy kwasów nukleinowych [29], a także jako urządzenia supramolekularne o z góry założonych właściwościach, np. fotofizycznych, zdolne do pełnienia zadanych funkcji [30]. Kompleksy dwurdzeniowe lantanowców umożliwiają badanie procesów przenoszenia energii z metalu do metalu i liganda do metalu, wykazują także znacznie silniejsze właściwości luminescencyjne niż odpowiednie kompleksy jednordzeniowe. Dalsza logiczna kombinacja substratu i receptora umożliwia otrzymanie helikatów heterordzeniowych, zawierających jony o różnych właściwościach, liczbach koordynacyjnych i preferencjach geometrycznych. Przez odpowiedni dobór receptora można utworzyć dwie odmienne sfery koordynacyjne i otrzymać kompleksy heterordzeniowe *f,s*- lub *f,d*-elektronowe (schemat 11).



Schemat 11

Jon cynku z rozpoznaniem oktaedrycznym spełnia funkcję organizacyjną i nie wpływa na właściwości elektronowe, magnetyczne i fotofizyczne kompleksu heterordzeniowego, które wynikają tylko z obecności jonu lantanowca [31]. Jon żelaza(II) natomiast bardzo silnie zmienia właściwości układu [32]. Zastąpienie zatem jednego z jonów lantanowca jonem metalu inertnym spektro-

skopowo bądź przeciwnie, aktywnym stereochemicznie, magnetycznie i spektroskopowo jonem *d*-elektronowym, stwarza nowe możliwości projektowania i budowy urządzeń supramolekularnych, zawierających aktywne centra fotonowe, elektronowe, magnetyczne. Te, zdawać by się mogło, bardzo śmiało perspektywy zastosowań mają uzasadnienie w dotychczasowych rezultatach badań rozpoznania cząsteczkowego i ściśle z nim związanej samoorganizacji. Na koniec warto zwrócić uwagę na to, że jednym z powodów obserwowanego w ostatnich latach niezwykłego zainteresowania problemem samoorganizacji jest przyjemność estetyczna wypływająca z obcowania intelektualnego i praktycznego ze związkami o pięknej, niezwykłej i skomplikowanej architekturze generowanej przez efekt koordynacji.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1988, **27**, 89.
- [2] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1894, **23**, 2611.
- [3] J.-M. Lehn [w]: *Perspectives in Coordination Chemistry*, A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach (red.), Basel, Verlag Helvetica Chimica Acta, 1992.
- [4] E. C. Constable *Metals and Ligand Reactivity*, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft, 1996.
- [5] W. Radecka-Paryzek, *Przem. Chem.*, 1997, **76**, 299.
- [6] W. Radecka-Paryzek, V. Patroniak-Krzyminiewska, H. Litkowska, *Polyhedron*, 1998, **17**, 1477.
- [7] V. Patroniak-Krzyminiewska, W. Radecka-Paryzek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1998, **63**, 363.
- [8] W. Radecka-Paryzek, V. Patroniak-Krzyminiewska, *Wiad. Chem.* 1997, **51**, 352 i publikacje autora cytowane tamże.
- [9] J. R. Fredericks, A. D. Hamilton [w]: *Supramolecular Control of Structure and Reactivity*, A. D. Hamilton (red.), Chichester, John Wiley & Sons, 1996.
- [10] J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, 1990, **23**, 319.
- [11] D. J. Cárdenas, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2777.
- [12] M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5645.
- [13] C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 2313.
- [14] M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature*, 1994, **367**, 720.
- [15] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* 1997, **97**, 2005.
- [16] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, **29**, 1305.
- [17] B. Schoentjes, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, 1995, **78**, 1.
- [18] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10956.
- [19] J. C. Bünzli, P. Froidevaux, C. Piguet, *New J. Chem.*, 1995, **19**, 61.
- [20] K. D. Matthews, I. A. Kahwa, D. J. Williams, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 1382.
- [21] S. A. Pollack, D. B. Chang, *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**, 2885.
- [22] G. Blasse, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1986, **105**, 143.
- [23] C. H. Evans [w]: *Biochemistry of Lanthanides*, E. Frieden (red.), New York, Plenum Press, 1990.
- [24] M. F. Tweedle [w]: *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*, J.-C. Bünzli, G. R. Choppin (red.), Amsterdam, Elsevier, 1989.

- [25] R. Ziessel, M. Maestri, L. Prodi, V. Balzani, A. Van Dorsselaer, *Inorg. Chem.*, 1993, **3**, 1237.
- [26] J. P. Desvergne, F. Fages, H. Bouas-Laurent, P. Marsau, *Pure Appl. Chem.*, 1992, **64**, 1231.
- [27] V. Balzani, R. Ballardini, *Photochem. Photobiol.*, 1990, **52**, 409.
- [28] C. Géze, C. Mouro, F. Hindré, M. Le Plouzennec, C. Moinet, R. Rolland, L. Alderighi, A. Vacca, G. Simonneaux, *Bull. Chem. Soc. Chim. Fr.*, 1996, **133**, 267.
- [29] K. G. Ragnathan, H.-J. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 1219 i lit. cytowana tamże.
- [30] J.-C. Bünzli, S. Petoud, C. Piguet, F. Renaud, *J. Alloys Comp.*, 1997, **249**, 14.
- [31] C. Piguet, J.-C. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, S. Petoud, O. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6681.
- [32] C. Piguet, G. Bernardinelli, J.-C. Bünzli, S. Petoud, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, 2575.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 marca 1999

**KATALITYCZNE UTLENIANIE SADZY
ZE SPALIN Z SILNIKÓW DIESLA**
**CATALYTIC OXIDATION OF SOOT
FROM DIESEL ENGINES**

Włodzimierz Tylus

*Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych,
Politechnika Wroclawska,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

Abstract

Wstęp

Silnik Diesla i jego spaliny

 Powstawanie i skład sadzy

 Szkodliwość sadzy

Legislacja

Metody redukcji emisji sadzy ze spalin Diesla

 Filtry cząstek sadzy (DF)

 Monolityczne katalizatory przepływowe

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

Catalytic cleaning of exhaust gas Otto engines is the well known technique, commonly used, particularly in the environment concerned countries. In the half of the eighties, successful implementation of three-way converters (TWC) generated a demand for catalysts for Diesel engines, to meet the increasing requirements of standards for gas emission from moto vehicles.

In those days the problem of reduction of emission of particulates from Diesel engines seemed to be easy for solution by filtration and periodical regeneration of the filters or filter-catalysts. However, the problem turned out to be surprisingly sophisticated. On the other hand, industry offered a new generation Diesel engines which met requirements of the then American (1991, 1994) and European (Euro I – 1993) standards. One may have expected that further development would continue in the same way. Once more the expectations failed. In 1998, the standards accepted by the European Community Countries for 1999/2000 and those expected for 2005/2008 leave no illusions about the need for application of Diesel gas converters in the future.

The study is a review of the latest development in the field of conversion of Diesel exhaust gas in the context of the currently valid and future legal regulations. However, only catalytic aspects are discussed. The solutions presented comprise combustion of particulates in monolithic flow-through oxidation catalysts and in Diesel particulate filters (DPF) equipped with a catalytic oxidizing coatings, or with injection of easy flammable organic substances before the filter, or with catalytic metal-organic fuel additives. Chemical composition and dynamics of Diesel soot formation are described. Moreover, impact of Diesel particulates on human health is outlined.

WSTĘP

Ponad 20 lat minęło od wprowadzenia na rynek amerykański pierwszych monolitycznych, katalitycznych konwertorów spalin przeznaczonych do pojazdów z zapłonem iskrowym. Obecnie technologia wytwarzania tzw. trójfunkcyjnych konwertorów spalin (TWC) znana jest na całym świecie i stosowana wszędzie tam, gdzie troszczy się o ochronę środowiska naturalnego. Ten niewątpliwym sukces sprawił, że w połowie lat osiemdziesiątych również i producenci pojazdów napędzanych silnikiem Diesla zwrócili się ku technikom katalitycznej obróbki gazów spalinowych, aby sprostać coraz ostrzejszym normom na emisję substancji szkodliwych. W 1989 r. Volkswagen, jako pierwszy w Europie, wprowadził do sprzedaży samochody osobowe wyposażone w katalizator utleniający dla silników Diesla [1, 2].

Opracowanie nowych generacji niskoemisyjnych silników wysokoprężnych, spełniających normy emisji zanieczyszczeń na 1991 i 1994 r. (USA) oraz 1993 r. (UE), nie opóźniło tego procesu, bowiem kolejnych ograniczeń dotyczących zwłaszcza emisji tzw. cząstek stałych silniki te nie były w stanie spełnić. Zatwierdzone ostatecznie w grudniu 1998 r. przez UE normy na 1999 r. oraz przewidywane na 2005/2008 nie pozostawiają żadnych złudzeń co do konieczności stosowania konwertorów spalin Diesla [3–5].

Niniejsza publikacja stanowi przegląd najnowszych technologii konwersji zanieczyszczeń w spalinach silników wysokoprężnych na tle obowiązujących i przyszłych norm prawnych. Zarysowano również problem zagrożenia zdrowia wynikający ze skutków oddziaływania na organizm ludzki spalin z silników Diesla.

SILNIK DIESLA I JEGO SPALINY

Powszechnie znane są zalety silników z zapłonem samoczynnym w porównaniu z silnikami iskrowymi – ekonomiczne spalanie i trwałość. Do niedawna silniki Diesla były uważane również za mniej uciążliwe dla środowiska. Spaliny z silników Diesla składają się z dwóch faz – gazowej i stałej. Głównym zanieczyszczeniem fazy gazowej są nie spalone węglowodory, tlenek węgla, dwutlenek węgla, tlenki azotu i tlenki siarki. Wysokość stężenia HC, CO i NO_x w gazach wylotowych z silnika Diesla zależy od rodzaju paliwa, silnika, w tym jego warunków pracy, ale generalnie jest znacznie niższa niż w przypadku silników z zapłonem iskrowym. Jednak po wyposażeniu tych ostatnich w katalizator spalin poziom obydwu emisji zanieczyszczeń gazowych wyrównał się. W tab. 1 zestawiono typowe zanieczyszczenia emitowane z różnych procesów spalania paliw. Z danych tych wynika, że emisja tzw. cząstek stałych z silników wysokoprężnych jest o całe rzędy wyższa niż z silników iskrowych i jest porównywalna jedynie z emisją z otwartych palenisk węglowych i drzewnych. Dla przykładu jej całkowitą emisję szacowano w Niemczech w 1992 r. na ponad 69 tys. ton.

Tabela 1. Typowe emisje zanieczyszczeń z różnych procesów spalania paliw (g/kg paliwa); zanieczyszczone dane są uśrednione i pochodzą z dostępnych technologii lat 80. i 90. [6]

Procesy spalania	CO	HC	NO _x (jako NO ₂)	SO _x (jako SO ₂)	Cząstki stałe/pył
Elektrownie					
gaz*	0,1–0,3	0,05–0,08	2–4	0	0
olej opałowy	0,5–2	0,2–0,7	5–10	15–30	1
węgiel	0,1–2	0,03–0,1	1–10	5–20	0,05–2
Spalarnie odpadów	0,2–2	0,02–0,1	1–3	0,5–1,5	0,05–0,5
Paleniska otwarte na węgiel/drewno	20–120	2–50	1–5	2–10	1–20
Silnik Diesla**	3–30	0,5–10	5–20	0,5–5	1–10
Silnik iskrowy**	20–200	10–50	10–60	0,1–1	0,1–0,4
Silnik iskrowy + katalizator (TWC)	2–30	0,5–5	0,2–4	0,1–1	0,05–0,3

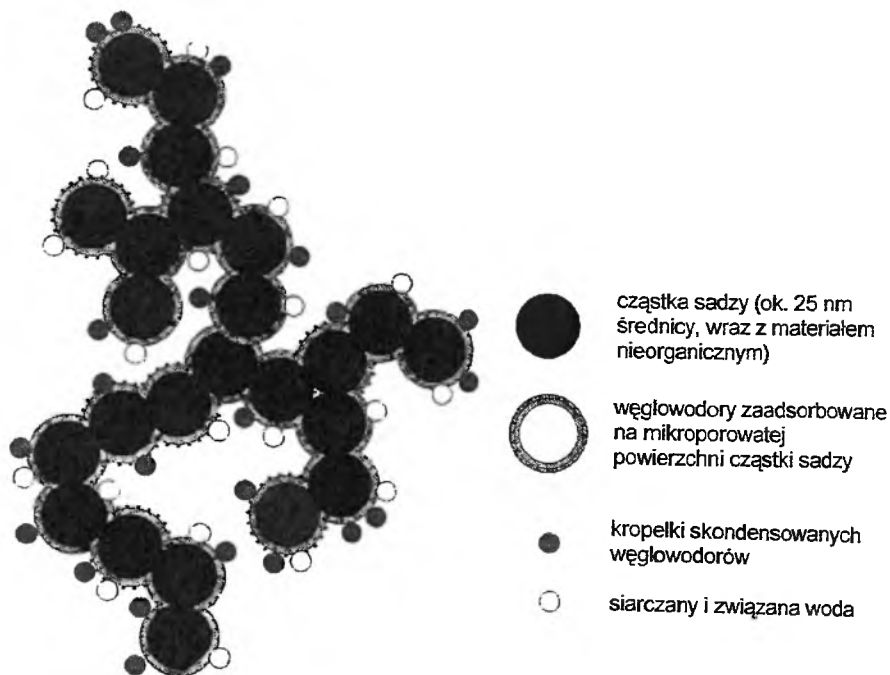
* Gaz ziemny o niskiej zawartości siarki.

** Samochody osobowe (dla ciężkich Diesli emisja cząstek stałych jest wyższa).

POWSTAWIANIE I SKŁAD SADZY

Dieslowska sadza powstaje w wysokich temperaturach, w cylindrach silnika, w obszarach, gdzie paliwo jest utleniane z lokalnym niedomiarem tlenu. W obszarze tym spalanie paliwa jest ograniczane stężeniem tlenu. Jego transport odbywa się poprzez dyfuzję przez czoło płomienia, dlatego nazwano to dyfuzją płomieniową. Uważa się, że cząstki sadzy powstają tu poprzez elementarne etapy: pirolizy, zarodkowania, rozrostu powierzchni, agregacji i koagulacji łańcuchowej oraz utleniania [7–9]. W procesie pirolizy związki alifatyczne i aromatyczne tworzą najpierw olefiny, a następnie acetylen, uważany powszechnie za głównego prekursora sadzy. Zarodkowanie jest procesem, w którym prekursor cząstki sadzy rozrasta się, tworząc mały zarodek sadzy. W procesie powiększania powierzchni prekursor rozrasta się od 1–2 nm do 10–30 nm. Za najważniejszą reakcję tego procesu uważa się szybkie łączenie się molekuł acetyleny lub poliacetyleny. W molekułach tych spada stosunek H/C w porównaniu z pierwotnym zarodkiem. Proces zachodzi w czasie od kilku μ s do 0,05 ms po utworzeniu zarodka. Agregacja zachodzi w czasie od 0,02 do 0,07 ms po zarodkowaniu i przebiega już na zewnątrz cylindra. Cząstki sadzy mają już rozmiary ok. 20 nm i tworzą struktury łańcuchowe o ostatecznych rozmiarach kilkuset nm. Zarówno w samym cylindrze, jak i poza nim zachodzi również reakcja odwrotna, tj. utlenianie sadzy. Zmniejsza to całkowitą jej emisję z rury wydechowej nawet o 95% [6, 10].

W dalszej fazie schładzania spalin w układzie wydechowym na powierzchni sadzy kondensują siarczany, kwas siarkowy, woda oraz węglowodory o stosunkowo niskiej prężności par. Emitowane na zewnątrz aglomeraty noszą nazwę „sadzy Diesla” (*Diesel soot* lub TPM – *Total Particulates Matter*). Schematycznie jej cząstkę przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Budowa cząstki „sadzy Diesla” [12]

Jak oszacowano, 90% emitowanych z silnika cząstek sadzy jest mniejszych niż 300 nm. Spaliny o czarnym zabarwieniu stają się widoczne, gdy zawartość sadzy przekracza 100–130 mg/m³. Przy stężeniu do 600 mg/m³ są ciemnoszare, przy wyższym stężeniu natomiast tworzą czarny dym. Właściwości fizyczne i chemiczne sadzy Diesla różnią się znacznie od grafitu, węgla aktywnego czy sadzy płomiennowej. Chemiczny skład sadzy Diesla nie jest jednakowy i zależy od wielu czynników [12, 13]. Jej powierzchnia właściwa dochodzi do 300 m²/g, adsorbują na niej ciężkie węglowodory, siarczany, metale ciężkie. Dlatego w zależności od parametrów pracy silnika nieorganiczny węgiel wraz z metalami może stanowić mniej niż 20% składu całkowitej emisji cząsteczkowej (TPM), a zaadsorbowane na jej powierzchni węglowodory określane mianem rozpuszczalnej frakcji organicznej (SOF – *soluble organic fraction*) – do ok. 65% TPM. Związana siarka może również stanowić znaczący udział

w TPM, bo sięgający 20%, i zależny od zawartości siarki w paliwie (0,001–0,4% wag.).

Według Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA) za TPM uważa się wszystkie cząstki, jakie zostaną wychwycone z rozcieńczonych gazów spalinowych przez filtr w temperaturze niższej od 50°C.

SZKODLIWOŚĆ SADZY

Wśród zidentyfikowanych w sadzy Diesla związków szczególną uwagę zwracają wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Większość z nich sklasyfikowano jako silnie mutagenne lub kancerogenne. W wykazie EPA umieszczono ponad 10 000 związków chemicznych. Wdychane cząstki sadzy osadzają się w płucach, a ponieważ ich rozmiary są mniejsze od 10 µm, mogą również swobodnie penetrować w głąb organizmu wraz z obiegiem krwi. Uważa się, że już sama obecność tak małych cząstek w płucach i krwi jest wystarczającym czynnikiem rakotwórczym. Wystarcza również do pobudzenia systemu immunologicznego człowieka do produkcji przeciwciał, które są typowe dla alergii dróg oddechowych. Obszerne badania statystyczne dowiodły, że długotrwałe zatrudnienie na stanowiskach narażonych na ekspozycję spalin Diesla zwiększa ryzyko zachorowania na raka płuc oraz krwi o 20–50%. Opierając się na tych danych zdefiniowano tzw. jednostkę ryzyka oznaczającą prawdopodobieństwo zachorowania na raka w ciągu życia, przypadające na jednostkę stężenia cząstek sadzy ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Jej wartość oszacowano na 10^{-5} – 10^{-3} $\text{m}^3/\mu\text{g}$. Oznacza to np., że przy średniej długości życia 70 lat i średniej koncentracji cząstek sadzy wynoszącej ok. $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, szacunkowe prawdopodobieństwo choroby rakowej na poziomie 10^{-6} – 10^{-4} rocznie. Według epidemiologa Joela Schwartza z powodu skutków działania cząstek sadzy pochodzącej ze spalin silników wysokoprężnych w samej tylko Anglii umiera rocznie 10 000 osób [14]. Jak donosił „New Scientist” z 6 kwietnia 1994 r., według niemieckiej Rady ds. Ochrony Środowiska „potencjał szkodliwości” silników Diesla przekracza pięcio- do dziesięciokrotnie szkodliwość silników z zapłonem iskrowym. Oblicza się, że ok. 15–16 tys. ludzi w Niemczech umiera wskutek oddziaływania cząstek sadzy z silników Diesla na organizm. Niestety, brak jest danych o średnich stężeniach sadzy Diesla występujących w Polsce. Zakładając jednak, że są one kilkakrotnie wyższe niż w krajach Europy Zachodniej, otrzymamy śmiertelność rzędu kilku do kilkunastu tysięcy osób rocznie.

Przy tym potencjale szkodliwości inne negatywne aspekty emisji sadzy, jak nieprzyjemna woń, zredukowana widoczność czy pokrywanie czarnym nałotem budynków mogą wydawać się drobnostkami [15].

Ze względu na wymienione własności, właśnie „sadza Diesla” jest obecnie najpoważniejszym zagrożeniem spośród spalin silnikowych. Uciążliwość emisji sadzy jest szczególnie duża w miastach, w których eksploatuje się wiele pojazdów z zapłonem samoczynnym (autobusy, samochody dostawcze itp.).

LEGISLACJA

Pierwsze regulacje prawne dotyczące spalin samochodowych wprowadzono już w latach siedemdziesiątych w USA i Europie Zachodniej. Wprowadzane w kolejnych latach zaostrzenia zaowocowały opracowaniem katalizatorów trójfunkcyjnych (TWC) do samochodów osobowych z zapłonem iskrowym. Jeśli chodzi o silniki Diesla, to dopiero w 1990 r. Unia Europejska zatwierdziła wymagania [3, 16] obowiązujące od przełomu lat 1992/93 w ramach norm Euro I (podobne przepisy wprowadziły USA, Japonia i in.).

W grudniu 1998 r. UE zatwierdziła ostatecznie pakiet norm Euro III obowiązujących od 1999/2000 oraz Euro IV i Euro V wprowadzanych sukcesywnie w latach 2005/2008. W tab. 2 zamieszczono przegląd norm UE dotyczących dopuszczalnych emisji zanieczyszczeń dla tzw. ciężkich Diesli (*heavy-duty*). Analogiczne normy obowiązują dla samochodów osobowych i dostawczych oraz po raz pierwszy od 1999 r. dla silników Diesla pozadrogowych – kompresory, piły, buldożery, dźwigi itp.

W perspektywie lat 1992/2008 widać wyraźnie, że największe zaostrzenia dotyczą właśnie sadzy Diesla (ok. 20-krotny spadek).

Tabela 2. Normy UE dopuszczalnych emisji zanieczyszczeń w spalinach z ciężkich silników Diesla, g/kWh (zadymienie w m^{-1})

Norma	Data	Test	CO	HC	NO _x	Cz. stałe	Zadymienie
Euro I	1992	ESC/ELR	4,5	1,1	8,0	0,36	
Euro II	1996		4,0	1,1	7,0	0,25	
	1998		4,0	1,1	7,0	0,15	
Euro III	2000	ECE R-49	2,1	0,66	5,0	0,1	0,8
Euro IV	2005		1,5	0,46	3,5	0,02	0,5
Euro V	2008		1,5	0,46	2,0	0,02	0,5

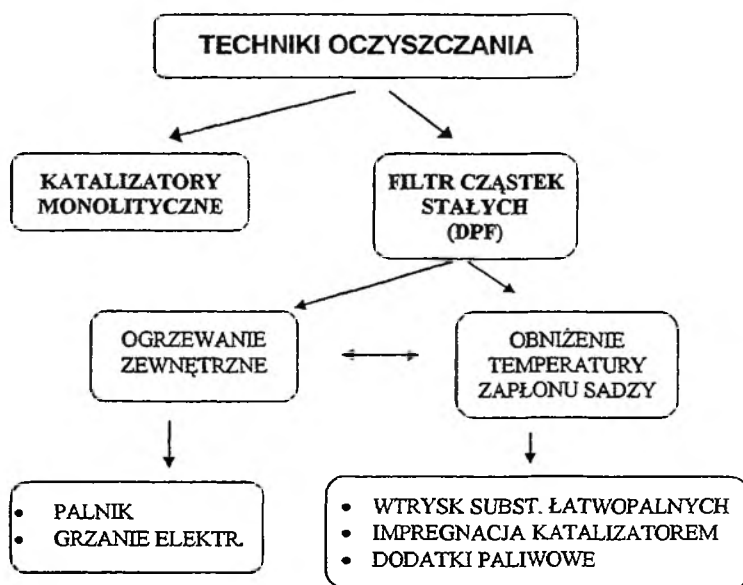
METODY REDUKCJI EMISJI SADZY ZE SPALIN Z SILNIKÓW DIESLA

Istnieją dwie strategie działań zmierzających do redukcji tej szkodliwej emisji:

- lepsze parametry i kontrola samego sposobu spalania,
- obróbka gazów wylotowych (*aftertreatment*).

Do pierwszej grupy należą m.in. nowe konstrukcje lub modyfikacje silników oraz poszukiwania nowych rodzajów paliw lub ich mieszanin. Jednak, jak już wspomniano na wstępie, działania tylko w tym obszarze będą niewystarczające, aby sprostać standardom emisji przygotowywanym na najbliższą przyszłość [17]. Dlatego też obróbka spalin będzie konieczna [3, 18]. W donie-

sieniach literaturowych, patentowych oraz w praktyce można odnaleźć dwie grupy rozwiązań. Pierwsza, kompleksowa, to tzw. filtry cząstek Diesla (DPF – *Diesel Particulate Filter*), w których podstawą jest system wylapywania i/lub filtrowania cząstek stałych z gazów spalinowych oraz okresowego usuwania ich w drodze termicznego utlenienia (etap regeneracji). Rozwiązania te znalazły zastosowanie w tzw. ciężkich dieslach. Druga grupa rozwiązań, znacznie prostszych, oparta jest na monolitycznych katalizatorach utleniających (*Flow-through Oxidation Catalysts*). Z założenia skuteczność redukcji całkowitej emisji cząsteczkowej (TPM) jest na katalizatorach przepływowych mniejsza, przeznaczone są one bowiem do utleniania jedynie części TPM – rozpuszczalnej frakcji organicznej (SOF). Katalizatory monolityczne, jak dotąd, znalazły zastosowanie w samochodach osobowych i dostawczych. Obie metody oczyszczania zostaną pokrótce omówione (rys. 2).



Rys. 2. Techniki oczyszczania gazów spalinowych z silników Diesla

FILTRY CZĄSTEK SADZY DIESLA

W technologiach opartych na filtracji spalin, filtr sadzy (DPF) pracuje w dwóch powtarzających się cyklach – magazynowania cząstek, gdy temperatura spalin jest niższa od temperatury zapłonu sadzy, oraz spalania sadzy (regeneracji filtra), gdy temperatura ta przekroczy punkt zapłonu. W tab. 3 przedstawiono ważniejsze typy stosowanych filtrów sadzy Diesla.

W filtrach powierzchniowych sadza odkładana jest tylko w górnej warstwie filtra, co powoduje poprawę skuteczności filtracji, ale i szybki wzrost

Tabela 3. Charakterystyka wybranych typów filtrów sadzy Diesla

Typ filtra	Typ i skuteczność filtracji	Charakterystyka
Monolity równoległościennie	Powierzchniowa 60–95%	Blok ceramiczny z kanałami równoległymi; połowa z nich jest zaślepią na wlocie, a druga na wylocie kanału; gazy spalinowe przechodzą przez porowate ścianki
Pianki ceramiczne	Objętościowa 40–70%	Bloki porowatego ceramicznego materiału o porach otwartych; gazy przepływają przez filtr osadzają cząstki stałe na ściankach porów
Filtry świecowe	Powierzchniowa 70–95%	Zwoje włókniny ceramicznej (Nextel) nawiniętej na perforowaną rurę metalową; gazy przepływają przez świecę dośrodkowo
Wełna metalowa	Objętościowa 60–90%	Sprasowana wełna metalowa

oporu przepływu, gdy warstwa wylapywanej sadzy staje się grubsza. Filtracja objętościowa odznacza się dużo stabilniejszą pracą. Opory przepływu są mniejsze, ale i wydajność filtracji w przeliczeniu na jednostkę grubości filtra jest niższa. Pojemność filtracyjna każdego filtra jest jednak ograniczona. Zakumulowana sadza musi być z niego usuwana (regeneracja filtra).

O ile utlenienie gazowych węglowodorów do CO_2 i H_2O zachodzić może w stosunkowo niskich temperaturach, o tyle spalanie sadzy emitowanej z silnika Diesla wymaga minimum ok. 550°C . Tymczasem średnie zakresy temperatury spalin dieslowskich to [19, 20]:

- $100\text{--}150^\circ\text{C}$ – na biegu jałowym,
- $150\text{--}350^\circ\text{C}$ – w ruchu ulicznym (niskie lub średnie obroty silnika),
- $350\text{--}750^\circ\text{C}$ – w ruchu pozamiejskim, w zależności od szybkości jazdy.

Oznacza to, że tam, gdzie uciążliwość spalin Diesla jest największa (np. w dużych miastach), ich średnia temperatura znacznie odbiega od temperatury wymaganej do ciągłego spalania sadzy. Dlatego też konieczne jest:

- 1) obniżenie temperatury zapłonu sadzy przez stosowanie metaloorganicznych dodatków paliwowych [21], wtrysk łatwopalnych substancji metaloorganicznych [22, 23], impregnację filtra substancjami katalizującymi (katalityczny filtr sadzy);
- 2) podniesienie temperatury spalin w rurze wydechowej przez okresowe lub ciągle dogrzewanie filtra energią zewnętrzną (palniki, grzałki elektryczne).

Palniki instalowane są na wlocie do filtra i zasilane propanem lub olejem napędowym. Pracują okresowo, zapalając nagromadzoną w filtrze sadzę. W różnych rozwiązaniach regeneracja przebiega w ciągu kilku–kilkunastu minut. W zależności od częstotliwości jej przeprowadzania zużycie paliwa wzrasta

od 1 do 5%. Podstawową wadą tego systemu jest niepewność co do niezawodności zapłonu palnika pracującego w ekstremalnych warunkach.

Grzałki elektryczne instalowane są zarówno przed filtrem, za nim, jak i w samym filtrze w zależności od kierunku nadmuchu powietrza regenerującego filtr. Obserwowany wzrost zużycia paliwa jest rzędu 5%. Dogrzewanie elektryczne jest bezpieczniejsze, jednak i tu pozostaje problem niezawodności systemu — grzałki pracując w tych warunkach przepalają się. Rozważa się również wspomagające ogrzewanie mikrofalami [24].

Katalityczny filtr sadzy

Katalityczny filtr musi spełniać dwie różne funkcje. Po pierwsze nośnik, tj. filtr, musi mieć należycie rozwiniętą powierzchnię, na której po impregnacji związkami katalitycznymi rozlokowanych zostanie jak najwięcej centrów aktywnych. Po drugie, musi działać jako filtr, a więc mieć jak największą zdolność do „wyłapywania” i magazynowania cząstek sadzy.

Z danych literaturowych można wymienić wiele substancji katalizujących reakcje utleniania sadzy Diesla. W tab. 4 przedstawiono próbę uszeregowania niektórych tlenków metali oraz Pt i Pd w zależności od ich aktywności w procesie spalania sadzy Diesla.

Tabela 4. Aktywność substancji katalitycznych w procesie spalania sadzy Diesla

Źródło	Aktywność katalizatorów		
	wysoka	średnia	niska
Hoffman [32]	V, Pd/Pt, Ce	Cu, Mn, Ni	Ca, Co, Cr, Fe, Zn
Ma [25], Neri [26]	Cu, V	Ca, Fe, Mn, Pt	Ni, Pd, Ce, Co
Ciambelli i in. [27]	Cu/V/K Cu/Mn/K, Cu/V	Cu/Ni, Cu/Mn, V Cu/Cr, Cu/Ni/Cr, Cu	
Ahlistrom [28]	V		Mn, Cu, Fe, Cr
McKee [29]	V	Mn, Co, Cr, Cu, Fe, Pt	
Dorn i in. [30]	V, Ce	La, Zr, Ti	Al, Si
Querini i in. [31]	Co/K/MgO		

Substancje katalityczne nanoszone są na powierzchniowe lub objęściowe filtry o różnym kształcie geometrycznym, konstruowane z materiałów ceramicznych lub stopów stali żaroodpornych. W tab. 5 przedstawiono typowe dostępne w handlu ceramiczne nośniki katalitycznych filtrów sadzy.

W tabeli nie przedstawiono nośników o strukturze ziarnistej. Filtry ze złożem ziarnistym odznaczają się wysoką wydajnością, ale również dużymi oporami przepływu spalin. Ponadto w wyniku wstrząsów ziarna nośnika ścierają się, co szybko doprowadza do zablokowania filtra. Wad tych nie mają nośniki z pianki ceramicznej — nie ulegają ścieraniu, odznaczają się mniejszym spadkiem ciśnienia. Mają niską wytrzymałość mechaniczną, nie wytrzymują

Tabela 5. Komercyjne ceramiczne nośniki filtrów sadzy Diesla oraz ich skład [32]

Nazwa	Producent	Rodzaj	Skład [% mas.]
SiC (1)	Drache	pianka ceramiczna	90% SiC
ZrO ₂ (1)	Drache	pianka ceramiczna	95% ZrO ₂ , 2% HfO ₂ , SiC
SiC (2)	Schumacher	spiek ceramiczny	SiC 63,2% SiO ₂ , 29,5% Al ₂ O ₃ , 1,2% TiO ₂ , 0,6% CaO, 0,9% MgO, 0,6% Na ₂ O, 2,1% K ₂ O
Ind (1)	Didier	spiek ceramiczny	
Nextel	3M	włókna	62% Al ₂ O ₃ , 24% SiO ₂ , 14% B ₂ O ₂

szoków termicznych i pękają – dalsze zniszczenie postępuje już szybko. Filtry wykonane z cienkich włókien ceramicznych oddzielają sadzę w wyniku dyfuzji i przytrzymania cząstek. Ich wydajność jest porównywalna z filtrami ze złożem ziarnistym, ale spadek ciśnienia na nich jest niższy. Filtry włókniste są odporne na szoki temperaturowe. Nośniki ze spieków ceramicznych są odmianą filtrów ziarnistych. Cechą różniącą je jest rodzaj „mostka” stałego pomiędzy pierwotnymi granulami. Są filtrami efektywnymi, lecz stosunkowo mało odpornymi na szoki temperaturowe.

Oprócz nośników ceramicznych znane są również nośniki wykonane ze stopów żaroodpornych (FeCrAl, NiCr), np. w formie gąbek drucianych, siatek, spieków itp. Filtry oparte na żaroodpornych nośnikach stopowych mają wszystkie zalety filtrów włóknistych czy spieków ceramicznych, są jednocześnie trwalsze mechanicznie. Aby na ich powierzchni można było trwale osadzić odpowiednią ilość substancji katalitycznie aktywnych, wymagają uprzedniego nałożenia na powierzchnie metaliczne warstwy ceramicznej, tzw. warstwy pośredniej. Techniki nakładania warstw pośrednich metodą natrysku plazmowego czy zol-żel są już z powodzeniem stosowane w metalicznych konwertorach spalin (zanieczyszczeń gazowych – CO, HC, NO_x).

Wtrysk łatwopalnych substancji metaloorganicznych

Idea tego rozwiązania polega na okresowym spryskiwaniu powierzchni filtra sadzy (katalizatorem lub bez) związkami organicznymi o niskiej temperaturze zapłonu [33] (metanol, propanol, benzen...). Stężenie wtryskiwanych par łatwopalnych związków musi być ściśle kontrolowane, aby z jednej strony zapewnić odpowiednią ilość energii do spalania nagromadzonej w filtrze sadzy, a z drugiej nie dopuścić do przekroczenia dopuszczalnej temperatury filtra w wyniku niekontrolowanego przebiegu procesu spalania. Jak donosi cytowany już R. Noirot [22], w wyniku zastosowania tej metody możliwe jest spalanie sadzy już w temp. ok. 150 °C, a więc nawet wtedy, gdy silnik pracuje na jałowym biegu. Wymienione łatwopalne substancje organiczne wprowadzane są najczęściej wraz ze związkami metaloorganicznymi (Ce, Fe, Cu, Ba). Nie

powodują one obniżenia temperatury zapłonu sadzy, ale przyspieszają reakcje spalania sadzy. „Cerium Organo – 40” firmy Rhône-Poulenc jest przykładem takiego handlowego produktu. Wadą tego typu rozwiązań jest konieczność stosowania odsiarczonego paliwa, ponieważ związki siarki zatrują wymienne katalizatory. Ponadto, wprowadzane do spalin związki metali, osadzając się na filtrze, zwiększają opory przepływu spalin, a tym samym zmuszają do częstszej wymiany filtra. Ich ewentualna emisja do atmosfery również jest niepożądana.

Metaloorganiczne dodatki paliwowe [34]

Jedną z trudności w efektywnym „dopalaniu” sadzy Diesla na katalitycznie impregnowanym filtrze jest stosunkowo słaby bezpośredni kontakt cząstek stałych nagromadzonych w filtrze z substancjami aktywnymi. Problem jest szczególnie istotny, gdy przez dłuższy czas utrzymywana jest niska temperatura gazów spalinowych. Wówczas gruba warstwa sadzy okrywająca powierzchnię filtra blokuje dostęp tlenu do centrów aktywnych, hamując przebieg regeneracji filtra. Dlatego też zaproponowano stosowanie katalitycznych dodatków paliwowych mieszanych z paliwem i wraz z nim dozowanych do komory spalania silnika. Ich doskonałe wymieszanie z gazami spalinowymi i kontakt z powstającymi cząsteczkami sadzy już w komorze silnika sprawia, że poszerza się temperaturowy zakres utleniania sadzy. Spada obciążanie filtra sadzą, zmniejsza się zapotrzebowanie na energię zewnętrzną konieczną podczas regeneracji, redukuje się szoki temperaturowe materiału filtra [35]. Spośród stosowanych dodatków, w publikacjach najczęściej pojawiają się metaloorganiczne związki ceru, miedzi, wapnia oraz platyny [36–39]. Stosując np. dodatki platynowe, Caton i in. zaobserwowali nie tylko spadek emisji sadzy, ale i niższe zużycie paliwa (do 9%) [40]. Metale grupy platyny stabilizują reakcje fazy gazowej oraz wstrzymują zapłon paliwa, przez co wzrasta kompresja w cylindrze silnika [41]. Do efektywnego działania katalizatora wystarcza obecność 0,1 ppm Pt w paliwie. Oprócz niewątpliwych zalet, stosowanie metaloorganicznych dodatków paliwowych ma też swoje wady. Ich katalityczna skuteczność w dużej mierze zależy od rodzaju paliwa: rośnie ze wzrostem liczby oktanowej oraz spadkiem lepkości dynamicznej [42]. Wszystkie wymienione dodatki są wrażliwe na obecność siarki w paliwie. Ponadto wprowadzane do paliwa związki metali osadzają się na ściankach filtrów (najczęściej w postaci tlenków), powodując zwiększenie oporów przepływu spalin oraz większe zużycie paliwa.

MONOLITYCZNE KATALIZATORY PRZEPIYWOWE

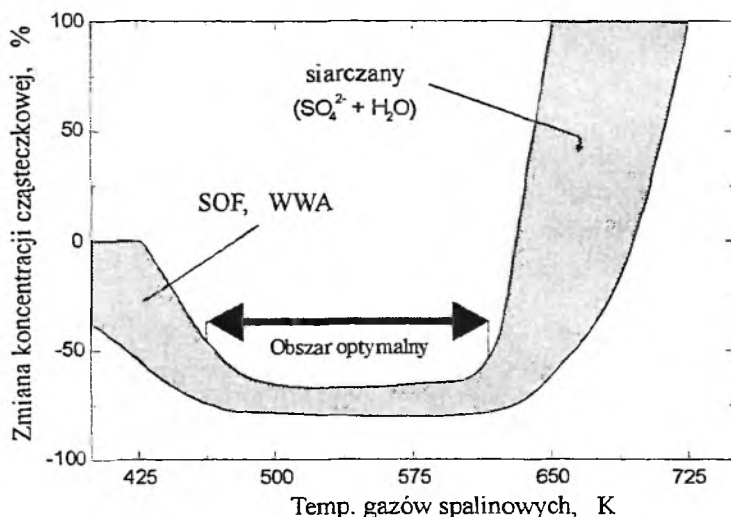
Przypominają one powszechne już konwertory trójfunkcyjne dla silników z zapłonem iskrowym. Również i tu katalizatorem jest monolit otwarty (ceramiczny lub metaliczny) z warstwą pośrednią (*washcoat*) oraz aktywną. Katali-

zatory te, pracując w temperaturze powyżej 100 °C, umożliwiają spalanie węglowodorów, które w warunkach niekatalitycznych, w miarę ochładzania się spalin (poniżej 50 °C), adsorbowałyby się na powierzchni cząstek stałych, stając się częścią całkowitej emisji sadzy Diesla (TPM). Skuteczność katalitycznego usuwania frakcji (SOF) w oczywisty sposób wpłynie na stopień redukcji całkowitej emisji cząsteczkowej. Na katalizatorach tych zachodzi również utlenianie obecnego w spalinach tlenu węgla oraz gazowych węglowodorów. W rozwiązaniach opartych na monolitach przepływowych całkowita redukcja emisji cząsteczkowej silnie zależy od obciążenia silnika. Przy niższych obciążeniach cząsteczki zawierają większe ilości SOF, przez co możliwa jest większa redukcja całkowitej emisji cząsteczkowej. Przy wyższych obciążeniach stężenie SOF spada, a tym samym spada możliwa do osiągnięcia redukcja cząsteczkowa. Praktyka pokazuje, że w warunkach eksploatacji pojazdu osiąga się 20–50% zmniejszenie całkowitej emisji cząsteczkowej [43, 44].

Jak dotąd głównie metale szlachetne znajdują zastosowanie w utleniających monolitach przepływowych. Jako pierwszą, na wzór katalizatorów trójfunkcyjnych, zastosowano platynę na glinowej warstwie pośredniej. Jednak wadą Pt jest to, że w wyższych temperaturach sprzyja konwersji SO_2 do SO_3 . Al_2O_3 znany jest z właściwości magazynowania SO_2 w niższych temperaturach i uwalniania SO_2 w wyższych, co prowadzi w konsekwencji do powstawania SO_3 i dalej siarczanów. Wydaje się, że problem adsorbowania się na powierzchni katalizatora zatrzymujących go siarczanów staje się zagadnieniem kluczowym w dalszym rozwoju katalizatorów przepływowych [45–47]. Jest to powodem do poszukiwania innych powłok pośrednich (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) [48, 49]. Najbardziej obiecujące są kombinowane glinowo-krzemowe warstwy pośrednie. Jeśli chodzi o fazę aktywną, to proponuje się częściowo zastąpienie platyny tańszym palladem, który jest jednocześnie mniej aktywny w utlenianiu SO_2 do SO_3 w wyższych temperaturach [50, 51]. Zahamowaniu tworzenia się SO_3 sprzyjają także inne dodatki do Pt, wśród nich najlepszy okazuje się V_2O_5 [52]. Wiele zależy od zawartości siarki w stosowanym paliwie. Obecnie do pojazdów z katalizatorami rekomendowane jest paliwo o granicznej zawartości siarki 0,05% wag. (w Japonii 0,04% wag.) [53].

Mimo dużego postępu w ostatnich latach należy przyznać, że technologia katalizatorów przepływowych w dalszym ciągu ma poważne braki. W niskich temperaturach ich aktywność nie jest wystarczająco wysoka, a w wysokich problemem jest powstawanie siarczanów. Zilustrowano to na rys. 3.

Przedstawione dane oznaczają, że katalizatory utleniające sadzę powinny być projektowane w zależności od zastosowania silnika wysokoprężnego. Bardziej aktywne powinny być stosowane w silnikach o niższej średniej temperaturze spalin, a mniej aktywne w tych o wyższej temperaturze. W tym kontekście należy więc uwzględnić różnice między ciężkimi pojazdami (np. autobusy) a lekkimi (samochody osobowe). Okazuje się, że zawartość organicznej frakcji rozpuszczalnej (SOF) w cząstkach stałych jest wyższa w pojazdach lekkich.



Rys. 3. Redukcja emisji cząstek stałych z silników Diesla w zależności od temperatury dla obecnej generacji katalizatorów przepływowych

Dlatego korzyści stosowania tych katalizatorów w pojazdach ciężkich są mniejsze, np. w europejskim 13-fazowym teście homologacyjnym stosuje się wyższe obciążenia i szybkości, co w efekcie daje wyższą temperaturę spalin i sprawia, że stężenia produktów utleniania SO_2 stają się krytyczne.

Ten typ katalizatora jest wprowadzany na rynek w ostatnich latach przez wiele renomowanych firm (Degussa, Engelhard, Johnson Matthey, Kemira, Nippon i in.). Mimo stosunkowo niewielkiej efektywności katalizatory te oddziałują głównie na SOF, w tym m.in. na szczególnie groźną dla zdrowia ich część WWA, aczkolwiek są również wyniki badań wskazujące na wzrost stężenia mutagennych składników po przejściu przez katalizator [54, 55].

Polski rynek katalizatorów dla silników Diesla

Mimo braku uregulowań prawnych wymuszających przestrzeganie norm na emisję z silników wysokoprężnych obowiązujących w Unii Europejskiej, na rynek polski wprowadzane są, aczkolwiek w niewielkich ilościach, urządzenia mające zmniejszać uciążliwość silników wysokoprężnych. Najbardziej zainteresowane powinny być duże miasta, gdzie uciążliwość pojazdów z silnikiem Diesla jest największa (komunikacja miejska). Drugim ośrodkiem jest górnictwo podziemne, gdzie obowiązują zaostrzone normy na dopuszczalną emisję spalin. W katalizatory wyposażone są także pojazdy z silnikami wysokoprężnymi, eksploatowane w pomieszczeniach zamkniętych (np. wózki widłowe). Według naszego rozeznania w absolutnej większości są to rozwiązania oparte na monolitycznych katalizatorach przepływowych utleniających (*flow-through oxidation*

catalysts). Czy wobec cytowanych szeroko danych literaturowych stosowanie monolitów przepływowych jest we wszystkich przypadkach uzasadnione?

Jeśli chodzi o silniki starszej generacji, to z pewnością nie, z następujących powodów:

- średnia temperatura spalin poniżej 250 °C jest stanowczo zbyt niska, aby nawet w obecności katalizatora mogło dojść do spalania sadzy,
- udział rozpuszczalnej frakcji organicznej (SOF) jest w całkowitej emisji cząsteczkowej z silników ciężkich niewielki, a tylko ta frakcja w tych temperaturach mogłaby katalitycznie utlenić się,
- z naszych autobusów czarna sadza wręcz „bucha”, bardzo szybko więc pokrywa powierzchnię monolitu z jego centrami aktywnymi, blokując również dostęp tlenu;
- przybierająca na masie, osadzająca się na powierzchni katalizatora sadza zwiększa opory przepływu spalin i stwarza niebezpieczeństwo niekontrolowanego samozapłonu sadzy, niszczącego cały katalizator.

PODSUMOWANIE

W połowie lat osiemdziesiątych, kiedy dostrzeżono problem emisji cząsteczkowej z silników Diesla, wydawało się, że rozwiązania oparte na filtracji i regeneracji będą dostępne już w ciągu następnych kilku lat. Problem miały rozwiązać nowe filtry/katalizatory regenerowane poprzez spalanie sadzy (wspomagane elektrycznie lub płomieniem). W końcu lat 80. mimo postępu w technikach regeneracji okazało się to nierealne. Jednocześnie dopracowano się nowych generacji silników wysokoprężnych, spełniających obowiązujące normy amerykańskie (1991, 1994) i europejskie (Euro I – 1993) spodziewając się, że kolejne ograniczenia emisji osiągnie się tą samą drogą. Te przypuszczenia również okazały się nietrafne. Jednak aby powrócić do innych technik, należało przestać traktować silniki Diesla jako wielką „rodzinę”. Strategię dalszego rozwoju należało kształtować w zależności od zastosowania silników Diesla.

Przede wszystkim nagłą potrzebą stało się opracowanie rozwiązań dla autobusów miejskich. Stosowane w nich silniki ciężkie (*heavy-duty*), zwłaszcza w amerykańskich miastach, musiały spełniać zaostrzone normy w stosunku do całej tej grupy. Nie było możliwe osiągnięcie tych norm w drodze usprawnień samego silnika. Istnieją co najmniej trzy drogi prowadzące do rozwiązania problemu. Po pierwsze – nowe rodzaje paliwa zapewniające minimalną emisję cząsteczkową. W tym wypadku przepływowy katalizator utleniający byłby wystarczający do zmniejszenia emisji węglowodorów, aldehydów czy CO. Drugi typ rozwiązań proponuje katalityczny filtr cząsteczkowy w połączeniu z regeneracją. Ten kierunek jest szczególnie intensywnie rozwijany, lecz jak dotąd problemy z regeneracją sprawiają, że nie można myśleć o jego upowszech-

nieniu na dzień dzisiejszy. Trzecia możliwość to filtry wspomagane dodatkami paliwowymi. Wszystkie trzy typy rozwiązań mają wady: pierwszy – wysoki koszt przeróbki silników i instalacji dodatkowych systemów dystrybucji paliw; drugi – wysoki koszt skomplikowanego procesu regeneracji filtra; trzeci – problemy logistyczne z dystrybucją dodatków.

Inaczej wygląda sytuacja pozostałych silników, tzw. ciężkich, wykorzystywanych na obszarach pozamiejskich. Tutaj modyfikacje silników, takie jak wtrysk wysokociśnieniowy wspomagany elektroniką, turbodoładowanie, oszczędniejsze spalanie w połączeniu z lepszym paliwem, zapewniły osiągnięcie zarówno norm amerykańskich (1998), jak i europejskich – Euro II, a także przewidywanych na 1999/2000 Euro III.

Sytuacja silników pośrednich (*medium duty*), szeroko wykorzystywanych w pojazdach dostawczych, jest jeszcze inna. Pojazdy te są mniej trwałe i nie tak kosztowne jak ciężkie. Jest mało prawdopodobne, aby można w nich było zastosować najnowocześniejsze rozwiązania ze względów ekonomicznych. W wyniku tego nie będą spełnione przyszłe normy emisji spalin. Z tego powodu już obecnie obserwujemy duże zainteresowanie tańszymi katalizatorami przepływowymi.

Podobnie uważa się, że w samochodach osobowych monolityczne katalizatory przepływowe rozwiążą problem bez uciekania się do kosztownych modyfikacji silników.

Praca finansowana przez KBN, projekt badawczy 3T09B 039 09.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] O. Hiemesch, G. Lonkai, G. Schenkermayr, *Motortechn. Z.*, 199, 51, 5.
- [2] P. Zelenka, K. Ostgathe, E. Lox, SAE-Paper 92111 1990.
- [3] P. Zelenka, W. Cartellieri, P. Herzog, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1996, 10, 3.
- [4] H. J. Stein, *ibid.*, 1996, 10, 69.
- [5] R. Farrauto, K. Voss, *ibid.*, 1996, 10, 29.
- [6] J. P. A. Neeft, Proefschrift Technische Universiteit Delft, 4, 1995.
- [7] G. W. Smith, SAE-Paper 820466, 1982.
- [8] O. I. Smith, *Prog. Energy. Combust. Sci.*, 1981, 7, 275.
- [9] K. H. Homan, *Carbon*, 1994, 32, 1319.
- [10] B. S. Haynes, H. G. Wagner, *Prog. Energy. Combust. Sci.*, 1981, 7, 229.
- [11] J. S. Johnson, S. T. Bagley, L. D. Gratz, D. G. Leddy, SAE-Paper 940233, 1994.
- [12] E. F. Funkenbusch, D. G. Leddy, J. H. Johnson, *ibid.*, 790418, 1979.
- [13] K. H. Lies, J. Schulze, H. Winneke, M. Kuchler, J. Kraft, A. Hartung, A. Postulka, H. Gring, D. Schroter, H. Kies, G. Tenge, A. Behte, H. Bock, *Nicht limitierte Automobil – Abgaskomponenten*, Volkswagen AG, Wolfsburg 1988.
- [14] H. E. Bieliński, *Nieznany Świat*, 1995, 45.
- [15] S. Zwerver, J. Swager [w:] *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, J. H. Seinfeld (red.), John Wiley & Sons, New York 1986, s. 1035.
- [16] T. J. Truex, R. Searles, D. Sun, *Platinum Met. Rev.*, 1992, 36, 2.

- [17] E. S. Lox, B. H. Engler, E. Koberstein, [w:] *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, A. Crucq (red.), Elsevier, Amsterdam 1991, s. 291.
- [18] J. C. Clerc, *Appl. Catal. B. Environ.*, 1996, 10, 99.
- [19] E. Goldenberg, M. Prigent, J. Caillood, *Rev. Inst. Fr. Pet.*, 1983, 38, 793.
- [20] H. Suto, T. Mikami, H. Hirai, M. Hori, SAE Paper 910334, 1991.
- [21] N. Miyamoto, Z. Hou, H. Ogawa, *ibid.*, 881224, 1988.
- [22] R. Noirot, P. Gilot, R. Gadiou, G. Prado, *Combust. Sci. Technol.*, 1994, 95, 139.
- [23] Y. Niura, K. Ohkubo, K. Yagi, SAE Paper 860290, 1986.
- [24] J. Ma, M. Fang, P. Li, B. Zhu, X. Lu, N. T. Lau, *Appl. Catal. A: General*, 1997, 159, 211.
- [25] J. Ma, Ph.D. Thesis, Technischen Universität Causthal, 1989.
- [26] G. Neri, L. Bonaccorsi, A. Donato, C. Milone, M. G. Musolino, A. M. Visco, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1997, 11, 217.
- [27] P. Ciambelli, P. Corbo, P. Parrella, M. Scialo, S. Vaccaro, *Thermochim. Acta*, 1990, 162, 83.
- [28] A. Ahlstrom, C. U. I. Odenbrand, *Carbon*, 1989, 27, 475.
- [29] D. W. McKee, *ibid.*, 1970, 8, 623.
- [30] J. van Dorn, J. Varloud, P. Meriaudeau, V. Perrichon, M. Chevrier, C. Gauthier, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1992, 1, 117.
- [31] C. A. Querini, M. A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U. A. Sedram, E. E. Miro, *ibid.*, 1998, 15, 5.
- [32] U. Hoffman, T. Rieckmann, *Chem. Eng. Technol.*, 1994, 17, 149.
- [33] R. Nairot, P. Gilot, R. Gadiou, G. Prado, *Combust. Sci. Technol.*, 1992, 85, 117.
- [34] M. Levin, D. Koehler, SAE Paper 900920, 1990.
- [35] M. Levin, D. Koehler, J. Saile, *ibid.*, 901619, 1990.
- [36] N. Miyamoto, Z. Hou, A. Harada, H. Ogawa, T. Murayama, *ibid.*, 881224, 1987.
- [37] U. Hoffman, T. Rieckmann, K. Schadlich, *Erdol Erdgas Köhle*, 1994, 110, 163.
- [38] D. Daly, D. McKinnon, J. Martin, D. Pawlich, SAE Paper 930131, 1993.
- [39] K. Pattas, Z. Samaras, D. Sherwood, K. Umehara, C. Cantiani, O. A. Chariol, P. Barthe, J. Lemaire, *ibid.*, 929363, 1992.
- [40] J. Caton, W. Raummele, D. Kelso, R. Epperly, *ibid.*, 919229, 1991.
- [41] R. Montano, J. Robinson, J. Haskew, C. Schivley, *ibid.*, 891634, 1989.
- [42] M. Noburu, O. Hideyuki, H. Zhixin, S. Masahiko, *ibid.*, 910737, 1991.
- [43] M. Horiuchi, K. Saito, S. Ichihara, *ibid.*, 900600, 1990.
- [44] N. Kanasaki, Y. Sekija, M. Shinzawa, S. Aojama, *JSAE Rev.*, 1993, 14, 49.
- [45] W. Wyatt, W. A. Manning, S. A. Roth, M. J. D'Aniello Jr., E. S. Anderson, S. C. G. Fredholm, SAE Paper 930130, 1993.
- [46] M. Arai, *ibid.*, 910328, 1991.
- [47] M. Horiuchi, K. Saito, S. Ichihara, *ibid.*, 910605, 1991.
- [48] R. Beckmann, W. Engeler, E. Mueller, B. H. Engler, J. Leyrer, E. S. Lox, K. Ostgathe, *ibid.*, 922330, 1992.
- [49] Y. Ogura, K. Kibe, S. Kaneko, Y. Ito, N. Aono, *ibid.*, 940240, 1994.
- [50] M. G. Henk, W. B. Williamson, R. G. Silver, *ibid.*, 920368, 1992.
- [51] B. H. Engler, E. S. Lox, K. Ostgathe, W. Cartellieri, P. Zelenka, *ibid.*, 910607, 1991.
- [52] J. Leyrer, E. Lox, B. Engler, R. Domesle, H. Volker, *Eur. Pat.* 566878 (1993).
- [53] M. Hosoya, M. Shimoda, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1996, 10, 83.
- [54] G. M. Pataky, K. J. Baumgard, L. D. Gratz, S. T. Bagley, D. G. Leddy, J. S. Johnson, SAE Paper 940243, 1994.
- [55] L. D. Dorie, S. T. Bagley, D. G. Leddy, J. H. Johnson, *Environ. Sci. Technol.*, 1987, 21, 757.

Praca wpłynęła do Redakcji 1 kwietnia 1999

**USIECIEWANE
POLIMERY CIEKŁOKRYSTALICZNE**
**CROSSLINKED LIQUID
CRYSTALLINE POLYMERS**

Tomasz Ganicz

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

Abstract

Wprowadzenie

Struktury i sposoby syntezy

1. Rzadko usieciowane polimery z grupami mezogenicznymi w łańcuchu bocznym
2. Rzadko usieciowane polimery z ugrupowaniami mezogenicznymi w łańcuchach głównych oraz polimery mieszane
3. Gęsto usieciowane polimery ciekłokrystaliczne
4. Sieci polimerowe bez typowych ugrupowań promezogenicznych

Właściwości i zastosowania ciekłokrystalicznych sieci polimerowych

1. Efektywna gęstość sieciowania i jej wpływ na właściwości ciekłokrystaliczne
 - a. Określenie gęstości sieciowania
 - b. Wpływ usieciowania na właściwości ciekłokrystaliczne
2. Właściwości mechaniczne ciekłokrystalicznych sieci polimerowych
 - a. Reakcja na naprężenie
 - b. Porządkowanie się mezogenów pod wpływem rozciągania
3. Właściwości elektryczne i optyczne usieciowanych ciekłych kryształów
 - a. Piezoelektryki
 - b. Właściwości elektrooptyczne – materiały do optyki nieliniowej
 - c. Optyczne właściwości sieci cholesterolowych
4. Właściwości rozdzielcze w chromatografii gazowej

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

Liquid crystalline (LC) networks are fast growing group of materials with many possible applications. They can be divided into lightly crosslinked polymers with elastic properties [1, 16–18, 26–31] and highly crosslinked networks with very high molecular order [21, 25, 32–37]. Most of them contain typical, anisotropic, rigid mesogenic units known for other LC materials, but some of them exhibit mesomorphic properties although they do not possess any such units [7, 40–42]. Typical mesogenic groups can be incorporated into main chains [29–31] or side chains [1, 16–18, 20–23] of polymers or both [26–28].

The density of crosslinking of LC polymers is difficult to measure [21, 23, 44–49], and the effect of crosslinking on LC properties is still not clear [50–53].

Although LC elastomers possess very interesting mechanical properties [7, 12, 15, 18, 25, 55–59] they are still too expensive for any large-scale applications.

Crosslinking of polymers in liquid crystalline state [58, 63] or applying mechanical stress [3, 12, 15, 59] to already crosslinked LC materials give unique possibility to achieve monodomain orientation of mesogens without any electric or magnetic fields.

The coupling between elastic and mesomorphic behaviour of LC elastomers leads to many useful properties like piezoelectricity [4, 68–72], second harmonic generation [76–78], opalescence [83, 80, 81] and good separation ability [85–87].

WPROWADZENIE

Jednym z najnowszych obiektów badań wśród układów ciekłokrystalicznych są usieciowane polimery wykazujące właściwości mezomorficzne. Pierwsze doniesienie w literaturze na temat usieciowanych polimerów ciekłokrystalicznych miało miejsce w 1981 r. [1]. Od tego czasu liczba publikacji na ten temat stale rośnie i obecnie ich lista sięga już kilkuset pozycji.

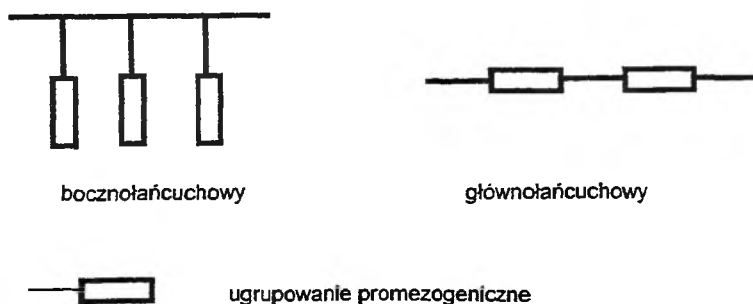
Polimery rzadko usieciowane łączą w sobie właściwości elastyczne z właściwościami ciekłokrystalicznymi. Tak jak zwykle elastomery mogą one być poddawane znacznym odwracalnym odkształceniom, w trakcie których może dochodzić bądź to do rozbicia uporządkowania ciekłokrystalicznego, bądź przeciwnie – do jego utworzenia. Z kolei gęste usieciowanie polimerów powoduje „zamrożenie” fazy ciekłokrystalicznej, prowadząc do materiałów o bardzo wysokim stopniu uporządkowania cząsteczek. Dzięki tym zjawiskom usieciowane polimery wykazują szereg niezwykłych, interesujących właściwości, jak pamięć kształtu, zdolność pochłaniania dużych dawek energii mechanicznej [2], zmienne polaryzowanie światła przy różnym stopniu odkształcenia [3] czy występowanie zjawisk piezo- i piroelektrycznych [4].

W polimerach ciekłokrystalicznych istnieje równowaga między tendencją łańcuchów polimerów, jako całości, do przybierania statystycznie uprzywilejowanych konformacji a naturalną tendencją ugrupowań promezogenicznych do tworzenia uporządkowanych struktur dalekiego zasięgu. Sterowanie tą równowagą poprzez zmiany budowy chemicznej polimerów umożliwia otrzymywanie materiałów o dużo większym zakresie właściwości termicznych i mechanicznych niż w wypadku związków niskocząsteczkowych. Jednak główną zaletą polimerowych ciekłych kryształów jest zwiększona odporność mechaniczna w porównaniu z ich analogami niskocząsteczkowymi.

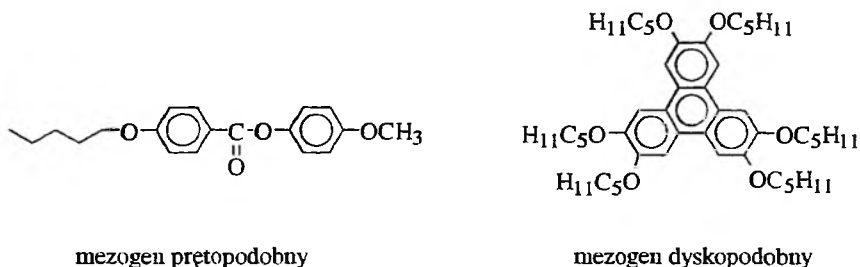
Większość ciekłokrystalicznych polimerów zawiera typowe ugrupowania promezogeniczne, znane dla niskocząsteczkowych ciekłych kryształów. Mogą być one wprowadzone do głównego łańcucha polimeru lub stanowić ugrupowania boczne (rys. 1). Znane są też polimery nie zawierające typowych ugrupowań promezogenicznych, a mimo to generujące fazy ciekłokrystaliczne często w szerokim zakresie temperatur [5].

W wypadku polimerów zawierających ugrupowania promezogeniczne decydujący wpływ na ich właściwości ciekłokrystaliczne mają właśnie owe fragmenty. Cechy wspólne promezogenów to ich sztywność i anizotropia kształtu. Mogą one mieć kształt prętopodobny, dyskopodobny bądź pośredni między tymi dwoma (rys. 2).

W zależności od kształtu ugrupowania promezogeniczne mogą występować w fazach o różnym stopniu i typie uporządkowania. Związki chemiczne zawierające ugrupowania prętowe generują fazy smektyczne (S) lub mniej uporządkowane nematyczne (N), a związki o kształcie dysku tworzą zwykle fazy kolumnowe (D). Cząsteczki asymetryczne, mające centrum chiralności, mogą występować w fazie cholesterolowej (N*) lub smektycznej, skręconej (S_c*) [6].



Rys. 1. Sposoby przyłączenia ugrupowań promezogenicznych do głównego łańcucha polimeru



Rys. 2. Przykładowe niskocząsteczkowe związki mezogeniczne

STRUKTURY I SPOSOBY SYNTEZY

Usieciowane polimery ciekłokrystaliczne nie odbiegają znacznie swoją budową chemiczną od polimerów nieusieciowanych. Oprócz kilku nielicznych przykładów [7] zawierają one typowe promezogeniczne ugrupowania organiczne, które podobnie jak w wypadku polimerów nieusieciowanych mogą być wbudowane w łańcuch główny [8], stanowić łańcuch boczny [9] bądź występować w obu tych miejscach na raz [10]. Większość badań w tej dziedzinie koncentrowała się na typowych, znanych już z polimerów nieusieciowanych, układach pręto- i dyskopodobnych [11], choć zdarzają się doniesienia opisujące układy specjalnie projektowane dla materiałów usieciowanych [12, 13].

Ze względu na gęstość usieciowania można rozróżnić dwa rodzaje materiałów ciekłokrystalicznych:

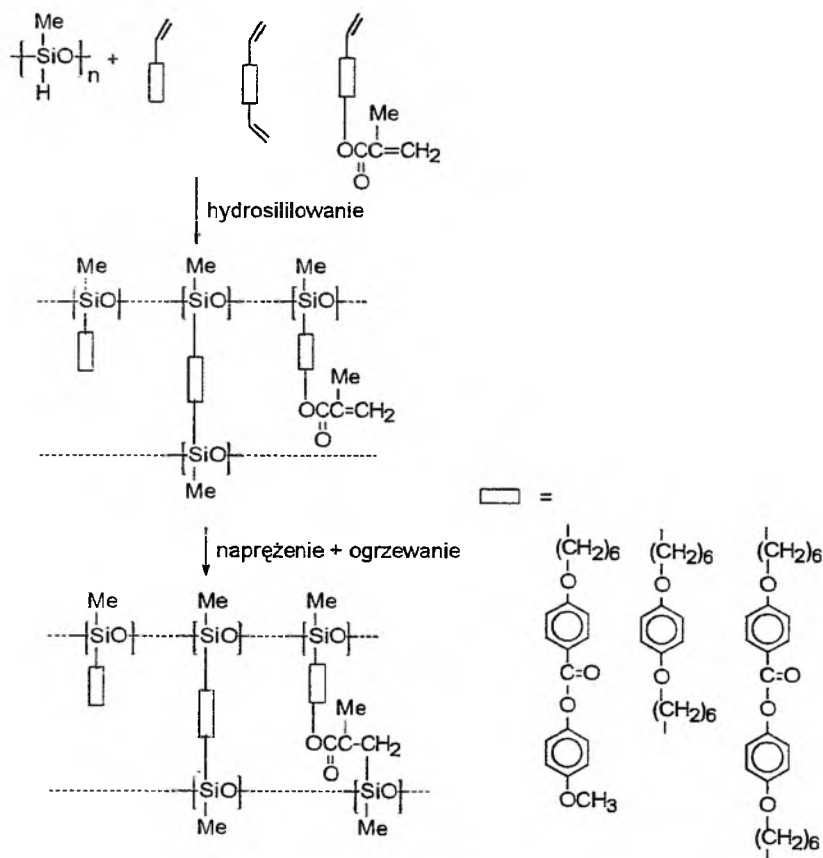
1) polimery rzadko usieciowane (maksymalnie przy co piątym merze), charakteryzujące się właściwościami elastycznymi,

2) polimery gęsto usieciowane (nieraz przy prawie każdym merze), charakteryzujące się bardzo dużym stopniem uporządkowania i zwykle brakiem własności elastycznych.

mezogenicznych w trakcie reakcji sieciowania. Wadą jednoczesnego przyłączenia ugrupowań promezogenicznych i sieciowania polimeru jest fakt, iż musi się to odbywać w fazie izotropowej bądź w roztworze, kiedy ugrupowania mezogeniczne nie są w ogóle uporządkowane.

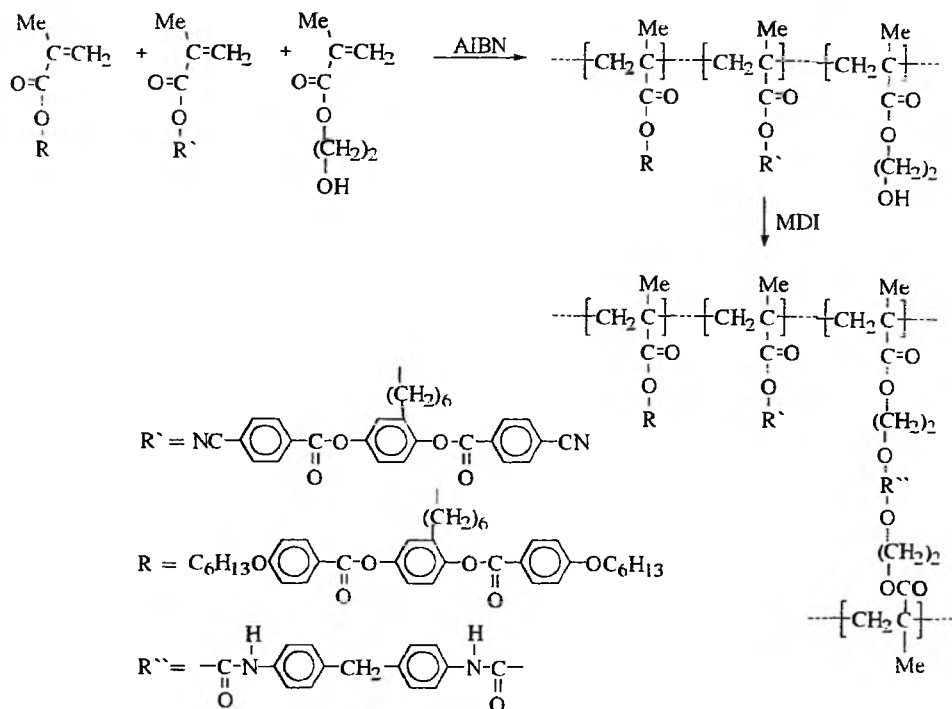
Problem ten udało się rozwiązać poprzez dwuetapowe sieciowanie bocznołańcuchowych polisiloksanów [20]. W pierwszym etapie przyłącza się do polisiloksanu ugrupowania promezogeniczne, minimalną ilość zwykłego środka sieciującego oraz dodatkowy, początkowo nieaktywny środek sieciujący. W drugim etapie wyodrębnia się częściowo usieciowany produkt, który już można poddać słabemu odkształceniu mechanicznemu. Odkształcenie to wystarczy jednak do uporządkowania ugrupowań mezogenicznych (tj. powstania fazy ciekłokrystalicznej). Następnie próbkę ogrzewa się do temperatury, w której uaktywnia się drugi środek sieciujący (rys. 4).

Synteza usieciowanych, ciekłokrystalicznych akrylanów i metakrylanów jest możliwa przy zastosowaniu bardziej różnorodnych metod niż w wypadku polisiloksanów. Możliwe jest otrzymanie najpierw liniowego polimeru, a na-



Rys. 4. Dwuetapowe sieciowania bocznołańcuchowych polisiloksanów [20]

stępnie jego sieciowanie za pomocą związków sprzęgających o różnej strukturze (rys. 5) [18]. Właściwe dobranie środków sprzęgających umożliwiło przeprowadzenie reakcji sieciowania w szerokim zakresie temperatur. Pozwoliło to na porównanie właściwości sieci ciekłokrystalicznych o niemal jednakowej strukturze chemicznej, ale sieciowanych w fazie izotropowej bądź ciekłokrystalicznej.

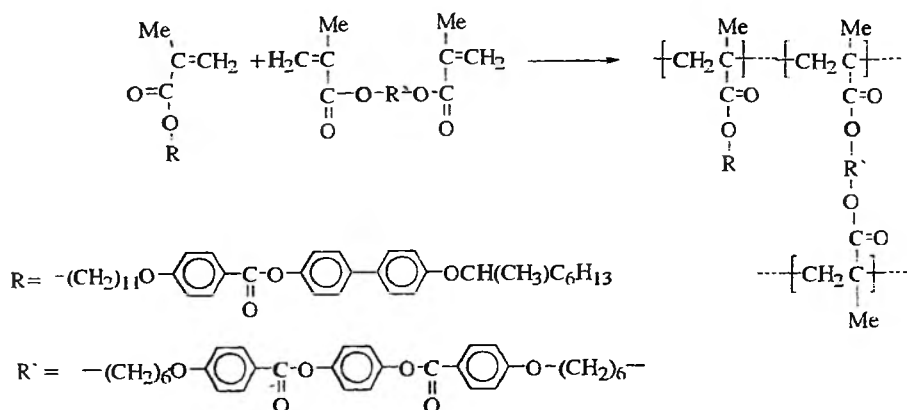


Rys. 5. Polimeryzacja i sieciowanie boczołańcuchowego polimetakrylanu [18]

stalicznej [21]. Mezogeniczne akrylany można też łatwo sieciować przez naświetlanie [22].

Innym podejściem do syntezy akrylanowych sieci ciekłokrystalicznych jest jednoetapowa synteza z monomerów, z których jeden ma dwie grupy zdolne do polimeryzacji i pełni funkcję środka sieciującego (rys. 6) [23]. Dzięki temu reakcja kopolimeryzacji zachodzi jednocześnie z reakcją sieciowania. Możliwa jest także polimeryzacja samych monomerów akrylanowych z dwoma grupami winylowymi, to jednak prowadzi do materiałów o bardzo wysokim stopniu usieciowania bądź o niewielkim stopniu polimeryzacji i trudnej do ustalenia gęstości usieciowania [24, 25].

Jakkolwiek zaletą sieci ciekłokrystalicznych, opartych na poliakrylanach i metakrylanach, jest względna łatwość ich syntezy, to jednak usieciowane polisiloksany mają zwykle szersze zakresy temperaturowe występowania mezo-faz, co ma często decydujące znaczenie z punktu widzenia ich zastosowania.



Rys. 6. Jednoetapowa synteza usieciowanego, bocznołańcuchowego polimetakrylanu [23]

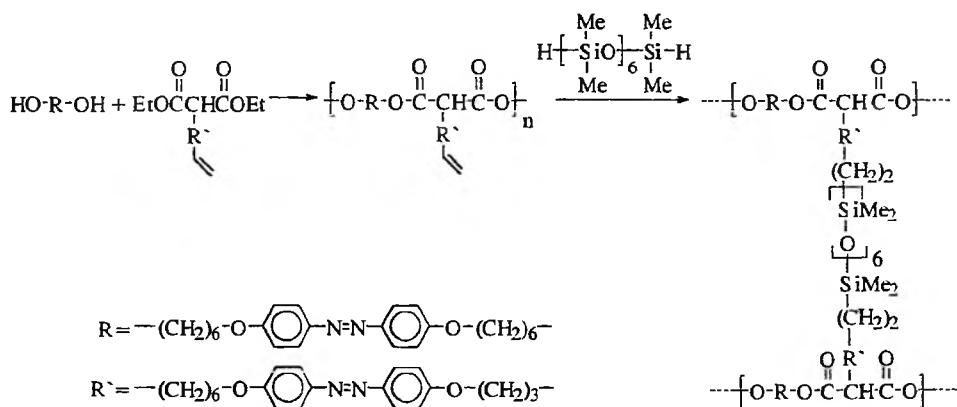
2. RZADKO USIECIEWANE POLIMERY Z UGRUPOWANIAMMI MEZOGENICZNYMI W ŁAŃCUCHACH GŁÓWNYCH ORAZ POLIMERY MIESZANE

Liczba doniesień na temat tego typu układów polimerowych jest znacznie mniejsza od liczby publikacji na temat polimerów bocznołańcuchowych. Spośród nich większym zainteresowaniem cieszyły się dotąd polimery mieszane. W tego typu układach zachodzą interesujące interakcje między ugrupowaniami mezogenicznymi z głównych i bocznych łańcuchów, co powoduje bardzo złożone zachowanie pod wpływem temperatury i mechanicznych deformacji [26].

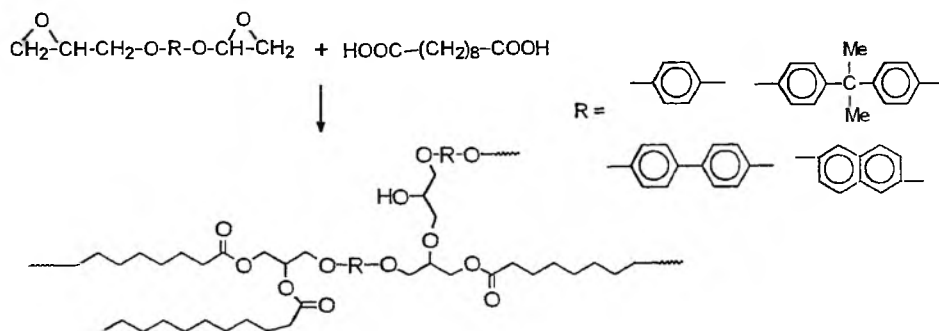
Syntezy tego typu polimerów wymagają minimum 3 etapów [27]. W pierwszym etapie otrzymuje się dwa złożone monomery, które następnie poddaje się trudnej polikondensacji w niskiej temperaturze i wreszcie prowadzi się długotrwałe sieciowanie w podwyższonej temperaturze. Większość uzyskanych tą drogą polimerów generuje mezofazy w zbyt wysokich temperaturach dla większości potencjalnych zastosowań. Dopiero użycie jako środka sieciującego α - ω -dihydrooligo(dimetylosiloksanów) przyniosło obniżenie temperatur przejść fazowych, wydłużając jednak syntezę o kolejny etap (rys. 7) [28].

Pierwsze doniesienie o syntezie usieciowanych polimerów z mezogenami wyłącznie w głównych łańcuchach miało miejsce dopiero w 1986 r. [29]. Materiał ten otrzymano w wyniku reakcji hydrosililowania wcześniej otrzymanego kopolimeru akrylanowego zawierającego boczne grupy allilowe z α - ω -dihydrooligo(dimetylosiloksanami). Prostsza i efektywniejszą metodą syntezy okazała się jednak reakcja oligoeterów zakończonych na obu końcach grupami epoksydowymi z kwasem dekanodiowym (*decandioic acid*) (rys. 8) [30, 31].

Interesującą cechą tej syntezy jest fakt, że otrzymane tą drogą usieciowane materiały wykazywały właściwości ciekłokrystaliczne, mimo że miały w swej budowie bardzo proste ugrupowania organiczne.



Rys. 7. Synteza i sieciowanie polimeru mieszanego o stosunkowo niskich temperaturach przejść fazowych [28]



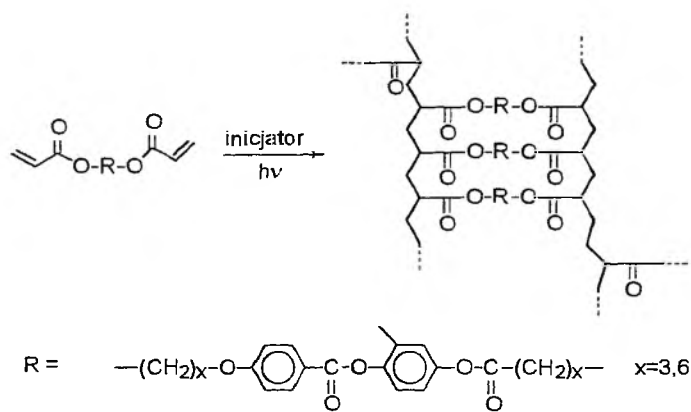
Rys. 8. Synteza usieciowanej żywicy epoksydowej z ugrupowaniami promezogenicznymi w głównych łańcuchach [31]

3. GĘSTO USIECIOWANE POLIMERY CIEKŁOKRYSTALICZNE

W początkowym okresie badań nad sieciami ciekłokrystalicznymi sądzono, że górna granica gęstości usieciowania, od której materiały tracą swoje właściwości ciekłokrystaliczne, wynosi ok. 20% (tj. usieciowanie przeciętnie przy co piątym merze) [16, 17, 26]. Dalsze badania wykazały jednak, że wnioski te są słuszne tylko dla polimerów sieciowanych w tradycyjny sposób w roztworze bądź w masie w fazie izotropowej.

Pierwsze gęsto usieciowane polimery ciekłokrystaliczne otrzymano w wyniku fotopolimeryzacji ciekłokrystalicznych monomerów z dwoma grupami winylowymi [32]. Zwykła fotopolimeryzacja w grubych warstwach, z użyciem tradycyjnych lamp, dawała w rezultacie materiały, które miały inne właściwości w części powierzchniowej i inne w głębi próbki [33]. Dobre uporządkowanie

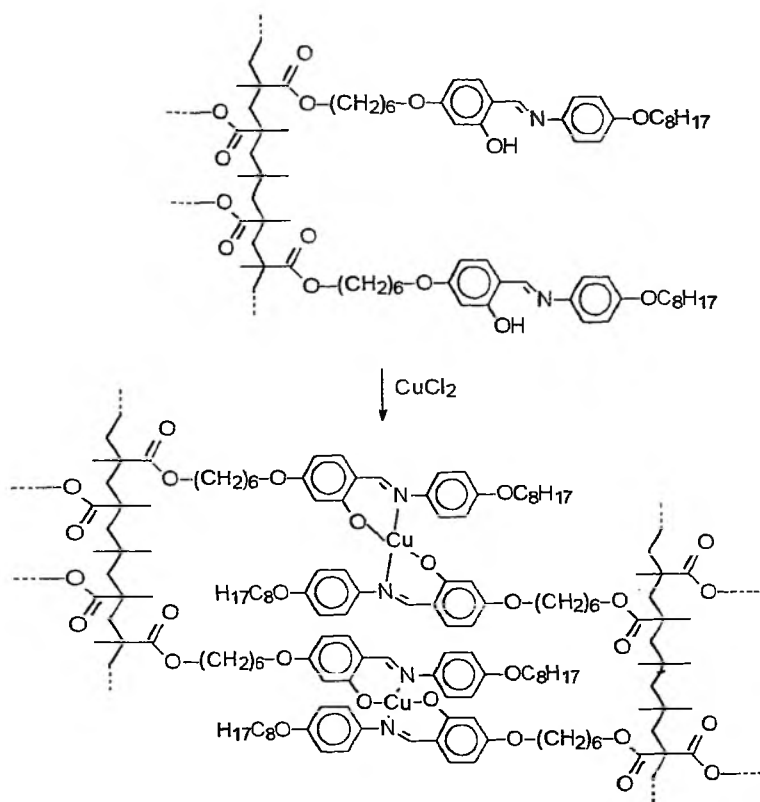
i większą przezroczystość optyczną uzyskano dopiero w wyniku kontrolowanej, warstwowej fotopolimeryzacji sterycznie upakowanych monomerów diwinylowych z użyciem naświetlania laserem [24, 34]. W tych warunkach udało się otrzymać materiał, w którym smektyczne uporządkowanie monomerów zostało „zamrożone” w gęstej sieci polimerowej. Jeszcze wyższy, w pełni monodomenowy stopień uporządkowania udało się otrzymać w wyniku naświetlania laserem cienkich warstw diwinylowych monomerów, wstępnie porządkowanych w polu magnetycznym (rys. 9) [25].



Rys. 9. Otrzymywanie gęsto usieciowanego poliakrylanu w wyniku fotopolimeryzacji monomeru z dwoma grupami winylowymi [25]

Polimery o interesującej kombinacji właściwości optycznych i mechanicznych udało się otrzymać w wyniku termicznej poliaddycji promezogenicznych diepoksydów z aromatycznymi diaminami [35]. Reakcja, prowadzona w masie z próbką umieszczoną w polu elektrycznym, doprowadziła do otrzymania materiału o bardzo wysokim stopniu organizacji. Zastosowanie w tej reakcji monomerów zawierających dwa ugrupowania promezogeniczne podzielone długim łańcuchem alifatycznym umożliwiło po raz pierwszy otrzymanie materiału, który jednocześnie jest gęsto usieciowany i ma właściwości elastyczne [12].

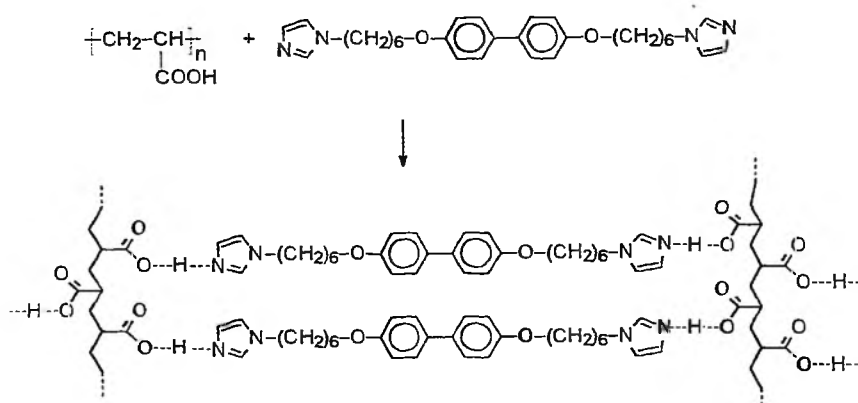
Inny sposób syntezy gęsto usieciowanych materiałów ciekłokrystalicznych polega na kompleksowaniu solami metali bloku *d* polimerów, które mają w bocznych łańcuchach ugrupowania promezogeniczne zdolne do pełnienia funkcji ligandów [36, 37]. Typowa strategia przy otrzymywaniu tego rodzaju materiałów polega na syntezie wyjściowego polimeru z odpowiednimi ugrupowaniami bocznymi (np. z zasadami Schiffa), który następnie poddaje się reakcji z solami metali (np. CuCl_2) (rys. 10) [37]. Jakkolwiek reakcja kompleksowania-sieciowania prowadzona jest w roztworze, powstający gęsto usieciowany mate-



Rys. 10. Kompleksowanie boczołańcuchowego polimetakrylanu chlorkiem miedzi(II) prowadzące do gęsto usieciowanego polimeru ciekłokrystalicznego [37]

riał jest zdolny do generowania mezofaz w bardzo szerokim zakresie temperatur.

Kolejnym, równie interesującym sposobem otrzymywania gęsto usieciowanych polimerów jest wykorzystanie w tym celu silnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, jakie występują np. między kwasami karboksylowymi a pirydyną [38] lub imidazolem [15]. Ważną zaletą takich supramolekularnych sieci jest łatwość ich syntezy. W większości wypadków wystarczy z roztworu niskocząsteczkowego związku promezogenicznego, zawierającego dwie grupy wodorooakceptorowe, i polimeru, zawierającego grupy wodorodonorowe (np. poli(kwasu akrylowego)), odparować powoli rozpuszczalnik, aby otrzymać oczekiwany materiał (rys. 11) [15]. Podobnie jak w wypadku materiałów kompleksowanych metalami, supramolekularne sieci ciekłokrystaliczne wykazują bardzo dobre właściwości mezomorficzne mimo wysokiego stopnia usieciowania (powyżej 80%) i syntezy prowadzonej w roztworze.



Rys. 11. Otrzymywanie gęsto usieciowanego polimeru bocznołańcuchowego w wyniku spontanicznego tworzenia się wiązań wodorowych [15]

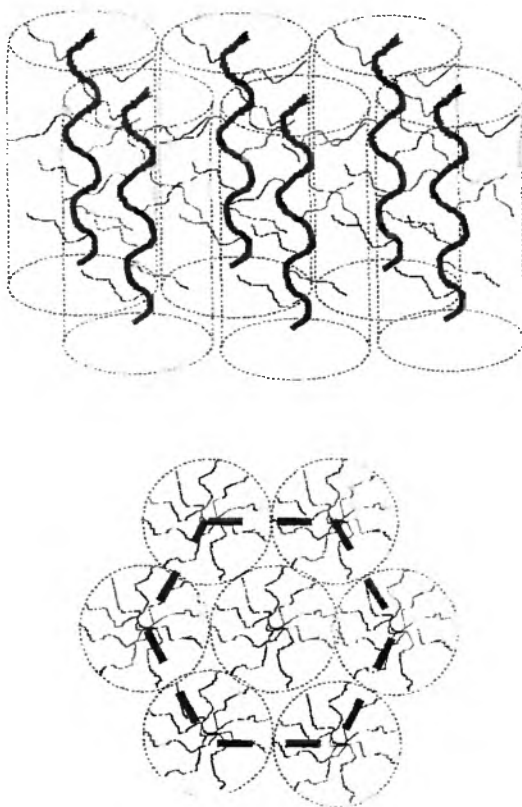
4. SIECI POLIMEROWE BEZ TYPOWYCH UGRUPOWAŃ PROMEZOGENICZNYCH

Badania nad usieciowanymi polimerami, które mimo braku w ich strukturze typowych ugrupowań promezogenicznych wykazują właściwości mezomorficzne, znajdują się w fazie początkowej. Dziedzina ta doczekała się jak dotąd tylko kilku doniesień literaturowych.

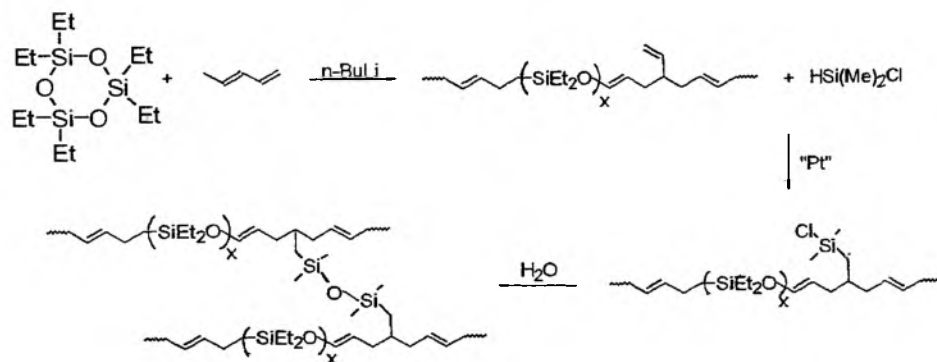
Do grupy polimerów bez typowych ugrupowań mezogenicznych zaliczają się di(*n*-alkilowe) polisiloksany i polisilany, polisiloksany z ugrupowaniami aromatycznymi oraz cykloliniowe poli(siloksany) [39]. Polimery te generują tzw. mezofazę „condis” (*conformationally disordered*), która powstaje na skutek przyjmowania chaotycznych konformacji przez boczne podstawniki alkilowe (rys. 12). Pierwszy usieciowany materiał na bazie tego typu polimerów został otrzymany w 1989 r. [40] w wyniku sieciowania poli(dietylosiloksanu) nadtlaniem dikumylovym. Otrzymany w ten sposób elastomer wykazywał wiele interesujących właściwości mechanicznych i optycznych [7], jednak wulkanizacja polisiloksanów nadtlenkami prowadzi do materiałów o nierównomiernym stopniu usieciowania.

Dobrze zdefiniowany usieciowany poli(dietylosiloksan) udało się otrzymać z telomerów zakończonych grupami allilowymi, które sprzęgano poprzez reakcje hydrosililowania ze związkami zawierającymi osiem grup Si—H [41]. Najtrudniejszym etapem tej syntezy jest otrzymanie telomerów w anionowej bądź kationowej polimeryzacji cyklicznych etylosiloksanów.

Ostatnio opublikowane wyniki grupy Mollera wykazały, że anionowa kopolimeryzacja butadienu i heksaetylocyklotrisiloksanu umożliwia syntezę kopolimerów o szerokim zakresie średnich mas cząsteczkowych i różnej strukturze [42]. Występowanie w tych polimerach nieprzereagowanych grup



Rys. 12. Struktura mezofazy „condis”



Rys. 13. Synteza sieci opartych na kopolimerach butadienu i dietylosiloksanu [42]

—CH=CH₂ umożliwia ich modyfikacje z chlorowodorosilanami (rys. 13). Tak uzyskana żywica ulega sieciowaniu pod wpływem wilgoci z powietrza. Interesujące właściwości mechaniczne tych materiałów i prostota syntezy dają szansę zastosowania tych materiałów na szeroką skalę.

WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIA CIEKŁOKRYSTALICZNYCH SIECI POLIMEROWYCH

1. EFEKTYWNA GĘSTOŚĆ SIECIOWANIA I JEJ WPŁYW NA WŁAŚCIWOŚCI CIEKŁOKRYSTALICZNE

a. Określenie gęstości sieciowania

Aby móc dyskutować o wpływie gęstości usieciowania polimerów na ich właściwości, konieczne jest ustalenie tzw. efektywnej gęstości sieciowania, tj. liczby węzłów, które faktycznie uczestniczą w tworzeniu nieskończonej, trójwymiarowej sieci.

Efektywna gęstość sieciowania polimerów ciekłokrystalicznych jest bardzo trudna do ustalenia. Rozmiary ugrupowań promezogenicznych, a także wpływ uporządkowania ciekłokrystalicznego na właściwości mechaniczne tych materiałów powodują, że tradycyjne metody ustalania gęstości sieciowania, oparte na teorii idealnych elastomerów [43], nie dają zbyt pewnych rezultatów [44].

W wypadku polimerów o stosunkowo małej gęstości usieciowania próbowano przeprowadzać klasyczne eksperymenty mające ocenić średnią liczbowo masę cząsteczkową między węzłami sieci (M_c) [21, 44–47]. Do eksperymentów tych zalicza się badanie stopnia rozciągnięcia próbki w funkcji naprężenia oraz wzrostu objętości próbki w czasie wchłaniania przez nią rozpuszczalnika [43]. Wartości M_c otrzymane z obu tych eksperymentów dla nawet bardzo słabo usieciowanych polimerów ciekłokrystalicznych zwykle się znacznie od siebie różnią [44–47], a także różnią się od wartości obliczonych teoretycznie bądź ustalonych na podstawie badań spektroskopowych [47]. Mimo to, w niektórych wypadkach nawet dla gęsto usieciowanych materiałów, badania pochłaniania rozpuszczalników są jedyną dostępną metodą oszacowania gęstości sieciowania [23].

Spśród badań spektroskopowych największe zastosowanie znalazły badania w podczerwieni oraz spektroskopia NMR w cieple stałym. Badania w podczerwieni umożliwiają precyzyjne ustalenie gęstości sieciowania, ale tylko dla tych materiałów, w których tworzenie sieci jest związane z powstawaniem unikalnych, nie występujących w innych częściach cząsteczek wiązań [48]. Badania NMR w cieple stałym polegają zazwyczaj na porównaniu widm próbek suchych oraz takich, które wchłonęły pewną ilość deuterowanego rozpuszczal-

nika [23, 49]. Na tej podstawie możliwe jest ustalenie, jaki procent środka sieciującego rzeczywiście odegrał swoją rolę.

W wielu wypadkach ustalenie efektywnej gęstości sieciowania, zwłaszcza w wypadku polimerów gęsto usieciowanych, jest możliwe tylko na drodze pośredniej, poprzez analizę właściwości produktu [15] bądź obserwację postępu reakcji sieciowania [13].

b. Wpływ usieciowania na właściwości ciekłokrystaliczne

W sieciach polimerowych, podobnie jak w zwykłych materiałach mezomorficznych, fazy ciekłokrystaliczne można generować poprzez zmiany temperatury. Każdy związek zdolny generować w ten sposób mezofazy ma swoje zakresy temperaturowe występowania faz ciekłokrystalicznych. Nie dotyczy to tylko gęsto usieciowanych materiałów, które były sieciowane w stanie uporządkowanym. Tego typu polimery zachowują uporządkowanie podobne do ciekłokrystalicznego od bardzo niskich temperatur aż do temperatury swojego rozkładu [50, 51].

Polimery rzadko usieciowane generują zwykle mezofazy w zakresach zbliżonych do wyjściowego, nieusieciowanego polimeru. Zakres temperaturowy występowania mezofazy może się tylko nieco zwiększać bądź zmniejszać. Na ogół wzrost zakresu następuje, gdy w strukturze środka sieciującego występują ugrupowania promezogeniczne lub gdy materiał był sieciowany w fazie ciekłokrystalicznej [52]. W pozostałych wypadkach obserwuje się zwykle większe bądź mniejsze zawężenie zakresu [53]. Znane są też nieliczne przypadki, gdy polimer zaczyna wykazywać właściwości ciekłokrystaliczne dopiero po usieciowaniu [30, 31, 54].

2. WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE CIEKŁOKRYSTALICZNYCH SIECI POLIMEROWYCH

Właściwości mechaniczne sieci ciekłokrystalicznych zostały zbadane głównie na bazie polimerów boczołańcuchowych. Tylko kilka doniesień literaturowych omawia właściwości mechaniczne innych usieciowanych polimerów [12, 15, 18, 55].

Sieci ciekłokrystaliczne odróżnia od zwykłych elastomerów naturalna tendencja ugrupowań promezogenicznych do uporządkowania dalekiego zasięgu. Powoduje to dwa nietypowe zachowania ciekłokrystalicznych elastomerów:

- anizotropową, nieliniową reakcję na naprężenia,
- porządkowanie ugrupowań promezogenicznych pod wpływem naprężenia.

a. Reakcja na naprężenie

Większość usieciowanych polimerów, które zostały otrzymane w roztworze bądź w fazie izotropowej, wykazuje typowy przebieg zależności stopnia wydłużenia próbki od przyłożonego naprężenia rozciągającego [12, 18, 55–57]. W pierwszym etapie zależność ma normalnie obserwowany dla zwykłych elastomerów charakter liniowy (moduł elastyczności pozostaje stały). Po osiągnięciu pewnej granicznej wartości rozciągnięcia próbki zaczyna się proces porządkowania ugrupowań promezogenicznych prowadzący do powstania fazy ciekłokrystalicznej. W tym etapie próbka zaczyna „płynąć”, tj. wydłuża się przy minimalnym nawet wzroście naprężenia, bądź przeciwnie, zaczyna stawiać rosnący opór. Zależy to od tego, czy ugrupowania promezogeniczne mają tendencję do porządkowania się wzdłuż kierunku naprężenia, czy poprzecznie do tego kierunku [57]. W trzecim etapie zostaje osiągnięte maksymalne uporządkowanie, materiał staje się monodomenowy i dalszy przebieg zależności ma ponownie charakter liniowy.

Przebieg tej zależności jest jednakowy dla wszystkich dotąd otrzymanych polimerów ciekłokrystalicznych, wykazujących właściwości elastyczne, niezależnie od tego, czy ugrupowania promezogeniczne występują w głównych łańcuchach [14, 55], czy w bocznych, a nawet gdy nie ma ich wcale [7]. Jedyna różnica między polimerami głównymi- i bocznołańcuchowymi polega na stopniu odkształcenia próbki, jaki jest potrzebny do osiągnięcia uporządkowania monodomenowego [55]. Większe różnice ujawniają się dopiero przy rozpatrywaniu modułu stratności, który jest miarą pochłaniania energii mechanicznej przez elastomery [14].

Zupełnie inaczej zachowują się polimery, które były sieciowane w fazie ciekłokrystalicznej. Najbardziej widoczne jest to na przykładzie polimerów, w których udało się „zamrozić” najwyższe, monodomenowe uporządkowanie ugrupowań promezogenicznych [25, 58, 59]. Mają one silnie anizotropowe właściwości mechaniczne, takie jak np. różne moduły elastyczności w różnych kierunkach [25]. W wypadku rozciągania próbki w kierunku zgodnym z uporządkowaniem ciekłokrystalicznym, materiały te zachowują się jak zwykłe elastomery ze stałym modułem elastyczności. Próbka rozciągana pod kątem 90° w stosunku do osi uporządkowania również zachowuje się początkowo jak zwykły elastomer, choć ma inny moduł elastyczności. Po osiągnięciu pewnego granicznego wydłużenia następuje szybkie przeorientowanie się ugrupowań mezogenicznych w kierunku naprężenia, po czym próbka, z nowym modułem elastyczności, ponownie zachowuje się jak zwykły elastomer [59].

b. Porządkowanie się mezogenów pod wpływem rozciągania

Zjawisko porządkowania ugrupowań mezogenicznych pod wpływem prostego, mechanicznego rozciągania jest jedną z najważniejszych cech ciekłokrystalicznych elastomerów. Wiele zastosowań ciekłych kryształów, takich jak

filtry optyczne, urządzenia do przechowywania danych czy półprzepuszczalne membrany wymaga bowiem wysokiego uporządkowania ugrupowań promezogenicznych, które dotychczas można było uzyskać tylko za pomocą silnego pola elektrycznego bądź magnetycznego.

Zmiany uporządkowania ugrupowań mezogenicznych pod wpływem rozciągania można obserwować za pomocą zmiany dwójłomności optycznej [60], dichroizmu kołowego w podczerwieni [61] oraz pomiarów rentgenowskich w czasie rzeczywistym [3, 12]. Ta ostatnia metoda daje możliwość dokładnego, ilościowego pomiaru stopnia uporządkowania mezogenów (S) [19].

Rzadko usieciowane polimery, pozostające w fazie izotropowej, mają wyjściowy stopień uporządkowania (S) równy 0, co oznacza, że ugrupowania promezogeniczne nie wykazują żadnego szczególnego uporządkowania w przestrzeni. Większość takich materiałów osiąga maksymalne uporządkowanie rzędu $S = 0,4-0,6$ po rozciągnięciu próbki o 20–40%, po czym dalsze rozciąganie nie przynosi już wzrostu uporządkowania [3, 12, 62].

Wyższy stopień uporządkowania można osiągnąć przez sieciowanie polimerów w fazie ciekłokrystalicznej w polu magnetycznym [63] bądź dwuetapowe sieciowanie, w którym drugi etap odbywa się w stanie częściowego rozciągnięcia materiału [59]. W takich materiałach pierwotny stopień uporządkowania S wynosi 0,2–0,4, a rozciąganie próbki może zwiększyć ten stopień nawet do $S = 0,75$ [59].

Porządkowanie grup mezogenicznych w sieciach ciekłokrystalicznych jest związane z tendencją łańcuchów polimerowych do zmiany konformacji pod wpływem rozciągania, co zostało potwierdzone badaniami niskokątowego rozpraszania neutronów [64]. „Prostujące się” łańcuchy polimerów „pociągają” za sobą ugrupowania promezogeniczne, prowadząc do ich porządkowania. W pierwszym etapie rozciągania zmiany konformacji są bardzo istotne, w dalszych zaś są już na tyle małe, że nie wpływa to znacząco na stopień uporządkowania ugrupowań mezogenicznych (rys. 14).



Rys. 14. Wpływ mechanicznego rozciągania na uporządkowanie ugrupowań promezogenicznych w polimerach bocznołańcuchowych [64]

Badania rentgenograficzne umożliwiły zbadanie kierunku porządkowania się ugrupowań promezogenicznych względem kierunku wektora naprężenia.

Stwierdzono, że w wypadku polimerów z mezogenami w ugrupowaniach bocznych kierunek porządkowania tych ugrupowań zależy od rodzaju fazy ciekłokrystalicznej. Dla materiałów występujących w fazach smektycznych

rozciąganie zawsze porządkuje ugrupowania mezogeniczne prostopadle do kierunku naprężenia [3, 65]. W fazie nematycznej porządkowanie może zachodzić zarówno prostopadle, jak i równolegle do kierunku rozciągania, zależnie od natury środka sieciującego, właściwości głównego łańcucha i struktury samych ugrupowań promezogenicznych [3, 57, 65].

3. WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE I OPTYCZNE USIECIOWANYCH CIEKŁYCH KRYSZTAŁÓW

a. Piezoelektryki

Możliwość dokonywania subtelnych zmian w uporządkowaniu mezogenów zawierających w swej strukturze ugrupowania chiralne pod wpływem wzbudzenia drgań mechanicznych w ciekłokrystalicznych elastomerach prowadzi do dwóch szczególnych właściwości tych materiałów:

- piezoelektryczności, tj. generowania prądu elektrycznego pod wpływem drgań mechanicznych,
- piroelektryczności, tj. generowania prądu pod wpływem szybkich zmian temperatury.

Polimery zawierające ugrupowania chiralne są zdolne do generowania fazy cholesterolowej (N^*) i skręconej smektycznej (S_c^*). W obu tych fazach ugrupowania mezogeniczne są uporządkowane wzdłuż pewnej wyimaginowanej krzywej, która ma kształt helisy. Pod wpływem działania nawet słabego naprężenia mechanicznego na sieci polimerowe zawierające tego typu fazy ciekłokrystaliczne dochodzić może do zmian długości skoku helisy [66], co zgodnie z teorią Branda i Pleinera [67] powinno prowadzić do silnych efektów piezoelektrycznych. Występowanie takich efektów zostało potwierdzone dla kilku różnych sieci polimerowych [4, 68–72], zarówno sieciowanych w fazie izotropowej, jak i wstępnie uporządkowanej fazy ciekłokrystalicznej. Zgodnie z teorią materiały te wytwarzają prąd o napięciu proporcjonalnym do przyłożonego naprężenia [72], przy czym efekt ten jest tym silniejszy, im bardziej ugrupowania mezogeniczne są wstępnie uporządkowane [69]. Dla najbardziej uporządkowanych, monodomenowych elastomerów, współczynnik odpowiedzi piezoelektrycznej może być nawet kilkadziesiąt razy większy od najlepszych, obecnie stosowanych piezoelektryków, jak np. kryształy $BaTiO_3$ [4].

Dodatkową zaletą usieciowanych polimerów piezoelektrycznych jest ich łatwość formowania w dowolny kształt oraz możliwość szerokich zmian ich właściwości poprzez zmianę stopnia usieciowania i/lub wstępnego uporządkowania [4, 69]. Wszystko to powoduje, że materiały te już wkrótce mogą zastąpić w wielu wypadkach tradycyjne piezoelektryki. Teoria Branda i Pleinera [69] przewiduje też występowanie dla tych materiałów właściwości piroelektrycznych, co zostało potwierdzone doświadczalnie [69]. Tutaj jednak dużo lepsze rezultaty osiągnięto z polimerami nieusieciowanymi [70].

b. Właściwości elektrooptyczne — materiały do optyki nieliniowej

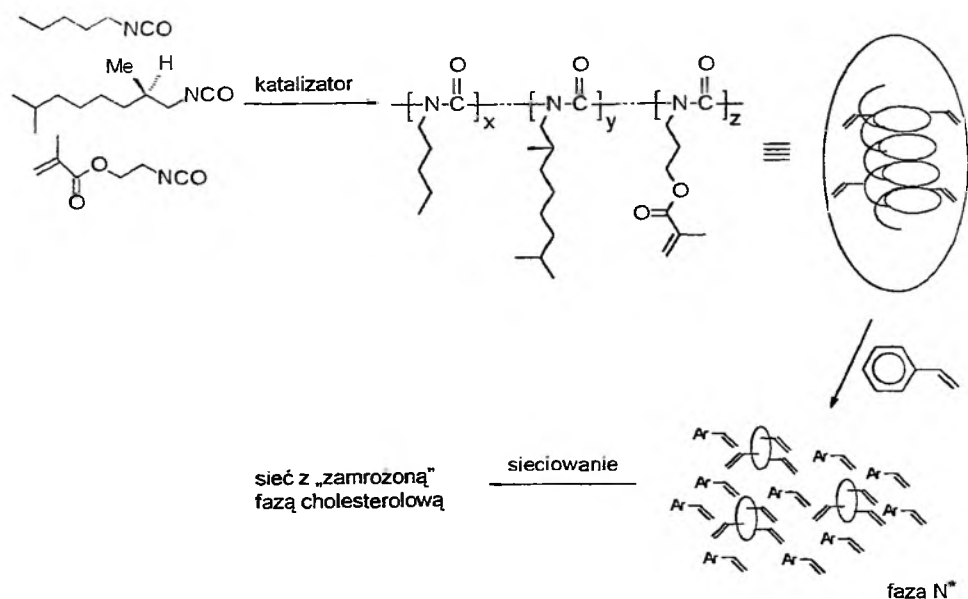
Badania nad materiałami do nieliniowej optyki, w tym zwłaszcza nad tzw. generatorami drugiej harmonicznej światła, są prowadzone bardzo intensywnie, gdyż stanowią one kluczowe urządzenia w optoelektronice. Ich zastosowanie w telekomunikacji może radykalnie zwiększyć przepustowość łączy światłowodowych [73]. Materiały te muszą się cechować wysokim stopniem uporządkowania molekularnego, gdyż nieliniowe efekty optyczne wynikają z kierunkowego wzbudzenia zdelokalizowanych elektronów w cząsteczkach [74]. Mimo naturalnej tendencji ciekłych kryształów do samoorganizacji, w wypadku zarówno niskocząsteczkowych mezogenów, jak i nieusieciowanych polimerów, osiągnięcie odpowiedniego stopnia uporządkowania wymaga stosowania silnych pól elektrycznych bądź magnetycznych [75].

Możliwość zastosowania ciekłokrystalicznych elastomerów jako materiałów do generatorów drugiej harmonicznej światła została potwierdzona eksperymentalnie [76–78]. Odpowiedni stopień uporządkowania ugrupowań mezogenicznych osiągnięto przez sieciowanie polimerów w silnym polu elektrycznym [76] oraz przez trzyetapowe sieciowanie polimerów poddawanych różnokierunkowym naprężeniom [77, 78]. W tym drugim wypadku uzyskano materiał, który bez przyłożonych pól elektromagnetycznych jest lepszym generatorem drugiej harmonicznej światła niż jego niskocząsteczkowy analog uporządkowany przez bardzo silne pole elektryczne.

c. Optyczne właściwości sieci cholesterolowych

Związki zdolne generować fazę cholesterolową (N^*) cechuje zdolność do selektywnego odbijania światła widzialnego, przy czym długość odbitego światła zależy od kąta jego padania. Dzięki temperaturowej zależności skoku helikalnej krzywej, wzdłuż której porządkują się mezogeny, materiały tego typu mają też zdolność do zmiany barwy pod wpływem ogrzewania [79]. Dla niektórych zastosowań (wskaźniki temperatury) ta cecha jest zaletą, lecz dla innych (filtry, materiały opalescencyjne) stanowi duży problem. Gęste usieciowanie polimerów z ugrupowaniami mezogenicznymi, zdolnymi generować fazę N^* , daje możliwość „zamrażania” fazy cholesterolowej i uzyskiwania materiałów o zadanej barwie i właściwościach opalescencyjnych niezależnych od temperatury [80, 81]. Tego typu materiały mają szansę znaleźć zastosowanie jako pigmenty farb samochodowych i zabezpieczających banknoty [82].

Bardzo interesujące podejście do syntezy tego rodzaju materiałów opublikował niedawno Zentel (rys. 15) [83]. W wyniku kopolimeryzacji trzech różnych monomerów otrzymał on chiralny poliizocyjanian, zawierający zdolne do polimeryzacji winylowej ugrupowania metakrylanowe. Polymer ten rozpuszczony w styrenie generuje fazę N^* i jednocześnie stanowi dla styrenu środek sieciujący. Fotopolimeryzacja całego układu w różnych temperaturach prowa-



Rys. 15. Otrzymywanie sieci polimerowej, opartej na mieszaninie poliizocyjanianu i polistyrenu z „zamrożoną” fazą cholesterolową [83]

dzi do otrzymania gęsto usieciowanego materiału opalescencyjnego, przy czym jego barwę podstawową można zmieniać w szerokim zakresie przeprowadzając fotopolimeryzację w różnych temperaturach.

4. WŁAŚCIWOŚCI ROZDZIELCZE

Dobre właściwości rozdzielcze membran oraz faz stacjonarnych do chromatografii gazowej wykonane z polimerów mezomorficznych wynikają bezpośrednio z uporządkowania ciekłokrystalicznego. Występowanie uporządkowanych faz smektycznych i nematycznych w tych materiałach powoduje duże różnice współczynników dyfuzji dla nawet niewiele różniących się między sobą związków [84]. W wypadku polimerowych sieci ciekłokrystalicznych możliwe jest kontrolowanie zdolności rozdzielczych tych materiałów przez poddawanie membran naprężeniom mechanicznym [85, 86] lub zmianę gęstości usieciowania [87].

Usieciowany polisiloksan z bocznymi ugrupowaniami mezogenicznymi, generującymi fazę nematyczną, znalazł zastosowanie do oczyszczania kwasu salicylowego w przemyśle farmaceutycznym [86], inny zaś [87], generujący fazę smektyczną, okazał się dobrym materiałem do rozdziału gazowych węglowodorów alifatycznych.

PODSUMOWANIE

Usieciowane polimery ciekłokrystaliczne stanowią szybko rosnącą grupę materiałów. Otrzymano już i zbadano właściwości sporej liczby struktur, z których część okazała się niezbyt przydatna, ale też wiele z nich znalazło konkretne zastosowania.

Rzadko usieciowane polimery, dzięki ich zdolności do porządkowania się pod wpływem rozciągania, znalazły zastosowanie jako materiały piezoelektryczne [4, 68–72] oraz membrany i chromatograficzne fazy stacjonarne do rozdzielania związków organicznych [85–87]. Mają one także użyteczne właściwości mechaniczne (np. nietypowe reakcje na naprężenie) [55–59]. Niestety, koszt syntezy większości z tych materiałów eliminuje możliwość zastosowania ich jako np. elementów tłumiących drgania mechaniczne. Pewną nadzieję dają tu polimery nie zawierające w swej strukturze typowych, rozbudowanych chemicznie ugrupowań promezogenicznych. Badania nad polimerami, które generują mezofazy mimo braku rozbudowanych, sztywnych ugrupowań w swojej strukturze, są jednak dopiero w fazie początkowej [40–42].

Gęsto usieciowane polimery ciekłokrystaliczne nie są zwykle elastomerami i nie mają nietypowych właściwości mechanicznych. Sieciowanie prowadzone w fazie mezomorficznej umożliwia jednak „zamrażanie” uporządkowania ciekłokrystalicznego cząsteczek i otrzymywanie materiałów, które to uporządkowanie zachowują w bardzo szerokim zakresie temperatur. Dzięki temu gęsto usieciowane polimery znalazły zastosowanie jako materiały do nieliniowej optyki (w tym zwłaszcza do generatorów drugiej harmonicznej światła) [76–78] oraz jako pigmenty farb opalescencyjnych [80–83].

Bogactwo dostępnych ugrupowań promezogenicznych, które jeszcze nie zostały wykorzystane jako elementy sieci polimerowych, oraz cała paleta możliwych dróg syntezy sieci o nieznannej do tej pory geometrii [88] sugerują, że jeszcze długo będzie to ważna dziedzina badań.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] H. Finkelmann, H. J. Kock, G. Rehage, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1981, **2**, 317.
- [2] J. L. Gallani, L. Hilton, P. Martinoty, F. Doublet, M. Mauzac, *J. Phys. II France*, 1996, **6**, 443.
- [3] C. Degert, P. Davidson, S. Megtert, D. Petermann, M. Mauzac, *Liq. Cryst.*, 1992, **12**, 779.
- [4] F. Kremer, W. Lehmann, H. Skupin, L. Hartmann, P. Stein, H. Finkelmann, *Polym. Adv. Technol.*, 1998, **9**, 672.
- [5] W. Stańczyk, T. Ganicz, *Proc. SPIE — Int. Soc. Opt. Eng.*, 1998, **3319**, 210.
- [6] J. W. Goodby, G. W. Gray, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, 1998, vol. 1, s. 17.
- [7] Yu. K. Godovsky, *Angew. Makromol. Chem.* 1992, **202/203**, 187.

- [8] G. G. Barclay, C. K. Ober, K. I. Papathomas, D. W. Wang, *J. Polym. Sci., Part A*, 1992, **30**, 1831.
- [9] J. C. Dubois, P. L. Le Barny, M. Mauzac, C. Noel, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, 1998, vol. 3, s. 229.
- [10] T. Pakula, R. Zentel, *Macromol. Chem.*, 1991, **192**, 2401.
- [11] H. Bengs, H. Finkelmann, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1993, **14**, 445.
- [12] A. Shiota, C. K. Ober, *J. Polym. Sci., Part B*, 1998, **36**, 31.
- [13] M. Giamberini, E. Amendola, C. Carfagna, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, **198**, 3185.
- [14] G. Ortiz, M. Wagner, N. Bhargawa, C. K. Ober, E. J. Kramer, *Macromolecules*, 1998, **31**, 8531.
- [15] T. Kawakami, T. Kato, *ibid.*, 1998, **31**, 4475.
- [16] C. Degert, H. Richard, M. Mauzac, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1992, **214**, 179.
- [17] F. J. Davis, A. Gilbert, J. Mann, G. R. Mitchell, *J. Polym. Sci. Part A*, 1990, **28**, 1455.
- [18] J. Shatzle, W. Kaufhold, H. Finkelmann, *Macromol. Chem.*, 1989, **190**, 3269.
- [19] P. G. de Gennes, *Polymer Liquid Crystals*, Academic Press, 1982, rozdz. 5.
- [20] J. Kupfer, H. Finkelmann, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1991, **12**, 717.
- [21] F. J. Davis, G. R. Mitchell, *Polymer*, 1996, **37**, 1345.
- [22] W. F. Jager, A. Lungu, D. Y. Cheng, D. C. Neckers, *Macromolecules*, 1997, **30**, 780.
- [23] M. Pfaffernoschke, J. Rubner, J. Springer, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, **199**, 2254.
- [24] C. E. Hoyle, L. J. Mathias, C. Jariwala, D. Sheng, *Macromolecules*, 1996, **29**, 3182.
- [25] J. W. Shultz, R. P. Chartoff, J. S. Ullett, *J. Polym. Sci. Part B*, 1998, **36**, 1081.
- [26] M. Brehmer, R. Zentel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, **243**, 353.
- [27] R. Zentel, *Angew. Chem. Adv. Mater.*, 1989, **101**, 1437.
- [28] S. Baulec, R. Zentel, *Makromol. Chem.*, 1988, **189**, 791.
- [29] R. Zentel, G. Reckert, *ibid.*, 1986, **187**, 1915.
- [30] M. Giamberini, E. Amendola, C. Carfagna, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1995, **16**, 97.
- [31] M. Giamberini, E. Amendola, C. Carfagna, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, **198**, 3185.
- [32] C. M. Paelos, *Chem. Soc. Rev.*, 1985, **14**, 45.
- [33] V. Percec, H. Jonsson, D. Tomazos, *Polymerization in Organized Media*, Gordon & Breach, 1992, s. 1-104.
- [34] L. J. Mathias, C. P. Jariwala, *Macromolecules*, 1993, **26**, 5129.
- [35] A. Shiota, C. K. Ober, *J. Polym. Sci., Part A*, 1996, **34**, 1291.
- [36] K. Hanubisa, T. Suzuki, T. Koyama, H. Shirai, A. Kurose, *Polym. J. (Japan)*, 1990, **22**, 183.
- [37] E. A. Soto Bustamante, Yu. K. Galyametdinov, K. Griesar, E. Schumacher, W. Haase, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, **199**, 1337.
- [38] C. M. Lee, C. P. Jariwala, A. C. Griffin, *Polymer*, 1994, **35**, 4550.
- [39] J. Sołtysiak, W. Stańczyk, *Wiad. Chem.*, 1993, **47**, 217.
- [40] V. Papkov, Yu. K. Godovsky, V. Svistunov, A. Zhdanov, *Vysokomol. Soed.*, 1989, **31**, 1729.
- [41] G. Out, A. Turetskii, M. Snijer, M. Moler, V. Papkov, *Polymer*, 1995, **36**, 3213.
- [42] A. Molenberg, M. Moller, W. v. Soden, *Acta Polym.*, 1998, **49**, 45.
- [43] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953.
- [44] B. Deloche, E. T. Samulski, *Macromolecules*, 1988, **21**, 3107.
- [45] G. R. Mitchell, F. J. Davis, A. Ashman, *Polymer*, 1987, **28**, 36.
- [46] R. Loffler, H. Finkelmann, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1990, **11**, 321.
- [47] W. Guo, F. J. Davis, G. R. Mitchell, *Polymer*, 1994, **35**, 2952.
- [48] M. H. Litt, W. T. Whang, K. T. Yen, X. J. Qian, *J. Polym. Sci., Part A*, 1993, **31**, 183.
- [49] A. J. Symons, F. J. Davis, G. R. Mitchell, *Liq. Cryst.*, 1993, **14**, 853.
- [50] R. A. M. Hikmet, D. J. Broer, *Polymer*, 1991, **32**, 1627.
- [51] D. J. Broer, R. G. Gossink, *Angew. Makromol. Chem.*, 1990, **45**, 3235.

- [52] M. Warner, X. J. Wang, *Macromolecules*, 1991, **24**, 4932.
- [53] C. Degert, H. Richard, M. Mauzac, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1992, **214**, 179.
- [54] G. G. Barclay, C. K. Ober, I. K. Papatthomas, D. Wang, *Polym. Prepr.*, 1991, **32**, 3378.
- [55] G. F. H. Bergmann, H. Finkelmann, V. Percec, M. Zhao, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1997, **18**, 353; C. Ortiz, M. Wagner, N. Bhargava, C. K. Ober, E. J. Kramer, *Macromolecules*, 1998, **31**, 8531.
- [56] F. J. Davis, *J. Matter. Chem.*, 1993, **3**, 551.
- [57] R. V. Talroze, T. I. Gubina, V. P. Shibaev, N. A. Plate, V. I. Dakin, N. A. Shmakova, F. F. Sukhov, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1990, **11**, 67.
- [58] G. R. Mitchell, F. J. Davies, W. Guo, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**, 2947.
- [59] D. Lacey, H. N. Beattie, G. R. Mitchell, J. A. Pople, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 53.
- [60] W. Kaufhold, H. Finkelmann, H. R. Brand, *Makromol. Chem.*, 1991, **192**, 2555.
- [61] J. Kupfer, H. Finkelmann, *Macromol. Chem., Part B*, 1994, **195**, 1353.
- [62] G. R. Mitchell, F. J. Davis, W. Guo, R. Cywinski, *Polymer*, 1991, **32**, 1347.
- [63] D. J. Broer, R. G. Gossing, R. A. M. Hikmet, *Angew. Makromol. Chem.*, 1990, **45**, 3235.
- [64] S. Lecommandoux, L. Noirez, M. Mauzac, H. Richard, *J. Phys. France II*, 1994, **4**, 2249.
- [65] R. Zentel, M. Benalia, *Makromol. Chem.*, 1987, **188**, 665.
- [66] R. Zentel, G. Reckert, S. Bualec, H. Kapitza, *ibid.*, 1989, **190**, 2869.
- [67] H. R. Brand, H. Pleiner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1990, **11**, 607.
- [68] S. U. Vallerien, F. Kremer, E. W. Fisher, H. Kapitza, R. Zentel, H. Poths, *ibid.*, 1990, **11**, 593.
- [69] M. Mauzac, H. T. Nguyen, F. G. Tournilhac, S. V. Yablonsky, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **240**, 461.
- [70] A. Kocot, R. Wrzalik, J. K. Vij, R. Zentel, *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**, 728.
- [71] R. A. M. Hikmet, *Macromolecules*, 1992, **25**, 5759.
- [72] W. Meier, H. Finkelmann, *ibid.*, 1993, **26**, 1811.
- [73] P. Palfy-Muhoray, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, 1998, vol. 1, s. 569.
- [74] J. C. Dubois, P. Le Barny, M. Mauzac, C. Noel, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, 1998, vol. 3, s. 246.
- [75] T. M. Leslie, R. N. Demartino, E. Won Choe, G. Khanarian, D. Haas, G. Nelson, J. B. Stamatoff, D. E. Stuetz, C. C. Teng, H. N. Yoon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1987, **153**, 451.
- [76] H. Hirshmann, D. Valasco, H. Reinecke, H. Finkelmann, *J. Phys. II France*, 1991, **1**, 559.
- [77] I. Benne, K. Semmler, H. Finkelmann, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1994, **15**, 295.
- [78] I. Benne, K. Semmler, H. Finkelmann, *Macromolecules*, 1995, **28**, 1854.
- [79] H. Coles, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, 1998, vol. 1, s. 335.
- [80] K. Rustagi, D. Bhawalkar, *Ferroelectrics*, 1990, **102**, 367.
- [81] J. Haus, R. Inguva, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1991, **1497**, 350.
- [82] J. C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1996, **205**, 237.
- [83] G. Maxein, H. Keller, B. M. Novak, R. Zentel, *Adv. Mater.*, 1998, **3**, 341.
- [84] M. A. Apfel, H. Finkelmann, G. M. Janini, *Makromol. Chem.*, 1987, **188**, 2759.
- [85] H. Reinecke, H. Finkelmann, *ibid.*, 1992, **193**, 2945.
- [86] H. Loth, A. Eushen, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1988, **9**, 35.
- [87] H. Molder, H. Finkelmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 836.
- [88] C. D. Hasson, F. J. Davis, G. R. Mitchell, *Chem. Commun.*, 1998, **22**, 2515.

INŻYNIERIA CHEMICZNA U PROGU XXI WIEKU*

CHEMICAL ENGINEERING AT THE TURN OF THE CENTURIES

Antoni Koziół

*Instytut Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Ciepłych Politechniki Wrocławskiej
ul. Norwida 4/6, 50-373 Wrocław*

Abstract

Wprowadzenie: co to jest inżynieria chemiczna?

Rys historyczny inżynierii na świecie i w Polsce

Obecny stan inżynierii chemicznej

Perspektywy dalszego rozwoju inżynierii chemicznej

Piśmiennictwo cytowane

*Rozszerzona wersja referatu plenarnego wygłoszonego na sekcji „Inżynieria Chemiczna” XLI Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego we Wrocławiu, 14–18 września 1998 r.

ABSTRACT

Chemical engineering is a typical applied branch of science, which is engaged in many different processes. Chemical engineering is not only a science discipline but also the art of matter transformation. The example of chemical engineering application is the scaling-up problem presented in Fig. 1. The main aim of the problem is the transition from the laboratory scale, where chemical reactions are considered, to large industrial scale where real processes are carried out. The structure of chemical engineering is shown pictorially in Fig. 2. The main pillars of the structure are physics, mathematics and economics, which are built on the ground of chemistry.

History of chemical engineering science begins at the end of XIX century. There were two different ways of chemical engineering development – the German way and the American way. World War II had the great mutual effect on the development. At its beginning chemical engineering was mainly empirical science. In the course of time it has become more sophisticated by introduction of the momentum, heat and mass transfer laws. There were many scientists and engineers who built the chemical engineering structure, for example Reynolds, Nusselt, Prandtl, Sherwood, Colburn, Dankwerts and others. Chemical engineering in Poland has been developed by professors: Hobler, Ciborowski, Serwiński, Ziolkowski and others.

The main branches of chemical engineering are: chemical reaction engineering, momentum transfer, heat transfer, mass transfer, simultaneous heat and mass transfer, bioprocess engineering and membrane processes.

There are many international, native and local chemical engineering organizations. The most important is AIChE – American Institution of Chemical Engineers. Many congresses, conferences and symposia are held by these organizations. The research results are also published in various scientific and technical journals.

The future of chemical engineering may be seen as developing in two directions – the exploring of the existing processes in the real, non-ideal conditions and working out new, yet unknown processes.

WPROWADZENIE: CO TO JEST INŻYNIERIA CHEMICZNA?

Zbliżający się koniec wieku skłania nas do pewnego podsumowania stanu określonych dziedzin wiedzy, a także do nakreślenia perspektyw rozwojowych w nadchodzących czasach. Artykuł niniejszy będzie dotyczył inżynierii chemicznej – dyscypliny naukowej odgrywającej bardzo ważną rolę w praktycznej działalności człowieka.

Inżynieria chemiczna (często dodaje się określenie *procesowa*) należy do tzw. nauk stosowanych. Definicja przedstawiona poniżej została zaczerpnięta z opracowania, według którego [1]:

Inżynieria chemiczna i procesowa jako nauka techniczna, stosując podstawy fizyki, chemii i matematyki, łącznie z zasadami ekonomii, zajmuje się systemami i procesami, w których materia podlega transformacji ze względu na jej stan, skład i własności. Celem inżynierii chemicznej i procesowej jest stworzenie, na podstawie doświadczeń i analizy teoretycznej, ilościowego opisu procesów, w których zachodzi wspomniana transformacja materii; stanowi to podstawę projektowania, właściwej eksploatacji ruchowej, optymalizacji i automatycznego sterowania instalacjami przemysłowymi w chemii, przetwórstwie spożywczym, metalurgii i ochronie środowiska.

Jak widać z tego cytatu, inżynieria chemiczna i procesowa jest dziedziną bardzo obszerną. Z jednej strony ma ona charakter czysto naukowy, polegający na teoretycznej i doświadczalnej analizie procesów. Ta analiza nie ma jednak wyłącznie celu poznawczego, ale służy konkretnym celom praktycznym, którymi są: projektowanie, uruchamianie i optymalna eksploatacja procesów transformacji materii w różnych dziedzinach życia, takich jak np.: przemysł chemiczny, energetyka i ochrona środowiska. Klasycznym przykładem działania inżynierii chemicznej może być produkcja różnych substancji za pomocą reakcji chemicznych. Szczegółowo przebiegiem tych reakcji zajmuje się tzw. „czysta chemia”. Chemia określa warunki i zasady przeprowadzania odpowiednich reakcji. Eksperymenty chemiczne najczęściej przeprowadzane są w skali laboratoryjnej. Ażeby daną reakcję przeprowadzić w skali przemysłowej, należy zarówno substraty, jak i produkty poddać wielu dodatkowym procesom, które najczęściej nie mają charakteru chemicznego. Mogą to być np. procesy rozdrabniania, oczyszczania, przesyłania, podgrzewania, chłodzenia itd. Procesy te w skali przemysłowej na ogół przebiegają inaczej niż w skali laboratoryjnej. Inżynieria chemiczna, badając przebieg tych procesów łącznie z przebiegiem reakcji chemicznych, określa zasady przejścia ze skali laboratoryjnej do skali przemysłowej. Istotę problemu przenoszenia skali na przykładzie produkcji saletry amonowej przedstawiono schematycznie na rys. 1. Zadaniem chemika jest dobranie odpowiednich reakcji chemicznych i warunków ich przeprowadzania. Zadaniem inżyniera chemika będzie natomiast zaproponowanie i zaprojektowanie odpowiednich procesów niezbędnych do przeprowadzenia

CHEMIA		RZECZYWISTY PROCES TECHNOLOGICZNY (FRAGMENT)
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ $4\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$ $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$	INŻYNIERIA $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$ CHEMICZNA	
		

Rys. 1. Ilustracja problemu przenoszenia skali

reakcji chemicznych w skali przemysłowej oraz zaprojektowanie odpowiedniej aparatury. W rzeczywistym procesie technologicznym bardzo często kluczową rolę odgrywają nie aparaty, w których przebiegają reakcje chemiczne, tzn. reaktory, ale procesy służące do przygotowania surowców oraz rozdzielania i oczyszczania półproduktów i produktów. Do przeprowadzenia tych procesów służą różne aparaty, takie jak np.: wymienniki ciepła, rozdrabniacze ciał stałych, kolumny destylacyjne i absorpcyjne, filtry, odstożniki itp. Inżynier chemik musi zaproponować i optymalnie zaprojektować odpowiednie aparaty. Wykonawstwem tych aparatów natomiast zajmują się najczęściej inżynierowie mechanicy, którzy także powinni posiadać pewną wiedzę na temat procesów zachodzących w tych aparatach.

Jako nauka inżynieria chemiczna ma pewną strukturę, którą obrazuje rys. 2. Strukturę tę można sobie wyobrazić jako gmach, opierający się na trzech filarach, którymi są fizyka, matematyka i ekonomia. Fundamentem tego gmachu jest chemia. Najważniejsze są boczne filary, tzn. fizyka i matematyka. Fizyka dostarcza podstawowych praw i zasad, na których opierają się rozpatrywane procesy. Najczęściej są to: prawa dynamiki Newtona, prawa termodynamiki procesów odwracalnych oraz prawa transportu pędu, ciepła i masy wynikające z termodynamiki procesów nieodwracalnych. Matematyka z kolei dostarcza metod obliczeniowych, dzięki którym te prawa fizyczne można zastosować do opisu konkretnych procesów. Najczęściej są to: rachunek różniczkowy i całkowy, algebra liniowa, statystyka matematyczna, teoria prawdopodobieństwa i wiele innych działów matematyki. Trzeci, środkowy filar, czyli



Rys. 2. Schematyczna struktura inżynierii chemicznej

ekonomia, gwarantuje stabilność budowli. Zastosowanie ekonomii w inżynierii jest niezbędne ze względu na wymagania dotyczące optymalności prowadzonych procesów. Należy dodać, że inżynieria korzysta czasami również z innych działów nauki, takich jak np. cybernetyka, biologia czy medycyna.

RYS HISTORYCZNY INŻYNIERII CHEMICZNEJ NA ŚWIECIE I W POLSCE

Mówiąc o historii inżynierii chemicznej, należy określić, czy rozpatrujemy ją jako sztukę przetwarzania substancji, czy też jako osobną dyscyplinę naukową. Historia inżynierii jako sztuki przetwarzania jest niemal tak samo długa jak historia ludzkości. Człowiek bowiem od zarania swoich dziejów zajmował się przetwarzaniem różnych substancji. Przykładowo już w starożytnym Egipcie około 5000 lat temu prowadzono proces filtracji soku owocowego [2]. Również od bardzo dawna prowadzono procesy fermentacji i destylacji w celu produkcji różnych wyrobów alkoholowych [3].

Historia inżynierii chemicznej jako odrębnej nauki natomiast nie jest długa. W USA jako początek inżynierii przyjmuje się rok 1888, kiedy to inżynier George Davis wprowadził do naukowego obiegu termin *chemical engineering*. W tym samym czasie na renomowanej uczelni MIT profesor Lewis Norton rozpoczął wykłady o nazwie „Course X”, będące pierwszymi wykładami inżynierii chemicznej na świecie [4].

Mówiąc o historii światowej inżynierii chemicznej, należy wspomnieć o dwu drogach jej rozwoju. Otóż pod koniec XIX i na początku XX w. przemysł chemiczny rozwijał się niezależnie w istniejących wtedy i silnie rywalizujących państwach. Dwa najważniejsze wtedy bloki to Stany Zjednoczone, będące w sojuszu z Anglią i Francją, oraz Niemcy. Na skutek niezależności i rywalizacji przemysł chemiczny w tych dwu blokach rozwijał się nieco inaczej. W Niemczech do pracy przy produkcji chemicznej angażowano inżynierów

mechaników oraz chemików. Te dwie grupy tworzyły zespoły, które zajmowały się tym, co dzisiaj nazywamy inżynierią chemiczną. W USA natomiast przy produkcji chemicznej od początku pracowali absolwenci wydziałów chemicznych, wykształceni pod kątem produkcji chemicznej. Z czasem na uczelniach powstały tam osobne, niezależne wydziały inżynierii chemicznej.

Ta dwoistość rozwoju inżynierii chemicznej utrzymała się bardzo długo, właściwie do dnia dzisiejszego. Jej konsekwencją jest np. brak w języku niemieckim terminu „inżynieria chemiczna”, a także fakt kształcenia jej specjalistów na dwu wydziałach: chemicznym, gdzie kształcą się absolwentów tzw. chemii technicznej, i mechanicznym, gdzie rozwija się dziedzinę o nazwie *Verfahrenstechnik*, czyli technika postępowania. Jedynie na niektórych uczelniach istnieją wydziały *Chemische Verfahrenstechnik*, będące odpowiednikami wydziałów inżynierii chemicznej.

Mówiąc o historii inżynierii chemicznej nie sposób nie wspomnieć o wzajemnym wpływie inżynierii i dwu wojen światowych. Wpływ ten był wzajemny, tzn. wojny niewątpliwie wymuszały rozwój określonych dziedzin przemysłu chemicznego, takich jak np. produkcja związków azotowych, potrzebnych do wytwarzania materiałów wybuchowych, produkcja materiałów gumowych, niezbędnych w produkcji opon, czy wreszcie produkcja paliw płynnych. Przed I wojną światową przemysł chemiczny w Stanach Zjednoczonych był bardzo opóźniony w stosunku do przemysłu niemieckiego i wytwarzał stosunkowo niewiele substancji chemicznych. Po wybuchu wojny Anglia wprowadziła blokadę Niemiec, co odcięło USA od niemieckich produktów chemicznych i zmusiło przemysł amerykański do intensywnego rozwoju. W tym czasie też powstała koncepcja tzw. *operacji jednostkowych*, pozwalająca na przenoszenie już zdobytych doświadczeń inżynieryjnych na produkcję innych substancji [5]. Koncepcja ta była bardzo owocna i do dziś jest powszechnie stosowana.

Odwrotnie, również pewne osiągnięcia inżynieryjne miały znaczący wpływ na przebieg wojen. Można jako przykład podać fakt, że odkrycie i wprowadzenie do produkcji tzw. katalitycznego reformingu w roku 1940 dało aliantom przewagę w dziedzinie produkcji paliw wysokooktanowych, co zapewne powodowało określone efekty na polach bitew.

Po zakończeniu II wojny światowej inżynieria chemiczna dalej rozwijała się przede wszystkim na skutek ekonomicznej rywalizacji różnych firm. Pewną rolę w powojennym rozwoju inżynierii odegrał kryzys energetyczny w latach siedemdziesiątych. Nagły wzrost cen surowców energetycznych dał impuls do opracowywania technologii optymalnych ze względu na koszty. Kolejnym elementem mającym wpływ na rozwój inżynierii chemicznej w ostatnich latach był nacisk społeczny na ochronę środowiska. Nacisk ten, po pierwsze, zmusił przemysł do stosowania w większym stopniu tzw. technologii bezodpadowych, a po drugie — doprowadził do rozwoju szeregu nowych metod inżynieryjnych oczyszczania atmosfery i ścieków.

Jeżeli spojrzymy na historię metod, którymi posługiwała się inżynieria chemiczna, to trzeba stwierdzić, że początkowo była to nauka czysto empiryczna, przenosząca wyniki eksperymentów do praktyki. Z czasem zaczęto wprowadzać elementy oparte na prawach fizyki i matematyki. Pierwszą teorią wprowadzoną do inżynierii i dającą do dzisiaj dobre efekty była analiza wymiarowa. Jednak największy postęp dokonał się przez wprowadzenie do inżynierii praw przenoszenia pędu, ciepła i masy, czego wyrazem była publikacja przez zespół z University of Wisconsin książki *Transport Phenomena* [6].

Inżynierię tworzyli oczywiście konkretni ludzie, o których warto tutaj wspomnieć. Niewątpliwie duże zasługi położyli tacy uczeni, jak: Reynolds, Nusselt, Prandtl, Sherwood, Colburn, Dankwerts i wielu innych. Nazwiska najbardziej zasłużonych dla inżynierii uczonych są jednocześnie często nazwami tzw. liczb bezwymiarowych, stosowanych w modelowaniu matematycznym różnych zjawisk. Student, ucząc się podstaw inżynierii chemicznej, poznaje tym samym najważniejsze postacie tej nauki.

Uwagi na temat rozwoju inżynierii chemicznej w Polsce należy zacząć oczywiście od odzyskania niepodległości w 1918 r. W okresie międzywojennym największym przedsięwzięciem w dziedzinie przemysłu chemicznego była budowa Zakładów Azotowych pod Tarnowem, podjęta z inicjatywy bardzo zasłużonego dla nauki polskiej, a jednocześnie prezydenta RP, profesora Ignacego Mościckiego. Przy budowie tych Zakładów rozpoczął swoją karierę największy uczonej polskiej inżynierii Tadeusz Hobler [7]. Po II wojnie inżynieria chemiczna rozwijała się przede wszystkim na politechnikach: warszawskiej pod kierunkiem profesora Janusza Ciborowskiego, autora pierwszego polskiego podręcznika inżynierii chemicznej [8], łódzkiej pod kierunkiem profesora Mieczysława Serwińskiego, autora drugiego cenionego podręcznika inżynierii [9], śląskiej pod kierunkiem wspomnianego już profesora T. Hoblera, autora dwu fundamentalnych monografii o wymianie ciepła i masy [10, 11] i wrocławskiej pod kierunkiem profesora Zdzisława Ziolkowskiego, autora dwu monografii o destylacji i ekstrakcji przemysłowej [12, 13].

OBECNY STAN INŻYNIERII CHEMICZNEJ

Inżynieria chemiczna zajmuje się bardzo różnymi dziedzinami działalności człowieka, często nie związanymi bezpośrednio z przemysłem chemicznym, takimi jak np. przemysł spożywczy, energetyka, metalurgia, czy też ochrona środowiska. We wszystkich tych dziedzinach zachodzą procesy, w których opis inżynieria jest niezbędna. Ponieważ procesy te są bardzo różnorodne, potrzebna jest pewna ich klasyfikacja. W toku rozwoju inżynierii dokonał się jej podział ze względu na rozwijane kierunki badawcze. Obecnie najbardziej rozwijane są następujące kierunki inżynierii chemicznej i procesowej:

– inżynieria reaktorów chemicznych (termodynamika i kinetyka reakcji chemicznych, metodologia projektowania reaktorów),

- transport pędu (procesy mechaniczne, takie jak np. przesyłanie ciał stałych, cieczy i gazów, filtracja, sedymentacja, flotacja itp.),
- transport ciepła (procesy cieplne, takie jak np. ogrzewanie lub chłodzenie, odparowywanie, kondensacja itp.),
- transport masy (procesy dyfuzyjne, takie jak np. absorpcja, adsorpcja, desorpcja, ekstrakcja, destylacja itp.),
- równoczesny transport ciepła i masy (susznictwo, krystalizacja itp.),
- inżynieria bioprosesowa (procesy fermentacyjne, procesy z udziałem enzymów, np. hydroliza skrobi itp.),
- procesy membranowe (ultrafiltracja, nanofiltracja, perwaporacja, odwrócona osmoza itp.).

Inżynieria chemiczna jest nauką zorganizowaną. Istnieją organizacje międzynarodowe, krajowe i lokalne. Najważniejsze organizacje międzynarodowe to: Interamerican Confederation of Chemical Engineering, European Federation of Chemical Engineering i Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering. Spośród krajowych organizacji niewątpliwie największe znaczenie ma American Institute of Chemical Engineers (AIChE). Jest to najstarsza organizacja inżynierii chemicznej na świecie, założona w roku 1908. Jakkolwiek jest to organizacja amerykańska, to przyjmuje ona członków z całego świata. Obecnie do AIChE należy ponad 60 000 inżynierów i naukowców.

W Polsce najważniejszą organizacją inżynierską jest Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego (SITPChem). Stroną naukową polskiej inżynierii zajmuje się natomiast Komitet Inżynierii Chemicznej i Procesowej Polskiej Akademii Nauk.

Życie naukowe inżynierii chemicznej uwidacznia się na konferencjach i sympozjach naukowych. Konferencje organizowane są na różnych szczeblach. Najszerszy zasięg mają światowe kongresy inżynierii chemicznej, organizowane co 5 lat od roku 1976 kolejno w: Amsterdamie, Montrealu (1981), Tokio (1986), Karlsruhe (1991) i San Diego (1996) [14]. Następny kongres światowy odbędzie się w Melbourne w roku 2001. Od niedawna Europejska Federacja Inżynierii Chemicznej rozpoczęła organizację europejskich kongresów inżynierii chemicznej w cyklu dwuletnim. Pierwszy taki kongres odbył się we Florencji w maju 1997 r. Amerykańska organizacja, AIChE, organizuje swoje konferencje co najmniej raz w roku. Jeżeli chodzi o Polskę, to głównym organizatorem krajowych konferencji, odbywających się co trzy lata, jest Komitet Inżynierii Chemicznej i Procesowej PAN. W ostatnich latach takie konferencje odbyły się w Gdańsku (1995) i Muszynie (1998). Wreszcie organizowane są lokalne i monotematyczne konferencje i sympozja w różnych miejscach w kraju i na całym świecie. Przykładem mogą być konferencje na temat destylacji i absorpcji, odbywające się pierwotnie w Brighton (Wielka Brytania), a ostatnio w Maastricht (Holandia). Referaty publikowane w materiałach z tych konferencji mają bardzo wysoki poziom i są często cytowane w różnych publikacjach i opracowaniach. Podobne sympozja na temat destylacji, absorpcji i ekstrakcji są organizowane u nas w kraju pod patronatem SITPChem.

Osiągnięcia i wyniki badań przedstawiane są nie tylko na kongresach, konferencjach i sympozjach, ale przede wszystkim są publikowane w czasopismach naukowych. Na świecie istnieje co najmniej kilkanaście czasopism, poświęconych całkowicie inżynierii chemicznej i procesowej. Najbardziej renomowane z nich to:

- „Chemical Engineering Science” – miesięcznik wydawany przez wydawnictwo Elsevier Science w Wielkiej Brytanii,
- „AIChE Journal” – miesięcznik o charakterze naukowym wydawany przez organizację amerykańską AIChE,
- „Chemical Engineering Progress” – miesięcznik skierowany do inżynierów praktyków zatrudnionych w przemyśle chemicznym, wydawany również przez AIChE,
- „Chemie Ingenieur Technik” – miesięcznik o charakterze praktyczno-naukowym w języku niemieckim, wydawany przez wydawnictwo Wiley-VCH,
- „Industrial & Engineering Chemistry Research” – miesięcznik wydawany przez stowarzyszenie American Chemical Society,
- „Computer & Chemical Engineering” – miesięcznik wydawany przez Elsevier Science.

Również w Polsce wychodzi kilka czasopism o profilu inżynierii chemicznej. Największe znaczenie ma kwartalnik „Inżynieria Chemiczna i Procesowa”, wydawany przez Komitet Inżynierii Chemicznej i Procesowej PAN. Pozostałe tytuły krajowe to: „Inżynieria i Aparatura Chemiczna” oraz „Przemysł Chemiczny”. Publikacje z dziedziny inżynierii ukazują się także w czasopismach lokalnych, wydawanych przez poszczególne jednostki naukowe (Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej, Wrocławskiej, itp.).

Na całym świecie wydawane są podręczniki akademickie w zakresie inżynierii: od podstawowych, poprzez bardziej zaawansowane do monografii, opisujących konkretną dziedzinę inżynierii lub konkretny proces. Spośród światowych wydawnictw, publikujących takie podręczniki należy wyróżnić angielskie wydawnictwo Wiley & Sons, niemieckie Springer Verlag oraz amerykańskie McGraw-Hill Book Company, wydające bardzo cenną serię: „Chemical Engineering”. Podobną serię „Inżynieria Chemiczna” wydają u nas Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.

W Polsce inżynieria chemiczna jest rozwijana przede wszystkim na wyższych uczelniach (politechnikach) oraz w Instytucie Inżynierii Chemicznej i Procesowej PAN, a także w kilku instytutach przemysłowych. Sumarycznie jest to ponad 25 samodzielnych jednostek (instytutów, katedr, zakładów lub laboratoriów). W jednostkach tych zatrudnionych jest ok. 500 pracowników naukowych, w tym ok. 50 z tytułem naukowym profesora (stan na rok 1994) [1]. Większość prowadzonych badań jest finansowana przez Komitet Badań Naukowych i koncentruje się na kilku obszarach inżynierii. Są to [1]:

- inżynieria reaktorów chemicznych,
- dobór i synteza procesów na podstawie optymalizacji energetycznej, bezodpadowości i wysokiej jakości produktu,

- procesy i aparaty w ochronie środowiska,
- inżynieria bioprosesowa,
- nowoczesne, niekonwencjonalne metody rozdziału mieszanin.

PERSPEKTYWY DALSZEGO ROZWOJU INŻYNIERII CHEMICZNEJ

Jeżeli chodzi o perspektywy dalszego rozwoju inżynierii chemicznej, to należy je widzieć w dwu kierunkach. Pierwszy kierunek to wypełnianie tzw. „białych plam”, tzn. eksploracja obszarów do tej pory nie badanych lub słabo badanych. Drugi kierunek to opracowywanie nowych, dzisiaj jeszcze nie znanych metod i procesów.

W wypadku kierunku pierwszego, przykładem przyszłych badań inżynierii chemicznej może być przebieg znanych procesów z udziałem substancji rzeczywistych, tzn.:

- płynów nienewtonowskich,
- płynów w stanie nadkrytycznym,
- układów wielofazowych,
- układów wieloskładnikowych,
- nieregularnych złożeń ciała stałego.

Istniejące w tej chwili opisy różnych procesów dotyczą najczęściej sytuacji wyidealizowanej. Taka idealizacja nie zawsze jest uprawniona i dlatego konieczne wydaje się opracowywanie procesów przebiegających w warunkach rzeczywistych [15].

Jeżeli chodzi o drugi kierunek rozwoju inżynierii chemicznej, to w tej chwili trudno coś powiedzieć o procesach jeszcze nie znanych. Isaak Asimow, znany i bardzo poczytny autor powieści *science fiction*, a jednocześnie profesor biochemii na uniwersytecie w Bostonie, przedstawił przykłady nowych procesów inżynierii chemicznej [16]. Są to:

1. Procesy możliwe do przeprowadzenia pod warunkiem rozwiązania problemu syntezy termonuklearnej, takie jak np. likwidacja wszelkich zanieczyszczeń i odpadów w tzw. kotle plazmowym, synteza dowolnych związków chemicznych z pierwiastków lub kontrola tzw. efektu cieplarnianego.

2. Procesy związane z eksploracją przestrzeni kosmicznej, np. przerób materiałów uzyskanych z powierzchni Księżyca lub innych planet czy też prowadzenie procesów produkcyjnych poza atmosferą ziemską.

3. Procesy związane z rozwojem biotechnologii. O ile procesy z dwu pierwszych grup wydają się możliwe raczej w dalszej przyszłości, o tyle procesy biotechnologiczne już zaczynają być realizowane.

Inżynieria chemiczna jako nauka posługuje się różnymi metodami. Również te metody z biegiem czasu zmieniają się i rozwijają. Można przypuszczać, że w najbliższym czasie stosowane i rozwijane będą m.in.:

- nieliniowa teoria procesów (obecnie inżynieria opiera się m.in. na liniowych prawach transportu Newtona, Fouriera i Ficka) [15],
- geometria fraktalna [17],
- zaawansowana technika komputerowa (sieci neuronowe, sztuczna inteligencja itp.) [15].

Rozważając zagadnienie przyszłości inżynierii chemicznej, należy wspomnieć o opracowaniu *Frontiers in Chemical Engineering*, sporządzonym przez grupę amerykańskich ekspertów w końcu lat osiemdziesiątych, znanym jako tzw. raport Amundsona. Opracowanie to zostało omówione w specjalnym numerze „Chemical Engineering Progress”, wydanym w styczniu 1988 r., z okazji 100-lecia inżynierii chemicznej [18]. Główną tezę tego opracowania jest konieczność przyjęcia przez inżynierię chemiczną nowego paradygmatu. Autorzy opracowania konstatują, że do tej pory inżynieria chemiczna działała w tzw. mezoskali. Nowym paradygmatem inżynierii chemicznej powinno być rozszerzenie skali jej działania przede wszystkim w kierunku mikroskali przez dogłębne przeanalizowanie i zrozumienie istoty procesów na poziomie cząsteczkowym. Jednocześnie obszar inżynierii chemicznej powinien ulec rozszerzeniu także w kierunku makroskali, przez rozwiązywanie problemów działania skomplikowanych systemów technologicznych w środowisku zewnętrznym. Teza o nowym paradygmacie inżynierii chemicznej została potwierdzona w czasie dyskusji na ostatnim światowym kongresie w San Diego [14]. Najnowsze doniesienia [19] świadczą, że sugerowane przez raport Amundsona rozszerzenie w kierunku mikroskali już staje się faktem.

Generalnie można stwierdzić, że inżynieria chemiczna nieodłącznie towarzyszy wszelkim procesom przetwórczym prowadzonym przez człowieka i będzie się rozwijać wraz z działalnością ludzką.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Komitet Inżynierii Chemicznej i Procesowej PAN, *Ocena poziomu inżynierii chemicznej i procesowej w Polsce*, Gliwice 1994.
- [2] O. Levenspiel, *Chem. Eng. Sci.*, 1980, **35**, 1821.
- [3] J. Stichlmair, *Grundlagen der Dimensionierung des Gas/Flüssigkeit-Kontaktapparates Bodenkolonne*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [4] M. J. Chelemer, *Chem. Eng. Progr.*, January 1988, **84**, 21.
- [5] W. Pafko, Internet, www.cems.umn.edu/~aiche_ug/history/h_intro.html
- [6] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, J. Wiley, New York 1960.
- [7] Nota redakcyjna, *Inż. Chem.*, 1975, **V**, 699.
- [8] J. Ciborowski, *Inżynieria chemiczna*, PWT, Warszawa 1952.
- [9] M. Serwiński, *Zasady inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa 1971.
- [10] T. Hobler, *Ruch ciepła i wymienniki*, PWT, Warszawa 1953.
- [11] T. Hobler, *Dyfuzyjny ruch masy i absorberzy*, WNT, Warszawa 1962.
- [12] Z. Ziołkowski, *Destylacja i rektyfikacja w przemyśle chemicznym*, WNT, Warszawa 1966.
- [13] Z. Ziołkowski, *Ekstrakcja cieczy w przemyśle chemicznym*, PWT, Warszawa 1961.

- [14] J. H. Krieger, *Chem. & Eng. News*, August 19, 1996, 10.
- [15] J. Villermaux, *Chem. Eng. Sci.*, 1993, 48, 2525.
- [16] I. Asimov, *Chem. Eng. Progr.*, January 1988, 84, 43.
- [17] W. Kamiński, *Mat. Konf. XV Ogólnopol. Konf. Nauk. Inż. Chem. i Proc. Gdańsk 12–15 września 1995*, T. III, 151.
- [18] *What is Chemical Engineering*, *Chem. Eng. Progr.*, January 1988, 84, 19.
- [19] E. K. Wilson, *Chem. & Eng. News*, April 26, 1999, 24.

Praca wpłynęła do Redakcji 5 lutego 1999

FELIETON NAUKOWY



**NOTATKI CHAOTYCZNE
XXV. O CHOROBYCH MOLEKULARNYCH
I ICH ODKRYWCY**

Ignacy Z. Siemion

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski,
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-385 Wrocław*

To oczywiście, że wszystkim chorobom towarzyszą zaburzenia na molekularnym poziomie organizacji komórek żywych. Istnieją jednak schorzenia, które są wynikiem nieprawidłowej budowy makrocząsteczek biopolimerów. Białka i kwasy nukleinowe mogą zawierać błędy strukturalno-chemiczne, wynikające ze zmienionych sekwencji w łańcuchach polinukleotydowych makrocząsteczek DNA kodujących struktury białek. Tego rodzaju błędy, ulokowane w materiale genetycznym komórek żywych, są przyczyną różnorodnych chorób genetycznych i skłonność do takich chorób jest przekazywana z pokolenia rodzicielskiego na pokolenie potomne. Do tej chwili poznano przeszło 3 tysiące chorób rozwijających się na takim właśnie podłożu. Nazwano je chorobami molekularnymi. Właśnie teraz, w roku 1999, mija 50 lat od poznania pierwszej takiej choroby. Była nią anemia sierpowatokrwinkowa. Nie zawsze się jednak pamięta, że autorem odkrycia, jak i ojcem terminu „choroba molekularna” (*molecular disease*) jest uczyony, którego wielu uważa za największego chemika mijającego wieku, Linus Pauling.

Termin „choroba molekularna” pojawił się po raz pierwszy w tytule publikacji Paulinga i współautorów, który to tytuł brzmi: *Sickle cell anemia, a molecular disease* [1]. Samą chorobę znano już znacznie wcześniej. Krótką historię badań nad anemią sierpowatokrwinkową znaleźć można np. w znanym i cenionym podręczniku biochemii L. Stryera [2]. Rozpoczęła się ona w roku 1904, w Chicago. Tamtejszy lekarz, James Herrick, badając chorego na anemię murzyńskiego studenta, znalazł w jego krwi dużą liczbę czerwonych krwinek o zmienionym kształcie. Jeśli normalne krwinki przypominają swoim wyglądem wgłębione po obydwu bokach płacuszki, to krwinki chorego miały kształt wydłużony i sierpowaty, półksiężycowy. Jak wykazały dalsze badania, krwinki o takim kształcie występują u około 10% Murzynów. Schorzenie ma charakter dziedziczny i objawia się u osobników homozygotycznych względem nienormalnego genu. Ci, którzy posiadli nienormalny gen tylko od jednego z dwojga rodziców, nie chorują; w ich krwi występuje tylko 1% krwinek sierpowatych, podczas gdy we krwi osobników homozygotycznych aż 50% krwinek ma taki kształt.

Podjezwając, że przyczyną anemii sierpowatokrwinkowej może być jakaś nienormalność w budowie hemoglobiny, Pauling przeprowadził porównanie własności fizykochemicznych hemoglobiny normalnej i patologicznie zmienionej. Okazało się, że obydwie hemoglobiny różnią się ruchliwością elektroforetyczną. Wyrażna różnica ujawniła się także w wartościach punktów izoelektrycznych hemoglobin. Różnica ta wynosi aż 0,22–0,23 jednostki pH. „Najbardziej wiarygodna – czytamy w cytowanej publikacji Paulinga – hipoteza jest tu taka, że obydwie hemoglobiny różnią się liczbą lub rodzajem grup zjonizowanych (...) Nasze eksperymenty wskazują, że wartość netto ładunków dodatnich (całkowita liczba grup kationowych minus liczba grup anionowych) jest w pobliżu punktu izoelektrycznego dla hemoglobiny sierpowatokrwinkowej większa niż dla hemoglobiny normalnej (...) Ta różnica odpowiada około

trzem ładunkom na cząsteczkę. Biorąc poprawkę na nasz błąd doświadczalny, hemoglobina sierpowatokrwinkowa musi mieć 2–4 ładunki dodatnie więcej na cząsteczkę niż normalna hemoglobina”. Dla Paulinga było oczywiste, że różnice kryją się w białkowej części hemoglobiny, tj. w białku – globinie. Część hemowa była bowiem identyczna w obydwu porównywanych układach.

Dla dzisiejszego czytelnika publikacji Paulinga najciekawsze są jednak jego pomysły tłumaczące molekularny mechanizm działania zmienionej hemoglobiny. „Załóżmy – czytamy dalej – że na powierzchni globiny w cząsteczce hemoglobiny sierpowatokrwinkowej występuje rejon, jakiego nie ma w normalnej cząsteczce i że rejon ten ma konfigurację komplementarną względem innego rejonu na powierzchni cząsteczki hemoglobiny. Taka sytuacja byłaby nieco analogiczna do tej, jaką mamy w reakcjach antygen-przeciwciało (...) W odpowiednich warunkach cząsteczki hemoglobiny sierpowatokrwinkowej byłyby wtedy zdolne do oddziaływania jedna z drugą takimi miejscami, co wystarczy do co najmniej częściowego uporządkowania cząsteczek w komórce, objawiającego się dwójdomnością erytrocytów i takim odkształceniem błony komórkowej, że przyjmuje ona w swoim obrębie dość sztywną strukturę. Obecność tlenu albo tlenku węgla w komórce może odwrócić te efekty dzięki rozerwaniu słabych wiązań między cząsteczkami hemoglobiny, faworyzując wiązanie tworzące się między cząsteczkami gazu a atomami żelaza w hemie”.

Intuicje Paulinga całkowicie potwierdziły dalsze badania. Jak wiemy, w cząsteczkach hemoglobiny występują cztery podjednostki białkowe. Dwie z nich to tzw. podjednostki α , dwie inne zaś to podjednostki β . Anomalie strukturalne hemoglobiny sierpowatokrwinkowej występują w podjednostkach β hemoglobiny. W szóstej pozycji (licząc od tzw. N-końca) łańcuchów polipeptydowych podjednostek β reszta kwasu glutaminowego zamieniona jest na resztę waliny. To wystarcza, aby wystąpiła tendencja do tworzenia agregatów hemoglobiny. A „wartość netto” ładunków dodatnich cząsteczki hemoglobiny istotnie musi wzrosnąć – o dwa ładunki.

Od czasu pionierskich badań Paulinga liczba poznanych anomalii strukturalnych hemoglobin ludzkich ogromnie wzrosła. Anomalie te polegają nie tylko na wymianie określonych reszt aminokwasowych na inne. Zdarzają się hemoglobiny, w których występują delecje albo insercje poszczególnych reszt. Niekiedy łańcuchy polipeptydowe podjednostek białkowych hemoglobiny są skrócone bądź wydłużone na swoich końcach. Tego rodzaju zmiany strukturalne są podłożem różnorodnych talasemii, genetycznie uwarunkowanych schorzeń człowieka. I tak np. w cząsteczkach hemoglobiny „constant spring” ma miejsce wydłużenie łańcuchów podjednostek α : składają się one ze 172, a nie 141 reszt aminokwasowych. Do zmiany tego typu dochodzi wówczas, gdy kodon „stopu”, tj. terminacji odczytu sekwencji aminokwasowej na odpowiednim informacyjnym RNA, zostaje przekształcony w kodon glutaminy (jest to punktowa mutacja UAA \rightarrow CAA). Następstwem takiej mutacji jest przedłużenie łańcucha podjednostki α o fragment, który normalnie nie jest odczyty-

wany. W innej talasemii kodon lizyny (AAG), kodujący siedemnastą resztę aminokwasową podjednostek β zamieniony jest na kodon „stopu” (UAG). Powoduje to powstawanie skróconych postaci podjednostek β . W hemoglobinie typu Lepore obecne są łańcuchy polipeptydowe „zszyte” z N-terminalnego fragmentu podjednostki δ oraz C-terminalnego fragmentu podjednostki β . Wykryto wiele wariantów hemoglobiny Lepore.

Szybko narastające informacje o „schorzeniach” hemoglobin uogólnili w 1962 r. w obszernym artykule Pauling i E. Zuckerkandl [3]. W artykule tym odnieśli się m.in. do pewnych nadinterpretacji, jakie pojawiły się w związku z wprowadzonym wcześniej pojęciem „choroby molekularnej”. „Życie — pisali — nie jest właściwością jakiejś jednej cząsteczki, a raczej wynikiem współdziałania cząsteczek. To samo da się powiedzieć i o chorobach, stanowiących niebezpieczeństwo dla życia. Chociaż więc bywają choroby molekularne, to przecież nie ma »chorych cząsteczek«. Na poziomie molekularnym występują jedynie zmiany struktury i własności fizykochemicznych (...) Choroby molekularne i problem ewolucji pojawiają się na wyższym poziomie, na poziomie biologicznego zintegrowania. Na tym poziomie zjawiska te są ze sobą blisko powiązane i nie można między nimi przeprowadzić wyraźnej granicy. Mechanizm choroby molekularnej stanowi jeden z elementów mechanizmu ewolucji. Podleganie ewolucji oznacza subiektywnie podleganie cierpieniom i chorobom. A te choroby były, rzecz jasna, molekularne”.

Takie spojrzenie na choroby molekularne, jako na czynnik ewolucji, było nadzwyczaj ciekawe i nowe. „Jak wiadomo — czytamy dalej w cytowanym artykule — mutacje szkodliwe zdarzają się znacznie częściej niż pożyteczne. Wszystkie szkodliwe mutacje, w szerokim sensie tego słowa, polegają albo na utracie jakiegoś białka, albo na utracie jego funkcji z racji zmian strukturalnych w białku i są to choroby molekularne (...) Utrata funkcji, która przy określonych parametrach środowiskowych nie powoduje śmierci organizmu, może jednak stworzyć taką sytuację, w której energia i materiał genetyczny komórek mogą zyskać nowe funkcje. (...) Dlatego, być może, bez chorób molekularnych nie byłoby i ewolucji. Podtrzymywanie »zdrowia molekularnego«, chociaż odbywa się w interesie indywiduum, przeciwstawia się ewolucji gatunku”.

W naszych czasach „choroby molekularne” zaczyna się rzeczywiście leczyć, dostarczając organizmowi chorego potrzebnych, a niedostających mu białek. I tak np. hemofilię leczy się podawaniem tzw. VIII czynnika krzepliwości krwi. Z punktu widzenia ewolucji gatunku takie działania są „szkodliwe”, jak i cała medycyna zresztą, stanowiąca bunt Człowieka przeciwko reszcie Przyrody.

Pokazana uprzednio strona działalności naukowej Linusa Paulinga jest mało znana chemikom. Można by zapytać, co spowodowało zainteresowanie Paulinga takimi problemami, w jaki sposób i jaką drogą zmierzał na obszary pogranicza chemii i biologii. Głębokie myśli uczonego dotyczące spraw ewo-

lucji biologicznej zaowocowały np. fantastyczną i nową ideą „zegara ewolucyjnego”, sformułowaną przez Paulinga i Zuckerkandla. Zaproponowali oni, aby odległość ewolucyjną w czasie, porównywanych pod tym względem gatunków, mierzyć liczbą zmian mutacyjnych, jakie zaszły w hemoglobinach tych gatunków. Analiza danych o zachowanych w dobrze datowanych warstwach geologicznych szczątkach przodków gatunków dziś żyjących i określenie liczby zmian mutacyjnych w hemoglobinach porównywanych gatunków pozwoliła Paulingowi „wykalibrować” zegar ewolucyjny. Okazało się, że zamiana jednego aminokwasu zachodzi średnio raz na siedem milionów lat. W roku 1969 M. Kimura zaproponował, aby standardową jednostkę „ewolucji molekularnej”, określoną jako 10^{-9} substytucji aminokwasowych w tym białku w ciągu roku, nazwać paulingiem.

Ale wróćmy do pytania o drogę Paulinga do spraw biochemicznych i biologicznych. Mamy tu zresztą doskonałego przewodnika. Niedawno świetny artykuł o dokonaniach badawczych tego uczonego opublikował S. F. Mason [4].

Linus Carl Pauling urodził się w Portland, w Oregonie, w roku 1901. Jego ojciec był farmaceutą. Studia wyższe, ukończone w roku 1922, odbywał w Agricultural College w Corvallis. Studiował inżynierię chemiczną. Następnie udał się na podyplomowe 3-letnie studia w Kalifornijskim Instytucie Technologii (Caltech) w Pasadenie. Szefem tych studiów był A. A. Noyes, uczeń W. Ostwalda. W Pasadenie poznał Pauling analizę rentgenowską i z tej tematyki, w roku 1923, ogłosił wraz z R. G. Dickinsonem pierwszą swą pracę. Było to określenie struktury molibdenitu (MoS_2). W roku 1925 uzyskał Pauling stopień doktora filozofii i wyjechał na staż naukowy do Europy. Przebywał głównie w monachijskim instytucie A. Sommerfelda, ale był również u Bohra w Kopenhadze. Tam zetknął się z S. Goudsmitem, który właśnie wtedy, razem z G. Uhlenbeckiem, wprowadzał pojęcie spinu elektronowego. Kilka miesięcy przebywał też Pauling w instytucie Schrödingera, w Zurychu. Poznał wtedy F. Londona i W. Heitlera, którzy pracowali nad teorią wiązania kowalencyjnego. W czasie swoich wędrówek znalazł się więc Pauling w centrum prac i dyskusji nad istotą wiązania chemicznego.

Po powrocie do USA (1927) rozpoczął Pauling, jako asystent-profesor w Caltech, własne badania nad tym problemem. W roku 1930 odbył jeszcze jedną podróż naukową do Europy. Był wtedy u L. Bragga, w Manchesterze, a także u H. Marka w Ludwigshafen. Mark rozwinął właśnie wtedy technikę pomiarów dyfrakcji elektronów.

W swojej teorii wiązania chemicznego Pauling traktował wiązanie jako wynik rezonansu niezależnych stanów elektronowych. Teorię tę ogłosił w latach 1931–1933, w serii siedmiu artykułów, a także w wykładach, jakie miał w latach 1937–1938 w Cornell University. Wykłady te stanowiły treść przesławnej książki: *The Nature of the Chemical Bond* (1939). W bieżącym roku mamy nie tylko 50-lecie odkrycia przez Paulinga chorób molekularnych, ale i 60-lecie wydania tej książki.

Z dokonań Paulinga na polu badań nad wiązaniem chemicznym wymienimy tylko niektóre. Jeszcze w roku 1931 wprowadził Pauling pojęcie hybrydyzacji orbitali elektronowych. Wskazał, że hybrydyzacja typu sp^3 prowadzi do tetragonalnej konfiguracji elektronowej, typu sp^2 – do konfiguracji trygonalnej, a typu sp – do konfiguracji digonalnej. Pokazał też, że dla atomów metali przejściowych może mieć miejsce hybrydyzacja oktahedralna i płaskokwadratowa, z udziałem orbitali elektronowych $4s$, $4p$ i $3d$.

Inną wielką koncepcją Paulinga była jego skala elektroujemności. Wyraża ją równanie:

$$D_{A-B} - 1/2(D_{A-A} + D_{B-B}) = k(X_A - X_B)^2.$$

Dla porządku jedynie przypomnijmy, że D to energia dysocjacji, odpowiednio, cząsteczek A-A, B-B i A-B, X zaś to elektroujemność pierwiastka. Stąd wynikły kryteria dla wiązań kowalencyjnych i jonowych, wprowadzone przez Paulinga.

Strukturę organicznych połączeń aromatycznych traktował Pauling jako wynik rezonansu naboru struktur walencyjnych. Te właśnie poglądy Paulinga wywołały najwięcej sporów, wynikających przynajmniej częściowo z nieporozumień. Ale, na co tutaj warto zwrócić uwagę, Pauling uważał, że takie podejście można stosować nie tylko dla układów $(4n + 2)$ π -elektronowych, ale i dla układów $(4n)$ π -elektronowych, co przecież nie znalazło potwierdzenia.

W roku 1931 wprowadził też Pauling kryterium pozwalające odróżnić „jonowe” (zawierające niesparowane elektrony d) kompleksy metali przejściowych od „kowalencyjnych” kompleksów. Kryterium tym był pomiar momentów magnetycznych. Cztery lata później przekonał się, że doskonałym obiektem do takich pomiarów jest układ hemowy, porfirynowy kompleks żelaza, związany z globiną, białkiem hemoglobiny. I to był właśnie początek studiów Paulinga nad białkami. Zastanawiając się nad problemem struktury białek, jeszcze w 1936 r. doszedł Pauling do wniosku, że istotną rolę w stabilizacji przestrzennej budowy makrocząsteczek białek muszą odgrywać wiązania wodorowe. Wniosek ten znalazł całkowite potwierdzenie w znalezionych przez Paulinga i Coreya modelach regularnych struktur łańcuchów polipeptydowych: α -helisie oraz strukturach β : antyrównoległej i równoległej. Robert Corey wniósł bardzo istotny wkład do tych badań. On to właśnie, badając bardzo proste układy peptydowe, stwierdził, że łączące kolejne reszty aminokwasowe w łańcuchu wiązania amidowe mają strukturę płaską, co, zdaniem Paulinga, wynikało z rezonansu między kowalencyjną i polarną postacią wiązania. Wymienione tu struktury regularne łańcuchów polipeptydowych znaleźli badacze w bardzo prosty sposób, bo budując z odpowiednich elementów modele cząsteczek peptydów. Bardzo istotnym faktem doświadczalnym, jaki uwzględniali, był fakt zahamowania rotacji na plenarnych wiązaniach amidowych. Wprowadził on bardzo istotne ograniczenie, jeśli chodzi o prawdopodobne struktury przestrzenne peptydów. Niezadługo potem znaleziono w białkach obydwa typy

Paulingowskich struktur regularnych: α -helisę w hemoglobinie i mioglobinie, a β -strukturę w lizozymie. Był to prawdziwy tryumf myśli Paulinga. Wrażenie było ogromne i wydarzenia te jeszcze bardziej umocniły sławę uczonego. W roku 1953 Pauling otrzymał Nagrodę Nobla – za badania nad teorią wiązań chemicznych i zastosowaniem jej do wyjaśnienia budowy substancji złożonych.

Z wielu trafnych przewidywań uczonego warto tutaj jeszcze wymienić jego sugestie, dotyczące budowy genu. Podczas swej wizyty w Anglii, jaka miała miejsce w roku 1948, przedstawił Pauling koncepcję, że na gen składać się muszą dwa dopasowane do siebie i wzajemnie komplementarne szablony, z których każdy służy jako matryca do wytworzenia drugiego. Tyle że Pauling nie uważał, by chemicznym twórczym genu był DNA; co więcej, pomysł taki wydawał mu się wątpliwy. Ale przecież trafnie przewidział istotę procesu replikacji genu.

W roku 1963 Pauling był zmuszony opuścić Caltech. Politycznie określał się on jako rooseveltowski demokrat, był zwolennikiem ekonomicznej polityki New Deal prezydenta Roosevelta. W czasie wojny światowej prowadził prace na rzecz obronności, za które dostał Medal Zasługi, najwyższe odznaczenie wojskowe dla cywilów. Po wojnie, przerażony perspektywą wojny atomowej, wystąpił przeciwko zbrojeniom atomowym, a był wówczas prezydentem Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego. Krytykował też historię antykomunistyczną, rozpętaną przez senatora McCarthy'ego. Został też zadenuncjowany jako kryptokomunista, czego następstwem było wstrzymanie mu, w latach 1952–1954, paszportu zagranicznego. Za ironię losu można poczytać fakt, że w tym samym czasie był ostro krytykowany w ZSRR, jako twórca „fałszywej, idealistycznej, łżenaukowej teorii rezonansu w chemii”. Był też Pauling jedną z głównych postaci Konferencji Pugwash – ruchu uczonych w obronie pokoju. Organizował zbieranie podpisów pod petycją uczonych świata w sprawie zaniechania prób nuklearnych. Podkomisja Bezpieczeństwa Wewnętrznego Senatu USA określiła go jako „nazwisko numer jeden wśród uczonych uczestniczących w coraz silniejszej komunistycznej ofensywie pokojowej w tym kraju”. Powody odejścia Paulinga z Caltech były więc politycznej natury. W tym samym roku, roku odejścia z tej uczelni, z którą był związany przez 40 lat, otrzymał Pauling Pokojową Nagrodę Nobla.

Po wielu latach ta sama uczelnia uhonorowała go (w roku 1986) specjalnym sympozjum w 85. rocznicę urodzin. Ustanowiła katedrę chemii jego imienia. Ochrzciła jego imieniem salę wykładową. Powołała do życia specjalny Wykład Paulingowski. Trzeba długo żyć, by uspokoiły się flukta ludzkiego losu i zanikły dawniejsze animozje.

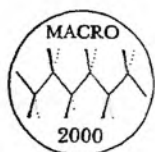
Uczony po swoim odejściu z Caltech pracował krótko w Centrum Studiów nad Instytucjami Demokratycznymi w Santa Barbara, a potem w Uniwersytecie Kalifornijskim w San Diego i uniwersytecie w Stanford, by w końcu założyć własny instytut: Linus Pauling Institute of Science and Medicine w Palo Alto. Zajmował się problemem zdrowia ludzkiego i długowieczności. Uwa-

żał, że najważniejszą sprawą jest dostarczanie organizmowi optymalnych dawek normalnych metabolitów, a nie syntetycznych leków i produktów. W tych latach dał się poznać jako entuzjasta witaminy C, jako swego rodzaju panaceum umacniającego zdrowie człowieka. Swoje podejście do problematyki zdrowia nazwał „medycyną ortomolekularną”. Jej podstawy wyłożył w swojej ostatniej książce pt. *How to Live Longer and Feel Better* (1986).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L. Pauling, H. A. Irano, S. J. Singer, I. C. Wells, *Sickle cell anemia, a molecular disease*, Science, 1949, **110**, 543–548.
- [2] L. Stryer, *Biochemia*, PWN, Warszawa 1986, s. 104–123.
- [3] E. Zuckerkandl, L. Pauling, *Molecular disease, evolution, and genetic heterogeneity*, [w:] *Horizons in Biochemistry. Albert Szent-Gyorgyi dedicatory volume*, wyd. M. Kasha i B. Pullman, Acad. Press, New York 1962, s. 189–225.
- [4] S. F. Mason, *The science and humanism of Linus Pauling (1901–1994)*, Chem. Soc. Rev., 1997, 29–39.

INFORMACJE



WORLD POLYMER CONGRESS

38th Macromolecular IUPAC Symposium
Warsaw/Lodz, Poland, July 9th-14th, 2000



IUPAC

Światowy Kongres Polimerów MACRO IUPAC 2000

Warszawa/Łódź, 9–14 lipca, 2000

Wydział Polimerów Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) powierzył Polsce organizację Światowego Kongresu Polimerów w roku 2000. Kongresy IUPAC MACRO są organizowane od 1948 roku, ostatnio w cyklu dwuletnim. Kongres w roku 2000 będzie 38. z kolei i po raz pierwszy zostanie zorganizowany w Polsce. W ostatnim okresie Kongresy IUPAC MACRO odbywały się w Akron (USA) w 1994 r., w Seulu (Korea Płd.) w 1996 r. i w Gold Coast (Australia) w 1998 r. Organizację kolejnych Kongresów powierzono Chinom (Pekin – 2002 r.) i Francji (Paryż – 2004 r.). W Kongresach IUPAC MACRO, których tematyka obejmuje wszystkie dziedziny nauki o polimerach, uczestniczą zwykle blisko dwa tysiące naukowców i przedstawicieli przemysłu z całego świata.

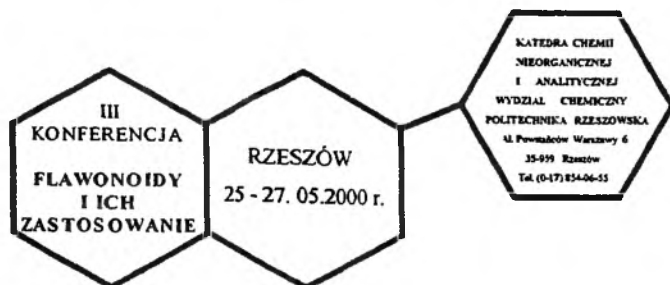
Kongres IUPAC MACRO 2000 odbędzie się w dniach 9–14 lipca w Warszawie. Obrady toczyć się będą w Sali Kongresowej PKiN (pierwsze dwa dni przeznaczone na referaty plenarne), a następnie w salach wykładowych Politechniki Warszawskiej. Patronat nad Kongresem IUPAC MACRO 2000 objęło Polskie Towarzystwo Chemiczne, a organizatorami są: Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi oraz Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej. Wydział Polimerów IUPAC powierzył funkcję Przewodniczącego Kongresu profesorowi Stanisławowi Penczkowi; wiceprzewodniczącymi są: prof. Zbigniew Florjańczyk (który jest jednocześnie Przewodniczącym Komitetu Organizacyjnego) oraz prof. Edward Grzywa. Sekretarzem Generalnym jest prof. Przemysław Kubisa, a Koordynatorem Komitetu Organizacyjnego prof. Maciej Jarosz.

Referaty otwierające pierwsze dwa dni Kongresu wygłoszą laureaci Nagrody Nobla: **Sir Harold Kroto** z Wielkiej Brytanii („The New Round World of Graphitic Materials”) i **Jean-Marie Lehn** z Francji („Supramolecular Polymer Chemistry”). Pozostałe referaty plenarne wygłoszą: **M. Brookhart** (USA): „Olefin Polymerizations Using Late Transition Metal Catalysts”; **Y. Doi** (Japonia): „Biosynthesis and Properties of Biodegradable Polyesters”; **R. Friend** (Wielka Brytania): „Polymer Electronics”; **R. G. Gilbert** (Australia): „The Rational Design of Polymer Colloids”; **T. Hashimoto** (Japonia), „Self-Assembly in Block Copolymer Systems”; **J. Kopeček** (USA): „*De novo* Design of Biomedical Polymers: Hybrids from Synthetic Macromolecules and Genetically Engineered Protein Domains”; **K. Matyjaszewski** (USA): „Living Controlled Radical and Ionic Polymerizations”; **J. A. Miller, Jr.** (DuPont, USA): „Biotechnology and Polymer Chemistry – A Growing Relationship”; **A. N. Ozerin** (Rosja): „Nano-Scaled Ordering in Highly Branched Regular Polymer Structures”; **V. Percec** (USA): „Rational Design of Single Macromolecules with Complex Internal Architecture”; **J. Put** (DSM, Holandia): „Polymer Industrial Research: Today and in Future”; **H. W. Spiess** (Niemcy), „Multidimensional Solid-State NMR of Structure and Dynamics of Polymers”; **D. A. Tirrell** (USA): „Polymerization on Messenger RNA Templates”.

W 15 sekcjach Kongresu prezentowane będą referaty sekcyjne, komunikaty i plakaty dotyczące wszystkich dziedzin nauki o polimerach, w tym szczególnie: nowych metod syntezy polimerów, metod kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej i jonowej, polimeryzacji koordynacyjnej olefin, polimeryzacji dyspersyjnej, poliaddycji i polikondensacji, nowych metod instrumentalnych w nauce o polimerach, polimerów silnie rozgałęzionych i dendrymerów, biopolimerów, układów supramolekularnych i zdolnych do samoorganizacji, nanostruktur, sieci polimerowych, właściwości makrocząsteczek w roztworach, morfologii polimerów, dynamiki makromolekularnej, polimerów włóknotwórczych, mieszanin polimerowych, modelowania układów polimerowych, polimerów w medycynie, polimerów w elektronice, polimerycznych środków powierzchniowo czynnych, stabilizacji suspensji, polimerów i procesów przemysłowych oraz polimerów przyjaznych dla środowiska.

Informacje na temat Kongresu można uzyskać poprzez stronę internetową (<http://www.ch.pw.edu.pl/macro2000>) lub w Sekretariacie Kongresu: WPC Secretariat: Fax: (+48) 22 660 7279, E-mail: iupac@ch.pw.edu.pl.

Przemysław Kubisa



III Konferencja „FLAWONOIDY I ICH ZASTOSOWANIE”

Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Politechniki Rzeszowskiej oraz Rzeszowski Oddział Polskiego Towarzystwa Chemicznego organizują w dniach 25-27 maja 2000 r. III Konferencję „Flawonoidy i ich zastosowanie”.

Konferencja będzie poświęcona problemom wydzielania, otrzymywania, badania właściwości i zastosowania flawonoidów występujących w przyrodzie oraz syntezie pochodnych flawonoidów i ich kompleksów z jonami metali.

Uprzejmie zapraszamy Państwa do wzięcia udziału w tej konferencji oraz przygotowanie 30-minutowego ustnego wystąpienia. Orientacyjny koszt konferencji wynosi ok. 300 zł. Bliższe informacje zostaną przekazane wszystkim tym zainteresowanym osobom, które przysłały zgłoszenie do 31 stycznia 2000 r. pod adresem: prof. dr hab. Stanisław Kopacz, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

Stanisław Kopacz

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” informuje, że są u nas do nabycia następujące pozycje „Biblioteki Wiadomości Chemicznych”:

- Nomenklatura steroidów (Zalecenia 1989)*, tłum. J. W. Morzycki i W. J. Szczeppek, cena 3,— zł
- J. Połtowicz, T. Młodnicka, *Metaloporfiryny jako katalizatory procesów utleniania*, cena 3,— zł
- A. Huczko, P. Byszewski, *Fulereny i nanorurki węglowe*, cena 5,— zł
- Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990*, red. Z. Stasicka, cena 25,— zł
- Z. Kluz, M. Późniczek, *Nomenklatura związków chemicznych. Poradnik dla nauczycieli*, cena 10,— zł
- I. Z. Siemion, *Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej*, cena 18,— zł
- Bibliografia „Wiadomości Chemicznych” za lata 1988–1997, cena 3,— zł

W 1999 r. ukążą się:

- Nomenklatura węglowodanów. Zalecenia 1996*, tłum. i red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski
- Podstawowa terminologia stereochemii oraz słownik podstawowych terminów w nauce o polimerach*, red. O. Achmatowicz, B. Szechner i P. Kubisa.

Książki wysyłamy na koszt zamawiającego. Zamówienia prosimy kierować pod adresem: Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław. Opłaty należy wnosć na konto: BHP SA I O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Nr 106601679-320000400597.

Do nabycia jest również książka Z. Ruzewicza *Ludzie i działa. Studia nad historią chemii na ziemiach polskich*, wyd. Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, cena 10,— zł.

REGULAMIN DLA AUTORÓW

„Wiadomości Chemiczne” publikują artykuły referatowe, nie oryginalne prace doświadczalne, dotyczące wszystkich dziedzin chemii i nie drukowane przedtem w innych czasopismach. Artykuły 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.

Na pierwszej stronie pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz spis rozdziałów. Praca powinna zawierać obszerne streszczenie w języku angielskim (do 2 stron maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście). Na osobnej kartce prosimy o krótką (do 150 wyrazów) notkę z informacją o uprawianej przez Autora tematyce naukowej i przebiegu pracy. Prosimy o podanie tytułu naukowego i miejsca pracy oraz dołączenie aktualnego zdjęcia. Przesłanie tych informacji będziemy traktować jako zgodę na ich publikację.

Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać szczegółów, odsyłając czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego. Maszynopis nie powinien przekraczać 25 stron wraz z tabelami i wykazem piśmiennictwa lub 100 stron, jeśli jest monografią przeznaczoną do druku w „Bibliotece Wiadomości Chemicznych”. W wypadku prac wykonywanych za pomocą komputera, proszę zwrócić szczególną uwagę na jakość wydruku i czytelność wzorów. Jeśli nie będą wyraźne, to artykuł **nie będzie przyjęty do Wydawnictwa**. Redakcja prosi o dołączenie dyskietki z tekstem pracy wraz z informacją o używanym edytorze (i jego wersji).

Rysunki (mogą być kolorowe) należy nadsyłać w dwóch egzemplarzach (oryginały i kopie lub kserokopie). Oryginały rysunków muszą mieć taką formę graficzną, by nadawały się do reprodukcji. Na odwrotnej stronie należy podać ołówkiem nazwisko autora i numer rysunku i ten sam numer zaznaczyć w odpowiednim miejscu maszynopisu. Na osobnym arkuszu dołączyć podpisy pod rysunkami. **Wzory chemiczne i schematy reakcji chemicznych, których nie można w prosty sposób napisać na maszynie lub komputerze**, powinny być wpisane ręcznie, w odpowiednich miejscach tekstu. Niezależnie od tego **do pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji**.

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuł.

Piśmiennictwo zestawia się w kolejności cytowania w tekście: powinno ono zawierać kolejno inicjały imion i nazwisko, skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, tom podkreślony i numer pierwszej strony cytowanej pracy. Wykaz skrótów ważniejszych czasopism chemicznych jest podany w „Wiadomościach Chemicznych”, 1989, 43, 979. Jeśli część piśmiennictwa zebrana jest w monografiach lub innych wydawnictwach, nie należy podawać szczegółowo wykazu tego piśmiennictwa, lecz cytować odnośne wydawnictwo.

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

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



WIADOMOŚCI CHEMICZNE 1999, 53

ARTYKUŁY

- Jarosław POLAŃSKI: Wybrane problemy projektowania substancji biologicznie aktywne (1-2), 1.
- Marcin STĘPIEŃ: Symetria molekuł a stereochemia (1-2), 17.
- Dariusz BOGDAŁ: Promieniowanie mikrofalowe – zastosowanie w syntezie organicznej (1-2), 65.
- Mirosław ANIOŁ: Redukcja Birch eterów i ketonów aromatycznych (1-2), 95.
- Piotr SKOŁUDA: Rekonstrukcja powierzchni ściany (100) monokryształu złota w środowisku elektrochemicznym (1-2), 115.
- Lucjan SOBCZYK: Zbigniew Malarski (1933–1998) (3-4), 149.
- Andrzej F. BOROWSKI: Kompleksy diwodorowe metali grup przejściowych. Część I. Metody otrzymywania i badania struktury (3-4), 165.
- Andrzej F. BOROWSKI: Kompleksy diwodorowe metali grup przejściowych. Część II. Reaktywność i własności katalityczne (3-4), 191.
- Apolinary SZEWCZUK, Ewa KUROWSKA: Luliberyna, jej analogi oraz lutropina (3-4), 219.
- Jacek BOJARSKI: Antybiotyki jako elektroforetyczne i chromatograficzne selektory chiralne (3-4), 235.
- Ireneusz KOCEMBA: Rola adsorpcji i katalizy w detekcji gazów przy użyciu półprzewodnikowych czujników gazowych (3-4), 249.
- Lucjan SOBCZYK: Pół wieku z chemią wrocławską (5-6), 283.
- Julita EILMES, Marcin PTASZEK: Dibenzotetraaza[14]annuleny. Część I (5-6), 305.
- Julita EILMES, Marcin PTASZEK: Dibenzotetraaza[14]annuleny. Część II (5-6), 329.
- Janina KUDUK-JAWORSKA: Związki metali jako potencjalne środki wspomagające promienioterapię (5-6) 349.
- Gabriela GAŁUSZKA, Maria CIEŚLAK-GOLONKA: Wokół problemu biologicznego znaczenia chromu (5-6), 379.
- Jan KOWALSKI, Jolanta PŁOSZYŃSKA, Andrzej SOBKOWIAK: Metody syntezy witaminy K₃ (5-6), 401.

- Zdzisława NOWAKOWSKA, Elżbieta WYRZYKIEWICZ: Tautomeria prototropowa i struktura siarkowych analogów uracyli (5-6), 415.
- Stanisław OLSZEWSKI: Śp. profesor Piotr Modrak (7-8), 439.
- Bogdan BARANOWSKI: 40 lat wodorku niklu (7-8), 445.
- Beata LIBEREK, Zygfryd SMIATACZ: Hydroksyiminowe pochodne cukrów (7-8), 461.
- Krzysztof WINKLER: Elektrochemiczne właściwości fulerenów i ich pochodnych w roztworach (7-8), 479.
- Bogusław TENDA, Krystyna MARCZEWSKA-BOCZKOWSKA: Budowa i właściwości ogni w paliwowych z membranami protonowymiennymi (7-8), 529.
- Jan KALEMBKIEWICZ, Elżbieta SITARZ-PALCZAK: Specjacja manganu w glebie i wodach powierzchniowych (7-8), 549.
- Józef J. ZIÓLKOWSKI: 50 lat „Wiadomości Chemicznych” (7-8), 563.
- Jerzy NARBUTT: Radiochemia u progu drugiego stulecia (9-10), 601.
- Adam SOBICZEWSKI: Własności i synteza najcięższych pierwiastków (9-10), 615.
- Aleksander BILEWICZ: Własności chemiczne pierwiastków transfermowych (9-10), 631.
- Leszek KRÓLICKI: Radiofarmaceutyki (9-10), 647.
- Krystyna SAMOCHOCKA: Radiochemia w medycynie nuklearnej. Radiofarmaceutyki (9-10), 661.
- Zbigniew JAWOROWSKI: Naturalne i sztuczne skażenia atmosfery globu (9-10), 701.
- Wojciech DEMBIŃSKI: Udział pola jądrowego w chemicznych efektach izotopowych (9-10), 725.
- Anna CZERWIŃSKA, Andrzej CZERWIŃSKI: Elementy chemii jądrowej w programach nauczania chemii w szkołach średnich i uczelniach wyższych – czy wiedza ta jest potrzebna? (9-10), 745.
- Piotr SKURSKI, Maciej GUTOWSKI: Struktura elektronowa anionów związanych dipolowo (11-12), 759.
- Jerzy MELLER, Marek ZADLEWICZ: Katalityczne hydroborowanie (11-12), 787.
- Andrzej HUCZKO, Hubert LANGE, Ewa CAŁKO: Aktywność biochemiczna fulerenów i ich pochodnych (11-12), 811.
- Krzysztof WINKLER, Marta E. PŁOŃSKA: Elektrochemiczne właściwości stałych warstw z udziałem fulerenów (11-12), 823.
- Wanda RADECKA-PARYZEK: Samoorganizacja w kompleksach metali (11-12), 871.
- Włodzimierz TYLUS: Katalityczne utlenianie sadzy ze spalin z silników Diesla (11-12), 887.
- Tomasz GANICZ: Usieciowane polimery ciekłokrystaliczne (11-12), 905.
- Antoni KOZIOL: Inżynieria chemiczna u progu XXI wieku (11-12), 929.

FELIETONY

- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXI. Polski dwugłós o Robercie Bunsenie (1-2), 135.

- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXII. Paradygmat Panglossa (3-4), 271.
- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXIII. Mendelejew o wodzie warszawskiej (5-6), 425.
- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXIV. O języku chemii (7-8), 579.
- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXV. O chorobach molekularnych i ich odkrywcy (11-12), 941.

KRONIKA I INFORMACJE

- Komitet Organizacyjny III Kongresu Technologii Chemicznej, Gliwice, 2000 (5-6), 435.
- Światowy Kongres Polimerów MACRO IUPAC 2000, Warszawa/Łódź, 2000 (11-12), 949.
- III Konferencja „Flawonoidy i ich zastosowanie”, (11-12), 951.

NOWE WYDAWNICTWA

- Zbigniew SZEWCZUK: Edmond de Hollmann, Jean Charette, Vincent Stroobant, Spektrometria mas (1-2), 145.
- Janina KUDUK-JAWORSKA: Stephen J. Lippard, Jeremy M. Berg, Podstawy chemii bionieorganicznej (3-4), 279.
- Zofia MIELKE: Zbigniew Kęcki, Podstawy spektroskopii molekularnej (3-4), 280.
- Juliusz SWORAKOWSKI: Edward T. Dutkiewicz, Fizykochemia powierzchni (5-6), 435.
- Jerzy ZIOŁO: J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, M. E. J. Newman, Zjawiska krytyczne – wstęp do teorii grupy renormalizacji (7-8), 589.
- Grażyna BATOR: Andrzej Oleś, Metody doświadczalne fizyki ciała stałego (7-8), 590.
- Jacek GLIŃSKI: Poradnik chemika analityka. Tom 2. Analiza instrumentalna (7-8), 590.

INDEKS AUTORÓW

- Anioł Mirosław
(1-2), 95
- Baranowski Bogdan
(7-8), 445
- Bator Grażyna
(7-8), 590
- Bilewicz Aleksander
(9-10), 631
- Bogdał Dariusz
(1-2), 65
- Bojarski Jacek
(3-4), 235
- Borowski Andrzej F.
(3-4), 165
(3-4), 191
- Całko Ewa
(11-12), 811
- Cieślak-Golonka Maria
(5-6), 379
- Czerwińska Anna
(9-10), 745
- Czerwiński Andrzej
(9-10), 745
- Dembiński Wojciech
(9-10), 725
- Eilmes Julita
(5-6), 305
(5-6), 329
- Gałużka Gabriela
(5-6), 379
- Ganicz Tomasz
(11-12), 905
- Gliński Jacek
(7-8), 591
- Gutowski Maciej
(11-12), 759
- Huczko Andrzej
(11-12), 811
- Jaworowski Zbigniew
(9-10), 701
- Kalembkiewicz Jan
(7-8), 549
- Kocemba Ireneusz
(3-4), 249
- Kowalski Jan
(5-6), 401
- Koziół Antoni
(11-12), 929
- Królicki Leszek
(9-10), 647
- Kuduk-Jaworska Janina
(3-4), 279
(5-6), 349
- Kurowska Ewa
(3-4), 219
- Lange Hubert
(11-12), 811
- Liberek Beata
(7-8), 461
- Marczewska-Boczkowska
Elżbieta
(7-8), 529
- Meller Jerzy
(11-12), 787
- Mielke Zofia
(3-4), 280
- Narbutt Jerzy
(9-10), 601
- Nowakowska Zdzisława
(5-6), 415
- Olszewski Stanisław
(7-8), 439
- Płońska Marta E.
(11-12), 823
- Płoszyńska Jolanta
(5-6), 401
- Polański Jarosław
(1-2), 1
- Ptaszek Marcin
(5-6), 305
(5-6), 329
- Radecka-Paryzek Wanda
(11-12), 871
- Samochocka Krystyna
(9-10), 661
- Siemion Ignacy Z.
(1-2), 135
- (3-4), 271
(5-6), 425
(7-8), 579
(11-12), 941
- Sitarz-Palczak Elżbieta
(7-8), 549
- Skotuda Piotr
(1-2), 115
- Skurski Piotr
(11-12), 759
- Smiatacz Zygfryd
(7-8), 461
- Sobczyk Lucjan
(3-4), 149
(5-6), 283
- Sobiczewski Adam
(9-10), 615
- Sobkowiak Andrzej
(5-6), 401
- Stępień Marcin
(1-2), 17
- Sworakowski Juliusz
(5-6), 435
- Szewczuk Apolinary
(3-4), 219
- Szewczuk Zbigniew
(1-2), 145
- Tendaj Bogusław
(7-8), 529
- Tylus Włodzimierz
(11-12), 887
- Winkler Krzysztof
(7-8), 479
(11-12), 823
- Wyrzykiewicz Elżbieta
(5-6), 415
- Zaidlewicz Marek
(11-12), 787
- Zioło Jerzy
(7-8), 589
- Ziółkowski Józef J.
(7-8), 563

