

WIADOMOŚCI *chemiczne*

A 1263 II

DI. 3



1998

(52)

1-2

(607 - 608)



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, MIROSLAW 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, ANDRZEJ JASIŃSKI, ADAM JEZIEFSKI,
ADOLF KISZA, ZDZISŁAW LATAJKA, PRZEMYSŁAW MASTALERZ,
IGNACY Z. SIEMION, MIROSLAW 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. 20 43 89, tel./fax 22 14 06

© Copyright by Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego Sp. z o.o., Wrocław 1998

REDAKTOR WYDAWNICTWA

AGNIESZKA FLASIŃSKA

REDAKTOR TECHNICZNY

BOŻENA SOBOTA

ISSN 0043-5104

ISBN 83-229-1718-X

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w grudniu 1997
Skład, druk i oprawa: WROCŁAWSKA DRUKARNIA NAUKOWA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

ASYMETRYCZNA SYNTEZA
 α -AMINOKWASÓW
ASYMMETRIC SYNTHESIS
OF α -AMINO ACIDS

Aneta Dąbrowska, Wiesław Wiczek, Leszek Łankiewicz*

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

Abstract

Wstęp

1. Synteza Streckera
2. Metody z wykorzystaniem enolanu glicyny
3. Metody z wykorzystaniem ekwiwalentu kationu glicyny
4. Alkilowanie zasad Schiffa
5. Reakcje na β -węglu
6. Reakcje aminowania elektrofilowego
7. Reakcje aminowania nukleofilowego
8. Reakcje wodorowania dehydroaminokwasów
9. Reakcje syntezy enzymatycznej

Piśmiennictwo cytowane

* Korespondencja: tel. (58) 341-52-71 w. 254, fax (58) 41-03-57, e-mail: leszek@sun1.chem.univ.gda.pl

ABSTRACT

α -Amino acids are among the most important compounds in living organisms. Amino acids are not only constituents of peptides and proteins but they play an important role in many reactions in living cells. There are many excellent methods of the asymmetric synthesis of α -amino acids, but only some of them are versatile. In this work we have reviewed and presented the most versatile methods, giving the best chemical yield and optical purity of the final products.

One of the oldest and still useful synthetic routes to racemic α -amino acids is Strecker's method [3], (Scheme 1). Modification of the method by Weinges et al. [8-11] (Scheme 2) allowed to obtain pure enantiomers of α -amino acids in high yields.

Next important group of the methods applies "glycine anion equivalent". In this group, "bislactim-ether" method of Schöllkopf et al. [13-21], (Scheme 3 and Tab. 1) has to be mentioned at first because of the high chemical yield of the transformation and optical purity of the final amino acid. The same type of methodology was employed by Seebach et al., in their method utilizing oxazolidinones or imidazolidinones [22-26] (Schemes 4, 5 and Tab. 2). Yield and enantiomeric excess (*ee*) of the final amino acid in the method of Seebach et al., is very high (in most cases > 80%). The only inconvenience is connected with drastic conditions of final hydrolysis. The similar, good results were also obtained in methods utilizing enolates obtained from oxazinones [29-31], (Schemes 6-8) and Tabs 3, 4).

Derivatives of the oxazinones were also applied as "glycine cation equivalent" in the method in which "the chiral cation" reacts with nucleophiles [32, 33], (Scheme 9 and Tab. 5) with the high chemical yield and *ee* of the final product.

The similar procedures were used in an alkylation of a chiral Schiff base. The best yields and optical purity of the final α -amino acid were obtained by Oppolzer et al. [35, 36], who applied a derivative of glycine attached to borneane-10,2-sultam (the derivative of camphor), (Schemes 13, 14).

The next group of synthetic procedures is based on a reaction of a ring opening of β -lactones obtained from serine [41-43], (Scheme 16) or threonine [44], and aziridines [45-48], (Scheme 17). A nucleophile attack on the β -carbon of the substrate gives amino acid with modified side chain. Despite the high yield and *ee*, a selection of possible nucleophiles is limited.

Another important methodology is called "electrophilic amination". In this procedure a chiral enolate obtained from N-acyl-oxazolidinone [50, 52], (Scheme 18, 19) or N-acyl-sultam [51, 53], (Scheme 21) is aminated either by di-*tert*-butyl-azodicarboxylate (DBAD), [50, 51], trisyl azide [52], or 1-chloro-1-nitroso-cyclohexane [53]. Yield of these reactions are high and *ee* exceeds 95%.

Contrary to the “electrophilic”, a “nucleophilic amination” requires a “cation equivalent” obtained from a chiral N-acyl-derivatives [54–55]. The reaction usually yields a desired product of good enantiomeric quality. In most cases azide anion is a source of “nucleophilic amine equivalent” (Schemes 22 and 23). The chiral 2,3-epoxy-1-ols can be also applied in this methodology [57, 58], (Scheme 24).

Asymmetric catalytic hydrogenation of a dehydro derivatives of amino acids and peptides is another valuable group of synthetic routes to the single enantiomer of the amino acid. There is a possibility of heterogenous and homogeneous catalysis involving insoluble catalysts [60, 61], (Schemes 25, 26) or soluble [62, 63], (Schemes 27, 28) in medium of the reaction. The best results (yield $\approx 100\%$ and $ee \geq 99\%$) were reported for the complexes of Rh with chiral phosphines ligands like BINAP or DIPAMP (Scheme 28), [67].

The last method reported in our review is based on the usage of enzymes. The most widely used in this field are the following enzymes: acylases – catalyzing stereoselective removal or synthesis of N-acyl derivatives [70], (Scheme 30) and proteases – catalyzing hydrolysis or synthesis of esters [71], (Scheme 31). Additionally, enzymatic methods give in many cases both enantiomers at the same time.

WSTĘP

α -Aminokwasy są jedną z najważniejszych grup związków naturalnych wykazujących szeroką różnorodność funkcji i zastosowań. Najważniejsza rola aminokwasów związana jest z faktem, że stanowią one podstawowy składnik peptydów i białek, związków, które biorą udział we wszystkich procesach w organizmach żywych. Oprócz tego aminokwasy pełnią wiele funkcji regulacyjnych w organizmach żywych i uczestniczą w syntezie wielu skomplikowanych związków organicznych.

W ostatnich latach notuje się gwałtowny wzrost zainteresowania aminokwasami w takich dziedzinach nauki, jak chemia, biochemia, medycyna i biologia. Zjawisko to jest również rezultatem rewolucji, jaka dokonuje się w biologii molekularnej, biotechnologii i chemii peptydów. Zrozumiałe jest zatem zapotrzebowanie na proste i bardzo wydajne metody otrzymywania α -aminokwasów, zwłaszcza w ich enancjomerycznie czystych formach. Dotyczy to zarówno występujących naturalnie, białkowych, jak i nienaturalnych przedstawicieli tej grupy związków.

W metodologii syntezy asymetrycznej dokonał się w latach 80. i 90. prawdziwy przełom. Opublikowano wiele doskonałych prac dotyczących metod syntezy asymetrycznej. Problemowi syntezy asymetrycznej aminokwasów również poświęca się corocznie wiele prac, a w ostatnich latach ukazały się publikacje przeglądowe dotyczące tego zagadnienia, z których najlepsze i najpełniejsze to monografia Roberta M. Williama [1] i praca Rudolfa Duthalera [2].

W naszej monografii dokonaliśmy przeglądu tylko najważniejszych metod otrzymywania optycznie czynnych α -aminokwasów. Dokonując wyboru metod syntezy braliśmy pod uwagę wszechstronność danej metody, wydajności finalnych produktów i ich czystość optyczną. W naszej pracy przedstawiliśmy tylko metody najbardziej popularne (najwszechstronniejsze) i dające największe wydajności czystych enancjomerów.

Synteza asymetryczna prowadzi zwykle do mieszaniny enancjomerów *R* oraz *S* lub diastereoizomerów (w przypadku związków posiadających więcej niż jedno centrum asymetrii). Aby ocenić przebieg reakcji tego typu, należy więc oprócz wydajności chemicznej podać dodatkowo następujące parametry:

– **nadmiar enancjomeru** (ang. *enantiomeric excess*, *ee*), zwany też enancjoselektywnością, definiowany jako:

$$ee = ([R] - [S]) / ([R] + [S]),$$

gdzie $[R]$ oraz $[S]$ są ilościami indywidualnych enancjomerów powstających w badanej reakcji;

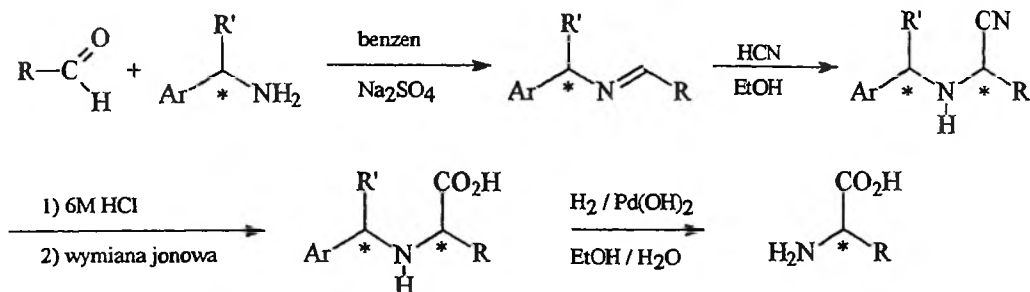
– nadmiar diastereoizomeru (ang. *diastereomeric excess, de*), zwany też diastereoselektywnością, definiowany jako:

$$de = ([A] - [B]) / ([A] + [B]),$$

gdzie $[A]$ i $[B]$ oznaczają ilości indywidualnych diastereoizomerów powstających w reakcji.

1. SYNTEZA STRECKERA

Synteza Streckera jest jedną z najstarszych metod otrzymywania α -aminokwasów na skalę preparatywną [3]. Początkowo ograniczała się ona do syntezy związków racemicznych. Pierwsza stereoselektywna reakcja tego typu została przeprowadzona dopiero w latach 60. przez Haradę [4]:

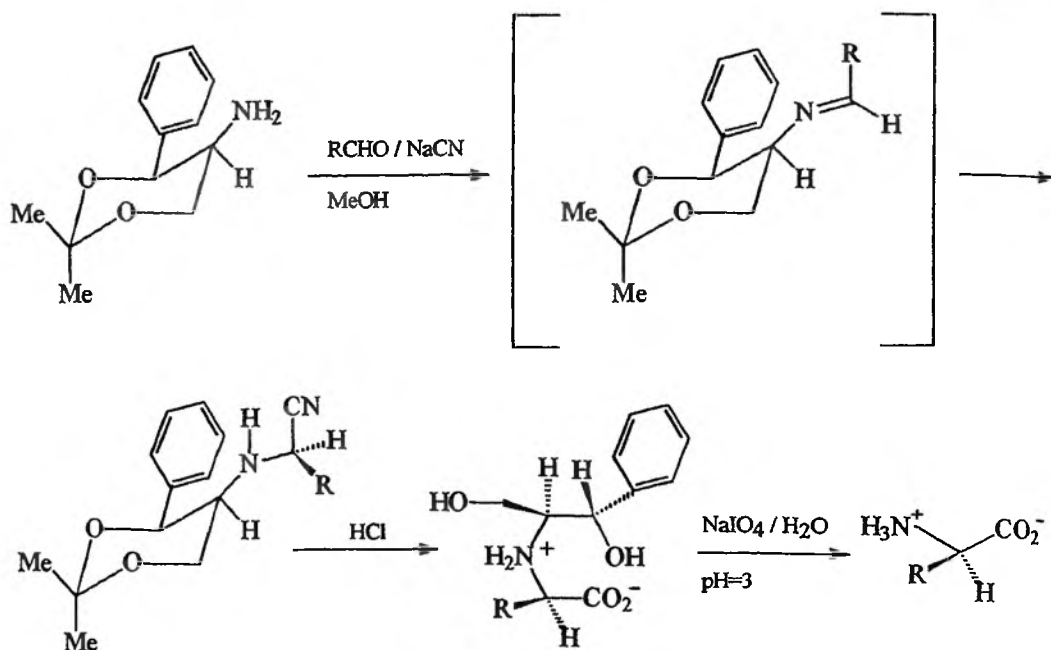


Schemat 1

Podstawowa procedura tej syntezy polega na kondensacji optycznie czynnej aminy aromatycznej z aldehydem, a następnie działaniu na tak utworzoną zasadę Schiffa etanolem z roztworem cyjanowodoru. Otrzymany nityl jest hydrolizowany 6 M HCl i oczyszczany metodą chromatografii jonowymiennej. Katalityczna hydrogenoliza grupy N-benzylowej prowadzi do otrzymania α -aminokwasu (α -AA) z wydajnością chemiczną 9–58% i czystością optyczną $op = 22$ –100% [5].

Późniejsze modyfikacje tej metody polegały m.in. na kondensacji α -metylobenzylaminy z metyloketonami w obecności metanolewego roztworu NaCN (Weinges i wsp. [6]) lub kondensacji tej samej aminy z pochodnymi aldehydów benzytowych (Stout i wsp. [7]). Te nowe procedury poprawiały zarówno wydajność procesu, jak i czystość optyczną produktu finalnego.

Diastereoselektywność addycji CN^- do iminy podwyższyć można również przez zastosowanie w analogicznych reakcjach (4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimetylo-4-fenyl-1,3-dioksanu (Weinges i wsp. [8–11]):



Schemat 2

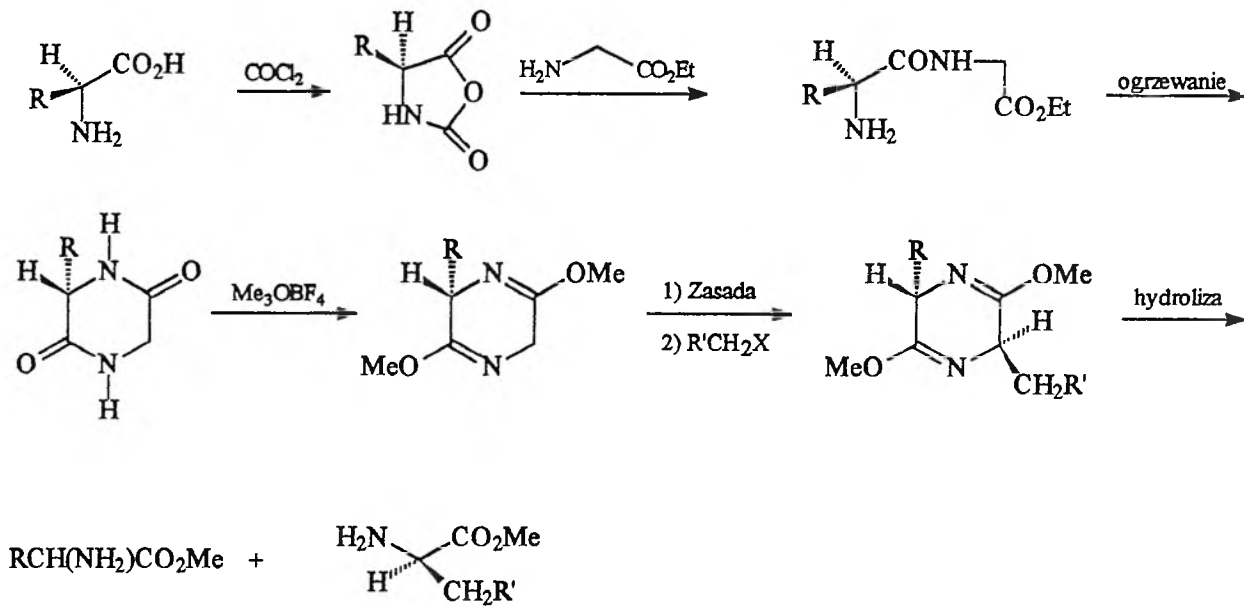
W warunkach kontroli kinetycznej otrzymuje się diastereoizomerycznie czyste nitryle, których szybka hydroliza dostarcza finalnych N-chronionych aminokwasów o wysokim stopniu czystości optycznej i z dobrą wydajnością chemiczną (pow. 70%).

Ostatnio ukazała się praca Chakraborty'ego i wsp. [12] dotycząca zastosowania w syntezie Streckera α -fenyloglicynolu jako grupy pomocniczej. W kondensacji z aldehydami tworzy on, jako jedyny produkt, iminę o konfiguracji *E*, która następnie poddawana jest działaniu $TMSCN$ (cyjanku trimetylosililu). Wysoka diastereo selektywność reakcji addycji HCN (stosunek diastereoizomerów $dr=82:18$ do $90:10$) spowodowana jest głównie względami sterycznymi (nukleofilowy atak antyperiplanarny w stosunku do grupy α -fenylowej), a także stabilizacją produktu przejściowego dzięki możliwości tworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego.

Chiralna grupa pomocnicza może być usuwana oksydacyjnie przy użyciu tetraoctanu ołowiu (IV).

2. METODY Z WYKORZYSTANIEM ENOLANU GLICYNY

Schöllkopf i wsp. [13] opracowali wszechstronną metodę syntezy α -AA z wykorzystaniem cyklicznych iminoeterów. Ogólną procedurę postępowania przedstawia schemat 3.



Schemat 3

Przy użyciu tej metodologii otrzymano różne iminoetery, zależnie od wyjściowych aminokwasów. Najczęściej stosowanymi i najbardziej preparatywnie użytecznymi są iminoetery – połączenia waliny ($R=iPr$), alaniny ($R=Me$), O,O-dimetylo- α -metylodopy lub *t*-leucyny ($R=tBu$) z glicyną. Wysoce regioselektywny atak zasady (*n*-butylolit w THF) na mniej podstawiony węgiel iminoeteru, a następnie alkilowanie *anti* w stosunku do chiralnej grupy pomocniczej biegnie z wysoką diastereoselektywnością ($de > 90\%$) i wydajnością chemiczną produktu alkilowania 70–90%. Zatlóczenie przestrzenne w łańcuchu bocznym aminokwasu, będącego grupą pomocniczą, oraz położenie tych grup w pozycji pseudoaksjalnej wybitnie podnosi zarówno diastereoselektywność alkilowania, jak i czystość optyczną produktu finalnego [14].

Łagodna kwaśna hydroliza (0,25 M HCl, temp. pokojowa) dostarcza mieszaniny estrów metylowych aminokwasów, które rozdzielić można przez destylację lub metodami chromatograficznymi.

W zależności od tworzących iminoeter aminokwasów możliwe jest otrzymywanie produktów mono- i α,α -dwupodstawionych [15, 16]. Należy jednak zaznaczyć, że hydroliza bardziej podstawionych iminoeterów do estrów aminokwasów przebiega wolniej, a w niektórych przypadkach wręcz zawodzi. Czystości optyczne produktów są jednak porównywalne (enantjoselektywność $ee \sim 85\text{--}95\%$), podobnie jak wydajność chemiczna.

Kondensacja aldolowa metalowanych iminoeterów z aldehydami i ketonami daje dostęp między innymi do β,γ -nienasyconych pochodnych aminokwasów z $ee > 95\%$ [17] oraz do β -hydroksyaminokwasów [18] (tab. 1). Zastosowanie soli tytanowych karboanionu, otrzymywanych w wyniku transmetalacji soli litowych za pomocą $ClTi[(NMe_3)_2]_3$, wybitnie podnosi proporcję izomerów *erythro:treo* do $\sim 1:92$, co powodowane jest budową przestrzenną produktu przejściowego. Wysoki stopień indukcji diastereomerycznej na C(β) daje również addycja Michaela α,β -nienasyconych związków karbonylowych do soli litowych iminoeterów [19], co jest wynikiem oddziaływań między elektronami π obu systemów i wpływem sterycznym grupy pomocniczej w stanie przejściowym.

Innymi heterocyklicznymi pochodnymi prostych aminokwasów, wykorzystywanymi w asymetrycznej syntezie ich modyfikowanych pochodnych, są m.in. imidazolidynony i oksazolidynony. Prace dotyczące użycia tych związków opublikował Seebach ze wsp. [22]. Ogólną drogę otrzymywania imidazolidynonów przedstawia schemat 4.

Ester metylowy lub etylowy aminokwasu, reagując kolejno z *N*-metyloaminą i aldehydem piwaloilowym, tworzy iminę, która może być cyklizowana stereoselektywnie dwiema drogami:

a) działaniem metanolowego roztworu HCl, po którym następuje *N*-acylowanie za pomocą chlorku benzoilu (PhCOCl) – głównym produktem jest imidazolidynon o konfiguracji *anti*,

b) działaniem bezwodnika kwasu benzoesowego w temp. 130 °C z utworzeniem w przewodzie izomeru *syn*.

Racemiczne imidazolidynony, pochodne glicyny (R=H), mogą być rozdzielane przed etapem benzoilowania w postaci diastereoizomerycznych soli z kwasem migdałowym [23], przy czym przeważającym izomerem jest izomer *anti*.

Tabela 1. Reakcje cyklicznych iminoeterów z odczynnikami elektrofilowymi:

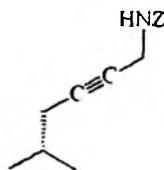
R ₁	R ₂	Elektrofil (El)	Wydajność [%]	<i>ee</i> [%]	Lit.
<i>t</i> Bu	H	CH ₂ Ph	73	> 95	[14]
		CH ₂ CH=CH ₂	90	94	[14]
		CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	68*	> 95	[14]
<i>i</i> Pr	Me	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ **	64	> 95	[17]
(MeO) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	-	~ 90	[20]
<i>i</i> Pr	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$ ***	73	-	[18]
		$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CO}_2\text{Me} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	78	> 90	[19]
		CH ₂ -C≡C-CH ₂ Cl	83****	-	[21]

* Wydajność dla estru metylowego aminokwasu.

** Produktem jest ester metylowy 3-metylenofeniloalaniny.

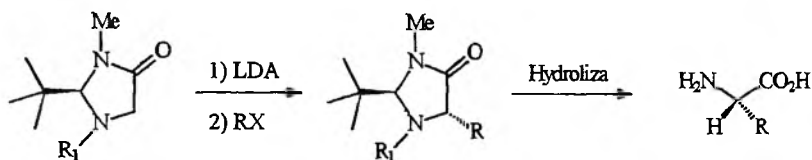
*** Reakcja z aldehydem poprzedzona jest transmetalacją za pomocą soli tytanowych (ClTi[N(CH₃)₂]₃).

**** Wydajność dla produktu końcowego:



Alkilowanie enolanu litowego, tworzonoego w reakcji związku heterocyklicznego z LDA (diizopropylamidem litu), z reaktywnymi elektrofilami przebiega wydajnie w temp. -30°C bez potrzeby dodawania czynników aktywujących [24]. Mniej aktywne elektrofile reagują w podwyższonej temperaturze lub w obecności DMPU (1,3-dimetylo-2-oksokseksahidropirymidyna – pochodna mocznika) jako aktywatora [25] (tab. 2). Wszystkie reakcje będą z bardzo

Tabela 2. Reakcje imidazolidynonów z reagentami elektrofilowymi



R ₁	RX	Wydajność [%]	(de) [%]	Lit.
PhCO	CH ₃ I	90*	95*	[26]
		75*	86*	[26]
		85*	92*	[26]
Boc (tC ₄ H ₉ OCO)	Br(CH ₂) ₃ Cl	81*	—	[24]
Z (PhCH ₂ OCO)	(CH ₃) ₂ CHI**	59*	—	[24]

* Wydajność i diastereoselektywność dla homologowanego imidazolidynonu.

** Reakcja prowadzona z użyciem DMPU.

wysokim stopniem diastereoselektywności. Atak elektrofila następuje od strony *anti* w stosunku do grupy *t*-butylowej, co jest wynikiem połączenia efektu sterycznego tej grupy z antystereoelektronowym efektem wolnych par elektronowych atomów azotu w produkcie przejściowym [26]. Diastereoselektywność reakcji alkilowania przekracza 95%. Hydroliza podstawionych imidazolidynonów do aminokwasów wymaga, niestety, drastycznych warunków (6 M HCl w 175 – 185°C), co jest pewnym ograniczeniem tej metody.

Imidazolidynony mogą być również stosowane w reakcjach kondensacji aldolowej z aldehydami i ketonami. Finalne β -hydroksy- α -aminokwasy otrzymywane są z wysoką *treo*-selektywnością [26].

Związki te mogą być użyte także do syntezy α,α -dwupodstawionych aminokwasów. Proces ten przebiega bez racemizacji [27].

Zadawalającą diastereoselektywność ataku elektrofila zaobserwowano również dla innych związków heterocyklicznych stosowanych przez Seebacha — oksazolidynonów. Pełne sprawozdanie na ich temat ukazało się w 1985 r. [28]. Procedura otrzymywania α -AA *via* oksazolidynony jest analogiczna jak w wypadku imidazolidynonów i została przedstawiona na schemacie 5.

Cyklizacja w obecności czynnika acylującego (PhCOCl) prowadzi do mieszaniny diastereoizomerów *syn*:*anti*, przy czym przeważający jest izomer *syn*. Musi on zostać oddzielony metodami chromatograficznymi. Jako zasada stosowany jest dietyloamidek litu (LDEA), dający lepsze rezultaty w tworzeniu enolanu niż LDA. Hydroliza produktu alkilowania może być przeprowadzona w łagodniejszych warunkach (6 M HCl w temp. wrzenia w obecności $\text{FeCl}_3 \cdot \text{SiO}_2$) niż w wypadku imidazolidynonów.

2,3,5,6-tetrahydro-4H-oksazyn-2-ony są kolejnymi heterocyklicznymi grupami pomocniczymi, stosowanymi w reakcjach alkilowania enolanu glicyny. Szczególne znaczenie mają ich mono- (C_5) i di- (C_5 i C_6) fenylopodstawione pochodne.

Pierwsze z nich stosowane były przez Dellarię i Santarsiero [29] (schemat 6).

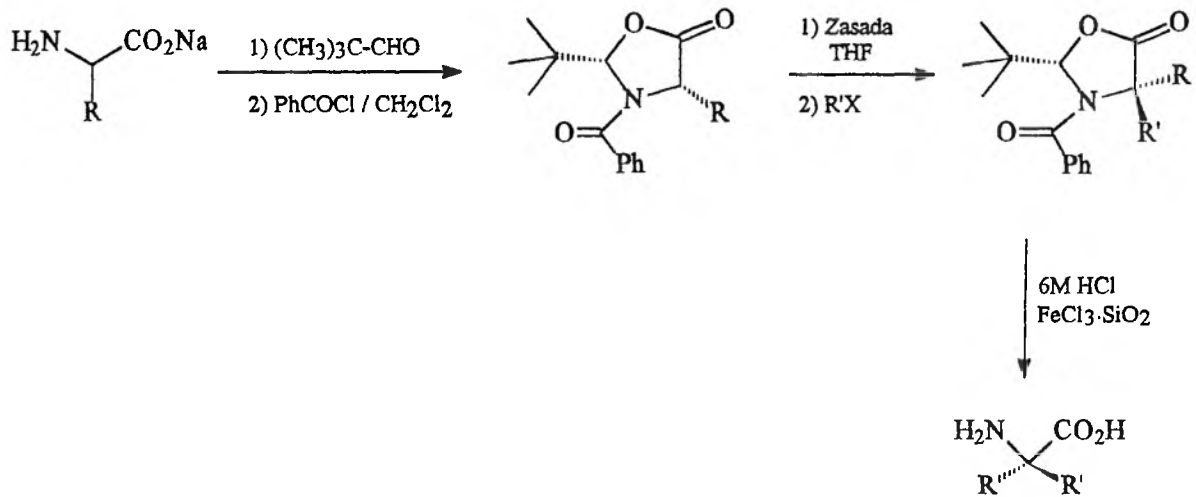
Reaktywność enolanu jest ściśle uzależniona od rodzaju rozpuszczalnika i zasady. Przeprowadzone badania [30] wykazały, że optymalne jest zastosowanie mieszaniny THF/DME (DME-dimetoksyetan) lub DME jako medium reakcji i heksametylodisililoamidku sodu w funkcji zasady. Prawdopodobnie spowodowane jest to dobrymi właściwościami chelatującymi DME, powodującymi zmniejszenie kowalencyjności oddziaływań metal-enolan, a tym samym wzrost reaktywności glicynianu.

Reakcja alkilowania biegnie wysoce stereoselektywnie ($\text{C}_3(\text{R}):\text{C}_3(\text{S}) > 200:1$) dla reaktywnych odczynników elektrofilowych. Dla mniej aktywnych (np. *n*Bul) osiągnięta diastereoselektywność jest niska (tab. 3).

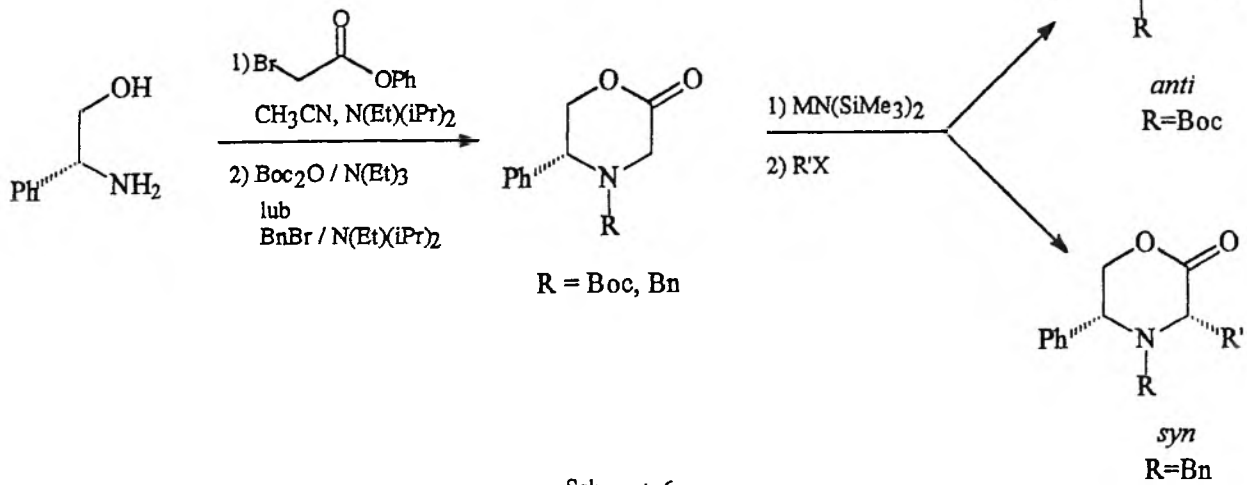
Stereoselektywność ataku elektrofila na C_3 podyktowana jest obecnością grupy fenylovej na atomie węgla C_5 , która przyjmuje pozycję aksjalną w wyniku oddziaływań występujących, w wypadku jej ekwatorialnego ułożenia, między nią a łańcuchem bocznym grupy ochronnej atomu azotu. Dzięki temu atak R^+ następuje od mniej zatłoczonej strony pierścienia oksazynonowego, na sposób *anti* do grupy fenylovej.

Interesujące jest, że w wypadku N-benzylowych oksazynonów otrzymuje się przeciwny diastereoizomer. Głównym produktem jest izomer *syn*, stosunek izomerów jest jednak dużo niższy ($\text{C}_3(\text{S}):\text{C}_3(\text{R}) \sim 15\text{--}18:1$) [30]. Aminokwasy otrzymywane są w ciągu reakcji przedstawionych na schemacie 7.

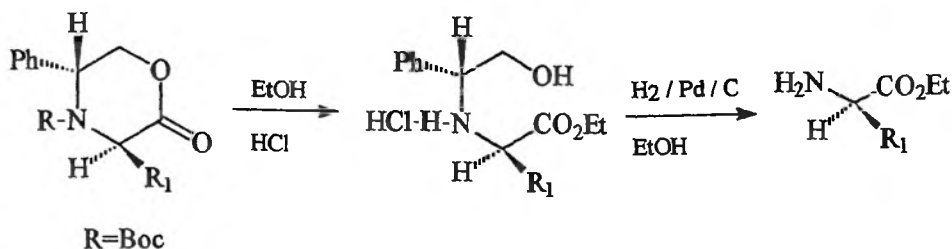
Wydajność chemiczna produktu końcowego jest zadowalająca, nie obserwuje się też znaczącej racemizacji w trakcie kolejnych przemian.



Schemat 5

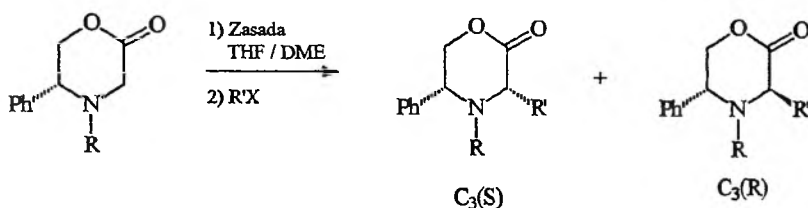


Schemat 6



Schemat 7

Tabela 3. Alkilowanie oksazynonu za pomocą odczynników elektrofilowych [30]

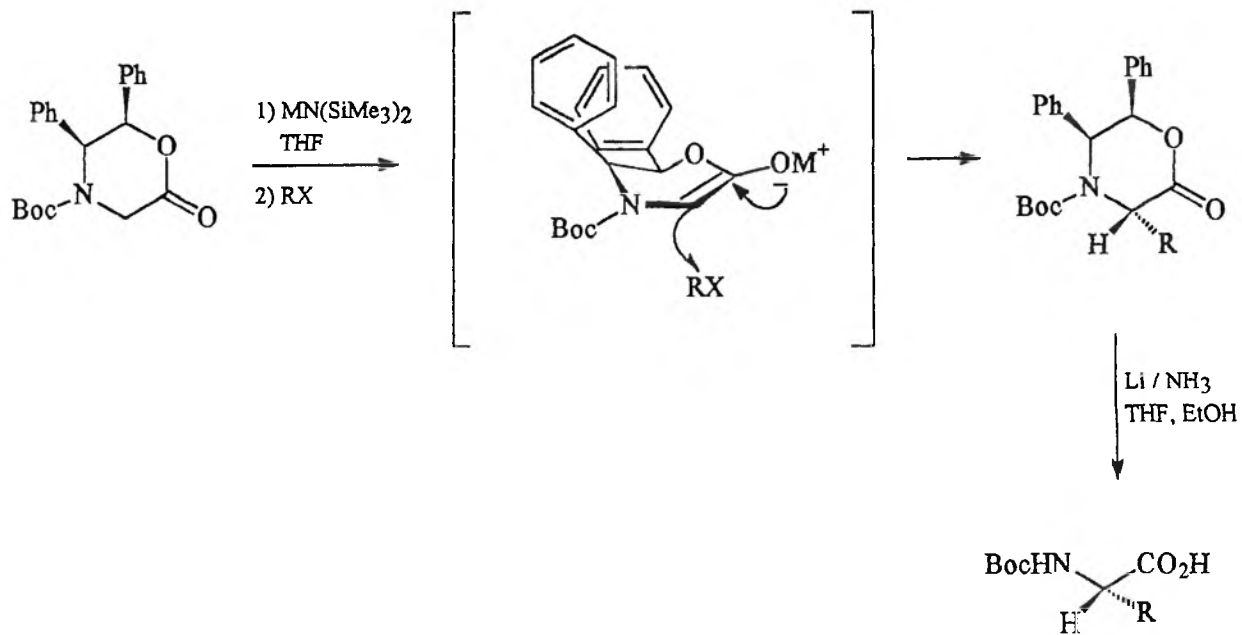


R	R'X	Wydajność [%]	C ₃ (R):C ₃ (S)
Boc	CH ₃ I	85	> 200:1
Z	CH ₃ I	83	160:1
Boc	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	78	> 200:1
Z	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	71	> 200:1
Bn	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	—	1:15-18
(C ₆ H ₅ CH ₂)			
Boc	CH ₃ (CH ₂) ₃ I*	78	83:1
Z	BrCH ₂ CO ₂ Bn	75	3,5:1

* Reakcja prowadzona w DME.

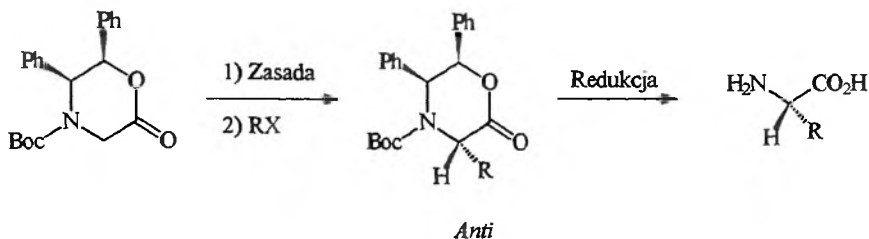
Difenylopodstawiony oksazynon [31] również wykazuje znakomitą diastereoselektywność w kinetycznie kontrolowanej reakcji alkilowania jego enolanu. Podobnie jak w poprzednim wypadku, enolan przyjmuje konformację, w której obie grupy fenylowe umieszczone są ponad pierścieniem heterocyclicznym, pozostawiając „dolną” stronę oksazynonu dostępną dla elektrofila (schemat 8).

Metoda ta ma tę przewagę nad systemem monopodstawionym, że umożliwia bezpośredni dostęp do wolnych lub N-Boc-chronionych α -aminokwasów drogą redukcji sodem w ciekłym amoniaku, z pominięciem etapu hydrolizy grupy pomocniczej. Aminokwasy otrzymywane są z wydajnością chemiczną 50–70% i $ee = 96\%$.



Schemat 8

Tabela 4. Alkilowanie oksazynonu Williamsa za pomocą reagentów elektrofilowych [31]



RX	Wydajność [%]	ee [%]
CH ₂ Br	76	98,2
BrCH ₂ CO ₂ Et	71	95,9
Mel	54	97,2

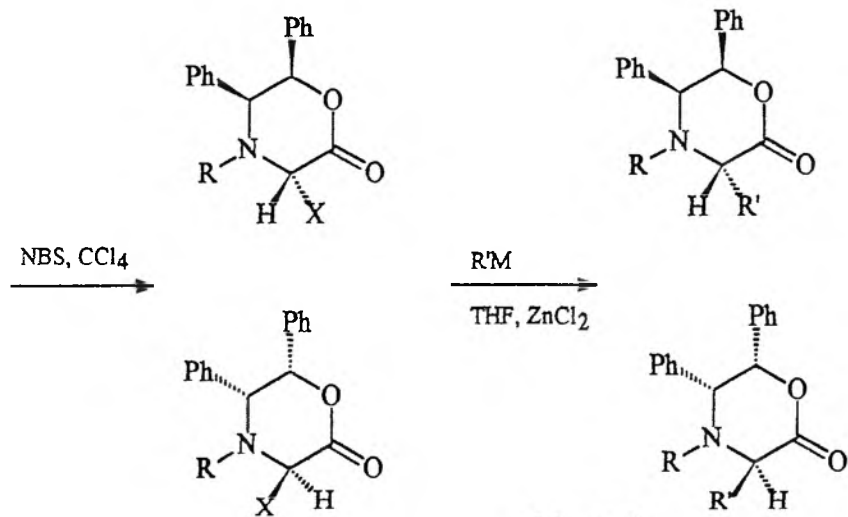
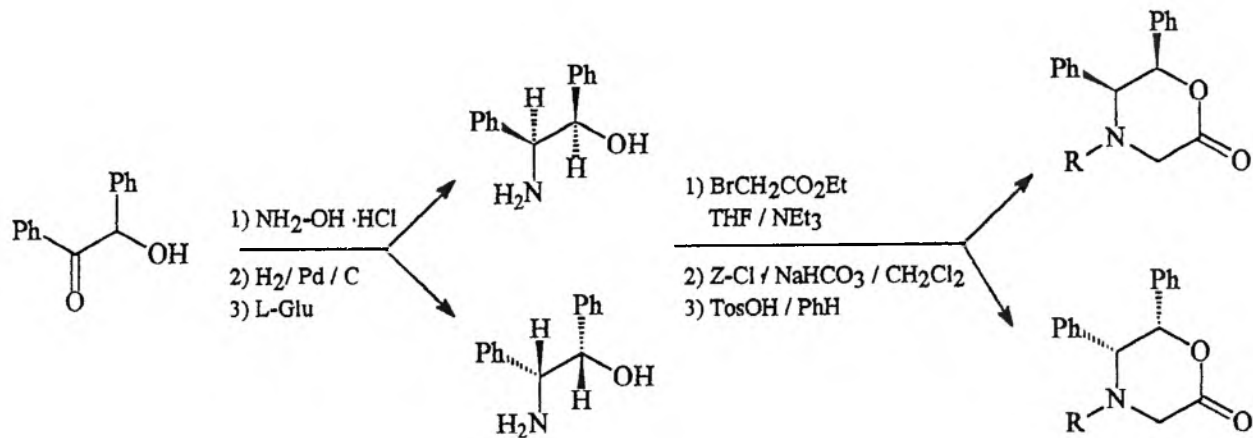
3. METODY Z WYKORZYSTANIEM EKWIWALENTU KATIONU GLICYNY

Szersze zastosowanie oksazynony, jako ekwiwalenty kationu glicyny, mają w reakcjach z odczynnikami nukleofilowymi. Tok syntezy przedstawia schemat 9 [32].

Oksazynony poddane bromowaniu za pomocą N-bromosukcynimidu (NBS) tworzą pojedynczy diastereoizomer, w którym atom bromu znajduje się w pozycji *anti* w stosunku do obu grup fenyłowych. Jako że bromki ulegają rozkładowi na krzemionce, dalszym reakcjom poddawane są bez oczyszczania. Substytucja atomu halogenu przez związki metaloorganiczne może być dwiema drogami: jako reakcja jednocząsteczkowa (S_N1) z retencją konfiguracji (otrzymujemy izomer *anti*) lub dwucząsteczkowa (S_N2) z inwersją konfiguracji (otrzymujemy izomer *syn*). Kierunek przebiegu reakcji determinowany jest mocą nukleofila, rodzajem rozpuszczalnika i stosowanego kwasu Lewisa [32, 33].

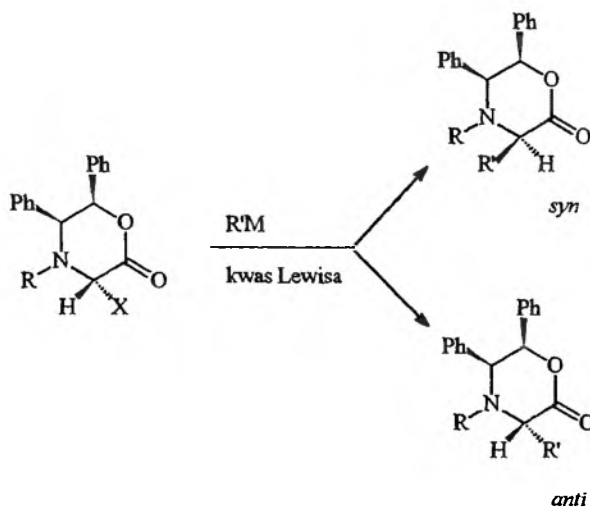
Reakcja typu S_N2 , dająca dostęp do izomeru *syn*, uprzywilejowana jest w rozpuszczalnikach niepolarnych, np. CH₂Cl₂, w obecności miękkich kwasów Lewisa (ZnCl₂) i dla twardych nukleofili.

Zastosowanie mocniejszych kwasów Lewisa (np. trifluorometylosulfonian srebra(I) – AgOTf) w obecności odczynników o mniejszej nukleofilowości i w rozpuszczalnikach polarnych, faworyzuje reakcję typu S_N1 , a tym samym produkt *anti* reakcji substytucji (tab. 5). Wy tłumaczyć ten fakt można następująco: kwas Lewisa (Ag⁺) odciąga halogen od cząsteczki oksazynonu, tworzy się



Schemat 9

Tabela 5. Substytucja w halogenowanych oksazynonach Williamsa [32]



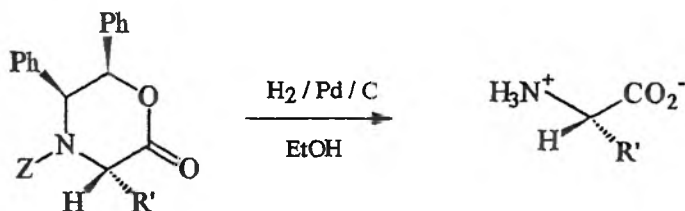
Nukleofil	Warunki reakcji	syn:anti
	ZnCl ₂ /THF	14-45:1
	AgOTf/THF	2:1
	ZnCl ₂ /CH ₂ Cl ₂	3,4:1
	ZnCl ₂ /CHCl ₃	1:1,4
	ZnCl ₂ /THF	1:7
	ZnCl ₂ /CH ₃ CN	1:14,5
	AgOTf/THF	1:24,5

imina stabilizowana przez polarny rozpuszczalnik. Nukleofil atakuje pierścień heterocykliczny od mniej zatłoczonej strony, nie osłanianej przez dwie grupy fenylowe, występujące w konfiguracji *cis*.

Izomery *syn* i *anti* oksazynonów różnią się właściwościami fizycznymi. *Anti* są krystaliczne, *syn* zaś z reguły są olejami. Dlatego też, w wypadku umiarkowanej lub niskiej selektywności alkilowania, możliwe jest podniesienie *de* do 96–99% przez krystalizację izomeru *anti*.

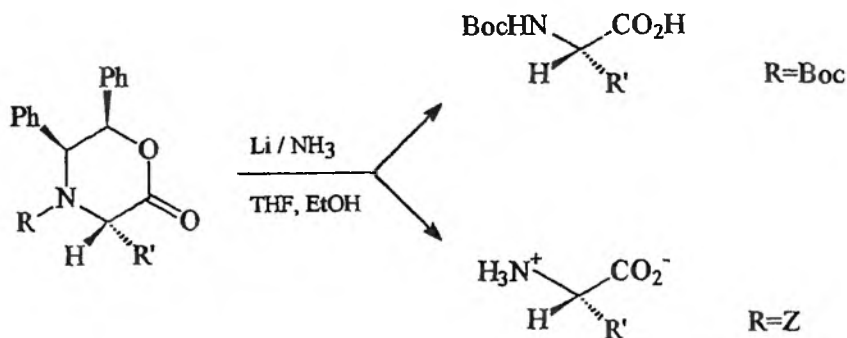
Produkty finalne, α -aminokwasy, w postaci jonów obojnych lub N-chronionych pochodnych, mogą być otrzymywane dwiema drogami, których wybór uzależniony jest m.in. od charakteru łańcucha bocznego aminokwasu — grupy R':

a) dla R' nasyconych i stabilnych w warunkach wodorowania katalitycznego stosuje się rozszczepienie redukcyjne (schemat 10):



Schemat 10

b) dla nienasyconych lub niestabilnych w warunkach hydrogenolizy R' , oksazynon rozszczepia się przez redukcję litem w ciekłym amoniaku (schemat 11):



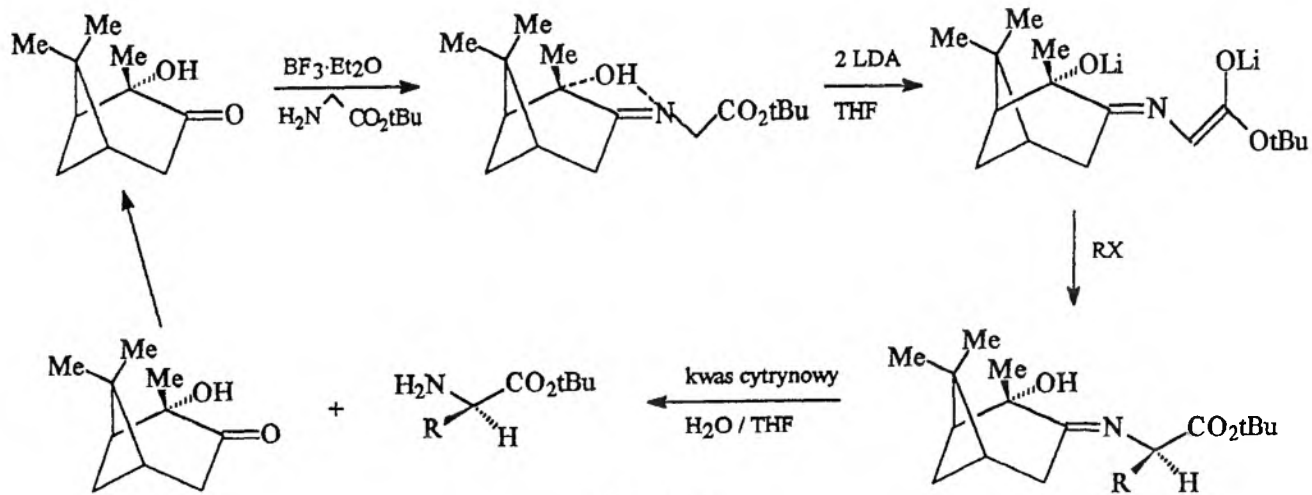
Schemat 11

Czystości optyczne α -aminokwasów otrzymywanych tą metodą są bardzo wysokie ($ee > 95\%$). Jej dodatkową zaletą jest brak konieczności żmudnego i czasochłonnego oczyszczania produktów pośrednich metodami chromatograficznymi oraz możliwość stosowania jej na dużą skalę.

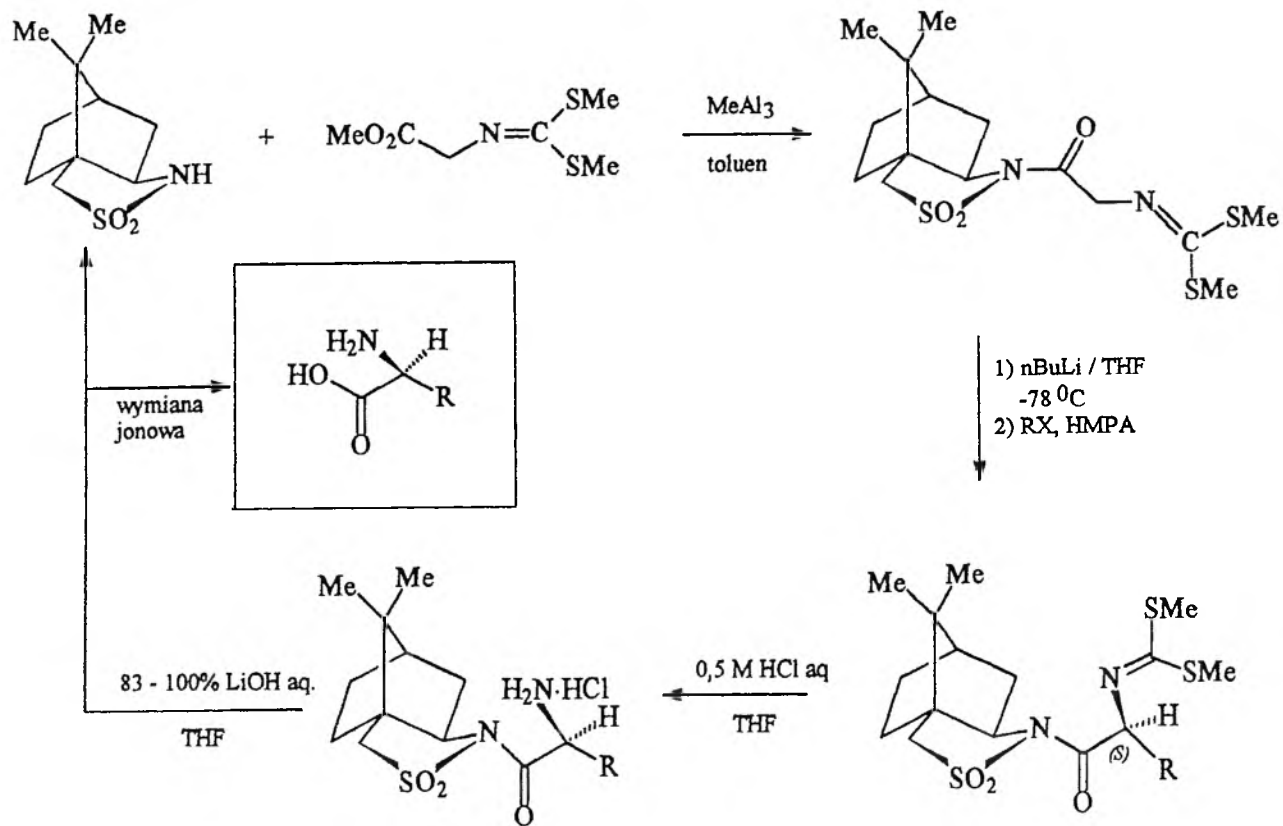
4. ALKILOWANIE ZASAD SCHIFFA

Kolejną drogą dostępu do optycznie czynnych α -AA, podobną w metodologii do metod wykorzystujących enolan glicyny, jest alkiłowanie zasad Schiffa, otrzymywanych w reakcjach glicyny lub innych aminokwasów z chiralnymi, nieracemizującymi aldehydami i ketonami (chiralne zasady Schiffa) oraz alkiłowanie achiralnych zasad Schiffa za pomocą optycznie czynnych odczynników elektrofilowych.

Jednym z pierwszych doniesień na temat acyklicznych zasad chiralnych był szereg reakcji przeprowadzonych przez Yamadę i wsp. [34] (schemat 12).



Schemat 12



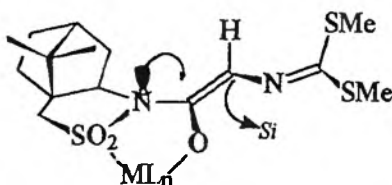
Schemat 13

Zastosowanie (1*S*,2*S*,5*S*)-2-hydroksy-3-pinanonu prowadziło do monopodstawionych estrów aminokwasów o konfiguracji *R* z wydajnością chemiczną 50–79% i czystością optyczną 66–83%.

Lepsze wyniki dawało wykorzystanie w analogicznej reakcji sultamu Opolzera jako chiralnej grupy pomocniczej [35, 36] (schemat 13).

Reakcja alkilowania biegnie z wysoką wydajnością chemiczną (85–96%) i znakomitą diastereoselektywnością ($de = 95$ –98,5%) zarówno dla „aktywowanych” odczynników alkilujących, jak jodki allylowe i benzyłowe, jak i dla niereaktywnych elektrofilów (jodków alkilowych pierwszo- i drugorzędowych). Prosty rozdział chromatograficzny epimerów i krystalizacja podnoszą czystość optyczną produktu alkilowania do $\sim 100\%$. Następujące kolejno po sobie hydrolyza kwaśna i zasadowa dostarczają α -aminokwasów o $ee = 99,5\%$ z wydajnością chemiczną wyższą od 90%.

Wysoka stereoselektywność reakcji alkilowania wynika z ataku odczynnika elektrofilowego od strony *Si*, przeciwnej do wolnej pary elektronowej na atomie azotu w chelatowanym przez jon litu enolanie o konfiguracji *Z*:



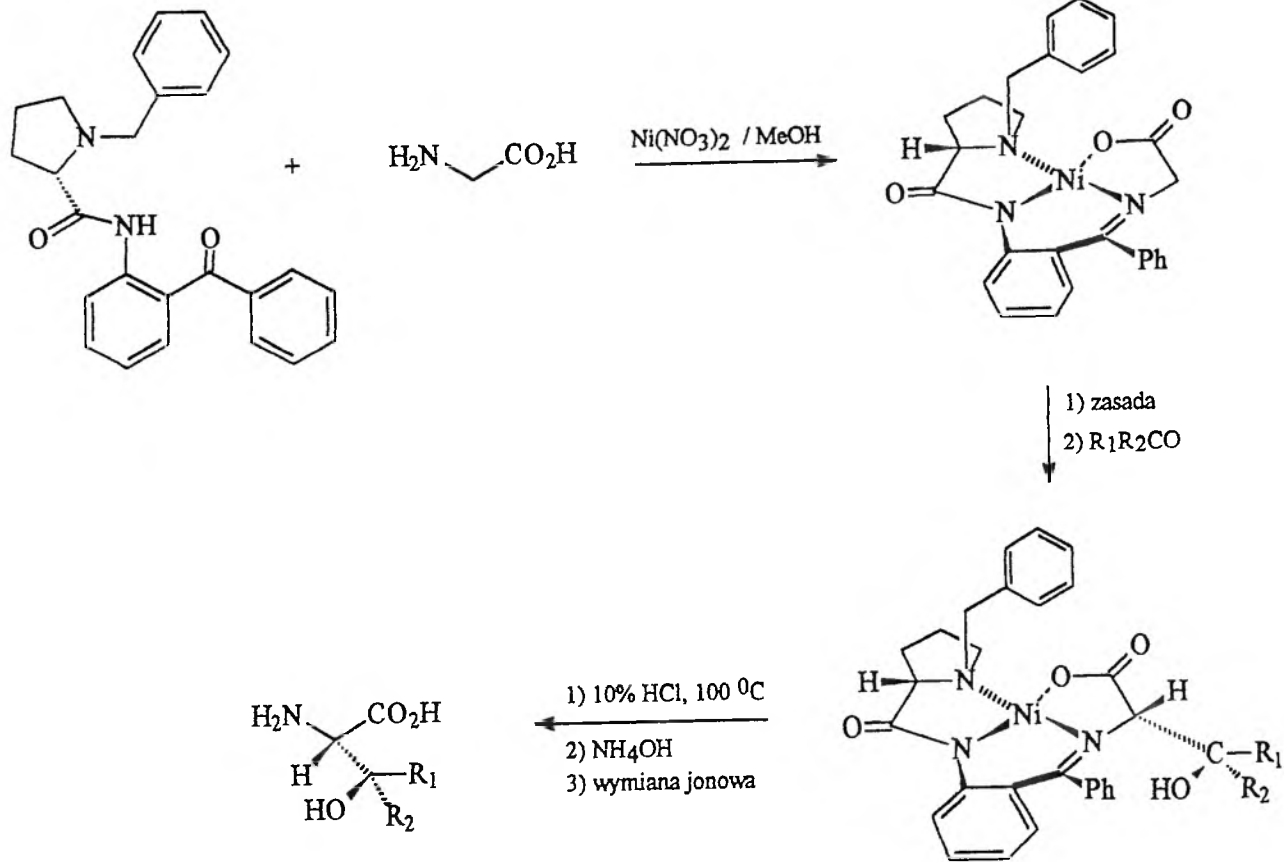
Schemat 14

Dobrym substratem do syntezy α -mono- i α,α -dwupodstawionych oraz β -hydroksyaminokwasów są chiralne kompleksy niklowe Ni(II) zasad Schiffa, otrzymywanych z (*S*)-*o*-N-(*N*-benzylopropililo)-aminobenzofenonu (BBP) i glicyny (Belokon i wsp. [37, 38]). Ogólny tok syntezy przedstawia schemat 15.

Dobre wyniki daje w wypadku tej grupy pomocniczej reakcja kondensacji aldolowej z aldehydami i ketonami [37]. Jako zasada stosowany jest metanolan sodu (MeONa). Atak substratu karbonylowego *anti* w stosunku do grupy *N*-benzyłowej faworyzuje finalną konfigurację *treo*- β -hydroksyaminokwasu (*treo:allo* 20:1 do 50:1), $ee = 72$ –98%.

Najnowsza praca Belokona i wsp. [39] pokazuje możliwość zastosowania tego systemu również do otrzymywania aminokwasów β,β -dwupodstawionych, takich jak β,β -difenyloalanina (Dip) w obu enancjomerycznych postaciach z enancjoselektywnością $ee > 99\%$ i zadowalającą wydajnością chemiczną.

Metody alkilowania asymetrycznego achiralnych zasad Schiffa za pomocą π -allylowych kompleksów palladu opracował Genet ze wsp. [40]. Jest to dogodna droga otrzymywania aminokwasów z nienasyconym łańcuchem bocznym.

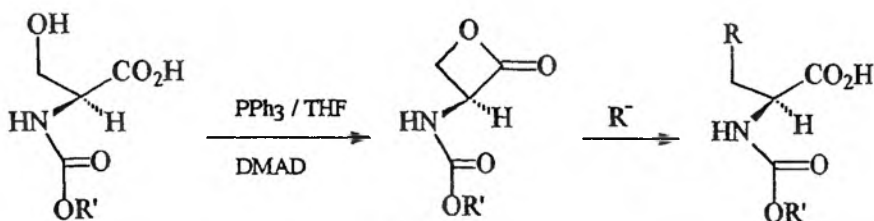


Schemat 15

5. REAKCJE NA β -WĘGLU

Seryna i jej N-chronione pochodne, cysteina, kwas asparaginowy oraz treonina są potencjalnymi źródłami aktywowanych grup funkcyjnych do tworzenia wiązań C—C w reakcjach syntezy optycznie czynnych aminokwasów drogą reakcji na β -węglu.

Vederas i wsp. [41–43] wykorzystali w tego typu reakcjach nukleofilowe rozszczepienie pierścienia β -laktonowego, tworzonego w modyfikowanej reakcji Mitsunobu z N-chronionej seryny (schemat 16):



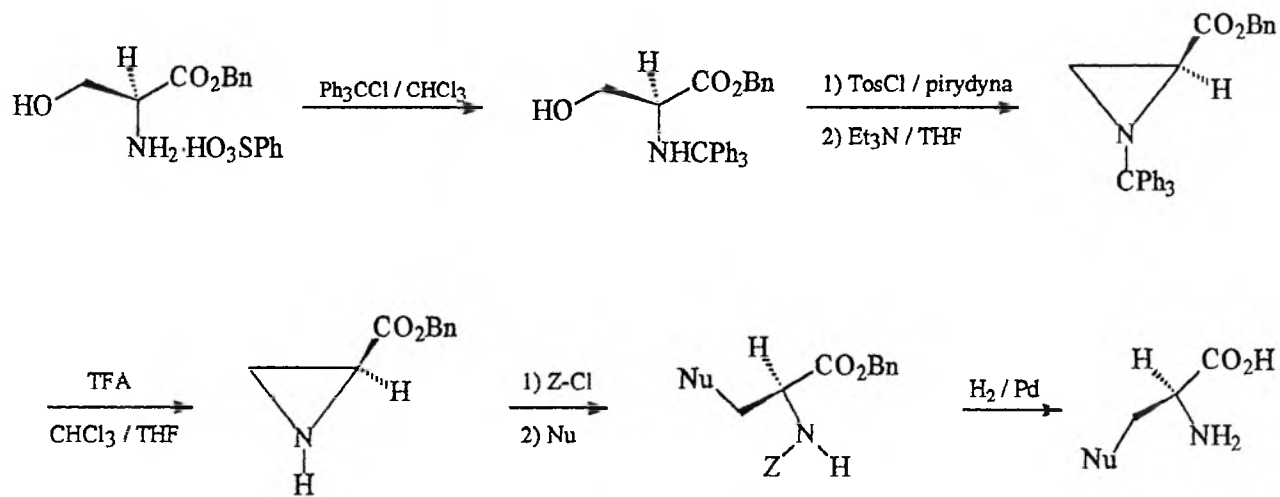
Schemat 16

W wypadku mono-N-podstawionych β -laktonów niektóre reagenty meta-organiczne mogą odrywać proton NH , tworząc anion amidu, który może powodować rozszczepienie pierścienia laktonowego lub utrudniać atak innej cząsteczki nukleofila. Aby uniknąć tych reakcji ubocznych, stosować można laktony N,N-dwupodstawione, które ulegają tym samym przemianom w obecności związków nukleofilowych.

Reakcja otwarcia pierścienia laktonowego biec może dwiema drogami: przez rozpad wiązania alkil–tlen lub acyl–tlen. Użycie miękkiego nukleofila i rozpuszczalnika typu THF daje pożądany rozpad alkil–tlen. W wyniku takiego przebiegu reakcji powstają N-chronione β -podstawione aminokwasy z wysoką wydajnością chemiczną i czystością optyczną. Jako czynniki nukleofilowe stosowane mogą być związki siarki, azotu, halogeny, a także związki metaloorganiczne (źródła nukleofilowych atomów węgla). Spośród tych ostatnich najlepsze wyniki daje użycie związków Grignarda w obecności CuCN . Są one bardziej reaktywne niż analogiczne związki miedzioorganiczne i dają 99–100% retencję konfiguracji finalnego aminokwasu (w odniesieniu do β -laktonu), [43].

Przeprowadzenie β -laktonu w sól trifluorooctanową lub tosylową przed reakcją ataku nukleofilowego daje dostęp do α -aminokwasów, które czasami są trudne do otrzymania innymi drogami [42]. β -laktony z wolną grupą aminową reagują nawet z bardzo słabymi nukleofilami (np. F_3CCOO^-). Poza tym niektóre reakcje (np. ze związkami siarkowymi) mogą być prowadzone w wodzie przy $\text{pH} \sim 5$ z dobrą wydajnością, mimo labilności soli β -laktonów w tym rozpuszczalniku.

Analogiczne związki heterocykliczne tworzy również treonina [44]. Reakcja cyklizacji jest jednak trudniejsza i przebiega nie w warunkach reakcji Mit-



Schemat 17

sunobu, ale w obecności chlorku *p*-bromofenylosulfonowego ($p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$) i pirydyny. β -podstawione β -laktony mają jednak ograniczone zastosowanie w syntezie α -aminokwasów. Za ich pośrednictwem z dużymi wydajnościami otrzymywać można związki z atomem halogenu lub siarki w pozycji β .

Nakajama i wsp. [45–48] rozwinęli metody otrzymywania α -AA poprzez nukleofilowe otwarcie pierścienia azyrydynowego, będącego pochodną seryny. Schemat 17 ilustruje ogólną drogę postępowania.

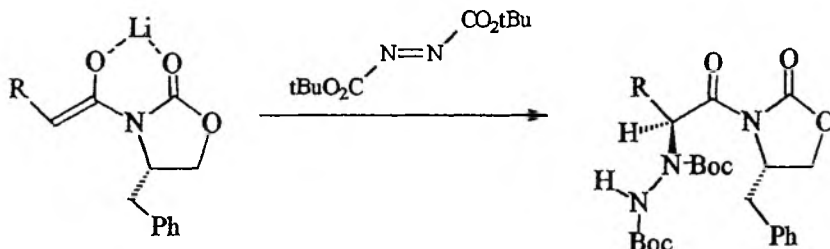
Jako nukleofile mogą być stosowane alkohole [46], aminy [47] i tiole [48] z dobrymi wydajnościami chemicznymi i bez znaczącej utraty czystości optycznej produktu finalnego.

Ostatnio ukazała się interesująca praca dotycząca otwierania pierścienia azyrydynowego przez nukleofilowe związki węgla [49]. Zastosowanie wolnego kwasu zamiast estru, osłony Pmc (grupa 2.2.5.7.8-pentametylochromano-6-sulfonowa) na grupie aminowej oraz związków metaloorganicznych typu $\text{R}_2\text{CuCNLi}_2$ pozwala na pożądany regioselektywny atak nukleofila na węgiel C_3 związku heterocyklicznego. Zadawalające wydajności chemiczne tej reakcji osiągnęto zarówno dla niżej, jak i wyżej rzędowych związków nukleofilowych, a także takich grup, jak fenylowa, indolowa czy acetylenowa. Hydrolizę do jonu obojcnego prowadzono za pomocą 30% wodnego roztworu HBr.

W wypadku C_3 -podstawionych azyrydyn (otrzymywanych z treoniny) satysfakcjonujące wyniki osiągnięto tylko dla trimetylosililoacetylenku litu (wyd. 70%). Inne nukleofile dawały wydajności dużo niższe ($< 30\%$), a głównym produktem był β -aminokwas [49].

6. REAKCJE AMINOWANIA ELEKTROFILOWEGO

Związki heterocykliczne Evansa (oksazolidyny, imidazolidyny) mogą służyć jako chiralne grupy pomocnicze także w reakcjach otrzymywania α -aminokwasów drogą aminowania elektrofilowego. Jako synton grupy aminowej zastosowany został diester *t*-butylowy kwasu azadikarboksylowego (DBAD), który w reakcji z enolanami litowymi 4-podstawionych *N*-acylo-2-oksazolidynonów tworzy hydrazynopochodną z wysoką wydajnością i diastereoselektywnością ($de = 97\text{--}99\%$, [50]):



Schemat 18

Proporcję stereoizomerów $C_2(S):C_2(R)$ i jednocześnie czystość optyczną produktu finalnego można podnieść do ok. 200:1 dzięki prostemu oczyszczaniu chromatograficznemu, przy czym izomer główny ($C_2(S)$) wymywany jest jako pierwszy. Wysoki stopień i rodzaj indukcji asymetrycznej związany jest z preferencyjnym atakiem DBAD z mniej zatłoczonej strony chelatowanego enolanu o konfiguracji *Z*. Rosnąca zawada przestrzenna w łańcuchu bocznym *R* nie wpływa na reaktywność, za to podnosi znacząco diastereoselektywność addycji elektrofila.

Selektywne odszczepienie chiralnej grupy pomocniczej może zostać przeprowadzone zarówno przez hydrolizę (LiOH), jak i transestryfikację (BrMgOMe, LiOEt, LiOBn). Wybór drogi uzależniony jest w głównej mierze od zawady sterycznej w łańcuchu bocznym *R*. LiOH może być stosowany efektywnie dla relatywnie niewielkich grup ($R = Ph$), dla większych korzystniejsze jest użycie LiOBn, a dla takich grup, jak $R = tBu$ najlepsze rezultaty w regioselektywnym odszczepianiu oksazolidynonu daje LiOOH (91% wydajności chemicznej, $ee > 99\%$), [50].

α -Aminokwasy otrzymywane były w postaci *N*-acylowanej w ciągu reakcji przedstawionych na schemacie 19.

Wydajność sumaryczna po trzech etapach wynosiła 83–99%, proporcja stereoizomerów $C_2(S):C_2(R)$ zaś była większa od 200:1. Metoda ta jest więc zarówno bardzo wydajna, jak i enancjoselektywna, jednocześnie będąc drogą dostępu do α -hydrazynokwasów, mających duże znaczenie syntetyczne.

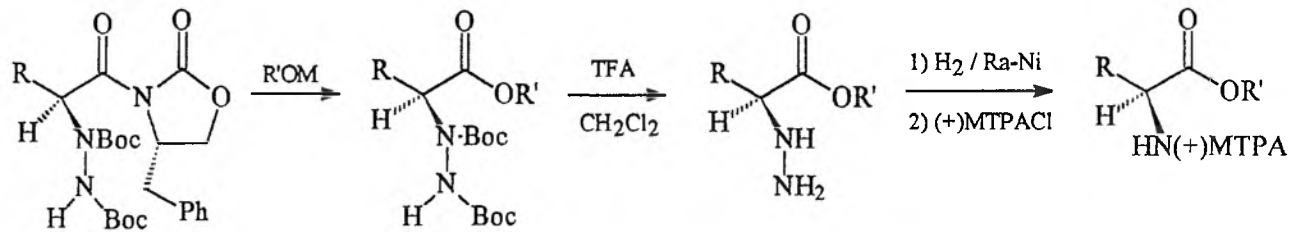
DBAD wykorzystywany był również przez Oppolzera i wsp. w reakcjach aminowania chiralnego sulfonamidu, będącego pochodną kamfory, w obecności soli tytanu(IV) [51] z równie dobrymi efektami: wydajnością końcową wyższą od 83% i $ee = 95\text{--}99,2\%$.

Innym źródłem elektrofilowego atomu azotu może być również azydek 2,4,6-triizopropylbenzenosulfonowy („azydek trisyłu”) użyty przez Evansa [52], który w sekwencji reakcji daje kwas α -azydokarboksyłowy, prekursor α -aminokwasu (schemat 20).

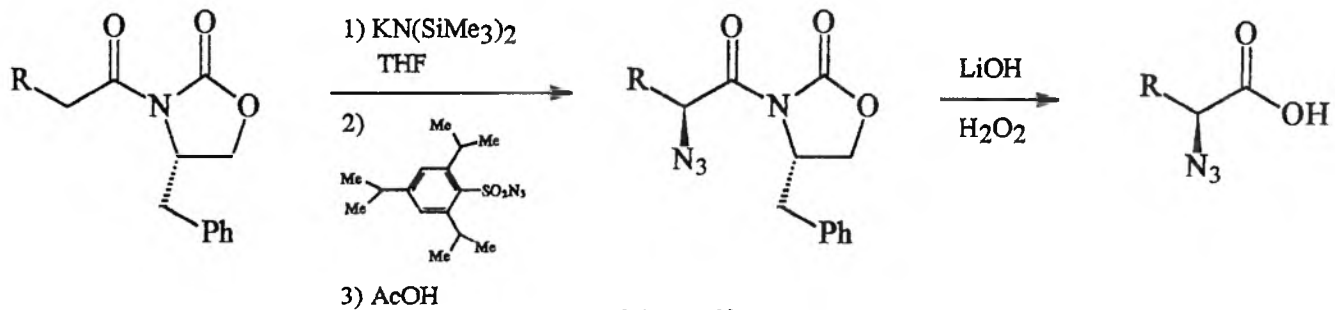
Wydajność chemiczna reakcji wprowadzania grupy azydkowej rośnie ze wzrostem elektrodatniości metalu w enolanie oraz ze wzrostem zawady przestrzennej w grupie „niosącej” azydek. Obecność kwasu octowego jako „przerywacza” reakcji jest konieczna do efektywnego jej przeprowadzenia. Osiągana kinetyczna enancjoselektywność jest zadowalająca, gdyż $[R]:[S] \sim 3\text{--}97$.

Ekwiwalentem grupy $[NH_2^+]$ może być także 1-chloro-1-nitrozocykloheksan, wprowadzony przez Oppolzera i wsp. [53]. Jako chiralną grupę pomocniczą stosowali oni *N*-acylosultam otrzymany z kamfory (schemat 21).

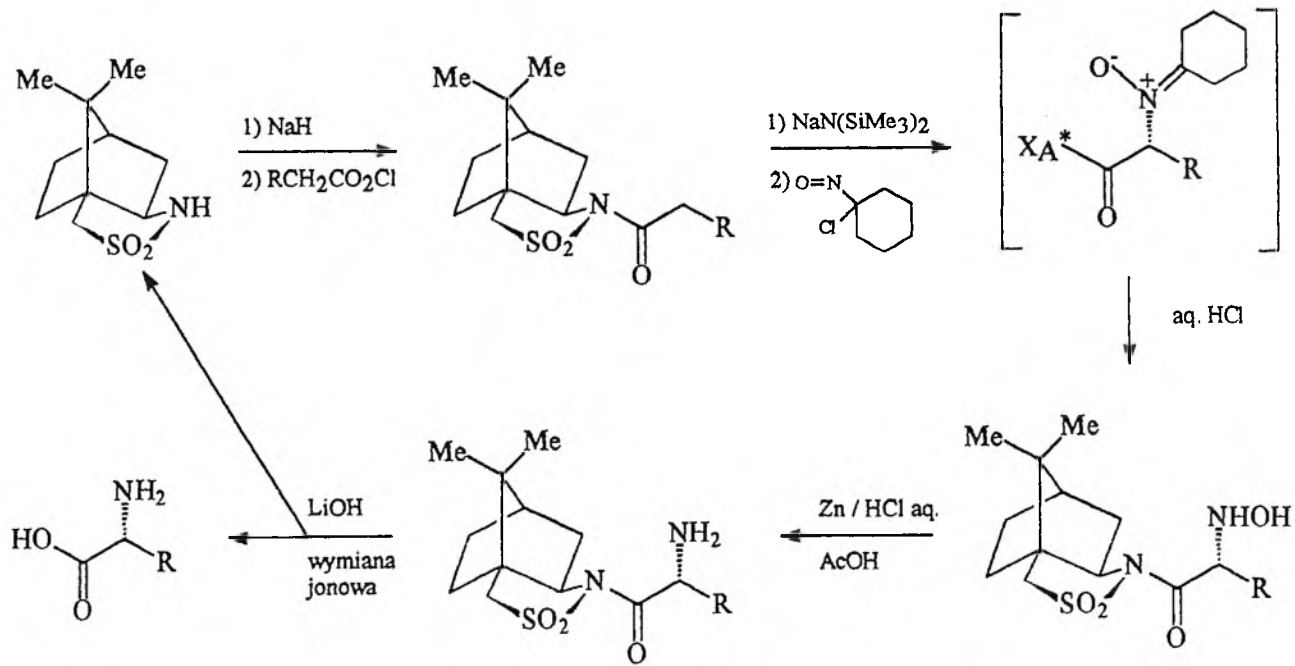
Hydroksyaminowa pochodna otrzymywana była jako pojedynczy diastereoizomer z wydajnością chemiczną $> 70\%$. Hydrogenoliza (Zn/HCl_{aq}), a następnie odszczepienie grupy pomocniczej dostarczały finalnego α -aminokwasu z wydajnością $> 95\%$ i $ee > 99\%$. Tak wysoka stereoselektywność tłumaczona



Schemat 19



Schemat 20



Schemat 21

jest budową przestrzenną produktu przejściowego, będącego chelatowanym *Z*-enolanem. Jest on atakowany przez cząsteczkę 1-chloro-1-nitrozocykloheksanu od strony *Re* na C(α), przeciwnej do wolnej pary elektronowej na atomie azotu. Istnieje również zależność między konfiguracją absolutną otrzymanego aminokwasu a konfiguracją sultamu: z (*2R*)-bornane-10,2-sultamu otrzymujemy (*2R*)- α -AA [53].

Metoda ta daje także dostęp do diastereomerycznie czystych aminokwasów mających w cząsteczce drugie centrum asymetrii [53].

7. REAKCJE AMINOWANIA NUKLEOFILOWEGO

N-acylowana pochodna oksazolidynonu stosowana jest również w reakcjach syntezy α -AA drogą aminowania nukleofilowego [54]. W metodzie tej kluczowym dla czystości optycznej jest etap halogenowania enolanu boranowego, otrzymywanego w reakcji oksazolidynonu z di-*n*-butylotrifluorometanosulfonyloksyboranem (schemat 22).

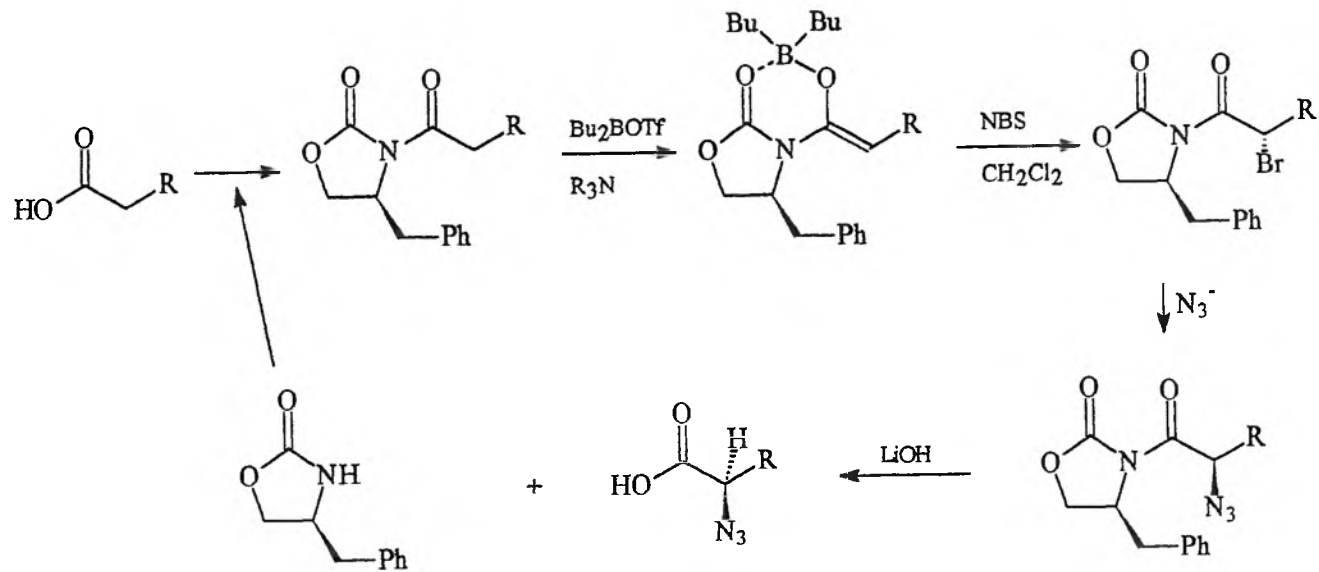
Rodzaj indukcji asymetrycznej związany jest z elektrofilowym atakiem atomu halogenu od strony *Si*. Spośród fluorowców najlepszą diastereoselektywność daje brom, prawdopodobnie z powodu swoich rozmiarów (jodki nie są stabilne w temperaturze pokojowej), [55].

Mieszanie diastereoizomerów łatwo można rozdzielić metodami chromatograficznymi. Substytucja atomu bromu grupą azydkową jest reakcją typu S_N2 , biegnącą z inwersją konfiguracji. Zastosowanie standardowych warunków podstawienia (NaN_3 , DMF lub DMSO, 0°C) powoduje wystąpienie ok. 5–9% epimeryzacji, podczas gdy przeprowadzenie reakcji za pomocą azydku tetrametyloguanidynowego (TMGA) w CH_2Cl_2 (0°C) zmniejsza ryzyko racemizacji do ok. 1% [55]. Redukcję grupy azydkowej do aminowanej można przeprowadzić zarówno przed, jak i po usunięciu chiralnej grupy pomocniczej. Reakcja ta przebiega bez komplikacji zarówno dla nieracemizujących ($R = Bn$), jak i skłonnych do racemizacji ($R = Ph$) pochodnych.

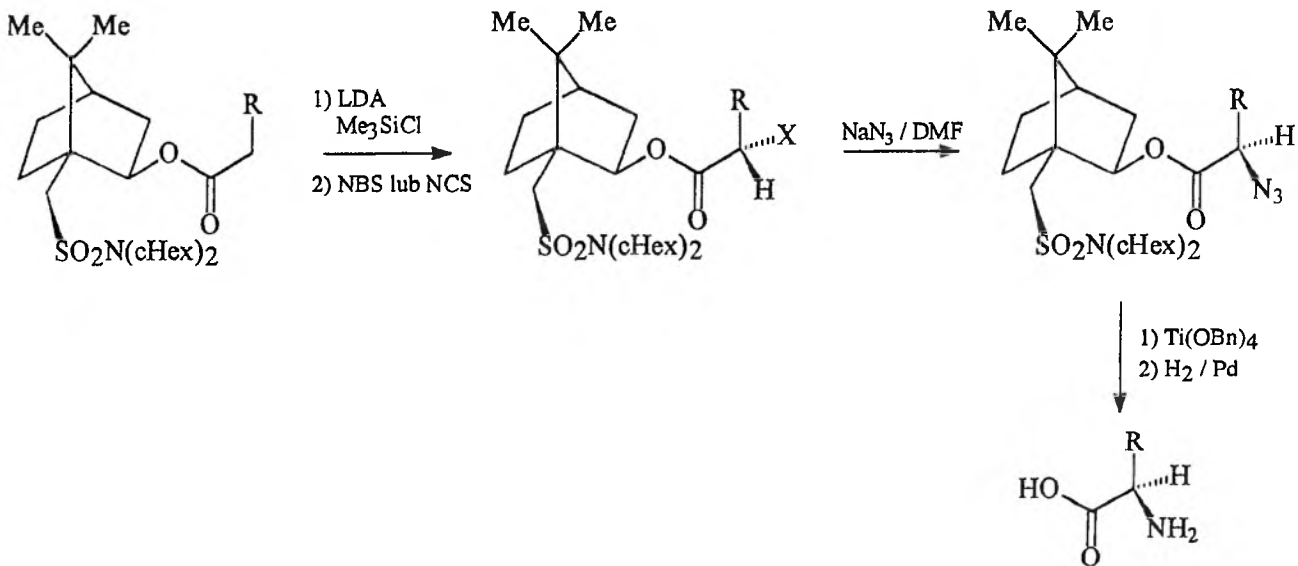
Zmydlenie oksazolidynonu dla mniej przestrzennie zatłoczonych grup *R* przeprowadzić można z sukcesem za pomocą LiOH lub $Ti(OBn)_4$. Dla *R* takich, jak *t*Bu lepsze wyniki daje zastosowanie LiOOH. Stosunek stereoisomerów aminokwasu finalnego jest bardzo wysoki ($[S]:[R] \sim 99:1$), podobnie jak wydajność chemiczna (95–100%).

Często stosowaną w reakcjach aminowania nukleofilowego grupą pomocniczą jest pochodna kwasu kamforosulfonowego [56] (schemat 23).

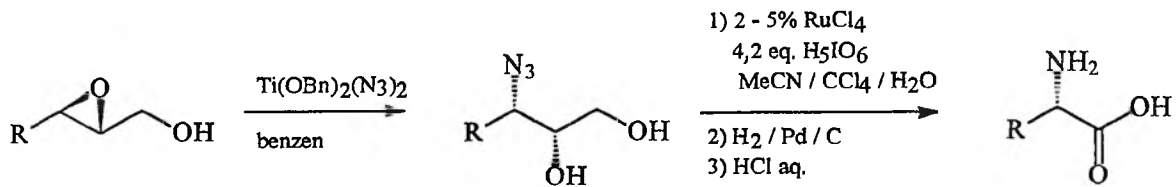
Wysoce stereoselektywne bromowanie *O*-silylowanego enolanu związane jest z preferencyjnym atakiem atomu halogenu od strony *Si* wiązania nienasyconego (strona *Re* osłonięta jest przez pierścienie cykloheksylowe), [51]. Podstawienie grupą azydkową przeprowadzić można efektywnie (wyd. 93–100%, czystość optyczna (op) = 91–97%) za pomocą NaN_3 /DMF w temperaturze



Schemat 22



Schemat 23



Schemat 24

pokojujowej. Krystalizacja lub rozdział chromatograficzny (dla $R = \text{Hex}$) podnosi *de* do ponad 96%. Transestryfikacja (usunięcie grupy pomocniczej) i następnie hydrogenoliza dostarcza α -aminokwasu z wydajnością chemiczną 72–87% i *ee* > 94%. Chiralna grupa pomocnicza może zostać odzyskana po reakcji drogą rozdziału chromatograficznego lub przez ekstrakcję.

Dobrymi związkami pomocniczymi w reakcjach tego typu są również epoksydy. Trans-2,3-epoksyalkohole [57], które mogą być otrzymywane m.in. z wykorzystaniem procedury oksydacyjnej Sharplessa [58], są regioselektywnie otwierane przez nukleofilowe związki azotowe w pozycji C_3 . Stopień selektywności wybitnie podnosi zastosowanie alkoksylowych pochodnych tytanu jako „nośników” grupy azydkowej (zamiast $\text{NaN}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$), prowadzenie tych reakcji w podwyższonej temperaturze i mediach takich, jak benzen czy eter. Reguły te nie stosują się do związków o konfiguracji *cis*, które w analogicznych warunkach nie wykazują wyraźniej C_2 lub C_3 selektywności.

3-azydodiole mogą być łatwo przeprowadzone w α -aminokwasy (schemat 24) z dobrą wydajnością i bez znaczącej utraty czynności optycznej w większości przypadków. Obecność grup elektronoakceptorowych (np. Ph), powodujących labilność przejściowo powstającego aldehydu, obniża czystość optyczną aminokwasu finalnego i jest ograniczeniem stosowalności tej metody.

2,3-epoksykwasy wykazują tendencję do otwierania pierścienia oksiranowego w pozycji C_2 . Reakcje z nukleofilowymi związkami azotu prowadzą do otrzymania różnych β -hydroksyaminokwasów [59].

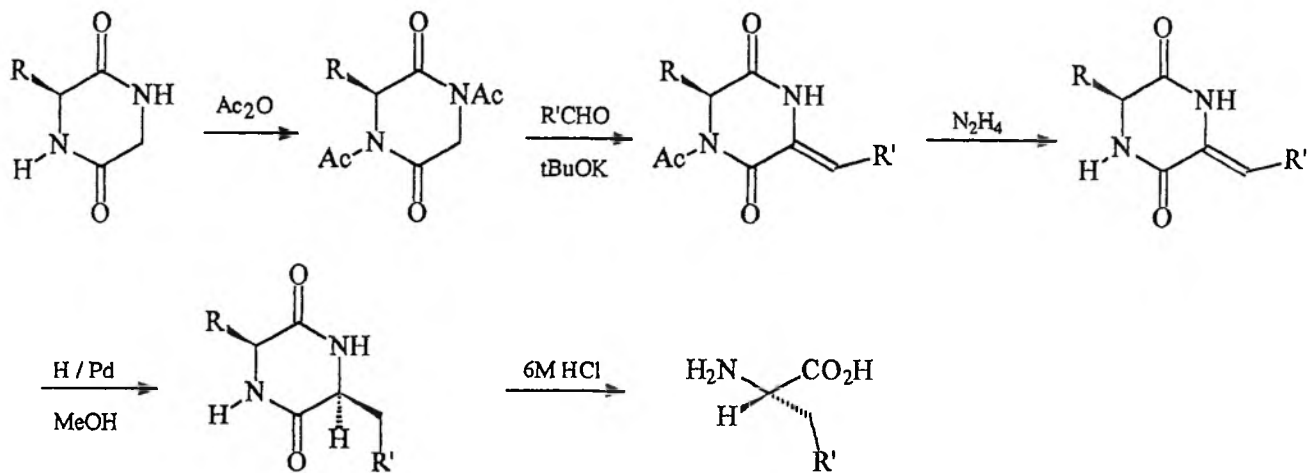
8. REAKCJE WODOROWANIA DEHYDROAMINOKWASÓW

Asymetryczne wodorowanie dehydroaminokwasów, preparatywnie bardzo użyteczna metoda syntezy α -aminokwasów, może zostać przeprowadzone w dwojaki sposób:

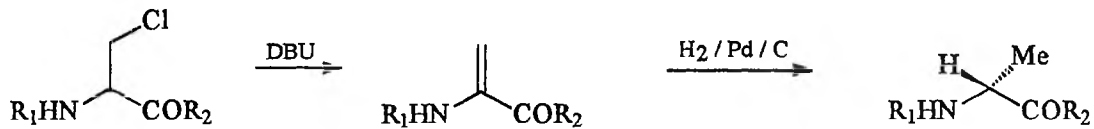
- a) heterogenicznie – z zastosowaniem katalizatora nierozpuszczalnego w użytym do reakcji rozpuszczalniku,
- b) homogenicznie – przy użyciu katalizatora rozpuszczalnego w medium reakcji.

Najczęściej stosowanymi katalizatorami heterogenicznymi są: nikiel Raneya (Ra-Ni), pallad, platyna, $\text{Pd}(\text{OH})_2$, PtO_2 . Ich użycie w reakcjach wodorowania chiralnych, nienasyconych związków pomocniczych dostarcza α -AA z bardzo wysokim stopniem enancjoselektywności.

Jednym z takich chiralnych systemów są analogi diketopiperazyny (Izumiya i wsp. [60]) otrzymywane w reakcjach N,N' -diacylodiketopiperazyn z aldehydami. Ich redukcja jest reakcją wysoce regioselektywną. Addycja wodoru do wiązania podwójnego następuje od strony mniej zatłoczonej, dostarczając izomeru *syn* (schemat 25).



Schemat 25



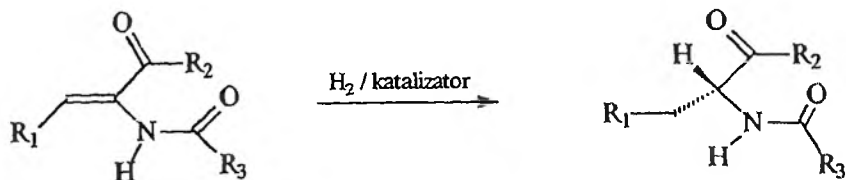
Schemat 26

Hydroliza w gorącym kwasie solnym prowadzi z umiarkowaną wydajnością (25–70%) do α -aminokwasów o enancjoselektywności 65–100%.

Analogiczne reakcje asymetrycznego wodorowania acyklicznych dehydropeptydów opracowane zostały przez Takasakiego i Haradę [61] (schemat 26).

Dehydropeptyd tworzone w reakcji eliminacji HCl z β -chloroalaniny za pośrednictwem DBU (1,8-diazabicyklo[5,4,0]-undecen-7). Wydajność reakcji redukcji wynosi 86–97%, a enancjoselektywność $ee = 74$ –93%. Zarówno konfiguracja absolutna, jak i stopień indukcji asymetrycznej zależą głównie od rodzaju C-końcowego aminokwasu (np. C-terminalna prolina powoduje powstanie wyłącznie (*R*)-Ala z $ee = 89$ –95% bez względu na typ aminokwasu N-końcowego).

Reakcje homogenicznego wodorowania nienasyconych prekursorów α -aminokwasów opierają się na wykorzystaniu rozpuszczalnych katalizatorów; najczęściej są to kationowe katalizatory rodowe, kompleksowane chiralnymi, bifosfinowymi ligandami [62, 63]. Ogólny schemat tego typu reakcji przedstawia się następująco:



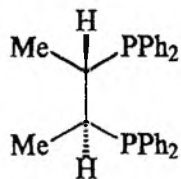
Schemat 27

Wśród stosowanych katalizatorów najpopularniejsze są następujące ligandy bifosfinowe (schemat 28).

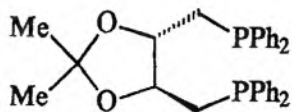
Wysoki stopień enancjoselektywności finalnego aminokwasu ($ee > 75\%$) charakterystyczny jest dla redukcji izomeru *Z* dehydroaminokwasu (względny steryczny). Wydajności są często ilościowe, czystość optyczna produktu zaś nie zależy od charakteru grup R, gdyż zarówno estry, amidy, jak i wolne kwasy dają jednakowo dobre wyniki [64].

Ze względu na swoją atrakcyjność metoda ta jest wciąż rozwijana, a modyfikacje skupiają się głównie na poszukiwaniu nowych, efektywnych ligandów bifosfinowych. Niektóre z ostatnich prac dotyczą np. problemu redukcji dehydroaminokwasów β,β -dwupodstawionych [65, 66]. Dzięki odpowiednio zmodyfikowanym katalizatorom pożądane β -podstawione aminokwasy otrzymywane są z enancjoselektywnością wyższą od 80% i z dobrą wydajnością chemiczną.

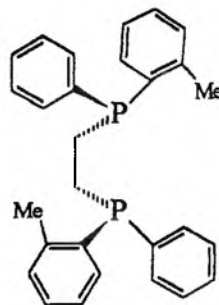
Chiralne katalizatory rodowe znalazły również zastosowanie do asymetrycznego wodorowania dehydropeptydów [67], przy czym osiągnięte proporcje diastereoizomerów były wyższe niż w wypadku heterogenicznej redukcji tych samych substratów. Wydajności reakcji były niemalże ilościowe, przy speł-



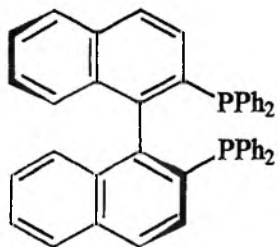
(S,S)-CHIROPHOS



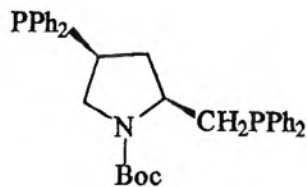
(+)-DIOP



(R,R)-DIPAMP



(S)-BINAP



(S,S)-BPPM

Schemat 28

nieniu wymagań analogicznych, jak dla dehydroaminokwasów, tzn. geometrii *cis* olefiny, oraz obecności acylowej ochrony grupy aminowej na N-terminalnym aminokwasie.

9. REAKCJE SYNTEZY ENZYMATYCZNEJ

Reakcje enzymatycznej syntezy aminokwasów podzielić można na dwie główne grupy:

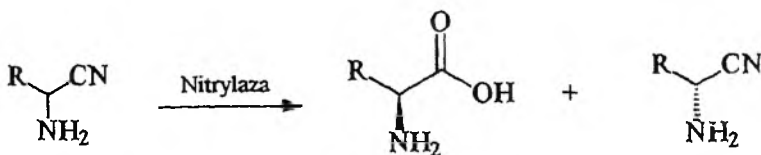
a) rozdział racemicznych mieszanin pochodnych aminokwasów przy użyciu różnorodnych enzymów hydrolitycznych: amidaz, nitrylaz, hydantoinaz, acylaz, esteraz, hydrataz i in.,

b) asymetryczne tworzenie wiązań w związkach prochiralnych, katalizowane przez systemy enzymów, m.in. transaminazy, liazy amonowe.

Enzymy hydrolityczne, selektywnie oddziałując z pochodnymi aminokwasów, dostarczają jednego enancjomeru, najczęściej o konfiguracji L, drugi enancjomer pozostawiając bez zmiany. Dobór enzymu uzależniony jest od rodzaju wiązania, które ma zostać zhydrolizowane, oraz od spełnienia przezeń kilku wymagań, warunkujących efektywność procesu, jak:

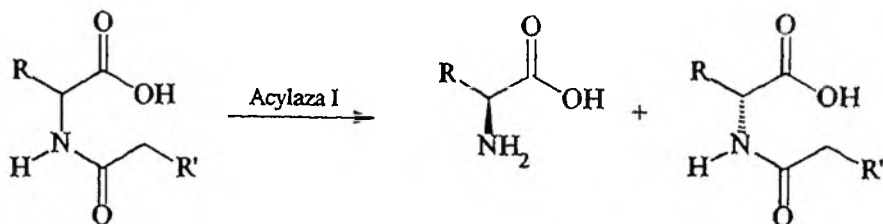
- łatwa dostępność enzymu,
- stabilność w warunkach reakcji,
- wysoka czystość optyczna produktu finalnego,
- specyficzność substratowa,
- łatwość odzyskania i regeneracji.

Przykładem ilustrującym te rozważania może być enancjoselektywna hydroliza α -aminonitryli, otrzymanych w syntezie Streckera [68]:

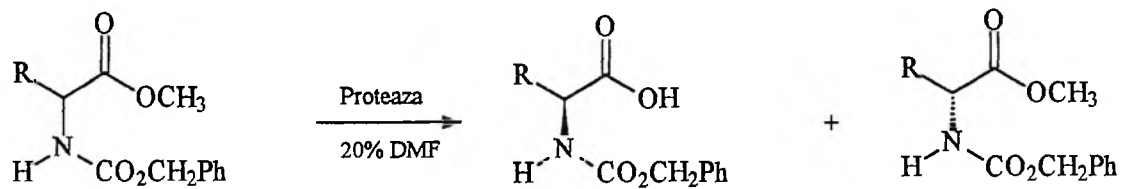


Schemat 29

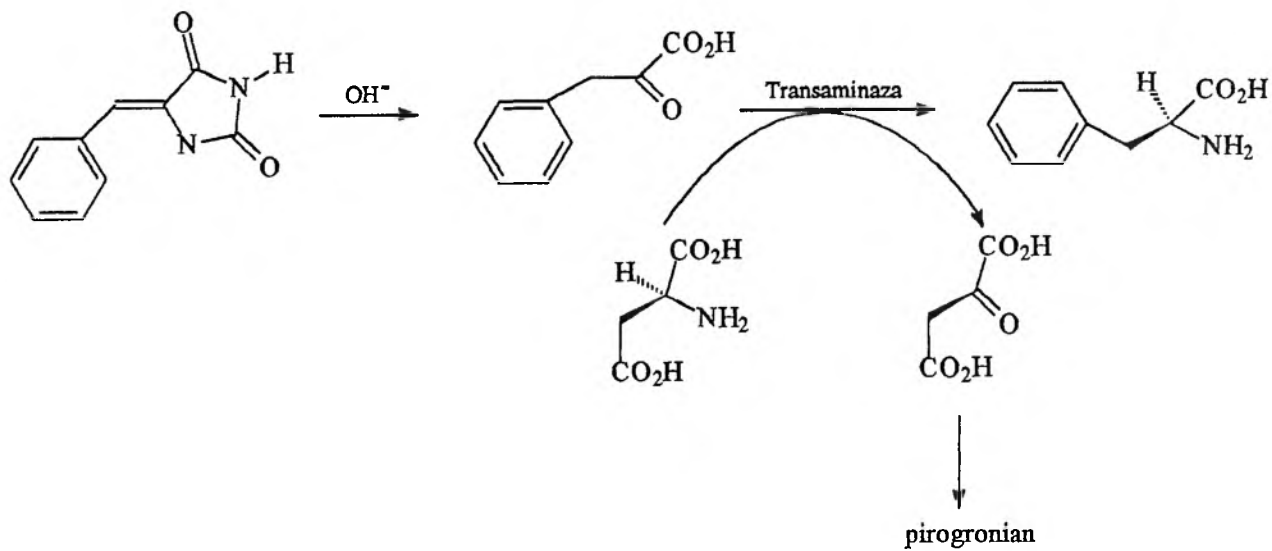
Jedną z najwszechstronniejszych acylaz, hydrolizujących grupy N-acetylowe, chloroacetylowe i metoksyacetylowe, jest acylaza I [69]:



Schemat 30



Schemat 31



Schemat 32

Enancjomer *R* może być, po oddzieleniu aminokwasu o konfiguracji *L*, dalej hydrolizowany metodami chemicznymi, dostarczając izomeru *D* o wysokiej czystości optycznej. Acylaza I nie hydrolizuje pochodnych proliny i innych cyklicznych aminokwasów.

N-acylowe estry aminokwasów mogą być enancjoselektywnie hydrolizowane do *N*-acyloaminokwasów za pomocą proteaz [70] (schemat 31).

Przykładem takiej proteazy może być np. termitaza, używana przez Łankiewicza i wsp. [71] do selektywnego rozdziału estrów *N*-*t*-butoksykarbonyloaminokwasów (Boc-AA). Do hydrolizy estrów, zwłaszcza trifluoroetylowych, mogą być również stosowane lipazy [72], papaina, α -chymotrypsyna [73] z równie dobrą wydajnością i enancjoselektywnością.

Reakcje asymetrycznego tworzenia wiązań w związkach prochiralnych mogą być katalizowane zarówno przez systemy całych komórek [74], jak i przez immobilizowane (osadzone na nośniku) enzymy.

Znajdują one zastosowanie w wielkoskalowej produkcji aminokwasów o dużym zapotrzebowaniu przemysłowym (np. fenyloalaniny używanej w produkcji słodzika – aspartamu). Jedną z metod jej syntezy wymaga np. zastosowania transaminazy [75] (schemat 32).

Baldwin i wsp. [76] opracowali również metodę syntezy niektórych aminokwasów z analogicznych α -ketokwasów, przy użyciu transaminazy aspartylowej klonowanej z *E. coli*. Donorami grupy aminowej były L-Glu lub L-Asp. Enzym wykazuje szeroką specyficzność substratową. Metoda jest szczególnie przydatna do syntezy aminokwasów aromatycznych (Phe, Tyr, Trp). Aminokwasy alifatyczne dają bardzo niskie wydajności.

Systemy enzymów umożliwiają również syntezę aminokwasów z α,β -nienasyconych kwasów karboksylowych [77], β -halogeno- α -aminokwasów [78] i wielu innych. Metody te są wciąż rozwijane i ulepszane, a możliwość coraz szerszego uzyskiwania enzymów w drodze laboratoryjnej (klonowanie) sprawia, że odgrywają one coraz szerszą rolę w produkcji aminokwasów, zarówno na skalę przemysłową, jak i laboratoryjną.

Praca finansowana przez KBN, grant DS/8244-4-0094-7.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R. M. Williams, *Synthesis of Optically Active α -Amino Acids*, Pergamon Press, Oxford 1989.
- [2] R. O. Duthaler, *Tetrahedron*, 1994, **50**, 1539.
- [3] A. Strecker, *Liebigs. Ann. Chem.*, 1850, **75**, 27.
- [4] K. Harada, *Nature*, 1963, **200**, 1201.
- [5] K. Harada, T. Okarawa, *J. Org. Chem.*, 1973, **38**, 707.
- [6] K. Weinges, K. Gries, B. Stemmler, W. Schrank, *Chem. Ber.*, 1977, **110**, 2089.
- [7] D. M. Stout, L. A. Black, W. L. Matier, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 5369.

- [8] K. Weinges, B. Stemmle, *Chem. Ber.*, 1973, 106, 2291.
- [9] K. Weinges, G. Brune, H. Dorste, *Liebigs Ann. Chem.*, 1980, 112.
- [10] K. Weinges, H. Brachmann, P. Stahnecker, H. Rodewald, M. Nixdorf, H. Irngarteringer, *ibid.*, 1985, 566.
- [11] K. Weinges, H. Blacholm, *Chem. Ber.*, 1980, 113, 3089.
- [12] T. K. Chakraborty, K. A. Hussain, G. V. Reddy, *Tetrahedron*, 1995, 51, 9179.
- [13] U. Schöllkopf, U. Groth, C. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1981, 20, 798.
- [14] U. Schöllkopf, H.-J. Neubauer, *Synthesis*, 1982, 861.
- [15] U. Schöllkopf, U. Busse, R. Kilger, P. Lehr, *ibid.*, 1984, 271.
- [16] U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1979, 18, 863.
- [17] U. Groth, U. Schöllkopf, Y.-C. Chiang, *Synthesis*, 1982, 846.
- [18] U. Schöllkopf, J. Nozulak, M. Grauert, *ibid.*, 1985, 55.
- [19] U. Schöllkopf, D. Pettig, U. Busse, *ibid.*, 1986, 737.
- [20] U. Schöllkopf, J. Nozulak, U. Groth, *ibid.*, 1982, 868.
- [21] D. Heerding, P. Bhatnagar, M. Hartmann, P. Kremminger, S. LoCastro, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1996, 7, 237.
- [22] R. Naef, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta*, 1985, 68, 135.
- [23] R. Fritzi, D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, 25, 345.
- [24] R. Fritzi, D. Seebach, *Tetrahedron*, 1988, 44, 5277.
- [25] T. Mukhopadhyay, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta*, 1982, 65, 385.
- [26] D. Seebach, E. Juaristi, D. D. Miller, C. Schickli, T. Weber, *ibid.*, 1987, 70, 237.
- [27] D. Seebach, J. D. Aebi, R. Naef, T. Weber, *ibid.*, 1985, 68, 144.
- [28] D. Seebach, A. Fadel, *ibid.*, 1985, 68, 1243.
- [29] J. F. Dellaria, B. D. Santarsiero, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 6079.
- [30] J. F. Dellaria, B. D. Santarsiero, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 3916.
- [31] R. M. Williams, M.-N. Im, *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 6075.
- [32] R. M. Williams, P. J. Sinclair, D. Zhai, D. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 1547.
- [33] R. Williams, *Aldrichimica Acta*, 1992, 25, 11.
- [34] S.-I. Yamada, T. Oguri, T. Shioiri, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1976, 136.
- [35] W. Oppolzer, R. Moretti, S. Thomi, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 6009.
- [36] W. Oppolzer, R. Moretti, Ch. Zhou, *Helv. Chim. Acta*, 1994, 77, 2363.
- [37] Y. N. Belokon, A. G. Bulychev, S. V. Vitt, Y. T. Struchkov, A. S. Batsanov, T. V. Timefeeva, V. A. Tsyrapkin, M. G. Ryzhov, L. A. Lysova, V. I. Bakhmutov, V. M. Belikov, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 4252.
- [38] Y. N. Belokon, A. S. Sagyan, S. M. Djamgaryan, V. I. Bakhmutov, V. M. Belikov, *Tetrahedron*, 1988, 44, 5507.
- [39] V. I. Tararov, T. F. Savel'eva, N. Y. Kuznetsov, N. S. Ikonnikov, S. A. Orlova, Y. N. Belokon, M. North, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1997, 8, 79.
- [40] J. P. Genet, S. Juge, S. Achi, S. Mallaet, J. R. Montes, G. Levif, *Tetrahedron*, 1988, 44, 5263.
- [41] L. D. Arnold, T. H. Kalantar, J. C. Vederas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 7105.
- [42] L. D. Arnold, R. G. May, S. C. Vederas, *ibid.*, 1988, 110, 2237.
- [43] L. D. Arnold, J. C. G. Drover, J. C. Vederas, *ibid.*, 1987, 109, 4649.
- [44] S. V. Pausare, J. C. Vederas, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 2311.
- [45] K. Nakajima, F. Takai, T. Tanaka, K. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1978, 51, 1577.
- [46] K. Nakajima, M. Neya, S. Yamada, K. Okawa, *ibid.*, 1982, 55, 3049.
- [47] K. Nakajima, T. Tanaka, K. Morita, K. Okawa, *ibid.*, 1980, 53, 283.
- [48] K. Nakajima, H. Ode, K. Okawa, *ibid.*, 1983, 56, 520.
- [49] N. J. Church, D. W. Young, *Tetrahedron Lett.*, 1995, 36, 151.
- [50] D. A. Evans, T. C. Britton, R. L. Dorrow, J. F. Dellaria, *ibid.*, 1988, 44, 5525.
- [51] W. Oppolzer, R. Moretti, *ibid.*, 1988, 44, 5541.

- [52] D. A. Evans, T. C. Britton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 6681.
- [53] W. Oppolzer, O. Tamura, J. Deerberg, *Helv. Chim. Acta*, 1992, **75**, 1965.
- [54] D. A. Evans, J. A. Ellman, R. L. Dorrow, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 1123.
- [55] D. A. Evans, T. C. Britton, J. A. Ellman, R. L. Dorrow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4011.
- [56] W. Oppolzer, R. Pedrosa, R. Moretti, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 831.
- [57] M. Caron, P. R. Carlier, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 5185.
- [58] N. Nagaoka, Y. Kishi, *Tetrahedron*, 1981, **37**, 3783.
- [59] C. G. Cadwell, S. S. Bondy, *Synthesis*, 1990, 34.
- [60] T. Kanamera, S. Lee, H. Aoyagi, N. Izumija, *Tetrahedron Lett.*, 1979, **20**, 4483.
- [61] M. Takasaki, K. Harada, *Chemistry Lett.*, 1984, 1745.
- [62] H. B. Kagan, M. Sasaki, *Optically Active Phosphines: Preparation, Uses, and Chiroptical Properties*, [w:] *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, tom 1, J. Wiley & Sons, New York 1990.
- [63] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, VCH Publishers, Weinheim 1993, rozdz. 2.
- [64] J. Halpern, *Inorganica Chim. Acta*, 1981, **50**, 11.
- [65] M. J. Burk, M. F. Gross, J. P. Martinez, *J. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 9375.
- [66] M. Sawamura, R. Kuwano, Y. Ito, *ibid.*, 1995, **117**, 9602.
- [67] I. Ojima, T. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 1239.
- [68] T. Ch. Bhalla, A. Muira, A. Wakamoto, Y. Ohba, K. Furuhashi, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1992, **37**, 184.
- [69] H. K. Chenault, J. Dahmer, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 6354.
- [70] T. Miyazawa, H. Iwanaga, T. Yamada, S. Kuwata, *Chirality*, 1992, **4**, 427.
- [71] L. Łankiewicz, F. Kasprzykowski, Z. Grzonka, U. Kettmann, P. Hermann, *Bioorganic Chem.*, 1989, **17**, 275.
- [72] T. Miyazawa, H. Iwanaga, S. Ueji, T. Yamada, S. Kuwata, *Chemistry Lett.*, 1989, 2219.
- [73] B. Schricker, K. Thirring, H. Berner, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1992, **2**, 387.
- [74] I. Chibata, T. Tosa, *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, 1982, **10**, 197.
- [75] E. M. Meijer, W. H. J. Boesten, H. E. Schoemaker, J. A. M. Van Balken, [w:] *Biocatalysts in Organic Synthesis*, J. Tramper, H. C. Van der Plas, P. Linko (red.), Elsevier Pub., Amsterdam 1985.
- [76] J. E. Baldwin, R. L. Dyer, S. C. Ng, A. J. Pratt, M. A. Russel, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 3745.
- [77] S. Yamada, K. Nabe, N. Izuo, K. Nakamichi, I. Chibata, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1981, **28**, 773.
- [78] M. Akhtar, M. A. Cohen, D. Gani, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 2413.

**KINETYKA SZYBKICH
REAKCJI DWUCZĄSTECZKOWYCH
BADANYCH ZA POMOCĄ
WYGASZANIA FLUORESCENCJI
III. METODA JEDNOFOTONOWA**

**KINETICS OF FAST
BIMOLECULAR REACTIONS
STUDIED BY FLUORESCENCE QUENCHING
III. SINGLE PHOTON COUNTING**

Marek Sikorski

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

Abstract

Wstęp

1. Metody wyznaczania funkcji aparaturowej
2. Procedury pomiarowe
3. Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

The aim of this paper is to review the most widely used technique for studies of fast bimolecular reactions — Time Correlated Single Photon Counting Technique (TCSPCT). The TCSPCT has become one of the most powerful tools to investigate the fluorescence time behaviour. The most prominent point of this method is the use of time-resolved fluorescence quenching as a method for studying diffusion-controlled reactions. The experimentally measured fluorescence decay $D(t)$ is the convolution of the instrument response function $E(t)$ and the fluorescence decay function $I(t)$. The problem to solve is simply to determine the function $I(t)$ when both $D(t)$ and $E(t)$ are known. In practice, however, the problem is highly complicated due to severe experimental distortions and correlations between adjusted parameters. In this paper we have attempted to evaluate the possibilities and limitations of TCSPCT under various conditions in determining the fluorescence quenching kinetics. To investigate fluorescence quenching using SCK theory it is essential to determine the values of R , D and κ , because these parameters describe the rate coefficient of the reaction between the excited donor and the quencher — $k(t)$. D represents the sum of the diffusion coefficients and R the sum of the radii of the donor in the electronic excited state and of the quencher respectively, and κ represents the specific rate constant. However, from the point of view of the fluorescence decay measurement, it is necessary to determine the values of τ^0 , S , G_0 and τ_r , where G_0 is a scaling factor. In this paper particular emphasis is placed on the method enabling the determination of the numerical values of $E(t)$ or the elimination of it from the procedure of data fitting according to SCK theory. Table 1 summarises details of experiment when the TCSPCT was employed to study kinetics of fast bimolecular reactions by observation of fluorescence quenching.

WSTĘP

Często stosowaną metodą rejestracji zaników fluorescencji jest metoda oparta na czasowo skorelowanym zliczaniu pojedynczych fotonów – TCSPC (*Time Correlated Single Photon Counting*). Ze względu na swoje zalety, ta metoda detekcji jest często wykorzystywana w badaniach kinetyki wygaszania fluorescencji. Metoda TCSPC została omówiona w licznych monografiach i pracach przeglądowych [1–7]. Niniejszy artykuł nie omawia zatem samej metody detekcji opartej na TCSPC, ma na celu natomiast zwrócenie uwagi na kilka praktycznych aspektów oraz problemów mających znaczenie dla oceny wiarygodności pomiarów wygaszania fluorescencji uzyskiwanych z wykorzystaniem aparatury pracującej na podstawie metody TCSPC. Omówienie przedstawione w tej pracy pomoże, jak mam nadzieję, lepiej zaplanować przyszłe pomiary oraz pozwoli zrozumieć dotychczasowe trudności napotymane w trakcie tego typu badań. Ponadto, w sytuacji gdy kinetyka zaniku fluorescencji donora w obecności wygaszacza jest dyskutowana na podstawie różnych modeli kinetycznych, których słuszność jest weryfikowana na podstawie danych uzyskanych z badań doświadczalnych, występujący czasami brak informacji o warunkach i sposobie wykonywania pomiarów utrudnia niezależną interpretację uzyskanych wyników. Niestety, w niektórych pracach poświęconych kinetyce szybkich reakcji dwucząsteczkowych badanych za pomocą wygaszania fluorescencji podane informacje o warunkach i sposobie wykonywania pomiarów są bardzo skąpe.

1. METODY WYZNACZANIA FUNKCJI APARATUROWEJ

Zanik fluorescencji $D(t)$ rejestrowany na aparaturze, wykorzystującej czasowo skorelowane zliczanie pojedynczych fotonów, można przedstawić jako splot funkcji aparaturowej $E(t)$, tzw. funkcji *IRF* (*Collective Instrument Response Function*) i funkcji opisującej rzeczywisty zanik fluorescencji $I(t)$, [8–10]:

$$D(t) = E(\lambda_{wzb}, \lambda_{em}) \otimes I(t), \quad (1)$$

gdzie $E(\lambda_{wzb}, \lambda_{em})$ oznacza, że funkcję aparaturową wyznaczono, wykorzystując długość fali światła wzbudzającego λ_{wzb} , a jej rejestrację prowadzono przy długości fali światła emitowanego λ_{em} . \otimes zaś oznacza splot funkcji, w tym wypadku, $E(t) \otimes I(t) = \int_0^t (t-t') I(t') dt'$.

Spotyka się też w literaturze, np. w pracach [11, 12], inne sposoby przedstawiania $D(t)$, np. jako splotu kilku funkcji aparaturowych, opisujących wpływ poszczególnych elementów aparatury i funkcji opisującej rzeczywisty zanik fluorescencji $I(t)$. Dla potrzeb tej pracy, będę w dalszym ciągu zakładał, że rejestrowana krzywa zaniku fluorescencji, $D(t)$, opisana jest równaniem (1). Parametry $I(t)$, tzn. parametry funkcji opisującej rzeczywisty zanik fluorescencji

cji, można wyznaczyć wykorzystując równanie (1). Istnieje kilka metod prowadzących do rozwiązania tego równania i wyznaczenia parametrów funkcji opisującej rzeczywisty zanik natężenia fluorescencji, $I(t)$. Nie ma jednak obecnie ogólnej metody analitycznego określenia $I(t)$ na podstawie wyznaczonych doświadczalnie wartości $D(t)$ i $E(t)$. W każdej z metod wyznaczania parametrów $I(t)$ trzeba jawnie założyć postać tej funkcji. Stosowanymi w praktyce metodami wyznaczania parametrów $I(t)$ są:

- nieliniowa metoda najmniejszych kwadratów rozwikłania splotu przez splot [1–3, 8, 13, 14],
- metoda transformacji Fouriera [1–3, 15],
- metoda momentów [1–3, 16],
- metoda funkcji modulacyjnych [1–3, 13, 17],
- metoda transformacji Laplace’a [1–3, 13],
- metoda szeregów wykładniczych [1, 3, 13],
- metoda powierzchni fazowej [1],
- metoda różnicowa [1].

Pominięto w tym wyszczególnieniu tzw. analizę globalną [18–20], która zasługuje niewątpliwie na uwzględnienie, nie była jednak nigdy stosowana do analizy krzywych zaniku, w których uwzględniano tzw. efekt przejściowy.

Z porównania tych metod wynika, że nieliniowa metoda najmniejszych kwadratów rozwiązywania splotu przez splot jest najbardziej uniwersalna, daje najlepsze rezultaty i jest najczęściej stosowana [1, 8, 13, 21, 22]. Parametry $I(t)$ można wyznaczyć z równania (1), jeżeli wcześniej uzyska się pewne informacje o funkcji aparaturowej $E(t)$. Pokrótkie omówię cztery metody pozwalające na wyznaczenie wartości liczbowych funkcji aparaturowej, $E(t)$, lub jak w wypadku ostatniej z omawianych tu metod wyeliminowanie jej z dalszych obliczeń prowadzących do wyznaczenia parametrów $I(t)$. Metodami tymi są: CST – *channel shift technique*, PST – *pseudoscatterer technique*, EPSMT – *excitation pulse-shape mimic technique*, DFCM – *delta function convolution method* (metoda ta nazywana jest także *reference convolution method* lub *F/F deconvolution method*). W literaturze, np. w pracach [1, 13, 15, 21–28], omawiane są też inne metody rozwiązywania równania (1), przedstawienie wszystkich metod wykracza jednak znacznie poza ramy tego omówienia.

W celu wyznaczenia wartości liczbowych funkcji aparaturowej, $E(t)$, w metodzie CST wykorzystuje się zjawisko rozpraszania światła. Trzy następne metody to tzw. metody „mimic” (*mimic technique*), ich omówienie i wzajemne porównanie przedstawiono m.in. w pracach [10, 29–31]. W metodach określanych wspólnie jako metody „mimic” zakłada się, że dla związku, który dalej będziemy nazywali związkiem wzorcowym lub krótko wzorcem, znana jest funkcja opisująca rzeczywisty zanik natężenia fluorescencji i znane są parametry tej funkcji. Ostatni warunek nie jest warunkiem koniecznym, ułatwia on jednak bardzo dalsze obliczenia. Jako wzorce wykorzystywane mogą być rozmaite związki wykazujące mierzalną fluorescencję, zawsze jednak powinny one mieć dobrze określony kształt rzeczywistej funkcji zaniku fluorescencji. Po-

miary fluorescencji badanej próby i związku wzorcowego wykonuje się w identycznych warunkach ze szczególnym uwzględnieniem identyczności λ_{wzb} i λ_{em} w obu pomiarach.

W metodzie CST w celu wyznaczenia funkcji aparaturowej, $E(t)$, w miejsce próbki wstawia się związek rozpraszający światło. Impuls wzbudzający ulega rozproszeniu na związku rozpraszającym, co pozwala wartości $E(t)$ uzyskać bezpośrednio z pomiaru sygnału światła rozproszonego. Jeżeli przyjmiemy, że

$$D_r(t) = E(\lambda_{wzb}, \lambda_{wzb}, t), \quad (2)$$

gdzie $D_r(t)$ oznacza zmierzony sygnał pochodzący od światła rozproszonego, to po dodatkowym założeniu, że $E(\lambda_{wzb}, \lambda_{em}, t) = E(\lambda_{wzb}, \lambda_{wzb}, t)$ korzystając z równań (1) i (2) otrzymujemy następujące równanie:

$$D(t) = D_r(\lambda_{wzb}, \lambda_{wzb}, t) \otimes I(t), \quad (3)$$

w którym niewiadomymi są parametry opisujące $I(t)$. Jako związki rozpraszające światło stosuje się najczęściej związki koloidowe, np. Ludox (koloidalny dwutlenek krzemu). Drobną modyfikacją tej metody jest zastąpienie substancji rozpraszającej zwierciadłem. Niewątpliwą zaletą metody CST jest jej prostota, wadą jest natomiast, że, jak pokazano, funkcja aparaturowa $E(t)$, zależy zarówno od długości fali światła wzbudzającego, jak i długości fali światła emitowanego [2, 3, 5, 9, 10, 30]. Oznacza to, że ogólnie:

$$E(\lambda_{wzb}, \lambda_{em}, t) \neq E(\lambda_{wzb}, \lambda_{wzb}, t) \neq E(\lambda_{em}, \lambda_{em}, t). \quad (4)$$

Między innymi Boens [5], analizując dwie funkcje $E(t)$, otrzymane dla dwóch różnych długości fali światła wzbudzającego $\lambda_{wzb} = 292,5$ nm i $\lambda_{wzb} = 585$ nm, zauważył, że funkcje aparaturowe $E(t)$, wyznaczone z wykorzystaniem dwóch różnych długości fali światła wzbudzającego, są względnie przesunięte. Oznacza to w konsekwencji konieczność uwzględnienia tego efektu w równaniu (3). Najczęściej względne przesunięcie $E(t)$ koryguje się, wprowadzając parametr S , dający możliwość względnego przesunięcia $E(t)$ [10]. Parametr S zdefiniowany jest za pomocą równań:

$$E(\lambda_{wzb}, \lambda_{em}, i) = E(\lambda_{wzb}, \lambda_{em}, i) \cdot (1 - S) + E(\lambda_{wzb}, \lambda_{em}, i - 1) \cdot S, \quad (5a)$$

$$E(\lambda_{wzb}, \lambda_{em}, i) = E(\lambda_{wzb}, \lambda_{em}, i) \cdot (1 - S) + E(\lambda_{wzb}, \lambda_{em}, i + 1) \cdot S, \quad (5b)$$

gdzie $E(i)$ są zmierzonymi wartościami funkcji aparaturowej w kanale o numerze i -tym, S zaś o wartościach z przedziału $0 < S < 1$ jest wartością przesunięcia w jednostkach kanału.

Zastosowanie tej poprawki do równań opisujących rzeczywistą funkcję zaniku fluorescencji daje w konsekwencji równania, w których, oprócz nieznanymi parametrów opisujących $I(t)$, pojawia się dodatkowy parametr S . Wiadomo, że kształt funkcji aparaturowej zależy od długości fali światła wzbudzającego, dla której wartości tej funkcji były wyznaczone. Wprowadzenie poprawki S nie uwzględnia tego efektu.

Metoda PST została zastosowana przez Ware'a w 1983 r. [32]. Jeżeli czas życia fluorescencji związku wzorcowego jest bardzo krótki w porównaniu z czasem życia fluorescencji badanego związku, to można przyjąć, że zmierzone wartości $D_m(t)$ dla wzorca dobrze opisują funkcję aparaturową $E(t)$:

$$D_m(t) = E(\lambda_{wzb}, \lambda_{em}, t). \quad (6)$$

Prowadzi to do równania:

$$D(t) = D_m(\lambda_{wzb}, \lambda_{em}, t) \otimes I(t), \quad (7)$$

w którym niewiadomymi są parametry opisujące rzeczywistą funkcję zaniku fluorescencji $I(t)$. Zaletą tej metody jest fakt doświadczalnego wyznaczania funkcji aparaturowej $E(t)$, wadą natomiast to, że jak pokazano w pracy [10], dokładność uzyskiwanych wyników zależy od relacji czasów życia τ_m oraz τ . Ponadto dla pomiarów czasów życia fluorescencji rzędu pikosekund, spełnienie relacji $\tau_m \ll \tau$ jest często niemożliwe lub niesie z sobą konieczność uwzględnienia innych efektów, np. małej wydajności kwantowej fluorescencji, zmiany częstości zliczania fotonów itp.

Metoda EPSMT została opracowana i opisana przez Jamesa i in. [9]. Jak we wszystkich metodach wykorzystujących technikę „mimic”, i w tej metodzie zakłada się, że dwa pomiary zaniku fluorescencji dla badanego związku i związku wzorcowego wykonywane są w takich samych warunkach. Jeżeli znana jest postać funkcji opisującej zanik fluorescencji związku wzorcowego, $I_m(t)$, oraz parametry opisujące tę funkcję, to możliwe jest rozwiązywanie układu równań

$$D(t) = E(\lambda_{wzb}, \lambda_{em}, t) \otimes I(t), \quad (8)$$

$$D_m(t) = E(\lambda_{wzb}, \lambda_{em}, t) \otimes I_m(t) \quad (9)$$

ze względu na parametry opisujące założoną postać zaniku fluorescencji badanej próby, $I(t)$. Jeżeli funkcja opisująca rzeczywisty zanik fluorescencji związku wzorcowego jest funkcją jednowykładniczą

$$I_m(t) = I_m(0) \exp(-t/\tau_m), \quad (10)$$

gdzie $I_m(0)$ oznacza intensywność fluorescencji wzorca w chwili $t = 0$, a τ_m — czas życia fluorescencji wzorca, to funkcję odpowiedzi aparatury $E(\lambda_{wzb}, \lambda_{em}, t)$ otrzymuje się z wyrażenia

$$E(i) = D_m(i) - D_m(i-1) \exp(-\varepsilon/\tau_m), \quad (11)$$

gdzie i oznacza numer kanału analizatora wielokanałowego, ε — czas przypadający na jeden kanał analizatora wielokanałowego. Tak otrzymane wartości funkcji $E(\lambda_{wzb}, \lambda_{em}, t)$ można następnie wykorzystać w równaniu (1).

Ostatnią z omawianych metod jest metoda konwolucji z wykorzystaniem funkcji delta — **metoda DFCM** — omówiona w pracach [9, 10, 29–31]. W me-

to dzie tej wykonywane są dwa pomiary: dla badanej próbki i związku wzorcowego. W rezultacie otrzymujemy dwa równania (8) i (9). W obu pomiarach, $D(t)$ i $D_m(t)$, funkcja $E(\lambda_{wzb}, \lambda_{em}, t)$ powinna być taka sama, co jest założeniem podstawowym. Dodatkowo zakłada się, że zanik fluorescencji dla związku wzorcowego jest opisany funkcją jednowykładniczą, równanie (10). Biorąc odpowiednio splot funkcji $D(t)$ i $D_m(t)$ z funkcją $I_m(t)$ otrzymujemy [10, 30, 31]:

$$I_m(t) \otimes D(t) = I_m(t) \otimes E(t) \otimes I(t) = D_m(t) \otimes I(t). \quad (12)$$

To właśnie równanie (12) stanowi punkt wyjścia omawianej metody. Jak widać, występuje tutaj wyrażenie $I_m(t) \otimes D(t) = D_m(t) \otimes I(t)$, w którym nie znamy jedynie parametrów funkcji $I(t)$.

Rozwiązując równanie (12) ze względu na $D(t)$ przy dodatkowym założeniu, że $I_m(t)$ opisana jest równaniem (10), otrzymuje się:

$$D(t) = \frac{1}{I_m(0)} \left[\frac{1}{\tau_m} D_m(t) \otimes I(t) + \frac{d}{dt} (D_m(t) \otimes I(t)) \right]. \quad (13)$$

Stosując metodę najmniejszych kwadratów na podstawie równania (13) można wyznaczyć parametry opisujące funkcję $I(t)$. W metodzie DFCM nie wyznacza się więc wartości funkcji aparaturowej $E(t)$, w przeciwieństwie do metod poprzednio omawianych.

2. PROCEDURY POMIAROWE

W celu wyznaczenia na podstawie równania (1) parametrów opisujących rzeczywistą funkcję zaniku fluorescencji, $I(t)$, konieczne jest wykonanie dwóch pomiarów: jednego dla badanej próby i drugiego dla związku wzorcowego (w szczególnych sytuacjach wzorzec zastępuje się związkiem rozpraszającym światło lub zwierciadłem). Dopiero te dwa pomiary pozwalają na badanie rzeczywistego zaniku fluorescencji badanej próby. Niestabilności w pracy aparatury mogą wywoływać efekty wpływające w różny sposób na zniekształcenie lub względne przesunięcie obserwowanych sygnałów $D(t)$ i $D_m(t)$ ($D_r(t)$) i w konsekwencji pogorszenie dokładności pomiarów. W skrajnych przypadkach może to doprowadzić do błędnego przypisania rzeczywistej funkcji zaniku fluorescencji $I(t)$ i błędnego zinterpretowania mechanizmu zaniku fluorescencji. W pracach [5, 10, 12, 30, 33] stwierdzono m.in., że:

- funkcja aparaturowa $E(t)$ zależy od długości fali światła wzbudzającego i długości fali światła emitowanego,
- funkcja aparaturowa $E(t)$ zależy od miejsca i powierzchni naświetlania fotokatody,
- monochromatory siatkowe wprowadzają błąd związany z dyspersją,

– różnica dróg optycznych dla badanej próby i związku wzorcowego powoduje względne przesunięcie wyznaczonych dla nich funkcji aparaturowych $E(t)$.

– funkcja aparaturowa $E(t)$ zależy od częstości zliczania pojedynczych fotonów,

– obecność światła rozproszonego modyfikuje kształt rejestrowanych krzywych zaniku fluorescencji,

– niestabilności w pracy układu wzbudzającego i układu detekcji aparatury wpływają na zmianę kształtu rejestrowanych krzywych zaniku fluorescencji $D(t)$ i $D_m(t)$ ($D_r(t)$) lub ich względne przesunięcie.

Pomimo tego, że niektóre z wymienionych wcześniej efektów można korygować w trakcie obliczeń, procedura taka powinna być ograniczona do minimum, szczególnie wtedy, gdy nie znamy postaci funkcji $I(t)$ [5, 22]. Ze względu m.in. na trudną do wyeliminowania różnicę dróg optycznych w pomiarach $D(t)$ i $D_m(t)$ ($D_r(t)$) praktycznie zawsze w trakcie obliczeń musimy uwzględnić parametr S , zdefiniowany równaniami (5a) i (5b). Symbolicznie możemy to zapisać w postaci:

$$D(t) = E(\lambda_{\text{wzb}}, \lambda_{\text{cm}}, S, t) \otimes I(t). \quad (14)$$

W metodach PST, EPSMT i DFCM poprzez wprowadzenie parametru S eliminuje się jedynie względne przesunięcie skali czasu występujące między $D(t)$ a $D_m(t)$. W metodzie CST wprowadzenie dodatkowej poprawki S wynika natomiast z faktu, że

$$E(\lambda_{\text{wzb}}, \lambda_{\text{cm}}, t) \neq E(\lambda_{\text{wzb}}, \lambda_{\text{wzb}}, t). \quad (15)$$

Zaproponowano, m.in. w pracach [34, 35], rozwiązania techniczne mające na celu wyeliminowanie lub ograniczenie braku stabilności aparatury TCSPC w pomiarach krótkich czasów życia fluorescencji. Jednak, pomimo stosowania rozmaitych rozwiązań technicznych, istotny wpływ na dokładność, z jaką wykonywane są pomiary, a więc również na dokładność wyznaczanych w obliczeniach parametrów rzeczywistej funkcji zaniku fluorescencji, ma przyjęta procedura wykonywania pomiarów $D(t)$ i $D_m(t)$ ($D_r(t)$). Obecnie przedstawię stosowane w badaniach doświadczalnych procedury pomiarowe.

A. Najczęściej stosowana procedura pomiarowa polega na wykonaniu pomiaru kolejno dla badanej próby i związku wzorcowego. Częstość wykonywania pomiarów dla związku wzorcowego jest dowolna i w praktyce może to być nawet tylko jeden pomiar.

B. W metodzie zaproponowanej przez Brittena i Lockwooda [36] pomiary wykonuje się dla badanej próby i dwóch związków wzorcowych różniących się czasami życia fluorescencji. Obliczenia początkowe wykonywane są tylko z wykorzystaniem związków wzorcowych w ten sposób, aby otrzymać dla obu

możliwie zbliżone do literaturowych czasy życia ich fluorescencji. Po takim „samouzgodnieniu” funkcję aparaturową $E(t)$ wyznaczoną dla związków wzorcowych wykorzystuje się w obliczeniach wykonywanych dla badanej próby.

C. Wijnaendts van Resandt i inni w pracy [30] zaproponowali bardzo interesujące rozwiązanie polegające na tym, że wiązka wzbudzająca jest dzielona za pomocą płytki światłodzieliącej. Pozwala to na wzbudzenie badanej próby i związku wzorcowego impulsem światła wzbudzającego pochodzącym z tego samego impulsu laserowego. Wstawienie optycznej linii opóźniającej w wiązkę światła wychodzącego z badanej próby pozwala na zebranie danych najpierw dla związku wzorcowego, a następnie dla badanej próby. Metoda ta pozwala wyeliminować przede wszystkim niestabilności związane z pracą układu wzbudzającego.

D. Zaproponowano, aby pomiar sygnału zaniku fluorescencji badanej próby i związku wzorcowego był wykonywany naprzemiennie co określoną liczbę impulsów wzbudzających [35, 37]. Uzyskać to można, umieszczając kucwety z badaną próbą i związkiem wzorcowym na stoliku obrotowym, który sterowany z zewnątrz pozwala na naprzemiennie wstawianie ich w bieg wiązki wzbudzającej i sprzęganie tych zmian z układem analizy danych.

E. Birch i inni w pracach [38, 39] zaproponowali sposób jednoczesnego pomiaru badanej próby i funkcji aparaturowej $E(t)$. W metodzie tej konieczne jest jednak zastosowanie dwóch identycznych układów detekcji.

F. Ostatnio [40, 41] zaproponowano modyfikację metody A, która polega na wykonywaniu dla każdego stężenia wygaszacza pomiarów w cyklu: (i) badana próba z wygaszaczem, (ii) związek wzorcowy, (iii) związek odniesienia (próba bez wygaszacza), (iv) badana próba z wygaszaczem. Metoda ta pozwala bardziej obiektywnie śledzić zachowanie się aparatury, a także kontrolować zachowanie badanych związków.

3. PODSUMOWANIE

Czas życia fluorescencji ksantionu (XT-d₀), wyznaczony w pracach poświęconych metodzie EPSMT (58 ps w 3-metylopentanie) [9] i metodzie DFCM (23 ps w benzenie) [10], odbiega dosyć znacznie od wartości podawanych przez Toppa i wsp. (25 ps w 3-metylopentanie i 11 ps w benzenie) w pracy [42]. Podawane w pracy [31], poświęconej metodzie DFCM, wartości czasu życia fluorescencji XT-d₀ to 88 ps w etanolu i 90 ps w metylocykloheksanie, także odbiegają znacznie od podawanych przez Toppa i wsp., a równych odpowiednio 17 ps i 14 ps. Wartości czasu życia fluorescencji XT-d₀ przedstawione przez Toppa i wsp. dla wszystkich użytych rozpuszczalników, poza perfluorowęglowodoraми, wydają się najbardziej wiarygodne m.in. ze względu na

parametry wykorzystywanej przez nich aparatury TCSPC ($\text{FWHM} = 25$ ps). Ich niektóre wyniki można też porównać z uzyskanymi przez innych autorów. Są one w bardzo dobrej zgodności z wynikami podanymi np. w pracy [33]. Topp i wsp. [42] podają ponadto, że odchylenie standardowe wyznaczone na podstawie pomiarów czasu życia fluorescencji XT-d_0 w izooktanie, wykonanych w czasie trzech różnych dni, wynosiło około 1 ps. W pracy tych autorów nie ma niestety informacji ani o czystości, ani o sposobach oczyszczania stosowanych rozpuszczalników. Dla rozpuszczalników innych niż perfluorowęglowodory czystość tych rozpuszczalników nie wydaje się odgrywać istotnej roli ze względu na bardzo krótki czas życia fluorescencji XT-d_0 w tych rozpuszczalnikach. Jednak w perfluorowęglowodorach czas życia fluorescencji XT-d_0 ulega znacznemu wydłużeniu. Wyznaczone przez Toppa i wsp. czasy życia fluorescencji XT-d_0 w pf-MCH (165 ps) i XT-d_0 w pf-n-heksanie (162 ps) różnią się dosyć znacznie od wyznaczonych przez Steera i wsp. (175 ps i 178 ps w pf-n-heksanie oraz 175 ps i 183 ps w pf-1,3-DMCH) [40, 41] oraz wartości podawanych w pracach [45, 46] – 178 ps i 181 ps w pf-1,3-DMCH. Możliwa obecność np. węglowodorów i tlenu w rozpuszczalnikach perfluorowęglowodorowych użytych przez Toppa i wsp. byłaby częściowo wytłumaczeniem tych różnic. Omówienie to wskazuje, że nawet w relatywnie prostych badaniach można napotkać stosunkowo duże problemy związane z analizą danych. Jako ciekawostkę można potraktować w tym momencie fakt, że duże odstępstwa w wyznaczonych czasach życia wystąpiły w pracach rekomendujących nowe metody analizy danych zbieranych na układzie TCSPC. Tłumaczy to dodatkowo duże trudności napotymane dotychczas w analizie kinetyki szybkich reakcji dwucząsteczkowych badanych za pomocą wygaszania fluorescencji [47]. Ograniczenia i błędy wyznaczenia poszczególnych parametrów kinetycznych teorii Smoluchowskiego–Collinsa–Kimballa omówiono ostatnio w pracach [48, 49]. Omówiono tam też możliwości i kryteria doboru warunków pomiaru na aparaturze TCSPC, tak aby możliwe było analizowanie otrzymanych krzywych kinetycznych na podstawie teorii Smoluchowskiego–Collinsa–Kimballa.

W badaniach kinetyki wygaszania fluorescencji częściowo kontrolowanej przez dyfuzję w roztworze najczęściej wykorzystywano aparaturę pracującą na podstawie skorelowanego czasowo zliczania pojedynczych fotonów. W tab. 1 zestawiono podstawowe dane ilustrujące właściwości wykorzystywanej w tych badaniach aparatury oraz stosowane metody wyznaczania funkcji aparaturowej (Metoda) i procedury wykonywania pomiarów (Procedura). W tabeli tej umieszczono wartości całkowitej szerokości w połowie maksimum funkcji aparaturowej $E(t)$ (FWHM) oraz wykorzystywany w pomiarach czas przypadający na jeden kanał analizatora wielokanałowego (czas/kanał). W tab. 1 umieszczono tylko przykładowe dane o aparaturze, za pomocą której obserwowano inny niż jednowykładniczy zanik fluorescencji donora w obecności wygaszacza, który następnie analizowano i przypisywano kinetyce procesów

Tabela 1. Zestawienie właściwości aparatury używanej w badaniach kinetyki wygaszania fluorescencji, stosowanych metod wyznaczania funkcji aparaturowej $E(t)$ oraz procedur eksperymentalnych^a

FWHM [ps]	Czas/kanal [ps]	Metoda	Procedura	Rok, piśmiennictwo
16700	390	CST	A	1978 [50]
11400	338	inne	A	1973 [51], 1975 [52]
2500	200	inne	A	1992 [53], 1993 [54]
2500	123	inne	C	1980 [16]
2000	?	DFCM	A	1987 [55], 1989 [56], 1991 [57]
?	?	inne	?	1990 [58]
?	?	inne	?	1991 [59]
400	4,13	EPSMT	A	1992 [60]
280	42	CST	A	1988 [61]
150	45	DFCM	C	1983 [30]
110	36,2	CST	A	1988 [62]
90	20,8	CST	A	1991 [63]
80–90	10,4	CST	A	1990 [64]
77	10,4	CST	A	1989 [65]
70	4,6	PST	A	1990 [66]
65	4,6	CST	A	1989 [67]
35	4,9	?	?	1991 [68]
35	2,75	EPSMT	F	1993 [40], 1995 [41]

^a Oznaczenia omówiono w tekście.

częściowo lub całkowicie kontrolowanych przez dyfuzję. Pominięto natomiast prace, w których obserwowany zanik fluorescencji mimo obecności wygaszacza był jednowykładniczy. Jak widać z danych umieszczonych w tab. 1, w badaniach kinetyki wygaszania fluorescencji stosowana była aparatura z układem detekcji pracującym na podstawie skorelowanego czasowo zliczania pojedynczych fotonów o wartościach FWHM funkcji aparaturowej $E(t)$ od 35 ps do 16 700 ps. Rozdzielczość czasowa w tych badaniach wynosiła od 2,75 ps do 390 ps na jeden kanał analizatora wielokanałowego. Nie zawsze podawane są w pracach informacje o stosowanej aparaturze lub o procedurze wykonywanych pomiarów, dlatego w tab. 1 do oznaczenia braku informacji stosowano znak zapytania. Jeżeli autorzy stosowali inne metody rozwiązywania równania (1), niż te przedstawione w tej części pracy, zaznaczono to w tab. 1 jako „inne”.

Badania kinetyki wygaszania fluorescencji prowadzi się także z wykorzystaniem aparatury pracującej na podstawie innych niż TCSPC metod detekcji. Stosuje się w tych badaniach m.in. aparaturę pracującą na podstawie metod podwyższania częstości (*upconversion*) [66, 67] i metod fazowo-modulacyjnych, np. [69].

Mam nadzieję, że omówienie zaprezentowane w tej pracy pozwoli lepiej zrozumieć ograniczenia wynikające ze stosowania metody zliczania pojedynczych fotonów, a tym samym pozwoli zaplanować przyszłe pomiary tak, aby rezultaty tych badań przyczyniły się do lepszego poznania mechanizmu i kinetyki szybkich reakcji dwucząsteczkowych w roztworze.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] A. Kowski, *Fotoluminescencja roztworów*, PWN, Warszawa 1992.
- [2] J. N. Demas, *Excited State Lifetime Measurements*, Academic Press, New York 1983.
- [3] D. V. O'Connor, D. Phillips, *Time Correlated Single Photon Counting*, Academic Press, London 1984.
- [4] G. R. Fleming, *Adv. Chem. Phys.*, 1982, **49**, 1.
- [5] N. Boens, *Pulse fluorometry*, [w:] *Luminescence Techniques in Chemical and Biochemical Analysis*, W. R. G. Baeyens, D. De Keukeleire, K. Korkidis (red.), Marcel Dekker, New York 1991.
- [6] R. Ware *Transient luminescence measurements*, [w:] *Creation and Detection of the Excited State*, vol. 1A, A. A. Lamola, Dekker, New York 1971.
- [7] E. M. Emanuela, G. B. Sieriejewa, *Wybrane metody badania kinetyki reakcji chemicznych*, PWN, Warszawa 1988.
- [8] A. Grinvald, I. Z. Steinberg, *Anal. Biochem.*, 1974, **59**, 583.
- [9] D. R. James, D. R. M. Demmer, R. E. Verall, R. P. Steer, *Rev. Sci. Instrum.*, 1983, **54**, 1121.
- [10] M. Van Den Zegel, N. Boens, D. Dacms, F. C. De Schryver, *Chem. Phys.*, 1986, **101**, 311.
- [11] L. P. Hart, M. Daniels, *Appl. Spectrosc.*, 1992, **46**, 191.
- [12] D. Phillips, R. C. Drake, D. V. O'Connor, R. L. Christensen, *Analytical Instrumentation*, 1985, **14**, 267.
- [13] D. V. O'Connor, W. R. Ware, J. C. Andre, *J. Chem. Phys.*, 1979, **83**, 1333.
- [14] P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science*, McGraw-Hill, New York 1969.
- [15] J. C. Andre, L. M. Vincent, D. V. O'Connor, W. R. Ware, *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 2285.
- [16] T. N. Solie, E. W. Small, I. Isenberg, *Biophys. J.*, 1980, **29**, 367.
- [17] B. Valeur, *Chem. Phys.*, 1978, **30**, 85.
- [18] J. R. Knutson, J. M. Beechem, L. Brand, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **102**, 501.
- [19] J. M. Beechem, M. Ameloot, J. R. Knutson, L. Brand, [w:] *Fluorescence Spectroscopy*, vol. 1: *Principles and Techniques*, J. R. Lakowicz (red.), Plenum Press, New York 1988.
- [20] J. M. Beechem, M. Ameloot, L. Brand, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **120**, 466.
- [21] A. E. McKinnon, A. G. Szabo, D. R. Miller, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 1564.
- [22] M. Straume, S. G. Fraiser-Cadoret, M. L. Johnson, *Least-squares analysis of fluorescence data*, [w:] *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, vol. 2, J. R. Lakowicz (red.), Plenum Press, New York 1991.
- [23] C. Lewis, W. R. Ware, L. J. Doemeny, T. L. Nemzek, *Rev. Sci. Instrum.*, 1973, **44**, 107.
- [24] J. B. A. Ross, C. J. Schmidt, L. Brand, *Biochemistry*, 1981, **20**, 4369.
- [25] *Recommended methods for fluorescence decay analysis*, IUPAC Commission on Photochemistry, D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.*, 1990, **62**, 1631.
- [26] J. Večeř, A. A. Kowalczyk, L. Davenport, R. E. Dale, *Rev. Sci. Instrum.*, 1993, **64**, 3413.
- [27] J. Večeř, A. A. Kowalczyk, R. E. Dale, *ibid.*, 1993, **64**, 3403.
- [28] Ph. Wahl, J. C. Auchet, B. Donzel, *ibid.*, 1974, **45**, 28.
- [29] P. Gauduchon, Ph. Wahl, *Biophys. Chem.*, 1978, **8**, 78.
- [30] R. W. Wijnaendts van Resandt, R. H. Vogel, S. W. Provencher, *Rev. Sci. Instrum.*, 1982, **53**, 1392.
- [31] M. Zuker, A. G. Szabo, L. Bramall, D. T. Krajcarski, B. Selinger, *ibid.*, 1985, **56**, 14.
- [32] W. R. Ware, M. Pratinidhi, R. K. Bauer, *ibid.*, 1983, **54**, 1148.
- [33] N. Boens, N. Tamai, I. Yamazaki, T. Yamazaki, *Photochem. Photobiol.*, 1990, **52**, 911.
- [34] S. Kinoshita, T. Kushida, *Analytical Instrumentation*, 1985, **14**, 503.
- [35] G. Hazen, A. Grinvald, M. Maytal, I. Z. Steinberg, *Rev. Sci. Instrum.*, 1974, **45**, 1602.

- [36] A. Britten, G. Lockwood, *Molecular Photochemistry*, 1976, 7, 79.
- [37] M. M. H. Khalil, N. Boens, M. Van der Auweraer, M. Ameloot, R. Andriessen, J. Hofkens, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 9375.
- [38] D. J. S. Birch, R. E. Imhof, A. Dutch, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1984, 17, 417.
- [39] D. J. S. Birch, R. E. Imhof, A. Dutch, *Rev. Sci. Instrum.*, 1984, 55, 1255.
- [40] W. Augustyniak, J. Koput, A. Maciejewski, M. Sikorski, R. P. Steer, M. Szymański, *Polish J. Chem.*, 1993, 67, 1049.
- [41] W. Augustyniak, A. Maciejewski, M. Sikorski, R. P. Steer, M. Szymański, *SPIE – The International Society for Optical Engineering*, 1995, 2202, 416.
- [42] C. J. Ho, A. L. Motyka, M. R. Topp, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 158, 51.
- [43] A. Maciejewski, D. R. Demmer, D. R. James, A. Safarzadeh-Amiri, R. E. Verrall, R. P. Steer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 2831.
- [44] A. Maciejewski, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1990, 51, 87.
- [45] A. Maciejewski, M. Sikorski, W. Augustyniak, M. Fidecka, *ibid.*, 1996, 94, 119.
- [46] M. Sikorski, praca doktorska, UAM, Poznań 1994.
- [47] M. Sikorski, *Wiad. Chem.*, 1996, 50, 841.
- [48] M. Sikorski, W. Augustyniak, I. V. Khmelinskii, F. Wilkinson, *J. Luminescence*, 1996, 69, 217.
- [49] M. Sikorski, F. Wilkinson, *ibid.*, 1997 (w druku)
- [50] G. S. Beddard, S. Carlin, L. Harris, G. Porter, C. J. Tredwell, *Photochem. Photobiol.*, 1978, 27, 433.
- [51] W. R. Ware, T. L. Nemzek, *Chem. Phys. Lett.*, 1973, 23, 557.
- [52] T. L. Nemzek, W. R. Ware, *J. Chem. Phys.*, 1975, 62, 477.
- [53] A. D. Scully, S. Hirayama, D. Hachisu, T. Tominaga, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 7333.
- [54] A. D. Scully, S. Hirayama, K. Fukushima, T. Tominaga, *ibid.*, 1993, 97, 10524.
- [55] J. M. G. Martinho, M. A. Winnik, *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 3640.
- [56] R. Xu, J. M. G. Martinho, M. A. Winnik, G. Beinert, *Makromol. Chem.*, 1989, 190, 1333.
- [57] R. Xu, M. A. Winnik, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1991, 57, 351.
- [58] F. Baros, M. Bouchy, F. Brooke, J. C. Andre, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, 86, 2145.
- [59] F. Baros, A. Naoumi, M. L. Viriot, J. C. Andre, *ibid.*, 1991, 87, 2039.
- [60] A. Maciejewski, M. Sikorski, M. Szymański, W. Augustyniak, R. P. Steer, *Radiat. Phys. Chem.*, 1992, 39, 155.
- [61] N. Periasamy, S. Doraiswamy, G. B. Maiya, B. Venkataraman, *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 1638.
- [62] N. Periasamy, S. Doraiswamy, B. Venkataraman, G. R. Fleming, *ibid.*, 1988, 89, 4799.
- [63] G. B. Dutt, N. Periasamy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 3815.
- [64] G. C. Joshi, R. Bhatnagar, S. Doraiswamy, N. Periasamy, *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 2908.
- [65] N. Periasamy, G. C. Joshi, R. Das, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 160, 457.
- [66] D. D. Eads, B. G. Dismar, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.*, 1990, 93, 1136.
- [67] D. D. Eads, N. Periasamy, G. R. Fleming, *ibid.*, 1989, 90, 3876.
- [68] S. Nishikawa, T. Asahi, T. Okada, N. Mataga, T. Kakitani, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, 185, 237.
- [69] J. R. Lakowicz, M. L. Johnson, I. Gryczynski, N. Joshi, G. Laczko, *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 3277.

**ŁAD W BEZŁADZIE,
CZYLI KOMPLEKSY
JONÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH
W SZKŁACH I ŻELACH TLENKOWYCH**

**ORDER IN DISORDER
OR COMPLEXES OF TRANSITION METAL IONS
IN OXIDE GLASSES AND GELS**

Andrzej M. Klonkowski

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

Abstract

Wprowadzenie

Szkła

1. Badane szkła tlenkowe
2. Teoretyczna zasadowość optyczna i inne miary zasadowości szkieł tlenkowych
3. Szkła bez udziału jonów metali przejściowych
4. Jony metali przejściowych w szklach tlenkowych
5. Jony miedzi w szklach tlenkowych prostych
6. Szkła mieszane alkaliczne

Żele

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

The most basic difference between crystalline and non-crystalline solids is that a long range order (LORO) in the distribution of atoms (ions) or molecules exists only in crystalline materials [1]. This is indicated by diffraction patterns: the ideal crystal (the first extreme case) shows reflectants whose location and intensity obey three Laue conditions. The second extreme case is an ideally random structure. Scattering of radiation is impossible in the case of an ideally homogenous medium. Any real substance, including non-crystalline materials, is inhomogenous regardless of its form or scale. Thus glasses can be thought of as assemblies of microcrystals (i.e. microcrystallites or paracrystals). Strain introduced due to lattice mismatch at grain boundaries, the presence of a disordered interfacial or matrix region, and defects such as dislocations, or stacking faults can be assumed to give rise to departures from periodicity at distances smaller than the average grain size [10]. In this sense glasses are interesting in the supramolecular science because they are intermediate objects in the way from random to organized matter [5].

The object of this article are such amorphous materials as inorganic oxide glasses with structural groups YO_4 , where $Y = \text{Si, P}$, and organically modified silicate gels. Among the studied glasses are ones of the type: $R_2O\text{-SiO}_2$ and $R_2O\text{-Al}_2O_3\text{-SiO}_2$, where R represents alkali atom (Li to Cs) [23, 25, 27], as well as $M(\text{II})O\text{-P}_2O_5$, where $M(\text{II})$ is an alkaline earth atom (Mg to Ba) [28, 29, 32, 33]. Undoped glasses and those doped with copper(II) ions were investigated. These metal ions have played the role of probes.

All the vitreous systems are classified according to their theoretical optical basicity Λ_{cal} proposed by Duffy and Ingram [34]. Thanks to this method one can methodically observe and sensibly interpret changes of real measures of basicity as molar refractivity of oxide ions R_0 (see Figs 9 and 10a), the so-called Imagawa's basicity Γ_π (Fig. 10b) and other physical and chemical properties of oxide glasses (Fig. 11). The studied glasses are also classified according to their bond nature (Fig. 6), taking into account their proximity to the onset of metalization [4]. Attention is also focused on the mixed alkali effect [22, 24].

A full understanding of the properties of colloids calls upon a wide range of physical and chemical ideas, while the multitude of colloidal systems presented to us in nature, and familiar in modern society, exhibits a daunting complexity. On the experimental side there is an ever-increasing emphasis on the application of modern physical techniques to colloidal problems. Colloid science is thus a truly interdisciplinary subject [3].

In the case of the xerogels there are described Cu(II) complexes existing on surface and in interior of the material [59-63]. Moreover, silica xerogels with immobilized supramolecular ligands show intensive luminescence (Fig. 17) which is effectively quenched by Cu(II) ions [64].

WPROWADZENIE

Wśród operacji symetrii jest pewne liniowe przyporządkowanie, które daje w efekcie *symetrię translacyjną*, zwaną też symetrią równoodległych odcinków. Ta symetria wymaga powtórzenia jednostek struktury poprzez cały kryształ i zapewnia takiej supramolekularnej konstrukcji *uporządkowanie w dalekim zasięgu* (*long range order* – LORO) [1]. Ten rodzaj ładu rozpoznaje się metodami krystalografii rentgenowskiej, a dane krystalograficzne dostarczają istotnych informacji o takich parametrach, jak odległości między atomami i kąty między wiązaniami. Molekuły tworzące ciało stałe krystaliczne uznaje się za układ supramolekularny, gdyż są one obiektami zorganizowanymi, zespolonymi różnymi rodzajami wiązań chemicznych.

Najprostsza z definicji szkła brzmi następująco: *szkło jest ciałem stałym niekrystalicznym*. Termin *ciało stałe* oznacza, że ten materiał wykazuje lepkość powyżej 10^{13} dPa·s, a przymiotnik *niekrystaliczny* (czyli amorficzny) informuje o braku symetrii translacyjnej w odległości większej niż 2 nm [2]. Sugeruje to, że szkło dziedziczy pewne cechy cieczy, z której powstało. Można je więc uznać za hybrydę dwóch sąsiednich stanów skupienia: stałego i ciekłego.

Szkło jest tym stanem materii, który badany za pomocą promieniowania elektromagnetycznego z zakresu rentgenowskiego wygląda jak materiał silnie zdefektowany. Z tego faktu można wysnuć wniosek, że w szkłe istnieje tylko ten jeden rodzaj uporządkowania, znany w ciele stałym krystalicznym, a mianowicie ład w *średnim i bliskim zakresie*, wokół pewnych atomów związanych w sieci chaotycznej. Ten lokalny ład strukturalny dla mniej uporządkowanych ciał stałych Lehn [1] nazywa *porządkiem w ograniczonym zasięgu* (*limited range order* – LIRO).

Z kolei *żel*, następny interesujący nas materiał amorficzny, należy do grupy *koloidów sieciowych* [3] powstałych z roztworów ciekłych. W żelu sieć amorficznej fazy stałej przenika się z fazą ciekłą lub gazową. Elementy każdej z tych faz mają rozmiary koloidalne [4].

Tworzenie porządku lokalnego wynikające z *samoorganizacji* (*self-organization*) w materii jest przedmiotem żywego zainteresowania w chemii supramolekularnej. Można zaplanować udział składników molekularnych o takich wymaganych cechach strukturalnych i oddziaływaniach wzajemnych, by utworzyły dobrze zdefiniowane indywidua, zorganizowane w bliskim i średnim zasięgu w materii skondensowanej. Bez wątplenia szkło oraz żele są dobrymi obiektami do badań organizacji lokalnej [1]. Tak więc, wbrew pozorom, zainteresowania badawcze dotyczące takich ciał stałych, jak szkła i kserożele nieorganiczne mieszczą się w ramach chemii supramolekularnej, gdyż jej obiektem zainteresowania są także *przemiany na drodze do materii zorganizowanej* [5].

SZKŁA

W klasycznej chemii szkła rozróżnia się *tlenki sieciotwórcze* (szklotwórcze) od *tlenków modyfikujących* sieć. I tak, do sieciotwórczych należą tlenki: SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_4O_{10} , które wykazują przewagę charakteru kowalencyjnego w wiązaniach chemicznych. Oznacza to, że wiązania w nich mają charakter kierunkowy. Tymczasem tlenki litowców i berylowców R_mO_n to typowe składniki szkła modyfikującego sieć, mające wiązania z przewagą charakteru jonowego.

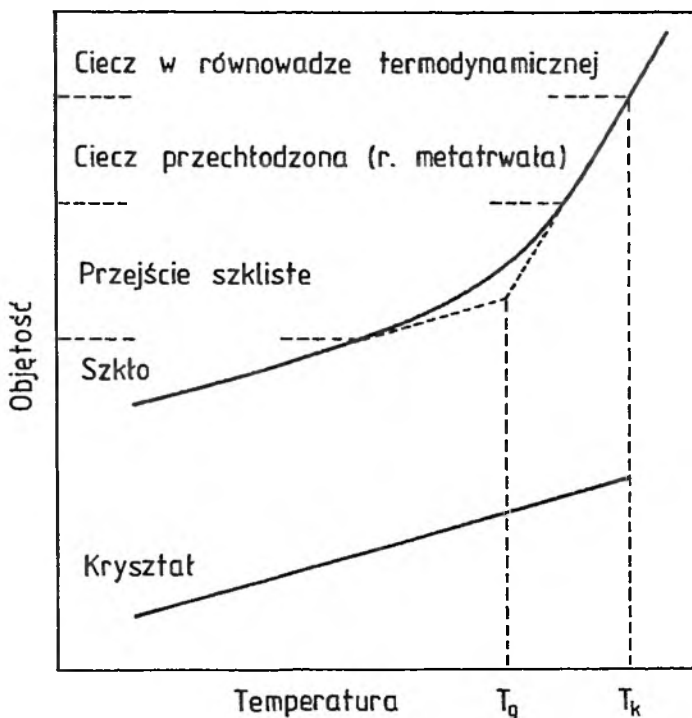
W nieorganicznych szklach tlenkowych zasadniczym elementem struktury jest tetraedr tlenowy YO_4 ⁽¹⁾, który jednocześnie jest elementem uporządkowania w bliskim zasięgu. Małe odchylenie wiązań Y—O od kąta tetraedrycznego powoduje w rezultacie brak symetrii translacyjnej [6, 7].

Tlenki modyfikujące w szkłe dwuskładnikowym typu $\text{R}_m\text{O}_n\text{—Y}_p\text{O}_q$ powodują powstanie nie mostkujących atomów tlenu, pozostających w sferze koordynacyjnej atomu sieciotwórczego Y i zasadniczo nie naruszających koordynacji tetraedrycznych [8, 9]. Jest jeszcze trzecia grupa tlenków (jak Al_2O_3 i PbO), które w chemii ogólnej nazywa się amfoterycznymi, a w strukturze szkła spełniają rolę *tlenków pośrednich*. W szkłe o dużym udziale tlenu szklotwórczego, tlenki pośrednie zachowują się jak modyfikujące, w szkłe ubogim w składnik szklotwórczy zaś wspomagają one funkcję sieciotwórczą.

W procesie transformacji szkła przechodzi się od *cieczy równowagowej* (stopu) do *cieczy przechłodzonej* (metatrwałej), a następnie poprzez przedział przejścia szklistego do szkła. Aby uzyskać szkło, należy przekroczyć *temperaturę transformacji szkła* (witryfikacji) T_g (zob. rys. 1) [10]. Tym sposobem otrzymuje się szkło na drodze: *topnienie w wysokiej temperaturze — gwałtowne chłodzenie*. Tworzenie szkła przedstawia się jako proces, w którym zahamowano krystalizację [11]. W procesie dochodzenia do szkła bezładna struktura charakterystyczna dla cieczy zostanie zachowana w przedziale temperatur od punktu T_k , powyżej którego stan bezładny jest termodynamicznie trwały, do punktu poniżej T_g , gdzie bezładny stan szklisty pozostaje kinetycznie trwały. Krystalizacja, wymagająca dyfuzyjnego ruchu atomów, jest jak wszystkie tego rodzaju procesy „zamrożona” poniżej T_g [12].

Wyniki obliczeń numerycznych dla modelu pasmowego ciała stałego przekonują, że gęstość stanów $D(E)$ typowego ciała stałego jest w pierwszym rzędzie zależna od charakteru atomu centralnego, a także od rodzaju i usytuowania atomów z najbliższego otoczenia koordynacyjnego. Atomy z drugiej strefy koordynacyjnej mogą zmienić gęstość stanów jedynie w niewielkim stopniu, co najwyżej o kilka procent. Wynika z tego, że bezład strukturalny w dalekim zasięgu może jedynie zakłócić strukturę pasmową, nie może jej jednak zniweczyć [13, 14]. Tak więc, interpretując właściwości szkła tlenkowego uzyskanego

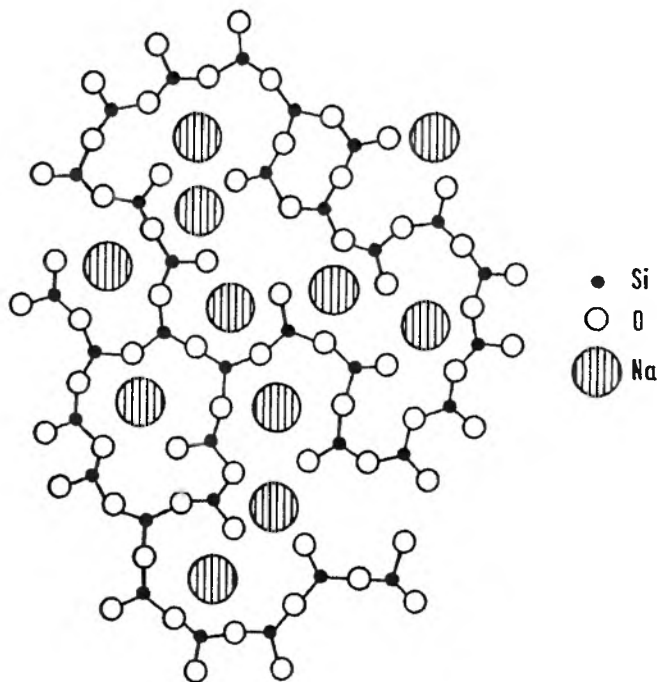
(1) Wyjątkiem jest BO_3 w szkłe typu $\text{R}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ w pewnym zakresie składu.



Rys. 1. Zmiana objętości podczas chłodzenia cieczy. Jeśli zarodkowanie kryształów zachodzi łatwo, to zmiana objętości wykazuje nieciągłość w punkcie krystalizacji T_k . W przeciwnym wypadku ciecz pozostaje w równowadze metatrwałej aż do osiągnięcia temperatury transformacji szkła (witrifikacji) T_g , w której następuje „zamrożenie” struktury. Dalsza kontrakcja wynika ze zmniejszania się amplitudy drgań atomów wokół ich położeń (jak w kryształach). Z tego powodu nachylenia krzywych dla szkła i kryształu są jednakowe [10]

metodą tradycyjną, na drodze topnienie – chłodzenie, na podstawie modelu pasmowego, stwierdza się istnienie przerwy energetycznej $E_g > 1$ aJ (6 eV). Jest to przerwa energetyczna odpowiednia dla dobrego izolatora. Taka przerwa energetyczna odpowiada wielkością kwantowi energii promieniowania z zakresu nadfioletu próżniowego (około 220 nm). To czyni takie szkło bezbarwnym w zakresie widzialnym widma. Tymczasem szkło półprzewodnikowe ma przerwę energetyczną dochodzącą prawie do wartości 0,25 aJ (1,5 eV), co odpowiada kwantowi energii, gdy długość fali światła wynosi 900 nm. Z tego powodu barwa takiego szkła jest żółta albo czerwona [13].

W dyskusjach o strukturze szkła ścierają się poglądy, które można pogrupować w dwie skrajne orientacje. Pierwsza z nich akcentuje chaotyczność struktury szkła i dla niej wzorcem jest model struktury szkła według Zachariasena [15] i Warrena [16]. Dla szkła dwuskładnikowego (tlenek sieciotwórczy + tlenek modyfikujący) przedstawiono taki model na rys. 2. Druga orientacja uwzględnia ład krystaliczny w szklach, traktując je jako agregaty mikrokry-

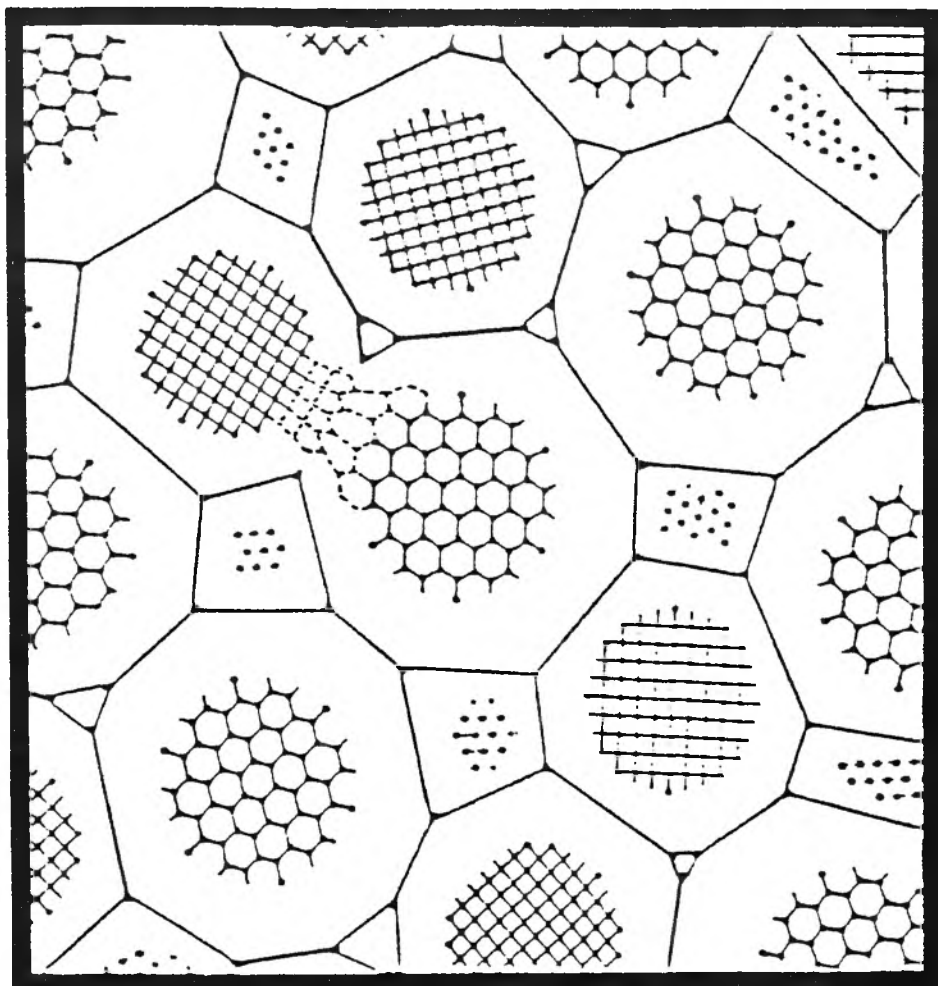


Rys. 2. Dwuwymiarowy model struktury szkła krzemianowo-sodowego według Warrena [10]

stalitów. Model szkła charakterystyczny dla tej orientacji zilustrowano na rys. 3. Oczywiście, rozmiary mikrokryształitów są zbyt małe, a ich sieć zdeformowana, by uzyskać ten rodzaj dyfraktogramu Lauego, który jest charakterystyczny dla proszków krystalicznych.

Teorie zajmujące się strukturami szkieł oscylują pomiędzy tymi dwiema orientacjami. Ostatnio jednak przybywa więcej teorii odpowiadających orientacji krystalicznej. Tę grupę teorii wspiera chociażby taki oczywisty fakt eksperymentalny obserwowany w szklach, jak tendencja do krystalizacji [12]. Intuicji chemicznej najbardziej odpowiada „parakrystaliczny” model struktury szkła, opracowany przez Phillipsa [17]. Jest to model akcentujący bardziej agregatowy niż rozciągly charakter struktury szkła. Wśród modeli pochodzących z grupy uwzględniającej ład krystaliczny wyróżnia się tym, że opisuje w szczególności naturę krystalitów i oddzielających je powierzchni [12].

Phillips sądzi, że gdyby przypadek (jak to sugeruje teoria sieci chaotycznej Zachariasena–Warrena) był najważniejszym czynnikiem w tworzeniu szkła, to wtedy szkło doskonale można by otrzymać po zestaleniu pierwiastków z grupy helowców, np. argonu. A jednak nie uzyskuje się ciała stałego niekrystalicznego z tego rodzaju substancji. Ten przykład wskazuje, że przypadek ma niewiele wspólnego z tendencją do tworzenia szkła. Wobec tego poszukiwany jest jakiś mechanizm tworzenia szkła, który nie zależy od przypadku [18].



Rys. 3. Dwuwymiarowy model struktury szkła, uwzględniający występowanie mikrokrystalitów (klasterów), wg [65]

Nasuwa się więc pytanie, dlaczego właśnie niektóre tlenki są dobrymi substancjami szklotwórczymi. Ten problem Phillips [17, 18] rozwiązuje przekonująco. Mianowicie, jak już wspomniano, cechą geometryczną szkieł składających się wyłącznie z tlenków sieciotwórczych są tetraedryczne grupy strukturalne YO_4 . Istotną cechą chemiczną jest tu wiązanie $Y-O$. Obie te cechy są wyjątkowo trwałe, tak że obecność tlenków modyfikujących w szkłe ma znikomy wpływ na ich zmianę. Jednakże witrifikacja (zeszklenie) tlenków szklotwórczych nie zachodzi z powodu ich cech topologicznych, ale głównie z racji tej cechy chemicznej, którą jest zdolność atomów tlenu do tworzenia raczej podwójnych niż pojedynczych wiązań z niedużym udziałem entalpii. Wiązania podwójne przerywają sieć — są więc defektami, a duże stężenie takich

„zamrożonych” defektów może łatwo zniweczyć proces krystalizacji. W tlenkowych układach szklistych tlen występuje raczej jako jony O^- , a więc o ładunku bliskim -1 . Jednak polaryzowalność tego anionu zmienia się w wyjątkowo dużym przedziale wartości dla szeregu badanych tlenków, na co wskazują obliczenia polaryzowalności α_0 na podstawie modelu Clausiusa–Mossotiego [19]. Taka właściwość jonu, tylko formalnie zapisanego jako O^{2-} , może tak zmniejszyć elektryczne momenty dipolowe, że same siły chemiczne nie potrafią wymusić w chłodzonym wytopie takiej reorientacji agregatów, która doprowadziłaby do krystalizacji.

Gdyby przyjęć model sieci chaotycznej wyłącznie za pierwsze przybliżenie struktury szkła, to należałoby uznać nie mostkujące atomy tlenu za defekty punktowe. Zgodnie z przewidywaniami tego modelu, defekty te zmniejszają energię potrzebną do odkształcenia sieci. Nie to jednak jest istotne w hamowaniu krystalizacji. Istotnym faktem pozostaje tworzenie agregatów rozdzielonych „powierzchniami międzyfazowymi”, nasyconymi nie mostkującymi atomami tlenu. Właśnie to zjawisko może spowodować w konsekwencji prawie całkowite zahamowanie krystalizacji. Takie powierzchnie agregatów mogą łatwo przystosować się do otoczenia i dopasować się wzajemnie z innymi takimi powierzchniami bardzo ściśle, tzn. z zachowaniem stosunkowo małych przestrzeni pustych. Można by uznać wobec tego powierzchnie klasterów za realne powierzchnie i to w tym samym sensie, w jakim rozumie się granice ziaren w materiale polikrystalicznym (por. rys. 3).

Niektóre układy szkliste ulegają często procesowi rozdzielienia faz. Taka mikrofazowa niemieszalność jest powszechnie znana w wypadku niektórych roztworów ciekłych, przy obniżaniu ich temperatury. Zjawisku rozdzielienia faz ulegają często te bardziej nietrwałe, wieloskładnikowe układy szkliste, co dodatkowo jeszcze komplikuje zagadnienie struktury szkła. Po raz pierwszy rozdział faz w postaci ziarnistych wtrąceń zaobserwował Vogel [20, 21] za pomocą mikroskopu elektronowego.

Niestety, jak dotychczas szkła należą do tych nielicznych materiałów, dla których próby wyjaśnienia struktury i zjawiska transformacji, ze względu na trudności eksperymentalne, pozostają ciągle jeszcze na etapie tworzenia hipotez naukowych [9].

1. BADANE SZKŁA TLENKOWE

Spośród różnorodnych szkieł jako obiekty badań wybraliśmy te najczęściej i od dawna praktycznie używane, czyli nieorganiczne szkła tlenkowe. Są one nadal najczęściej badane, gdyż ich struktura pozostaje nie wyjaśniona do końca, a brak zgodności poglądów w tej sprawie występuje czasami nawet w kwestiach zasadniczych.

Obiektem badań były następujące szkła tlenkowe:

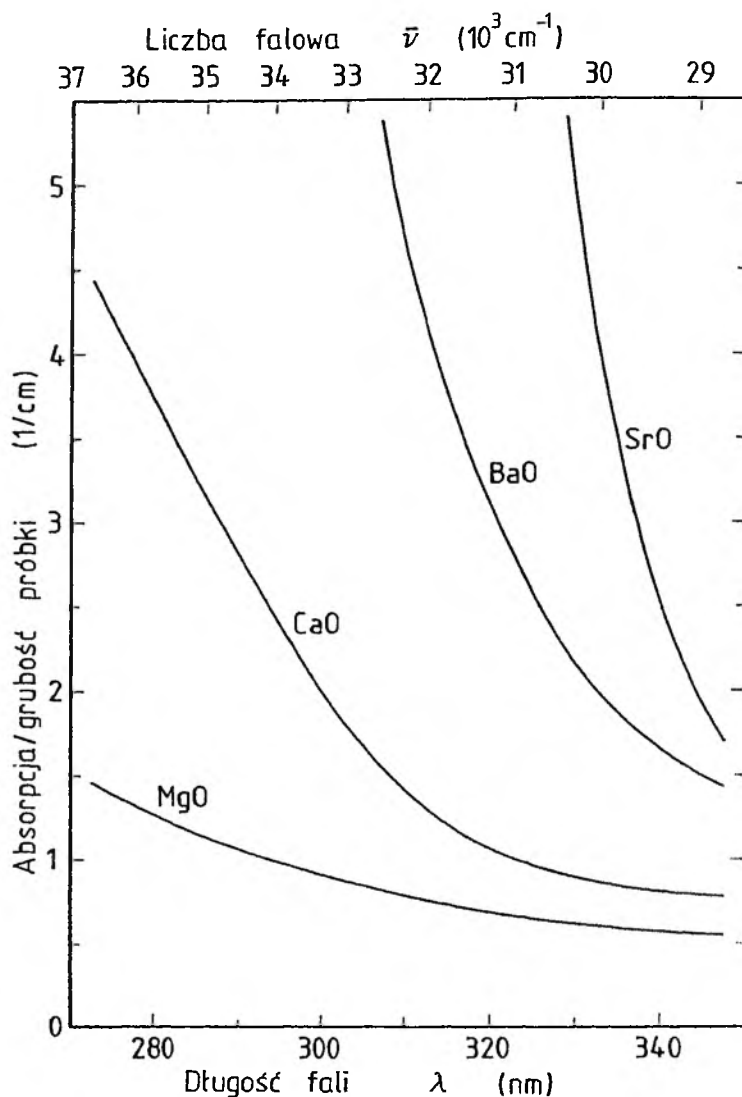
- 1) krzemianowo-litowcowe typu R_2O-SiO_2 , gdzie: $R = Li, Na, K, Rb, Cs$ [22];
- 2) glinokrzemianowe
 - a) z litowcami, typu $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$, gdzie: $R = Li, Na, K, Rb, Cs$ [22],
 - b) z sodem $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ o zmiennym stosunku $r = Al/Na$ [23],
 - c) mieszane alkaliczne $Li_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ o zmiennym ułamku molowym $\gamma_{Li} = [Li_2O]/([Li_2O] + [Na_2O])$ [24, 25, 26],
 - d) mieszane alkaliczne $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ o zmiennym ułamku molowym $\gamma_{Na} = [Na_2O]/([Na_2O] + [K_2O])$ [27];
- 3) fosforanowo-
 - a) berylowcowe, typu $M(II)O-P_2O_5$, gdzie: $M(II) = Mg, Ca, Sr, Ba$ [28, 29, 30, 31, 32],
 - b) cynkowe i kadmowe oraz ołowiowe(II) [28, 29, 33].

2. TEORETYCZNA ZASADOWOŚĆ OPTYCZNA I INNE MIARY ZASADOWOŚCI SZKIEŁ TLENKOWYCH

Teoretyczna zasadowość optyczna A_{cal} , zaproponowana przez Duffy'ego i Ingrama [34, 35], posłużyła do uporządkowania (usystematyzowania) szkieł o różnych składach w celu porównania wartości podstawowych wielkości optycznych (np. n_D , $\bar{\nu}_{max}$ itp.) i pochodnych tych wielkości, jak refrakcja molowa jonów O^{2-} , $R_{O^{2-}}$ [36], a dla szkieł domieszkowanych CuO charakter kowalencyjny wiązania Cu—O o symetrii π w płaszczyźnie równikowej kompleksu Cu(II) Γ_π [37]. W niektórych pracach, które opublikowaliśmy, A_{cal} była miarą zdolności jonów tlenu do donacji ładunku ujemnego, czyli miarą zasadowości Lewisa w szklach w pierwszym przybliżeniu. Eksperymentalną miarą donorowości O^{2-} w szkłe tlenkowym natomiast może być *refrakcja molowa jonów tlenu*, $R_{O^{2-}}$, a także *charakter kowalencyjny wiązania Cu—O typu π w płaszczyźnie równikowej*, Γ_π zwany także *zasadowością Imagawy*. Temat tego artykułu wymaga, by w dalszej części przedstawić ten rodzaj zasadowości.

3. SZKŁA BEZ UDZIAŁU JONÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH

Dla szkieł fosforanowych typu $M(II)O-P_2O_5$, gdzie M to berylowce od Mg do Ba, stwierdzono, że ultrafioletowa krawędź absorpcji zmienia swoją ostrość i ulega systematycznemu przesunięciu ze zmianą modyfikatora berylowcowego, jak widać to na rys. 4. Jedynie szkło ze Sr zakłóca porządek, wynikający z reguły wymagającej, by atomy o wyższej masie molowej przesunęły krawędź w stronę długofalową [11]. Pozycja krawędzi absorpcji określa w przybliżeniu szerokość pasma wzbronionego E [38].

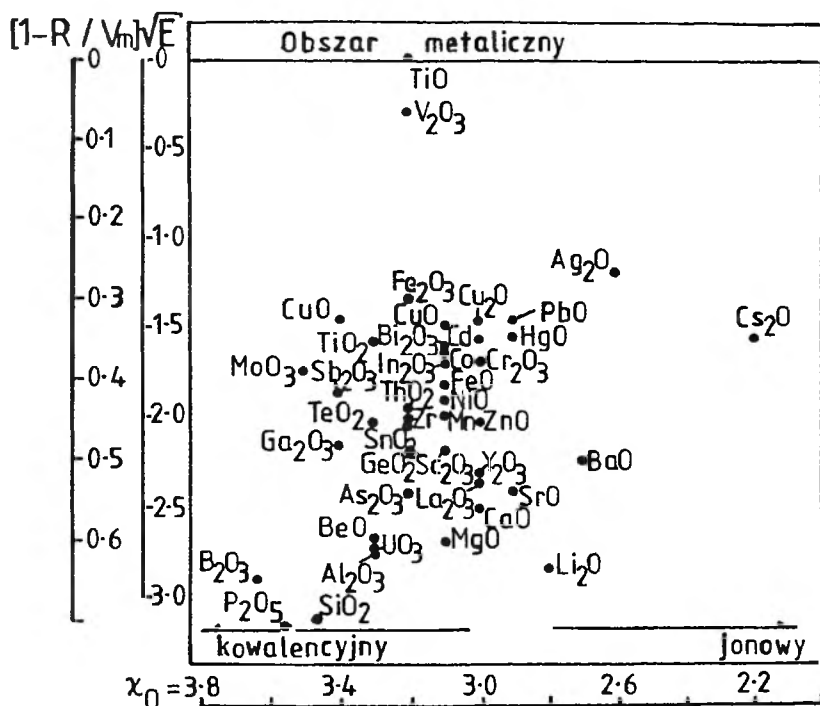


Rys. 4. Podstawowe krągce absorpcji optycznej dla szkieł fosforanowych typu $M(II)O-P_2O_5$, gdzie $M(II) = Mg, Ca, Sr, Ba$ [32]

Do sklasyfikowania tradycyjnych materiałów tlenkowych wystarczyły zasady chemii dotyczące przejścia kwas-zasada. O wiele bardziej skomplikowana jest sprawa klasyfikacji układów tlenkowych o założonych właściwościach elektrycznych, optycznych czy też magnetycznych. W wypadku tlenków o tych właściwościach wiadomo, że są one bliskie przejściu niemetal-metal i że charakteryzują się one pewnym zachowaniem, które nazwać można kooperacyjnym, gdyż są w nie uwikłane wszystkie albo przynajmniej duża część jonów danego ciała stałego. Od tego zachowania zależy półprzewodnictwo, ferro- i antyferromagnetyzm,

intensywność zabarwienia oraz zdolność do przechodzenia do tlenku o wartościowości mieszanej.

Pierwszą udaną próbę usystematyzowania fizycznych i chemicznych właściwości tlenków podjął Duffy [39]. Przedstawił sposób klasyfikacji, który pozwolił na uszeregowanie tlenków zgodnie z charakterem ich wiązań, a jednocześnie uwzględniał przejście niemetal-metal (zob. diagram na rys. 5). Na osi odciętych przedstawiono stopniowe przejście od wiązania kowalencyjnego



Rys. 5. Diagram charakteru wiązań w tlenkach M_mO_n . Tlenki z przewagą charakteru kowalencyjnego rozmieszczone są po lewej, a te z przewagą charakteru jonowego po prawej stronie diagramu. Odległość od linii kowalencyjno-jonowej w górę wyznacza oddalenie od przejścia niemetal-metal [39]

do jonowego. Miarą jonowości jest tutaj elektroujemność tlenu x_O , która odzwierciedla wielkość ładunku na jonie tlenkowym. Tak więc, na tej osi dla granicy kowalencyjnej przyjęto wartość $x_O = 3,8$, a dla granicy jonowej $x_O = 2,0$.

Tendencję do metalizacji Duffy przedstawił za pomocą spadku wartości przerwy energetycznej E lub wyrażenia $(1 - R/V_m)$, gdzie R to refrakcja molowa, a V_m to objętość molowa. Wiadomo, że przejście niemetal-metal zostanie osiągnięte, gdy obie te wielkości przyjmą wartość równą zero [40]. Przy obliczaniu wartości albo \sqrt{E} , albo $(1 - R/V_m)$ dla osi rzędnych, można skorzystać,

odpowiednio, albo z wartości liczb falowych $\bar{\nu}$ krawędzi absorpcji, albo współczynnika załamania światła $n^{(2)}$. Przy wyborze granic dla obu tych wielkości, należało bez wątpienia przyjąć jako granicę „metaliczną” $\sqrt{E} = (1 - R/V_m) = 0$. Dla przeciwnego krańca tej skali natomiast, gdzie tendencja do metalizacji jest do zaniechania, przyjęto $\sqrt{E} = 3$, co odpowiada $(1 - R/V_m) = 0,7$. Ta ostatnia wartość wynika z zależności podanej przez Duffy’ego [39]:

$$E = 20(1 - R/V_m)^2. \quad (1)$$

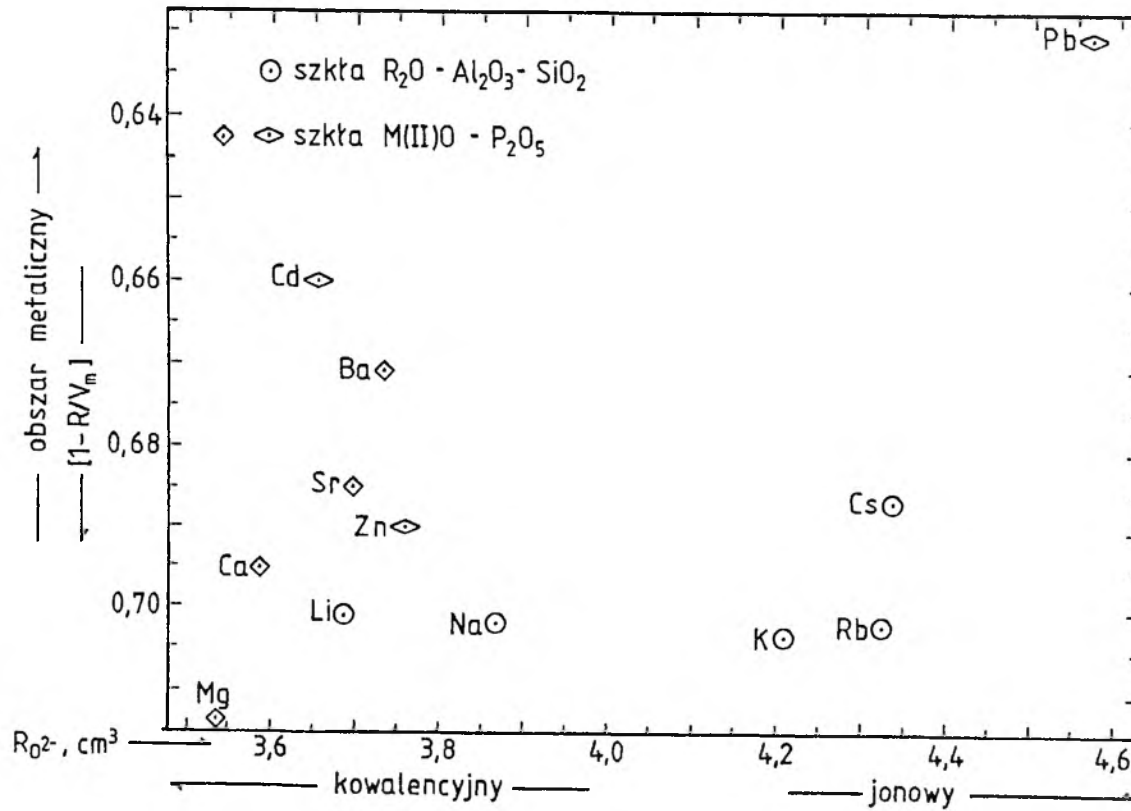
Wartości tego krańca skali przyjmują izolatory, bez właściwości półprzewodnikowych.

Diagramu Duffy’ego nie można zastosować do ilościowego określenia charakteru jonowo-kowalencyjnego wiązań w wieloskładnikowych i niestechiometrycznych układach szklitych. Na przeszkodzie stoi opis osi odciętych za pomocą elektroujemności tlenu x_O . W miejsce tej wielkości zaproponowaliśmy użycie refrakcji molowej jonów tlenu $R_{O_2^-}$, jako miary charakteru jonowego. Jak wiadomo, refrakcja molowa $R_{O_2^-}$ rośnie proporcjonalnie do wzrostu udziału charakteru jonowego wiązania [36]. Na osi rzędnych natomiast zachowano opis za pomocą $(1 - R/V_m)$. Dzięki takim zabiegom mogliśmy przypisać badanym układom szklitym charakter wiązania (jonowo-kowalencyjny), ale również odległość od przejścia niemetal-metal [41]. Jak widać na diagramie (por. rys. 6), spośród badanych szkieł najsilniejszy charakter kowalencyjny ma szkło fosforanowo-magnezowe, które jest jednocześnie najlepszym izolatorem. Na drugim krańcu przekątnej jest szkło fosforanowo-olowiowe, najbliższe przejścia niemetal-metal, a jednocześnie z najsilniejszym charakterem jonowym wiązań.

4. JONY METALI PRZEJŚCIOWYCH W SZKŁACH TIENKOWYCH

Jony metali przejściowych z szeregu 3d wprowadzone do materiałów szklitych koordynują swoje najbliższe otoczenie według właściwych sobie reguł symetrii, porządkując przy tym częściowo strukturę tych materiałów. Jednak w badaniach szkła istotne jest to, że jony tych metali mogą spełniać rolę *sond* strukturalnych lub gęstości ładunku w sieci [42, 43]. Ta rola wynika z tego, że widma jonów metali z szeregu 3d są czułe na zmiany w ich sferze koordynacyjnej. „Sondowanie” struktury szkieł dostarcza informacji o ich globalnych właściwościach. Należy jednak mieć na uwadze, że jony sondujące w szkło mogą mieć skłonność do wybierania szczególnych miejsc w strukturze, czyli mogą wykazywać tzw. *selektywność miejsca*. Znaczy to, że mogą lokować się np. w ziarnistych wtrąceniach wynikających z rozdziału faz w szkło. Wówczas nie będą one rejestrowały uśrednionych wartości, np. zasadowości szkła.

(²) W tym wypadku korzysta się z równania Lorentza Lorentza.



Rys. 6. Klasyfikacja badanych szkieł tlenkowych: glinokrzemianowych $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ($R = Li-Cs$) i fosforanowych $M(II)O-P_2O_5$ ($M = Mg-Ba$) [41]. Omówienie w tekście

Spośród jonów metali $3d$ dobrymi sondami mogą być te, które mają niską energię stabilizacji pola ligandów, promień jonowy zbliżony do promienia jonu metalu modyfikującego i podobny do niego charakter wiązania z ligandami uczestniczącymi w budowie sieci. Chodzi bowiem o to, aby obecność jonów sondujących zbytnio nie zakłócała struktury sieci. Jednak szczególnie ważną rolę w sondowaniu jonem $3d$ spełniają odpowiednie wartości: energii stabilizacji pola ligandów i promienia jonowego. Właśnie Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} oraz Cu^{2+} mają te cechy i dlatego są często wykorzystywane jako sondy [44, 45]. W pracy badawczej ograniczyliśmy nasze zainteresowanie przede wszystkim do jonów miedzi(II).

Z trzech możliwych przejść wywołujących absorpcję optyczną kompleksowych jonów metali przejściowych, przejście rydbergowskie ma pasmo w dalekim ultrafiolecie, a więc poza nadfioletową krawędzią absorpcji szkła tlenkowego. Z tego powodu można było rejestrować tylko dwa pozostałe przejścia: $d-d$ oraz *charge transfer*. Istnieje jednak zasadnicza trudność w badaniu widm absorpcyjnych jonów metali przejściowych w szklach, a to z powodu jednoczesnego występowania jonów na różnych stopniach utlenienia oraz o różnej koordynacji. Pokonuje się tę trudność przez porównanie widm absorpcyjnych szkła z widmami roztworów lub kryształów zawierających te same jony $3d$ co szkło. Należy przy tym pamiętać, że w kryształach symetria translacyjna wymusza koordynację jonu $3d$, gdy tymczasem w szkle brak jest uporządkowania dalekiego zasięgu (LORO), a otoczenie jonu sondującego odpowiada jego otoczeniu w wytopie w temperaturze nieco wyższej od temperatury wtryskiwania T_g .

Brak wymagań dotyczących upakowania wynikającego z symetrii sieci pozwala na ustalenie się w szkle równowag lokalnych związanych z różnymi liczbami koordynacyjnymi tego samego jonu w różnych punktach sieci. W szkle te same atomy są strukturalnie wzajemnie nierównocenne. Oznacza to, że dla szkła aktualny jest pewien rozkład różniących się od siebie lokalnych otoczeń dla jonów $3d$. W wyniku zmian właściwości elektrostatycznych, spinowo-orbitalnych i oddziaływania pola ligandów od punktu do punktu tworzy się dla szkła odpowiedni przedział rozszczępionych poziomów energetycznych i prawdopodobieństwa przejść. W konsekwencji przejawia się to w widmach szkieł domieszkowanych jonami $3d$ przez niejednorodne powiększenie szerokości linii i niewykładnicze znikanie stanów wzbudzonych [46].

5. JONY MIEDZI W SZKŁACH TLENKOWYCH PROSTYCH

W procesie topnienia tlenkowych składników szkła wraz z tlenkiem miedzi(II), w temperaturze dochodzącej do 1500°C i w atmosferze powietrza uczestniczy w następującej reakcji równowagowej:



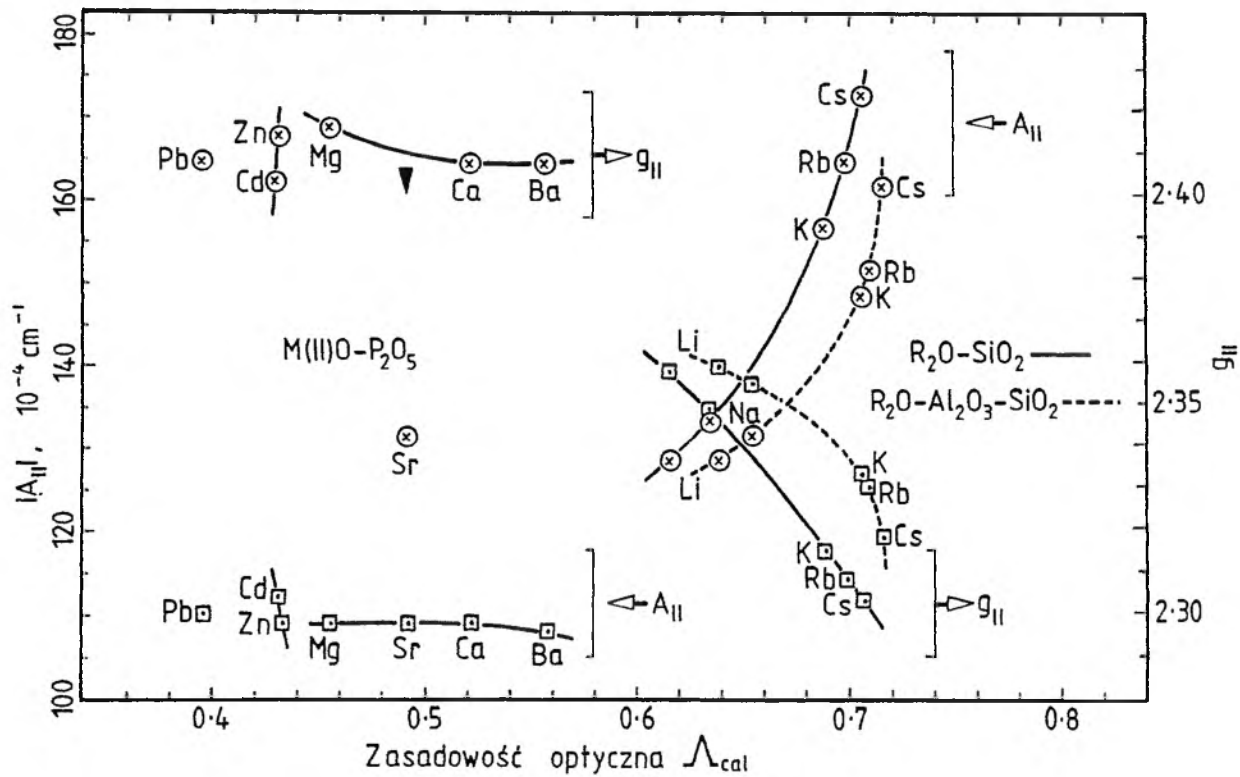
Równowaga (2) między dwoma stanami walencyjnymi miedzi jest przesunięta na korzyść Cu(I), jako stanu bardziej trwałego termodynamicznie w tej temperaturze. Pewien wpływ na tę równowagę ma zasadowość szkła, do którego wprowadzono jony miedzi.

Jony miedzi(II) w szklach w odróżnieniu od innych jonów 3d wyraźnie demonstrują „plastyczność” swej sfery koordynacyjnej [47]. Terminu „plastyczność” używa się w celu zaznaczenia, że dla Cu^{2+} może istnieć nie jedna, a kilka trwałych konfiguracji, które różnią się wzajemnymi proporcjami odległości metal-ligand w wielościanie koordynacyjnym.

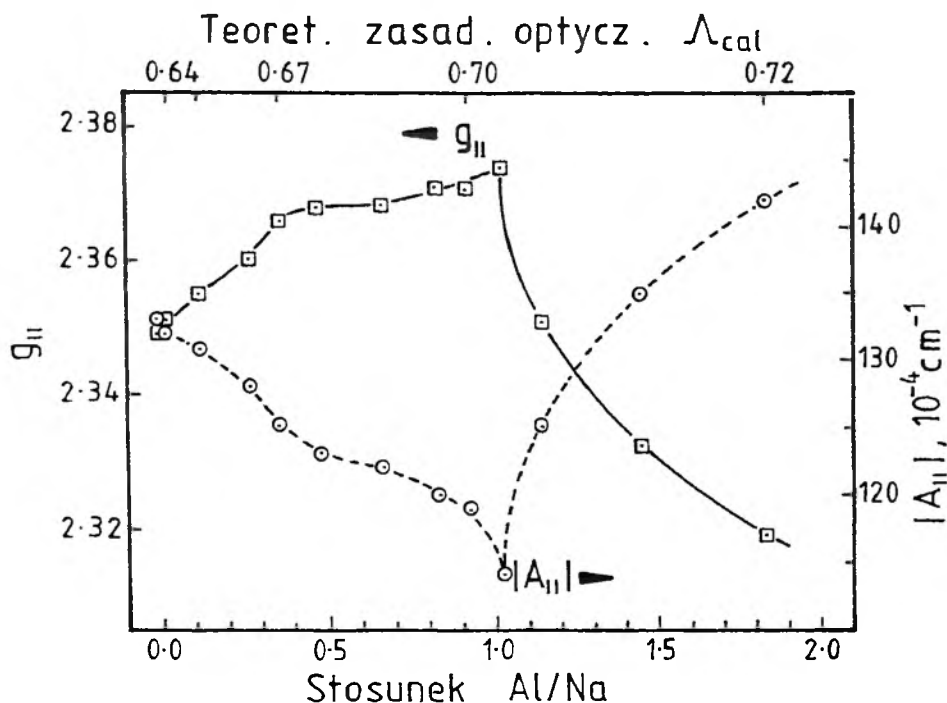
Elektronowy rezonans spinowy (ESR) jest metodą, dzięki której można z dużą precyzją ustalić strukturę i lokalizację centrów spinowych, np. domieszkujących jonów 3d. Te centra mogą oczywiście spełniać rolę sondy swego otoczenia, by w ten sposób dostarczyć informacji o strukturze szkła [48].

Dla wszystkich badanych szkieł domieszkowanych CuO stwierdzono następującą sekwencję wartości parametru g : $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2,0$. Taka kolejność wskazuje ogólnie na symetrię osiową kompleksów tlenowych Cu^{2+} , a więc możliwe są takie geometrie otoczenia koordynacyjnego, jak: piramida tetragonalna (C_{4v}), kwadrat (D_{4h}) i oktaedr wydłużony tetragonalnie wzdłuż osi z kompleksu (D_{4h}). Dwa pierwsze wielościany koordynacyjne Cu^{2+} są nieprawdopodobne w materiale amorficznym, takim jak szkło, a to ze względu na efekt upakowania [49]. W szkle tlenkowym przy niskim stężeniu domieszki CuO można spodziewać się izolowanych, pseudooktaedrycznych kompleksów. Wraz ze wzrostem stężenia domieszki mogą pojawiać się pary klastrowe jonów Cu^{2+} , w których jony centralne są sprzężone ze sobą antyferromagnetycznie. W takiej parze każdy z jonów miedzi(II) jest również skoordynowany sześciokrotnie.

Wartości parametrów widm ESR, które wyraźnie się zmieniają ze składem szkła, jak g_{\parallel} i A_{\parallel} , przedstawia rys. 7 dla trzech badanych grup szkieł w zależności od teoretycznej zasadowości optycznej A_{cal} . Spadek wartości g_{\parallel} z jednoczesnym wzrostem wartości bezwzględnej A_{\parallel} jest wyraźnym wskaźnikiem wzrostu odkształcenia tetragonalnego kompleksu jonu Cu^{2+} [50]. Z zależności na rys. 7 można wnioskować, że w szklach fosforanowych typu $\text{M(II)O-P}_2\text{O}_5$ kompleksy Cu(II) są mniej zdeformowane tetragonalnie niż w szklach krzemianowych i glinokrzemianowych z litowcami. W tych ostatnich szklach przy wymianie modyfikatora z grupy litowców kolejno od Li do Cs, powiększa się odkształcenie tetragonalne Cu^{2+} , przy czym w szklach krzemianowych to odkształcenie jest najsilniejsze. Wracając do szkieł fosforanowych, nie zauważa się dla nich żadnej wyraźnej tendencji zmian g_{\parallel} i A_{\parallel} , gdy zmienia się kolejno modyfikatory z grupy berylowców; wyjątek stanowi tu szkło z Sr. Natomiast ciekawe zmiany zachodzą w szklach $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, gdzie przy stałej zawartości SiO_2 zmienia się stosunek Al/Na [23]. Wskazują one (rys. 8), że istotnie punkt Al/Na = 1 jest punktem krytycznym, gdyż w szkle o tym



Rys. 7. Zmiany parametrów ESR (g i A) dla kompleksów Cu(II) w szklach krzemianowych R_2O-SiO_2 , glinokrzemianowych $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$ i fosforanowych $M(II)O-P_2O_5$ w zależności od teoretycznej zasadowości optycznej Λ_{cat} [41]



Rys. 8. Zmiana parametrów ESR ($g_{||}$ i $A_{||}$) dla kompleksów Cu(II) w szklach glinokrzemianowych $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ze wzrostem stosunku molowego $r = \text{Al}/\text{Na}$ oraz zmianą teoretycznej zasadowości optycznej Λ_{cal} [23]

składzie obserwuje się minimalne odkształcenie tetragonalne oktaedrycznego kompleksu Cu(II).

Wykazano [51], że w kompleksach oktaedrycznych w wiązaniu typu π uczestniczą częściowo zajęte orbitale t_{2g} . Ten fakt wykorzystał Imagawa [52] do pomiaru zasadowości atomów tlenu w szklach tlenkowych, wykorzystując przy tym dane uzyskane ze spektroskopii absorpcyjnej UV-Vis i ESR szkieł domieszkowanych jonami Cu(II). Zasadowość tlenu w tej koncepcji dotyczy stanu jego wolnych par elektronowych. Okazuje się bowiem, że najwyższy zajęty orbital molekularny kompleksu miedzi(II) jest orbitalem niewiążącym o symetrii π , zlokalizowanym głównie na atomie tlenu. Zasadowość Imagawy, a właściwie kowalencyjność wiązania Cu(II)—O o symetrii π w płaszczyźnie równikowej kompleksu Cu(II) (I_{π}), jest więc miarą stopnia lokalizacji tego najwyższego niewiążącego orbitalu na skoordynowanym atomie tlenu.

Kształt kompleksu Cu(II) odkształconego tetragonalnie spełnia warunek, który pozwala na zastosowanie analizy z wykorzystaniem metody LCAO MO opracowanej przez Makiego i McGarveya [52] i nieznacznie zmienionej przez Kivelsona i Neimana [53]. W tej analizie współczynnik wiązania β_1^2 reprezentuje stopień przemieszczenia elektronu od liganda (atomu tlenu)

do orbitalu $3d$ z luką jonu centralnego w stanie wzbudzonym B_{2g} . Wygodnie jest stosować zamiast wspomnianego współczynnika znormalizowaną kowalencyjność wiązania $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$ o symetrii π wyrażoną następująco:

$$\Gamma_{\pi} = 200(1 - \beta_1^2), [\%]. \quad (3)$$

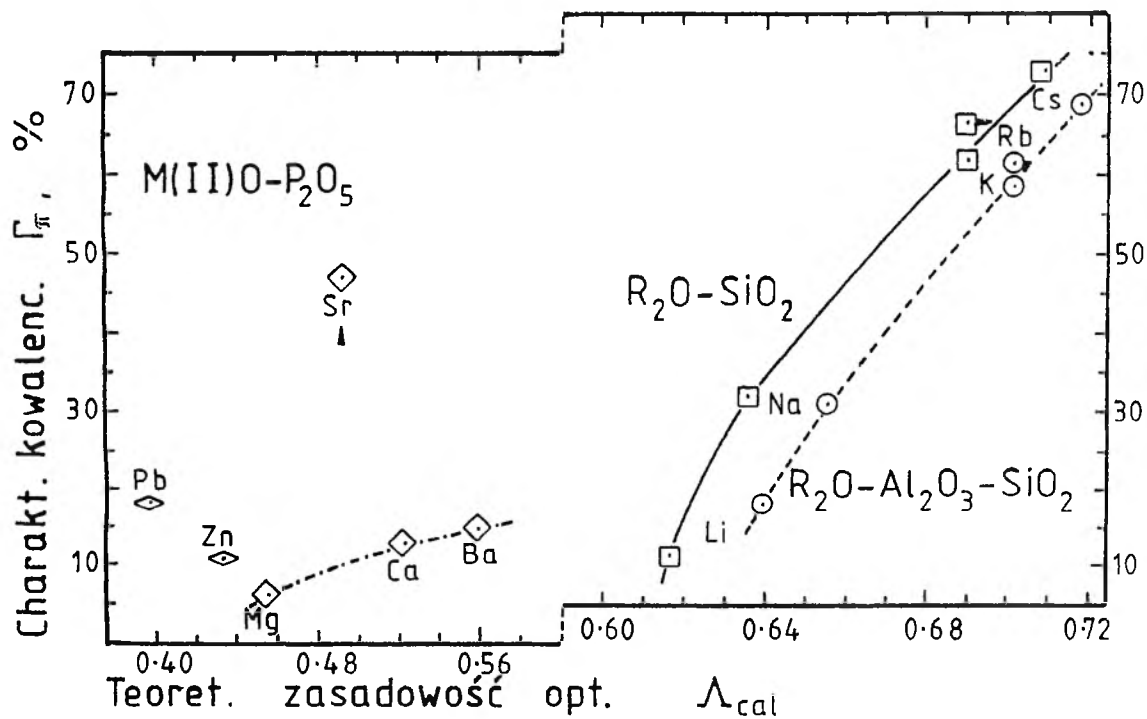
Dla układu wiązań $\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Y}$ (Y – atom sieciotwórczy, jak Si i P) kowalencyjność Γ_{π} świadczy o konkurencji w przyciąganiu swobodnych par elektronowych jonów tlenu, leżących między jonem miedzi(II) a najbliższymi do niego atomami tworzącymi sieć. Wzrost siły wiązania $\text{Y}-\text{O}$ zmniejsza swobodę przemieszczania się par elektronowych tlenu i powoduje, że Γ_{π} zdąża do zera. Jon miedzi(II) ma wysoką liczbę koordynacyjną i spełnia w ten sposób rolę jonu modyfikującego. W konsekwencji może on stykać się w zasadzie z niemostkującymi jonami tlenkowymi i dlatego Γ_{π} może być miarą zasadowości jedynie tych jonów tlenkowych.

Zgodnie z oczekiwaniem, ze wzrostem polaryzowalności kationu modyfikatora, idąc od Li^+ do Cs^+ [19], w szklach krzemianowych i glinokrzemianowych rośnie monotonicznie zasadowość Imagawy Γ_{π} [22], jak na rys. 9. Dla szkieł glinokrzemianowo-sodowych wraz ze wzrostem stosunku molowego Al/Na do jedności następuje spadek refrakcji molowej $R_{\text{O}^{2-}}$ (rys. 10a) i powolny spadek wartości zasadowości Γ_{π} , by od punktu $\text{Al}/\text{Na} = 1$ dla Γ_{π} wykazać raptowny wzrost (rys. 10b) [23]. W wypadku szkieł fosforanowo-berylowcowych zauważono (rys. 9) umiarkowany wzrost Γ_{π} ze wzrostem masy molowej berylowca (lub A_{ca}). Jak zwykle szkło z Sr ma pozycję ekstremalną wśród szkieł fosforanowych [54].

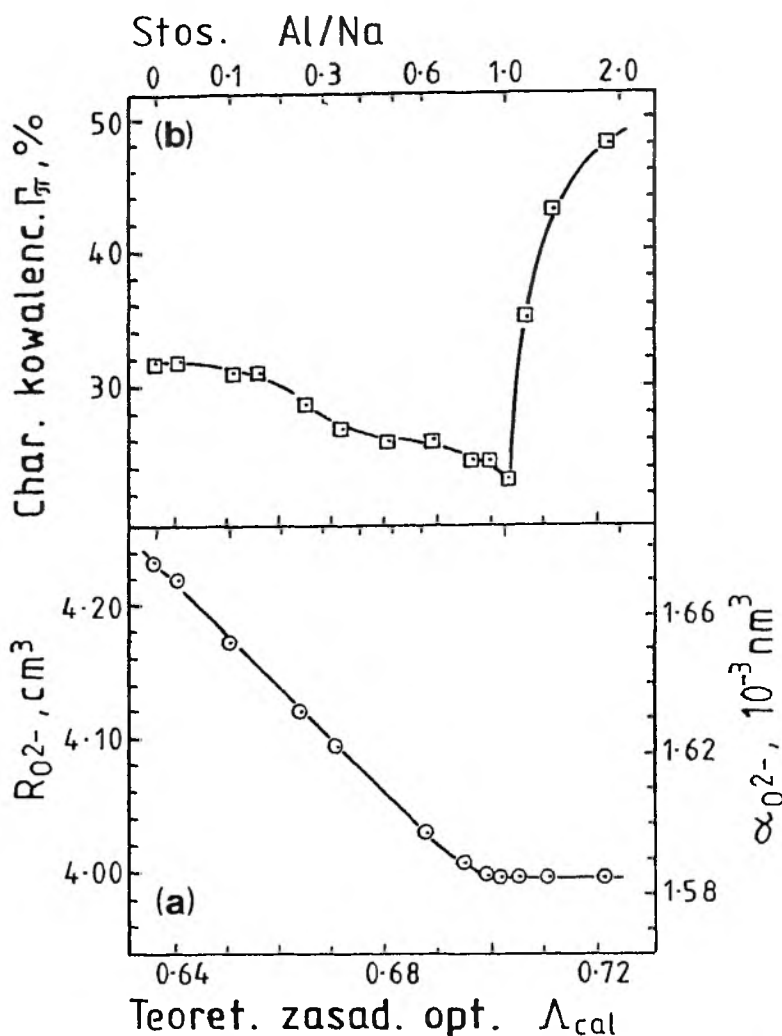
6. SZKŁA MIESZANE ALKALICZNE

Szklą tlenkowe o wzorze ogólnym $(1-x)\text{R}_2\text{O} \cdot x\text{R}'_2\text{O} \cdot y\text{Y}_p\text{O}_q$ nazywa się szklami mieszanymi alkalicznymi. W tym wzorze R_2O i $\text{R}'_2\text{O}$ oznaczają tlenki różnych litowców, spełniające rolę modyfikatorów sieci, a Y_pO_q to tlenek sieciotwórczy, taki jak: SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 itp. Serię szkieł mieszanych alkalicznych uzyskuje się zmieniając x , czyli zwiększając względny udział jednego tlenku litowca R_2O w stosunku do drugiego $\text{R}'_2\text{O}$, podczas gdy ogólny stosunek tlenków modyfikujących do sieciotwórczych pozostaje stały.

Szklą mieszane alkaliczne wzbudzają duże zainteresowanie nieliniowymi zmianami właściwości fizycznych w czasie, gdy atomy jednego z litowców zastępuje się stopniowo równoważną ilością atomów innego litowca. Nieliniowość zmian charakterystyczna dla tego rodzaju szkieł jest znana pod nazwą *efektu mieszanego alkalicznego* [55]. Ten efekt przypisuje się przede wszystkim szczególnie dużym odchyleniom wielkości fizycznych od zmian liniowych, jak np. przewodnictwa elektrycznego σ , współczynnika strat dielektrycznych ϵ'' , lepkości η , energii aktywacji przewodnictwa jonowego E_{σ} , współczynnika dyfu-



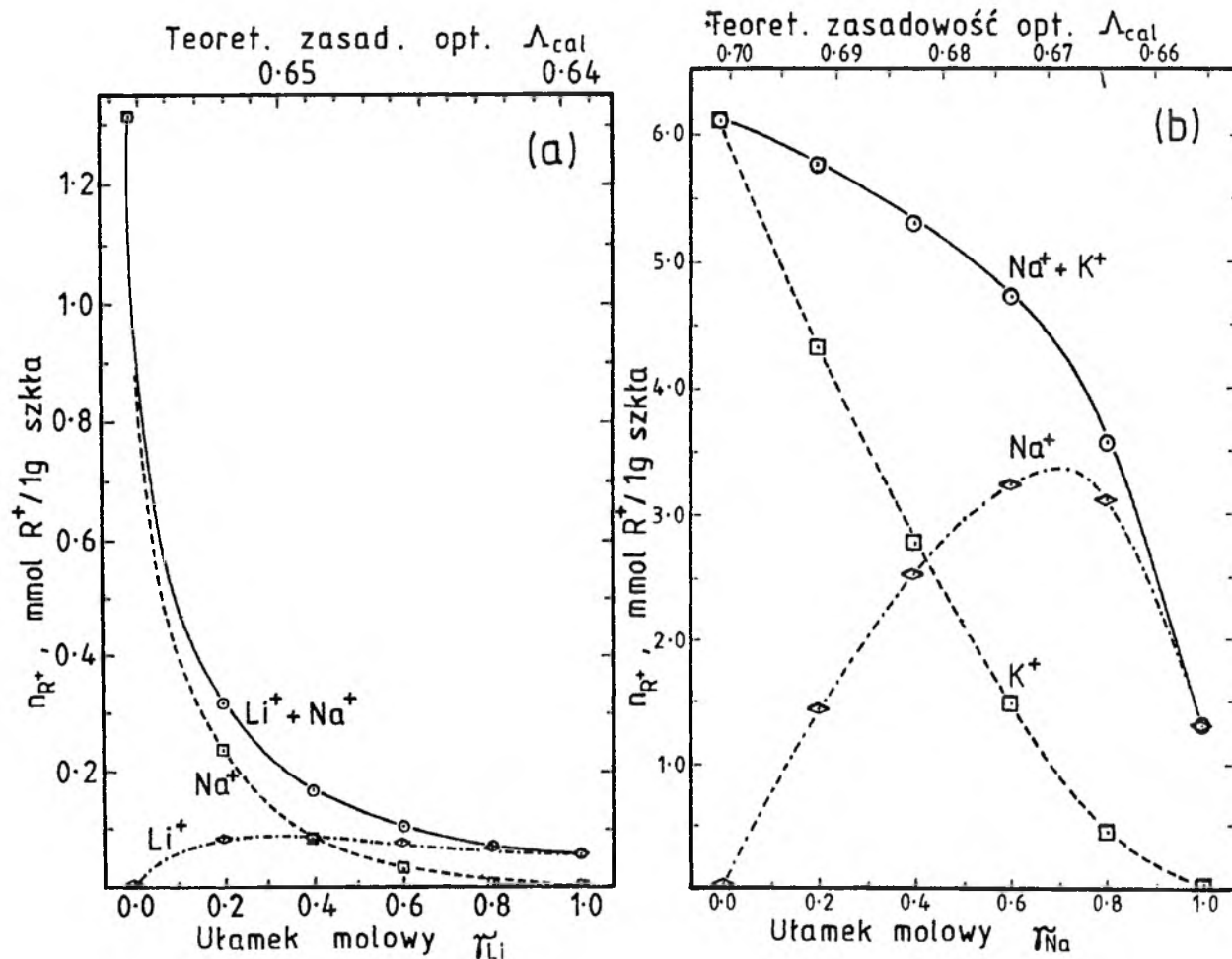
Rys. 9. Zmiany zasadowości Imagawy Γ_{π} dla szkieł krzemianowych R_2O-SiO_2 , glinokrzemianowych $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$ i fosforanowych $M(II)O-P_2O_5$ w funkcji teoretycznej zasadowości optycznej Λ_{cal} [41]



Rys. 10. Zmiany (a) refrakcji molowej jonów O^{2-} (R_0^{2-}) i (b) zasadowości Imagawy Γ_{π} dla szkieł $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ w zależności od stosunku molowego Al/Na lub teoretycznej zasadowości optycznej Λ_{cal} [23]

zji D i temperatury transformacji szkła T_g . Istnieją jeszcze inne wielkości fizyczne, jak: współczynnik załamania światła n oraz współczynnik rozszerzalności cieplnej α , których zmiany z ułamkiem molowym cechują się małymi odchyleniami od przebiegów liniowych [55].

Prawdopodobnie efekt mieszany alkaliczny jest wypadkową różnych efektów związanych z różnicą rozmiarów i otoczeń koordynacyjnych dla różnych kationów litowcowych. Wyniki badań Greavesa [56] wyraźnie wskazują, że każdy typ litowca zmienia strukturę sieci zgodnie z jego wymaganiami. I tak,



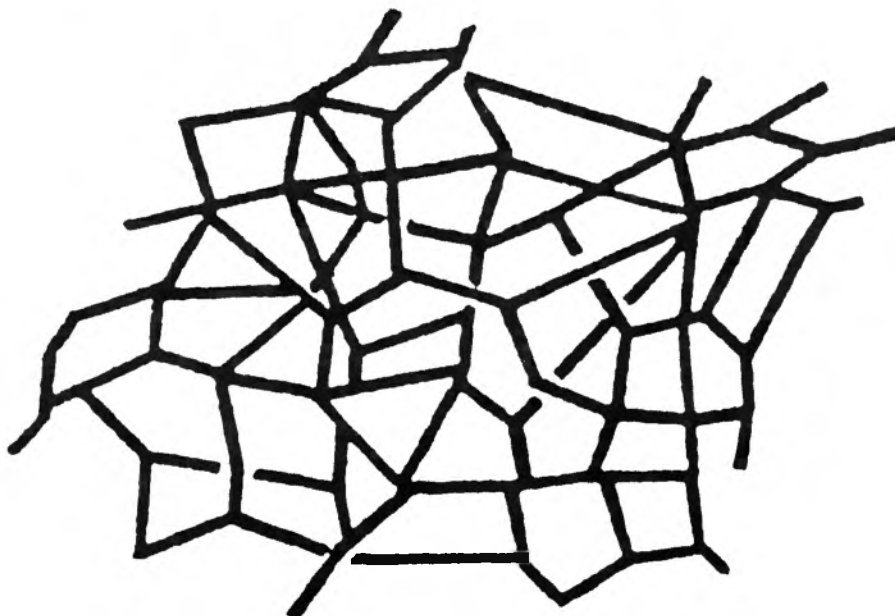
Rys. 11. Odporność chemiczna, czyli ilość wylugowanych jonów: (a) Li^+ i Na^+ ze szkła mieszanego alkalicznego $Li_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ i (b) Na^+ i K^+ ze szkła mieszanego alkalicznego $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ do wody destylowanej w temperaturze $98^\circ C$, w zależności od ułamka molowego lżejszego z litowców lub od teoretycznej zasadowości optycznej Λ_{cal} [24, 27]

jony Li^+ lokują się w mniejszych otoczeniach niż jony K^+ . Z tego powodu nie występuje szybka „wymiana miejsc” w czasie reakcji między Li^+ i K^+ (lub innymi parami różnych jonów), gdyż taka wymiana wymaga ekspansji sieci w tym miejscu, gdzie był mniejszy z jonów i kontrakcji sieci po większym.

Nasze badania szkieł glinokrzemianowych z mieszanymi tlenkami ($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) oraz ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) potwierdziły występowanie efektu mieszanego alkalicznego w wypadku współczynnika załamania światła, temperatury transformacji szkła i odporności chemicznej [24, 27]. Ciekawe, że ta ostatnia właściwość wskazuje na wyraźne, dodatnie odchylenia od zmian liniowych, gdy obserwuje się ługowanie ze szkła lżejszego z dwu litowców. Szczególnie wyraźnie widać to dla układu ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), o czym przekonują wykresy na rys. 11a i 11b.

ŻELE

Innymi materiałami amorficznymi są koloidy usieciowane, czyli żele. Są to zasadniczo dyspersje, w których wiązania pomiędzy elementami jednej z dwu faz są tak silne, że cały układ tworzy sztywną strukturę sieciową, stawiającą opór wobec małych nacisków. W nieorganicznym żelu tlenkowym jedną z faz przenikających materiał jest sieć złożona z makromolekuł nieorganicznych scalo-



Rys. 12. Schematyczne przedstawienie struktury żelu [3]

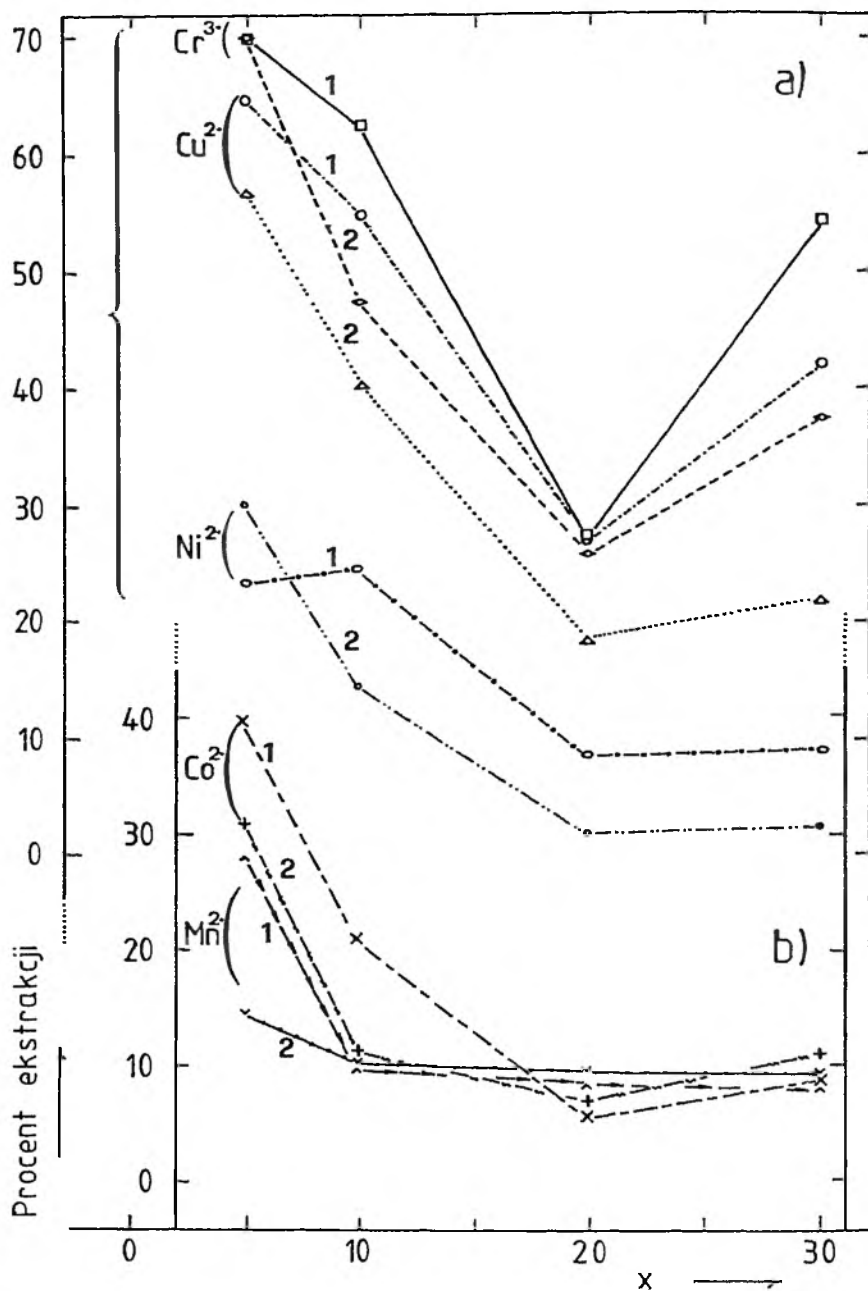
nych wiązaniami chemicznymi (rys. 12). Takie żele preparuje się najprościej z roztworu alkoholowego alkoksytu $M(OR)_n$, gdzie M to najczęściej Si, Al, Ti, a R to grupa alkeny C_pH_{2p+1} , na drodze następujących po sobie reakcji hydrolizy i polikondensacji. Jest to jedna z prostszych procedur preparatywnych z grupy *procesów zol-żel* [57]. W pierwszym etapie tego procesu wszystkie cząstki zolu są jednakowo reaktywne, więc tworzenie wiązań poprzecznych w trakcie następnego etapu (żelowania) jest chaotyczne. Prowadzi to do utworzenia *alkożelu* (żelu mokrego), składającego się z dwóch przenikających się nawzajem faz: stałej i ciekłej, a po wysuszeniu alkożelu otrzymuje się materiał porowaty, o strukturze usieciowanej, zwany *kserożelem* [4].

Zapisana uprzednio definicja szkła pozwala również kserożel uznać za szkło, a dokładniej za *szkło żelowe* (ang. *gel glass*). Z punktu widzenia termodynamiki, szkło żelowe ma wyższą wartość entropii niż szkło wytopione o tym samym składzie. Znaczy to, że szkło lite ma więcej fragmentów strukturalnych uporządkowanych. Z kserożelu można preparować szkło lite, zbliżone właściwościami do tradycyjnego, prowadząc proces w temperaturze dużo niższej niż tradycyjnie, bo nie przekraczającej T_g dla tego materiału.

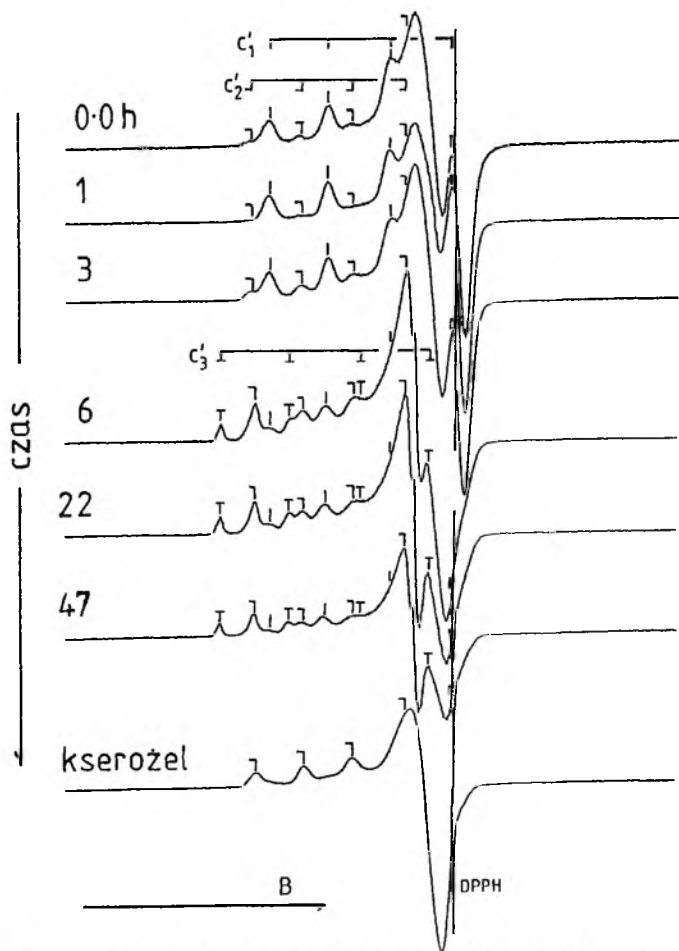
Często jako substratów w procesie zol-żel używa się organicznie modyfikowanych alkoholanów krzemu o wzorze ogólnym $R'_xSi(OR)_{4-x}$ [58]. Te związki zawierają niepolarne wiązania $\equiv Si-C\equiv$, nie ulegające zerwaniu w trakcie hydrolizy i polikondensacji. Dzięki nim można utworzyć połączenia hybrydowe organiczno-nieorganiczne znane jako krzemiany modyfikowane organicznie (ang. *ormosil = organically modified silicate*).

Chemia tych związków jest również w centrum naszego zainteresowania. Przede wszystkim skupiono uwagę na kompleksach jonów metali przejściowych z ormosilami. I tak, obserwowaliśmy chemisorpcję wybranych jonów metali przejściowych na kserożelach krzemianowych modyfikowanych grupami $-(CH_2)_3NH_2$ (grupa oznaczona A) lub $-(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ (grupa AA) w roztworze wodnym [59]. Preparowane przez nas ormosile okazały się dobrymi sorbentami o powierzchni właściwej od 150 do 350 m^2/g , a szczególnie dobre powinowactwo do powierzchni sorbentów wykazały jony Cr^{3+} i Cu^{2+} (rys. 13).

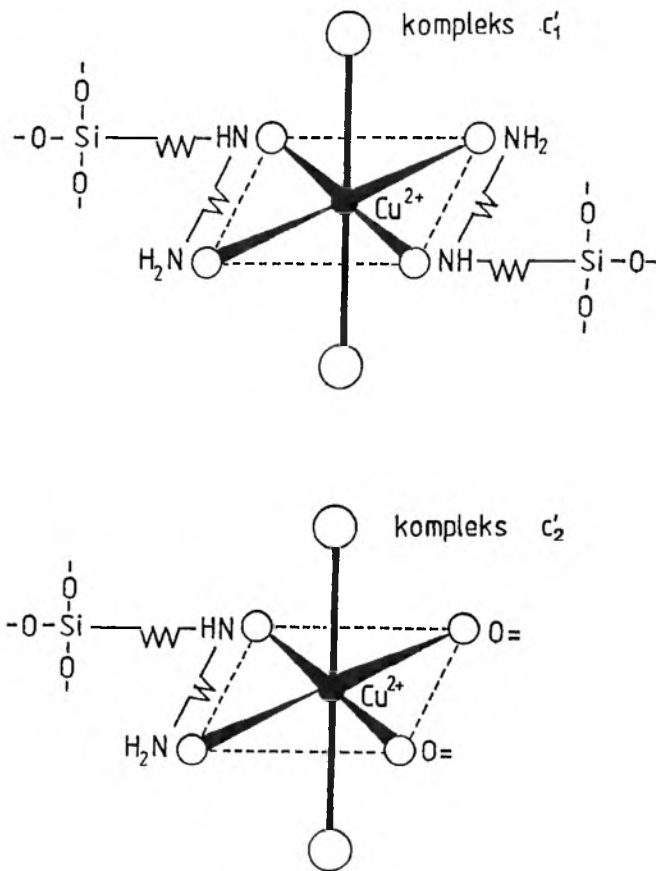
Można uzyskać kserożele modyfikowane organicznie i jednocześnie koordynacyjnie, gdy zastosuje się sekwencję reakcji: koordynacja, hydroliza i polikondensacja. Wtedy w trakcie procesu żelowania następują zmiany w otoczeniu koordynacyjnym jonów metalu przejściowego. Takie zmiany zarejestrowaliśmy za pomocą spektroskopii ESR, a występujące na poszczególnych etapach kompleksy Cu^{2+} zidentyfikowaliśmy [60]. Zmiany widm ESR w trakcie żelowania, gdy modyfikującą grupą organiczną jest AA, przedstawiono na rys. 14. Zidentyfikowane formy koordynacyjne przedstawiono na rys. 15. Niestety, dotychczas nie udało się formie c'_3 przypisać odpowiedniej symetrii otoczenia jonu centralnego [61, 62].



Rys. 13. Wpływ składu (x) organicznie modyfikowanego żelu krzemianowego na wydajność chemisorpcji niektórych jonów metali przejściowych z roztworu wodnego. Żele z koordynacyjnie czynnymi grupami: AA (1) i A (2) ekstrahowały jony: (a) Cr(III), Cu(II) i Ni(II); (b) Co(II) i Mn(II) [59]; x definiuje się jako stosunek molarowy: tetrametoksylan/trimetoksylan z grupą A (lub z grupą AA). Szczegóły w tekście

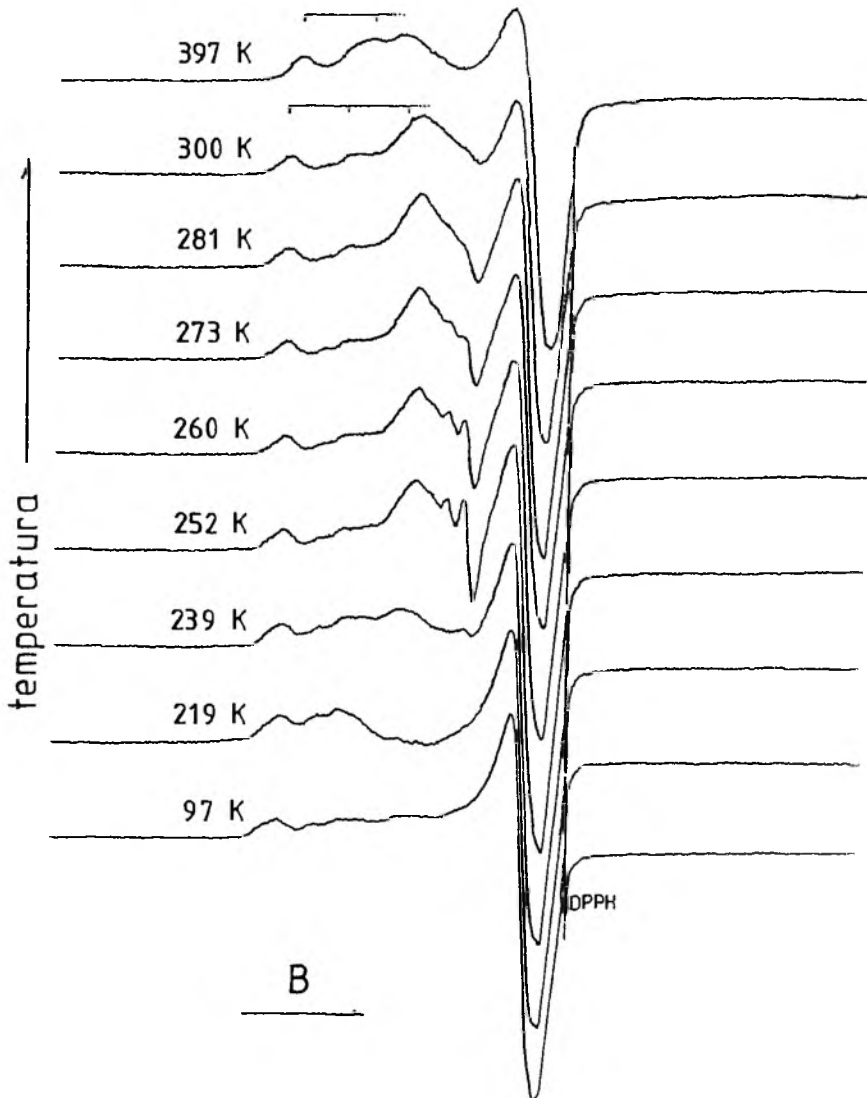


Rys. 14. Zmiany widma ESR w paśmie X dla jonów Cu(II) w mieszaninie reakcyjnej substratów z grupami AA w czasie żelowania w temperaturze pokojowej. Rejestrację prowadzono w temperaturze 95 K [61]

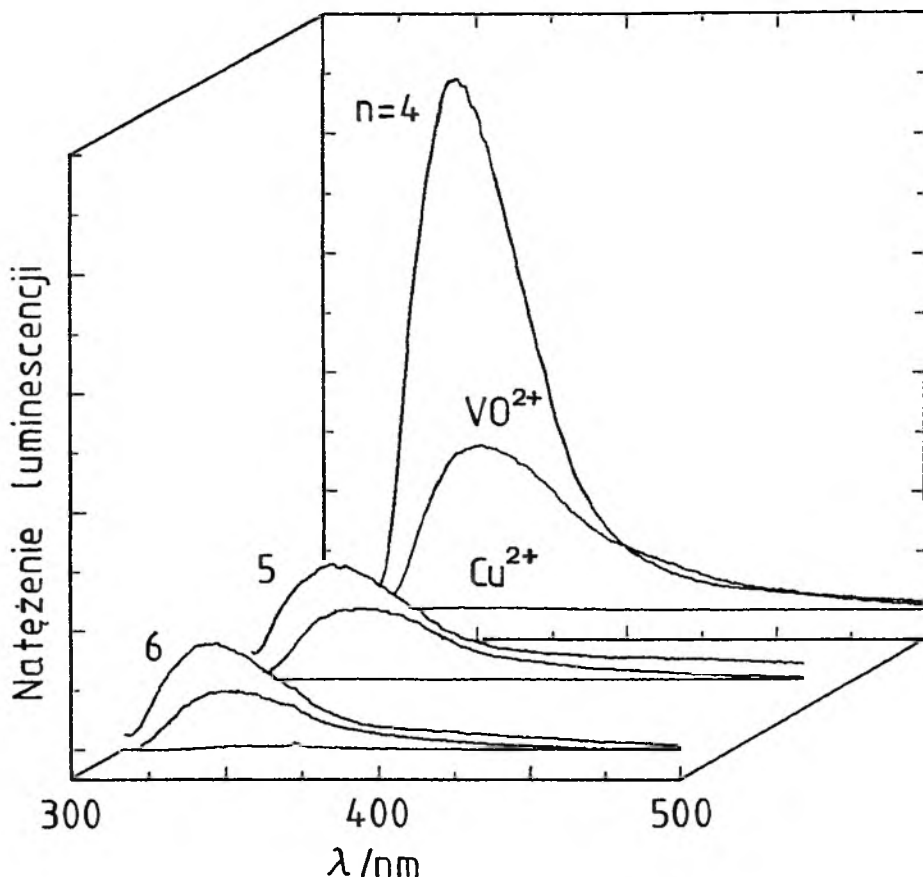


Rys. 15. Proponowane struktury kompleksów jonu $Cu(II)$ w badanych żelach z grupami AA [61]

W wypadku kserożeli z grupami A, gdy podnosi się temperaturę pomiaru widma ESR począwszy od zbliżonej do ciekłego azotu, stwierdza się pojawienie dodatkowych linii w temperaturze ok. 250 K (rys. 16). Jak widać, te linie w temperaturze powyżej pokojowej zanikają [63]. To zjawisko jest związane z rotacją kompleksów Cu(II), która następuje, gdy tylko woda w żelu stanie się cieczą. Zachodzi to w temperaturze niższej niż 0°C (273 K), gdyż właściwości fizyczne wody w wąskich porach są odmienne od wody w masie.



Rys. 16. Zmiany widma ESR w paśmie X w trakcie wzrostu temperatury. Jony Cu(II) są skompleksowane w żelu z grupami A [63]



Rys. 17. Pasma luminescencji dla układu supramolekularnego (A-3n-Cn)-CH₂-bpy spułapkowanego w żelu SiO₂ preparowanym metodą zol-żel. Zwraca uwagę wyjątkowo silna emisja, gdy układ supramolekularny wyposażony jest w najmniejszą z koron ($n = 4$). Widać również silne gaszenie luminescencji przez jony Cu²⁺, w porównaniu z jonami VO²⁺, po chemisorpcji z roztworu wodnego [64]

Metoda zol-żel daje wiele możliwości preparatywnych. I tak, można spułapkować w stałym, porowatym kserożelu krzemionkowym organiczną supramolekułę (aza-3n-korona-n)-CH₂-(2,2'-dipirydyna). Gdy w układzie była najmniejsza z azakoron ($n = 4$), obserwowano intensywną luminescencję, którą niemal do zera gasi obecność jonów Cu²⁺ w żelu po chemisorpcji z roztworu wodnego (rys. 17). Istnieje nadzieja, że tego typu układy są prekursorami dobrych optycznych sensorów chemicznych dla jonów metali przejściowych [64].

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych
(UG-BW/8000-5-0236-6).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.-M. Lehn, *Topics in Supramolecular Chemistry*, [w:] *Crystallography of Supramolecular Compounds*, G. Tsoucaris, J. L. Atwood, J. Lipkowski (red.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1996, s. 455–457.
- [2] D. R. Secrit, J. D. Mackenzie, [w:] *Modern Aspects of the Vitreous State*, J. D. Mackenzie (red.), Butterworths, London 1964, tom. 3.
- [3] D. H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, London 1992, rozdz. 1.
- [4] C. J. Brinker, G. Scherer, *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston 1990.
- [5] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim 1995, s. 142–174.
- [6] S. R. Ovshinsky, D. Adler, *Contemp. Phys.* 1978, **19**, 109.
- [7] P. H. Gaskell, *J. de Physique* 1982, **43**, C 9-101.
- [8] R. J. Araujo, *J. Non-Cryst. Solids* 1983, **55**, 257.
- [9] K. Kuehne, *Werkstoff Glas*, Akademie-Verlag, Berlin 1976, rozdz. 2.
- [10] G. E. Scherer, *Glass Formation and Relaxation*, [w:] *Materials Science and Technology*, A Comprehensive Treatment, R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer (red.), VCH, Weinheim 1991, tom 9, rozdz. 3.
- [11] D. Turnbull, *Contemp. Phys.* 1969, **10**, 473.
- [12] P. H. Gaskell, *Models for the Structure of Amorphous Solids*, [w:] *Materials Science and Technology. A Comprehensive Treatment*, R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer (red.), VCH, Weinheim 1991, tom 9, rozdz. 4.
- [13] J. C. Phillips, *Phys. Today*, Febr. 1982, 1.
- [14] N. F. Mott, *Advan. Phys.* 1967, **16**, 49.
- [15] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 1932, **54**, 3841.
- [16] B. F. Warren, H. Kruter, O. Morningstar, *J. Amer. Ceram. Soc.* 1936, **19**, 207.
- [17] J. C. Phillips, [w:] *Solid State Physics*, H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (red.), Academic Press, New York 1982, tom 37, s. 93.
- [18] J. C. Phillips, *Phys. Stat. Sol. (b)* 1980, **101**, 473.
- [19] J. R. Tessman, A. H. Kahn, W. Shockley, *Phys. Rev.* 1953, **92**, 890.
- [20] W. Vogel, *Silikatechn.* 1958, **9**, 323.
- [21] W. Vogel, *Glaschemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1979, rozdz. 6 i 7.
- [22] A. Klonkowski, *J. Non-Cryst. Solids* 1985, **72**, 117.
- [23] A. Klonkowski, *Phys. Chem. Glasses* 1983, **24**, 166.
- [24] A. Klonkowski, G. H. Frischat, T. Richter, *Phys. Chem. Glasses* 1983, **24**, 47.
- [25] G. H. Frischat, T. Richter, A. Klonkowski, *Glastechn. Ber.* 1983, **56K**, 560.
- [26] A. Klonkowski, T. Richter, G. H. Frischat, Abstracts, XVI Int. Congress on Glass, New Delhi, Indian Ceramic Society 1986, 264.
- [27] A. Klonkowski, *J. Non-Cryst. Solids* 1983, **57**, 339.
- [28] A. Klonkowski, *Phys. Chem. Glasses* 1981, **22**, 163.
- [29] A. Klonkowski, *ibid.*, 1981, **22**, 170.
- [30] O. Gzowski, A. Klonkowski, W. Lizak, I. Gryczyński, *J. Non-Cryst. Solids* 1978, **28**, 167.
- [31] A. Klonkowski, I. Gryczyński, *ibid.*, 1981, **44**, 415.
- [32] A. Klonkowski, *Phys. Chem. Glasses* 1985, **26**, 11.
- [33] A. Klonkowski, *ibid.*, 1985, **26**, 31.
- [34] J. A. Duffy, M. D. Ingram, *J. Non-Cryst. Solids* 1976, **21**, 373.
- [35] J. A. Duffy, M. D. Ingram, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975, **37**, 1203.
- [36] A. Klonkowski, *Zesz. Nauk. P. Gdań.* 1987, *Chem.* XXIX, 3 (praca habilitacyjna).

- [37] H. Imagawa, *Phys. Stat. Sol.* 1968, **30**, 469.
- [38] J. Tauc, [w:] *Optical Properties of Solids*, F. Abelés (red.), North Holland, Amsterdam 1972, 277.
- [39] J. A. Duffy, *J. Solid St. Chem.* 1986, **62**, 145.
- [40] A. Kłonkowski, *Wiad. Chem.* 1991, **45**, 47.
- [41] A. Kłonkowski, *J. Non-Cryst. Solids* 1987, **95/96**, 381.
- [42] C. A. Angell, *J. Am. Ceram. Soc.* 1968, **51**, 125.
- [43] P. Gray, L. C. Klein, *J. Non-Cryst. Solids* 1984, **68**, 75.
- [44] M. D. Ingram, J. A. Duffy, *J. Am. Ceram. Soc.* 1970, **53**, 317.
- [45] T. M. Dunn, D. D. McClure, R. G. W. Pearson, *Some Aspects of the Vitreous State*, Harper and Row, New York 1965, 77–95.
- [46] M. J. Weber, *J. Non-Cryst. Solids* 1985, **73**, 351.
- [47] J. Gažo, J. B. Bersuker, J. Garaj, M. Kabesova, J. Kohout, H. Langfelderova, M. Melnik, M. Serator, F. Valach, *Coord. Chem. Rev.* 1976, **19**, 253.
- [48] J. Wong, C. A. Angell, *Appl. Spectr. Rev.* 1971, **4**, 200.
- [49] J. Wong, C. A. Angell, *Glass. Structure and Spectroscopy*, Dekker, New York 1976, rozdz. 6 i 9.
- [50] W. Libuś, S. K. Hoffmann, M. Kluczkowski, H. Twardowska, *Inorg. Chem.* 1980, **19**, 1625.
- [51] A. Carrington, C. K. Jørgenson, *Mol. Phys.* 1961, **4**, 395.
- [52] A. H. Maki, B. R. McGarvey, *J. Chem. Phys.* 1958, **29**, 31.
- [53] D. Kivelson, R. Neiman, *ibid.*, 1961, **35**, 149.
- [54] A. Kłonkowski, *Phys. Chem. Glasses* 1985, **26**, 11.
- [55] A. Kłonkowski, *Postępy Fiz.* 1982, **33**, 3.
- [56] G. N. Greaves, *Phil. Mag.* 1989, **B60**, 793.
- [57] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 33.
- [58] H. Schmidt, B. Seiferling, [w:] *Better Ceramics Through Chemistry II*, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA 1986, 739.
- [59] A. M. Kłonkowski, T. Widernik, B. Grobelna, *Mol. Engn.* 1995, **5**, 381.
- [60] A. M. Kłonkowski, C. W. Schlaepfer, *J. Non-Cryst. Solids* 1992, **149**, 189.
- [61] A. M. Kłonkowski, K. Koehler, T. Widernik, B. Grobelna, *J. Mater. Chem.* 1996, **6**, 579.
- [62] A. M. Kłonkowski, K. Koehler, C. W. Schlaepfer, *ibid.*, 1993, **3**, 105.
- [63] A. M. Kłonkowski, C. W. Schlaepfer, *J. Non-Cryst. Solids* 1991, **129**, 101.
- [64] A. M. Kłonkowski, K. Kledzik, T. Ossowski, A. Jankowska-Frydel, *J. Mater. Chem.*, w druku.
- [65] C. H. L. Goodman, *Glass Technol.* 1987, **28**, 19.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 października 1996

**WPŁYW RTĘCI I JEJ ZWIĄZKÓW
NA ŚRODOWISKO
WSPÓŁCZESNEGO CZŁOWIEKA**
**THE EFFECT OF MERCURY
AND ITS COMPOUNDS ON THE ENVIRONMENT**

Teresa Lech

*Instytut Ekspertyz Sądowych,
ul. Westerplatte 9, 31-033 Kraków*

Abstract

Wstęp

Obieg rtęci w przyrodzie

Gleba

Woda

Atmosfera

Rola łańcucha biologicznego w przenikaniu rtęci
ze środowiska do organizmów żywych

Wpływ rtęci i jej związków na organizmy żywe

Rośliny

Zwierzęta

Człowiek

Wnioski

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

In the paper, mercury and its compounds are generally discussed with respect to their circulation in nature, the role of the biological chain in penetration of mercury from the environment to the living organism and the toxicological findings in vegetables, animals and human beings after administration of mercury by different ways. The total amounts of mercury, present in the natural environment (air, water and soil) in several chemical forms, as a result of natural erosion of the earth's crust by wind and water far exceeds that caused by human activities; however, the amount of mercury that exists in any place (e.g. waste-sites, factories) as a result of human activities can be quite high. Redistribution and accumulation of mercury compounds (like lead and cadmium) as a result of industrialisation are the underlying causes of man's exposure to higher-than-natural amounts, and thus to their potential effects on human health.

WSTĘP

Rtęć uważana jest słusznie za osobliwy pierwiastek chemiczny, przejawia ona bowiem szczególnie silną aktywność chemiczną i biologiczną oraz zmienność postaci występowania (ciekła i gazowa).

Rtęć występuje w przyrodzie w formie rtęci metalicznej, tzw. „żywe srebro”, oraz związków nieorganicznych (sole rtęci) i organicznych (krótkołańcuchowe związki alkilortęciowe i arylortęciowe). Najbardziej groźne dla człowieka są związki organiczne, a szczególnie metylortęć (CH_3Hg^+) oraz pary rtęci metalicznej, które wytwarzają się już w temperaturze pokojowej.

Związki rtęci włączane są w różne cykle obiegu przyrodniczego, przy czym do najistotniejszych zalicza się obiegi: atmosferyczny i hydrobiologiczny. Jedną z konsekwencji podwyższonego zużycia rtęci, połączonego z nieodpowiednim składowaniem i likwidacją odpadów przemysłowych, był gwałtowny wzrost liczby zatruć związkami rtęci u ludzi, organizmów lądowych i wodnych (Japonia, Irak, Szwecja). Najbardziej wrażliwe na skażenie rtęcią są ekosystemy wodne, zwłaszcza osady delt rzecznych. Rtęć wprowadzona do zbiorników wodnych podlega krążeniu w wyniku transformacji jej związków i pomimo intensywnego wiązania przez osady dennie i gleby (około 50% rtęci wprowadzonej do ekosystemu lądowego lub wodnego podlega sorpcji) stanowi bezpośrednio lub potencjalnie ryzyko skażenia organizmów żywych, a przede wszystkim ryb. Ścisły związek człowieka ze środowiskiem przez powietrze, wodę i pokarm sprawia, że wszelkie zanieczyszczenia biosfery rtęcią mogą odbijać się niekorzystnie na zdrowiu zarówno osób żyjących, jak i przyszłych pokoleń.

Problemem wpływu rtęci i jej związków na środowisko naturalne człowieka zajmowali się m.in. Magos (1978), Kabata-Pendias i Pendias (1979, 1993), Ludwicki (1984, 1985), Campbell i wsp. (1986), Markiewicz (1989, 1990), Berlin (1990), Goyer i wsp. (1990), Cardenas (1993), Kostial (1993), Clarkson (1993), Moszczyński (1993), Chmielnicka (1994), Lugnier i wsp. (1994).

Rtęć, wraz z kadmem i cynkiem, znajduje się w grupie 12 układu okresowego. Metal ten występuje na +1 oraz +2 stopniu utlenienia, przy czym połączenia rtęci(II) (Hg^{2+}) występują znacznie częściej niż rtęci(I) (Hg_2^{2+}) [1].

Rtęć metaliczna (elementarna Hg^0) w temperaturze pokojowej jest cieczą o barwie srebrnobiałej. Należy podkreślić, że rtęć jest jedynym pierwiastkiem, oprócz gazów szlachetnych, którego pary w temperaturze pokojowej występują jako monoatomy. Prężność par rtęci jest wysoka – przy 24°C wysycenie atmosfery wynosi ok. 18 mg Hg/m^3 . Pary rtęci uważane są za prawie nierozpuszczalne w wodzie. Jednakże w temperaturze pokojowej, w obecności tlenu, rtęć metaliczna jest szybko utleniana do postaci jonowej rtęci(II), co może spowodować wzrost stężenia rtęci w wodzie, nawet do 60 mg/l [2–4].

Związki rtęci nieorganicznej obejmują sole rtęci(I) i (II) oraz połączenia, w których rtęć(II) występuje w tkankach, tworząc kompleksy z grupami sulfhydrylowymi (SH) białek.

Kalomel – chlorek rtęciowy (Hg_2Cl_2) – jest dobrze znaną solą rtęci jednowartościowej. Dzięki bardzo małej rozpuszczalności w wodzie wykazuje słabe działanie toksyczne. Rtęć(I) tworzy zaledwie kilka połączeń z białkami bądź cząsteczkami zawierającymi grupy SH (GSH) [5]. W środowisku wodnym ustala się równowaga pomiędzy Hg^0 , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} . Ogólnie, rozkład rtęci pomiędzy te trzy różne postaci utleniania zależy od potencjału oksydacyjno-redukcyjnego i stężenia halidów, grup tiolowych i innych, które tworzą kompleksy z Hg^{2+} [1].

Jony Hg^{2+} mogą tworzyć wiele trwałych kompleksów z ważnymi biologicznie cząsteczkami. Chlorek rtęciowy (sublimat) jest bardzo reaktywnym związkami, łatwo denaturującym białka. Jest rozpuszczalny w wodzie i w roztworze tworzy cztery różne połączenia z chlorem: HgCl^+ , HgCl_2 , HgCl_3^- , HgCl_4 [1, 2].

Związki metaloorganiczne charakteryzują się wiązaniem rtęci do jednego lub dwóch atomów węgla, tworząc połączenia typu RHgX , RHgR' , w którym R i R' to rodniki alkilowe lub aryłowe. Najbardziej rozpowszechnione są związki typu RHgX , gdzie X jest anionem. Połączenia węgla z rtęcią są chemicznie trwałe. Nie dysocjują w wodzie ani w słabych kwasach i zasadach. Trwałość ta nie jest wynikiem szczególnie wysokiej siły wiązania węgiel—rtęć, lecz niskiego powinowactwa rtęci do tlenu [1, 5]. Przemiana metylortęci do rtęci nieorganicznej w organizmie jest wolniejsza niż etylortęci. Różnice występujące w trwałości wiązania węgiel—rtęć odgrywają ważną rolę w stopniu toksyczności i działaniu na organizm człowieka [1].

Naturalne źródła rtęci są prawdopodobnie większe od źródeł antropogenicznych. Znaczny udział w przechodzeniu par rtęci oraz jej połączeń do atmosfery, skąd powracają one z opadami deszczu, mają erupcje wulkanów, wydzielanie ze skorupy ziemskiej i odparowanie z oceanów. Szacuje się, że są to ilości rzędu 30 000–150 000 ton/rok [1, 2, 4, 6]. Aktywność wulkaniczna prowadzi do uwalniania nieorganicznych związków rtęci. Wysokie zawartości metylortęci w niektórych gatunkach ryb Morza Śródziemnego związane są natomiast z występującymi tam naturalnymi złożami jej rud.

Źródła wodne znajdujące się w pobliżu miejsc wydobywania rtęci zawierają do 80 mg Hg/l (normalnie 0,1 mg Hg/l). Ilość rtęci odprowadzana przez rzeki do oceanów, przy założeniu, że wody rzek zawierają średnio 200 ng/l, może dochodzić do 5000 ton/rok [1].

Globalną antropogeniczną emisję rtęci ocenia się na 30 000 ton/rok, przy czym około połowa tej wartości pochodzi ze spalania węgla i paliw kopalnych, a 1/3 ze spalania odpadów komunalnych. Także hutnictwo metali nieżelaznych, produkcja stali, cementu i nawozów fosforowych stanowią znaczące źródło tego metalu [1, 7].

Dawniej stosowano rtęć w medycynie: kalomel jako środek odrobaczający i proszek do zębów oraz sublimat jako środek dezynfekujący. Używano jej także jako trucizny (sublimat), w pracowniach alchemików, w malarstwie (czerwony cynober) i w złotnictwie [1].

Obecnie rtęć znajduje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu: 25% zużywane jest w przemyśle chloru i alkaliów (elektroliza chlorku sodu z rtęcią w charakterze elektrod), 20% w elektrotechnice, 15% w przemyśle barwników, 10% w aparaturze kontrolno-pomiarowej (termometry, manometry), 5% w rolnictwie, głównie do zaprawiania nasion zbóż (fungicydy rtęciowe, np. octan fenylortęciowy), 3% w technice dentystycznej (plomby amalgamatowe), 2% w pracach laboratoryjnych. Pozostałe około 20% przeznacza się do produkcji środków farmaceutycznych, kosmetyków, katalizatorów (przy produkcji chlorku i octanu winylu), detonatorów (przemysł zbrojeniowy), środków konserwujących (np. przy wyrobie papieru), lamp wyładowczych, suchych baterii i tworzyw sztucznych [1, 2, 8]. Należy nadmienić, że zastosowanie rtęci w rolnictwie i papiernictwie ostatnio spadło wskutek zakazu jej stosowania w wielu krajach uprzemysłowionych [2].

OBIEG RTĘCI W PRZYRODZIE

GLEBA

Rtęć jest pierwiastkiem silnie rozproszonym w skorupie ziemskiej. Najwyższe stężenia tego pierwiastka występują w łupkach węglanowych i bitumicznych oraz w zasadowych skałach krystalicznych [9]. Wzrost stężenia rtęci w glebach może zachodzić zarówno pod względem czynników geologicznych (np. migracja rtęci ze złoża rudnego), jak i w wyniku działalności antropogenicznej. Najważniejsze geochemiczne właściwości rtęci to silne powinowactwo do związków z siarką oraz do związków i substancji organicznych, a także duża lotność w formie pierwiastkowej. Na ogół większa część rtęci występuje w glebie w postaci związanej organicznie, a tylko około 20% jej zawartości jest zasorbowane w formie łatwo lotnej.

W wyniku procesów mikrobiologicznej lub chemicznej metylacji (alkilacji) rtęci w glebach, każda jej forma może stać się przyswajalna dla roślin. Ogólnie związki rtęci obniżają biologiczną aktywność gleb [9].

Dodatek siarki do gleby ogranicza parowanie rtęci. Na stopień uwalniania rtęci z powierzchni skorupy ziemskiej mają wpływ ponadto zarówno temperatura, pH, potencjał oksydacyjno-redukcyjny, jak i chemiczne powinowactwo substancji organicznych w glebie [1]. W tab. 1 umieszczono zawartość rtęci w różnych rodzajach gleby według [7].

Tabela 1. Zawartość rtęci w glebach [$\mu\text{g/g}$], wg [10]

Gleby, rejon	Kraj	Zakres	Średnia
Obszar mineralizacji Hg	Kanada	0,200-1,86	0,48
	b. Jugosławia	0,008-0,225	
Rejon miejski	Kanada (Toronto)		0,6
	Anglia (Londyn)		3,0
	USA	0,01-4,6	0,07
Gleby różne	b. ZSRR	0,04-5,8	0,19
	Norwegia	0,02-0,35	
	Szwecja	0,004-0,992	0,06
	Anglia	0,25-15	
Gleby uprawne	Polska	0,02-0,16	0,06
Gleby ilaste		0,45-1,1	
Gleby piaszczyste	Holandia		0,04
Gleby zalewane wodami Renu	Holandia		10,0

WODA

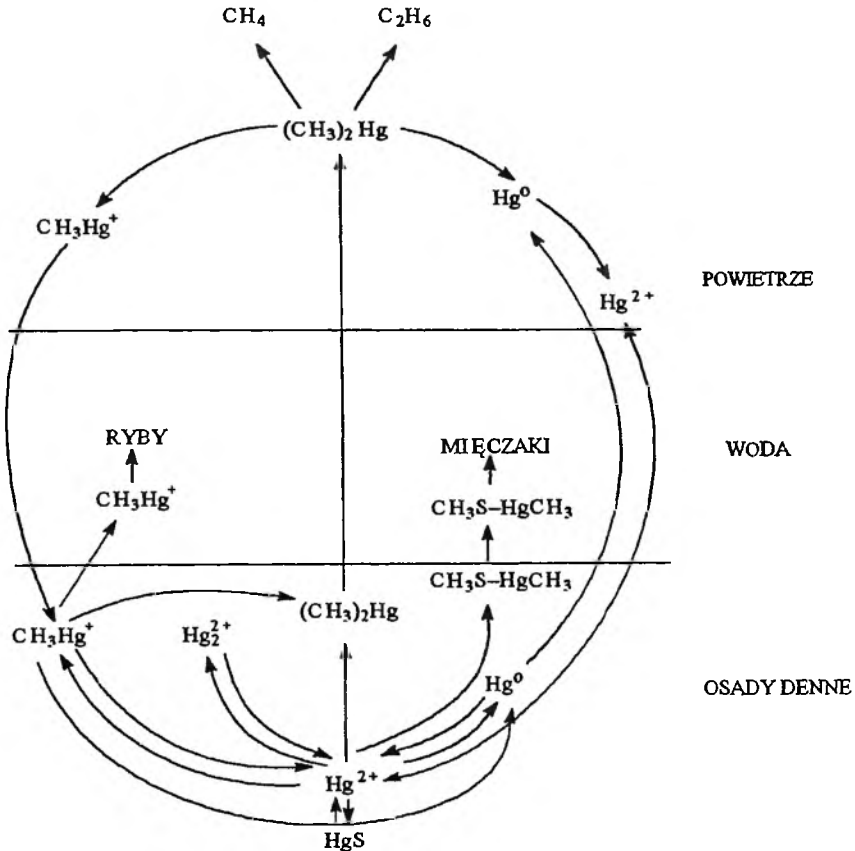
Rtęć dostaje się do wód zarówno z opadu atmosferycznego, jak i ze spływem wód gruntowych i powierzchniowych. Wody gruntowe zawierają normalnie 20–50 ng Hg/l, powierzchniowe do 200 ng Hg/l. Wody w rzekach przepływających przez tereny przemysłowe zawierają około 1 μg Hg/l. Do Bałtyku spływa rocznie z wodami rzek Polski 90 ton rtęci. Całkowitą ilość rtęci w oceanach szacuje się na 200 mln ton [9]. Formy związków rtęci zależą w dużym stopniu od warunków oksydacyjno-redukcyjnych [7]. Rtęć i jej kompleksowe jony są szybko sorbowane przez mineralne i organiczne koloidy występujące w wodzie i podlegają transportowi w postaci zawiesiny lub też opadają do osadu dennego. W osadach wytrąca się często nierozpuszczalny siarczek rtęci, który dopiero po utlenieniu do siarczanu może podlegać metylacji, a więc włączeniu w obieg naturalny [9]. Procesy metylacji odbywają się pod wpływem bakterii obecnych w wodzie, osadach dennych, glebie, śluzie pokrywającym rybie łuski oraz w przewodzie pokarmowym ssaków. Ich rezultatem jest obecność dużych ilości związków metylo- (CH_3Hg^+) i dimetylortęciowych ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) w osadach rzecznych i morskich oraz w organizmach żyjących w środowisku wodnym [8].

Zidentyfikowano dwa biochemiczne szlaki metylacji rtęci nieorganicznej: jeden zachodzący na poziomie komórkowym z udziałem enzymów w obecności tlenu, drugi – bez udziału enzymów i tlenu, wspomagany przez metylokobalaminę (substancję wytworzoną przez bakterie metanogenne) [10]. Metylacja rtęci znacznie zwiększa zdolność pokonywania bariery biologicznej dla tych substancji. W związku z tym w organizmach morskich, a szczególnie w rybach, znajduje się głównie metylortęć [1, 10].

ATMOSFERA

Występowanie rtęci w powietrzu jest związane ze stopniem lotności jej związków i temperaturą otoczenia. Ilość odparowanej rtęci podwaja się przy wzroście temperatury o każde 10 °C. Lotność związków rtęci maleje w następującej kolejności: $\text{Hg} > \text{Hg}_2\text{Cl}_2 > \text{HgCl}_2 > \text{HgS} > \text{HgO}$ [7].

Rtęć dostaje się do powietrza w postaci pary lub cząstek różnych związków. W atmosferze rtęć metaliczna może podlegać wzajemnemu fizycznemu i chemicznemu oddziaływaniu. Fizycznie może być adsorbowana na różnorodnych substancjach zawartych w powietrzu (frakcja aerozolowa stanowi zaledwie 5% całkowitej rtęci zawartej w powietrzu [1]). Cząsteczki wiążące rtęć mają średnicę mniejszą niż 0,4 mm [8]. W powietrzu atmosferycznym dominuje lotna rtęć elementarna (Hg^0) oraz dimetylortęć ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$). Obie formy mogą powstawać i podlegać dalszej transformacji w wyniku procesów biochemicznych i fotochemicznych. Na powierzchnię lądów opada głównie rtęć w formie utlenionej (Hg^{2+}) [7].



Rys. 1. Procesy przemiany rtęci w środowisku, wg [8]

Zawartość rtęci w powietrzu atmosferycznym różnych regionów świata przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2. Zawartość rtęci w powietrzu atmosferycznym [ng/m^3], wg [12]

Kraj	Zakres	Średnia
Grenlandia	0,04–0,08	
Ocean Spokojny	0,6–0,7	
b. ZSRR	0,3–7,0	
USA: Kalifornia	0,5–50	
stany pd.-zach.	3–9	4,8
Chicago	3–39	9,7
rejon złóż Hg	57–108	63
rejon złóż Cu	7–53	27
b. Jugostawia: wieś		0,5
Ljubljana		2,5
Idrija, miasto		570
Idrija, kopalnia Hg		8500

ROLA ŁAŃCUCHA BIOLOGICZNEGO W PRZENIKANIU RTĘCI ZE ŚRODOWISKA DO ORGANIZMÓW ŻYWYCH

Stężenie rtęci w wodzie ma wpływ na jej zawartość w poszczególnych ogniwach wodnego łańcucha pokarmowego, w skład którego wchodzi: fitoplankton i zooplankton – ryby – ryby drapieżne oraz ssaki morskie – człowiek [8].

Metylacja nieorganicznej rtęci w mułach, osadach jezior i rzek oraz w oceanach jest kluczowym etapem w transporcie rtęci wydobywanej z wymienio-nych akwenów w postaci skażonych produktów żywnościowych, spożywanych później przez człowieka. Związki metylortęciowe wykazują silne właściwości biologicznej kumulacji i, w porównaniu z innymi organicznymi połączeniami rtęci, bardzo wolno ulegają destrukcji do rtęci nieorganicznej [1, 11]. Główną rolę w kumulowaniu rtęci przez organizmy wodne odgrywają drobnoustroje (*Pseudomonas*). Zawartość rtęci w rybach wpływa oczywiście na poziomy tego metalu w tkankach innych zwierząt związanych ze środowiskiem wodnym. W ich przypadku stwierdzono istotną zależność od sposobu odżywiania się. W mięśniach zwierząt ziemnowodnych, pochodzących z tej samej okolicy, stwierdzono na przykład następujące ilości rtęci: bóbr (roślinożerny) – 0,032 $\mu\text{g}/\text{g}$, szop (wszystkożerny) – 0,278 $\mu\text{g}/\text{g}$, wydra (rybożerna) – 0,889 $\mu\text{g}/\text{g}$. Podobne zależności wykryto u ptaków i u ludzi, dla których podstawowym źródłem białka w pożywieniu były ryby.

W łańcuchu biologicznym wodnym źródło skażenia rtęcią ma charakter głównie przemysłowy, w łańcuchu lądowym natomiast wynika ono m.in. ze stosowania w rolnictwie fungicydów rtęciowych, przede wszystkim w charakterze alkilowych połączeń rtęci [10]. Rteć przechodzi początkowo do gryzoni

i ptaków żywiących się ziarnem, a następnie do mięsożernych ptaków i ssaków [1]. W zasadzie tylko odcinek „zaprawiane ziarno – zwierzyzna łowna – człowiek” może w normalnych warunkach prowadzić do kumulacji w organizmie człowieka organicznych związków rtęci. Duży wzrost stężenia rtęci w ustroju może także nastąpić w przypadku omyłkowego użycia ziarna siewnego do celów spożywczych (zatrucia w Iraku).

Rtęć pochodząca z żywności może dotrzeć do człowieka pod postacią skażenia pierwotnego, jak i zanieczyszczeń wtórnych (po wzbogaceniu drogą bioakumulacji), [8].

Wszystkie produkty żywnościowe zawierają oprócz innych pierwiastków pewne ilości rtęci. W warzywach i owocach poziom rtęci mieści się w granicach 5–30 ng/g. W ziarnie zbóż zawartość rtęci jest dość wyrównana bez względu na kraj i wynosi średnio 3–20 ng/g. Szczególnie wysokie stężenia rtęci występują w grzybach, zarówno z siedlisk nie zanieczyszczonych, jak i skażonych tym metalem (grzyby jadalne w Finlandii: 1110–4700 ng/g, w Czechach i Słowacji: 8000–15 000 ng/g) [7].

WPLYW RTĘCI I JEJ ZWIĄZKÓW NA ORGANIZMY ŻYWE

ROŚLINY

Rtęć nie podlega na ogół dużej koncentracji w roślinach i nie spełnia w nich żadnej określonej funkcji metabolicznej. Rośliny pobierają ją z gleby i powietrza, przy czym jest ona gromadzona głównie w tkankach vegetatywnych. Naturalna zawartość rtęci w roślinach nie przekracza zwykle 0,5 µg/g, natomiast rośliny występujące na glebach o podwyższonej koncentracji rtęci mogą kumulować nawet powyżej 10 µg Hg/g.

Pobieranie rtęci przez rośliny uzależnione jest od formy i ilości związków rtęci występujących w glebie. Szacuje się, że w suchej masie warzyw jest przeciętnie trzy razy więcej rtęci niż w glebie. Grzyby, podobnie jak mchy i porosty, a także igły sosen, są czułymi bioindykatorami skażenia środowiska rtęcią. Rośliny są najbardziej wrażliwe na pary rtęci. Toksyczność objawia się plamami chlorotycznymi i brunatnieniem brzegów blaszek liściowych oraz skróceniem i deformacją kielków roślinnych i korzeni. Do bardziej wrażliwych na nadmiar rtęci gatunków roślin należą buraki cukrowe, kukurydza i róże [7].

ZWIERZĘTA

Rtęć występuje we wszystkich tkankach zwierzęcych, przy czym więcej jest jej w organizmach morskich (najczęściej 0,3–3 µg/g) niż w lądowych (0,02–0,1 µg/g). Metal ten podlega kumulacji w narządach mięszzowych oraz tkankach twardych (głównie we włosach, sierści, piórach), [7].

Zwierzęta absorbują rtęć w różnym stopniu, w zależności od formy. Najłatwiej wchłaniane są połączenia alkilowe, zwłaszcza dimetylortęć i alkoksyal-kilowe, które przenikają do komórek mózgowych, powodując nieodwracalne zmiany w ośrodkowym układzie nerwowym [1, 10]. Rtęć nie odgrywa żadnej roli w prawidłowym funkcjonowaniu organizmów zwierzęcych. Jej działanie toksyczne wiąże się głównie z powinowactwem do grup sulfhydrylowych aminokwasów i polega na blokowaniu biochemicznych funkcji tych związków. Rtęć bierze również udział w zaburzeniach wiązań fosforowych DNA (wpływ mutagenny i teratogenny). Bez względu na postać chemiczną, rtęć podana zwierzęciu w dużej dawce powoduje denaturację białek, inaktywację enzymów oraz uszkodzenie tkanek. Metal ten łatwo przenika przez łożysko i działa embrioto-kscycznie. Rtęć wykazuje także działanie porażające na układ immunologiczny małych zwierząt [1, 8].

CZŁOWIEK

Ogólnie uważa się, że błona komórkowa jest pierwszym miejscem atako-wanym przez rtęć. Grupy sulfhydrylowe, wchodzące w skład błon komórko-wych, wykazują wysoki stopień powinowactwa do rtęci i jej związków. Związki rtęciowe mogą zakłócać prawie wszystkie reakcje enzymatyczne.

W toksykologii połączeń rtęci rozróżnia się toksyczne oddziaływanie par rtęci, nieorganicznych soli rtęci i organicznych połączeń tego pierwiastka, ze względu na odmienny mechanizm działania i objawy zatrucia.

Rtęć metaliczna resorbuje się z przewodu pokarmowego w znikomych ilościach. Należy zaznaczyć, że bardzo silne rozdrobnienie rtęci sprzyja tej resorpcji. Pary rtęci natomiast szybko i z wysoką wydajnością (około 80%) wchłaniane są przez pęcherzyki płucne [3]. W procesie oddychania pary me-talicznej rtęci dostają się do strumienia krwi i w krwinkach czerwonych są utleniane pod wpływem katalazy do jonów Hg^{2+} , które wiążą się następnie z grupami tiolowymi białek [12, 13]. Stężenie rtęci w mózgu ludzi eksponowa-nych zawodowo na pary rtęci jest zwykle kilkakrotnie wyższe od stężenia w wątrobie i innych narządach (z wyjątkiem nerek). Okres półtrwania (czas potrzebny do obniżenia ilości rtęci w ustroju do połowy) dla rtęci przyjętej w postaci par wynosi około 60 dni [5, 8]. Najdłużej rtęć zalega w mózgu (okres półtrwania ponad rok), w nerkach i jądrach. Klasyczne objawy zatrucia parami rtęci to drżenie mięśniowe (palców, powiek, warg) i nerwica rtęciowa (zmiany osobowości). Należy wspomnieć, że z popularnych jeszcze do niedawna plomb amalgamatowych (o składzie 33% srebra, 52% rtęci, 12,5% cyny i 2% miedzi), rtęć w postaci par uwalnia się w znacznych ilościach ($85,1 - 326 \mu g Hg/m^3$) do 7 dni po wypełnieniu [14].

Przez wiele lat rtęć była uważana za czynnik immunosupresyjny, przy-czyniający się do większej wrażliwości na środowiskowe i laboratoryjne czyn-

niki chorobotwórcze. Obecnie podejrzewa się, że niskie poziomy rtęci w układach korelują z immunologicznym zespołem zapalenia kłębuszków nerkowych (*glomerulonephritis*) u ludzi. Stąd nasuwa się wniosek, że rtęć stymuluje układ immunologiczny człowieka. W przeciwieństwie do związków arsenu, berylu, kadmu, chromu i niklu, do tej pory nie udowodniono karcynogennego działania rtęci u ludzi [13].

Sole rtęci przenikają przez skórę i przewód pokarmowy, nie pokonują natomiast bariery krew/mózg ani bariery łożyska. Ich retencja zachodzi głównie w nerkach i wątrobie. Przyjmuje się, że około 90% podanej dawki rtęci nieorganicznej, bez względu na rodzaj ekspozycji, gromadzi się w nerkach. Wydalanie rtęci następuje głównie z moczem, w drugiej kolejności z kałem. Mniejsze ilości można wykazać w pocie, łzach, a także w mleku kobiet karmiących [10]. W wypadku spożycia nieorganicznej soli rtęci (zatrucie ostre) następuje ślinotok, pieczenie w przelyku, wymioty, krwawa biegunka, uszkodzenie czynności nerek. Doustna dawka śmiertelna dla dorosłego człowieka wynosi około 1 g sublimatu.

Resorpcja związków alkilortęciowych przez drogi oddechowe jest bardzo wydajna (około 80%). Podobnie łatwo resorbują się te połączenia z przewodu pokarmowego (95%), a także przez skórę. Związki organiczne rtęci są dobrze rozpuszczalne w lipidach, łatwo przenikają przez barierę krew/mózg oraz przez łożysko. Kumulują się przede wszystkim w mózgu i krwinkach płodu. Związki fenylo- i metoksyetylortęciowe szybko rozkładają się w ustroju do nieorganicznej rtęci, związki metylortęciowe natomiast najwolniej. Związki alkilowe z krótkim łańcuchem węglowym ($\text{CH}_3\text{Hg}-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}-$) są odporne na procesy biochemicznej degradacji w ustroju (np. demetylacja). Jon metylortęciowy wiąże się łatwo z grupami SH białek. W krwi wiązany jest przede wszystkim z erytrocytami. Wiązanie to jest dość silne, w związku z czym rozprzodzenie związków metylortęciowych po innych tkankach przebiega stosunkowo wolno [4]. Następuje obniżenie poziomu hemoglobiny i liczby erytrocytów [13].

W mózgu metylortęć występuje w postaci metylortęcioglutationu. Stosunek stężenia metylortęci w mózgu do stężenia metylortęci w krwi wynosi 5:1. Zatrucia metylortęcią charakteryzują się parestezją (zaburzenia czucia), ataksją (bezwład ruchowy) oraz porażeniem mowy, słuchu i wzroku [3, 10].

Związki metylortęciowe wydalają się głównie (w około 90%) przez wątrobę, z żółcią do kału, przy czym może nastąpić częściowa resorpcja zwrotna. Mniejsze ilości wydalają się przez nerki.

Związki metylortęciowe były przyczyną kilku epidemii zatruc wśród ludzi spożywających ryby zawierające te związki (Japonia – zatoka Minamata i Niigata, 1953–1966) oraz pieczywo wypiekane z ziarna zaprawionego fungicydami metylo- i etylortęciowymi (Irak, 1971–1972). Stężenie rtęci w rybach sięgało wówczas 20 $\mu\text{g/g}$. Zawartość metylortęci w pszenicy wynosiła 3,7–14,9 $\mu\text{g/g}$. Epidemie w Japonii oraz w Iraku przyczyniły się do intensywnych badań, pozwalających ustalić zależność dawka-efekt i dawka-odpowiedź. Ustalono, że

istnieje ścisła zależność między metylortęcią nagromadzoną w organizmie człowieka a nasileniem objawów toksycznych [1]. Należy zaznaczyć, że po przyjęciu pojedynczej dawki toksycznej objawy zatrucia mogą wystąpić nawet po kilku tygodniach. Wśród objawów zatrucia związkami metylortęciowymi różni się dwa rodzaje zatruc, w zależności od tego, czy zatrucie nastąpiło w łonie matki (prenatalne), czy też po urodzeniu. W zatruciu prenatalnym występują przede wszystkim daleko posunięte zmiany mózgowe o charakterze symetrycznego zaniku (także mózdzku). Stwierdza się wyraźnie zmniejszenie ilości neuronów w części korowej. Tym zmianom anatomicznym odpowiadają zaburzenia motoryki o cechach niezborności (ataksja) oraz poważne schorzenia umysłowe [10, 13]. Pierwsze objawy zatrucia po urodzeniu (choroba „Minamata”), charakteryzujące się parestezją (objawy podrażnienia czuciowego: drętwienie warg, języka, mrowienie kończyn), występują u człowieka wówczas, gdy stężenie rtęci wynosi 0,2 $\mu\text{g/g}$ krwi. Odpowiada temu stężenie rtęci w mózgu 1 $\mu\text{g/g}$. Pogłębiającemu się objawowi zatrucia (ataksji), odpowiada stężenie rtęci w mózgu 2,1–3,4 $\mu\text{g/g}$ tkanki. Zwiększającym się stężeniom metylortęci w organizmie towarzyszą dalsze objawy uszkodzenia OUN [1]. Pojawiają się zaburzenia zmysłów — wzroku (zawężenie pola widzenia) i słuchu, a także mogą wystąpić drgawki kloniczne. Anatomicznie stwierdza się zmiany patologiczne w mózgu, m.in. w postaci degeneracji neuronów i atrofii (zaniku) kory mózgowej [4]. Wraz ze wzrostem stężenia metylortęci w organizmie dorosłego człowieka narastają objawy zatrucia: parestezja, ataksja, zaburzenia mowy, zaburzenia słuchu (głuchota), a powyżej 170 mg metylortęci następuje śmierć. W wypadku śmiertelnych zatruc u ludzi stężenie rtęci w mózgu przekracza 5 $\mu\text{g/g}$.

Zatrucie rtęcią można ocenić na podstawie jej zawartości w narządach lub tkankach (włosy, nerki, wątroba, mózg) oraz płynach i wydzielinach ustrojowych (mocz, kał, krew, ślina, mleko). Stężenie rtęci w moczu, krwi i włosach służy do oceny wielkości ekspozycji zawodowej (pary rtęci). W tab. 3 przedstawiono zawartość rtęci w organizmie człowieka.

Tabela 3. Zawartość rtęci w narządach, tkankach i płynach ustrojowych [$\mu\text{g/g}$ s.m.], wg [10]

Materiał	Zakres	Średnia zawartość
Nerki		0,19
Wątroba		0,3
Płuca		0,05
Paznokcie	2,4–7,3	4,9
Włosy	0,01–5,2	1,6
Zęby	2,3–2,8	2,5
Krew	0,002–0,009	0,005
Mleko	0,001–0,016	0,006
Mocz	0,001–0,133	0,023
Przysadka mózgowa		0,05

Selen i kadm, pierwiastki wykazujące podobne powinowactwo do aktywnych grup białek i aminokwasów, ograniczają łączenie się ich z rtęcią, zmniejszają jej toksyczność. Rtęć oddziałuje także z jodem (obniża jego zawartość w tarczycy) i cynkiem, który ogranicza embriotoksyczne działanie rtęci [7, 9].

Do oznaczania rtęci w powietrzu, glebie i materiale biologicznym stosuje się m.in. absorpcję atomową z techniką zimnych par (CVAA) i spektroskopową analizę emisyjną z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-AES) [2] oraz neutronową analizę aktywacyjną (NAA) [1]. W materiale biologicznym istnieje ponadto możliwość wykrycia metylortęci za pomocą chromatografii gazowej z zastosowaniem detektora wychwyty elektronów [1, 2].

Obecność różnych form połączeń rtęci w powietrzu, wodzie, glebie i produktach żywnościowych oraz fakt, że metal ten łatwo ulega bioakumulacji, powodują, że stanowi ona stałe i w pewnych okolicznościach groźne zanieczyszczenie środowiska naturalnego. Ograniczenie i kontrola stosowania preparatów rtęciowych (zaprawionego ziarna siewnego) oraz emisji i zrzutów przemysłowych zawierających rtęć zmniejszyło częściowo ryzyko skażenia tym metalem. Na szczególną uwagę zasługują badania nad mechanizmem kumulacji i detoksykacji rtęci w naturalnych ekosystemach lądowych [6, 7]. Głębsze zrozumienie działania toksycznego rtęci na organizm człowieka powinno prowadzić do skuteczniejszych metod przeciwdziałania. Obecne postępowanie opiera się głównie na działaniu zapobiegawczym, polegającym na stosowaniu czynników chelatujących i kompleksujących, aby usunąć metal z ustroju przed ujawnieniem się objawów działania uszkadzającego [13].

WNIOSKI

Większość autorów zajmujących się wpływem rtęci na organizmy żywe i środowisko życia zgadza się co do następujących właściwości rtęci i jej związków:

1. rtęć nie spełnia żadnej określonej funkcji biologicznej i obecność tego metalu w komórkach żywych organizmów jest niepożądana i potencjalnie niebezpieczna,

2. związki rtęci o stosunkowo niskiej toksyczności mogą zostać przekształcone w związki o bardzo wysokiej toksyczności, takie jak związki metylortęci, w trakcie biochemicznych i geochemicznych procesów metylacji zachodzących w środowisku,

3. rtęć może ulegać kumulacji i biomagnifikacji w łańcuchu pokarmowym, przez co powraca w większym stężeniu bezpośrednio do człowieka i innych konsumentów na wyższych poziomach troficznych,

4. rtęć jest mutagenna i teratogenna; wywołuje efekty embriotoksyczne, cytotoksyczne i histopatologiczne,

5. niektóre gatunki ryb i innych organizmów wodnych żyjące w naturalnych ekosystemach zawierają wysokie stężenia rtęci, co podkreśla złożoność transformacji rtęci w przyrodzie i wpływu człowieka na te procesy,

6. zastosowanie rtęci powinno zostać ograniczone, ponieważ różnica między tolerowanymi naturalnymi poziomami rtęci a stężeniami działającymi szkodliwie na środowisko, jest wyjątkowo mała.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Praca zbiorowa, *Kryteria zdrowotne środowiska. Rtęć*, Wydawnictwo Instytutu Medycyny Pracy w Łodzi, Warszawa 1983.
- [2] M. Berlin, *Mercury*, [w:] *Handbook on Toxicology of Metals*, L. Friberg, G. F. Nordberg, V. Vouk (red.), Elsevier, Amsterdam 1990, Vol. 2.
- [3] J. Markiewicz, *Wybrane metale ciężkie w środowisku człowieka (rtęć, ołów, kadm)*, [w:] *Ekologiczne zagrożenie zdrowia człowieka*, M. Gumińska (red.), Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, 1989.
- [4] J. Markiewicz, *Niektóre problemy toksykologii metali ciężkich w aspekcie skażenia środowiska*, [w:] *Chemiczne substancje toksyczne w środowisku i ich wpływ na zdrowie człowieka*, M. Gumińska (red.), Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, 1990.
- [5] P. C. Jocelyn, *Biochemistry of the SH Group*, Academic Press, London 1972.
- [6] L. Magos, S. Halbach, T. W. Clarkson, *Biochem. Pharmacol.*, 1978, 27, 1373.
- [7] R. A. Goyer, C. D. Klassen, M. P. Waalkes, *Metal Toxicology*, Academic Press, San Diego 1995.
- [8] J. Chmielnicka, *Rtęć*, [w:] *Toksykologia*, W. Seńczuk (red.), PZWL, Warszawa 1994.
- [9] J. K. Ludwicki, *Roczniki PZH*, 1984, 35, 6, 489.
- [10] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa 1993.
- [11] P. Moszczyński, *Ostary rtęci (Rtęć zagraża naszemu zdrowiu)*, „Secesja”, Kraków 1993.
- [12] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym* Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1979.
- [13] J. K. Ludwicki, *Roczniki PZH*, 1985, 36, 1, 1.
- [14] A. Lugnier, Y. Haïkel, F. Livardjani, A. Jaeger, *Toxicology Letters (Suppl. 1)*, 1994, 50.

Praca wpłynęła do Redakcji 28 stycznia 1997

**HYDROŻELE.
SYNTEZY I ZASTOSOWANIA
HYDROGELS.
SYNTHESES AND APPLICATIONS**

Stanisław Glados, Mariusz Maciejewski

*P.P.H.U. „EKOCHEM” S.A.,
ul. Budowlana 10, 41-100 Siemianowice Śl.*

Abstract

Wprowadzenie

1. Synteza superabsorbentów polimerowych
 - 1.1. Specyfika budowy sieci hydrożelowych
 - 1.2. Synteza i właściwości hydrożeli akrylowych
 - 1.3. Usieciowane polisacharydy
 - 1.4. Hydrożele uformowane z kopolimerów bezwodnika maleinowego, MAn
 - 1.5. Synteza superabsorbentów „różnych”
2. Obszary zastosowań superabsorbentów hydrożelowych
 - 2.1. Zastosowania agrotechniczne
 - 2.2. Nowe trendy zastosowań hydrożeli w medycynie, biologii i farmacji
 - 2.3. Różne zastosowania superabsorbentów hydrożelowych

Używane akronimy

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

Superabsorbent polymers (SAP), sometimes defined as water-absorbent polymers or hydrogels, can swell to absorb water, physiological fluids or saline solutions in amounts as high as 10–1000 times their own weight. This property has led to many practical applications of these hydrophilic, slightly crosslinked polymers and copolymers. This article presents a review of superabsorbent gel synthesis, focusing on acrylic superabsorbent, modified starch and cellulose absorbent polymers, maleic-anhydride copolymers and on some other selected systems.

Regarding practical applications a particular attention was given to uses in agriculture for improving water retention, medicine, biology and pharmacy, as well as in other miscellaneous fields of practice.

WPROWADZENIE

Hydrożele polimerowe, zwane także superabsorbentami polimerowymi, SAP, są to usieciowane związki wielkocząsteczkowe zdolne chłoniąc wodę, płyny fizjologiczne lub solanki w ilościach 10- do 1000-krotnie większych od masy suchej substancji polimerycznej. Tego typu żele mają rzadko usieciowane matryce i zawierają hydrofilowe grupy funkcyjne. Stopień usieciowania, rodzaj matrycy i grup funkcyjnych oraz ich liczba przypadająca na jednostkę masy są głównymi czynnikami decydującymi o właściwościach SAP. Pożądanymi cechami są:

- możliwie duża pojemność absorpcji;
- duża szybkość chłonięcia płynu w sposób odwracalny, przy doskonałej jednocześnie retencji;
- dobra wytrzymałość mechaniczna;
- nietoksyczność.

W niektórych wypadkach wymagana jest również odporność chemiczna i termiczna.

Matrycami są przeważnie usieciowane:

- a) kopolimery akrylowe;
- b) polisacharydy, jak celuloza lub skrobia;
- c) kopolimery bezwodnika maleinowego;
- d) inne (rzadziej występujące).

Każdy polimer rozpuszczalny w wodzie po nieznacznym usieciowaniu może stać się superabsorbentem żelowym. Głównymi grupami funkcyjnymi nadającymi hydrofilowość są grupy karboksylowe, amidowe i sulfonowe. Rzadziej stosuje się żele z grupami kationowymi.

Dziedziny, w których supersorbenty mają praktyczne zastosowanie, są różnorakie. Wymienić tu należy artykuły higieny osobistej (pampersy itp.), środki regulujące dozowanie leków, opatrunki hydrożelowe i tampony chirurgiczne. W tych wypadkach wymagana jest absolutna nietoksyczność, a często również właściwości antykoagulacyjne. Pożądana też jest znaczna szybkość absorpcji, szczególnie pod ciśnieniem. Spośród innych zastosowań w medycynie wymienić należy jeszcze soczewki kontaktowe, dla których także jest wymagana duża zdolność absorpcyjna.

Ponadto superabsorbenty są stosowane jako składniki płuczek wiertniczych, osuszacze olejów i paliw, jako koagulanty ścieków itp. Supersorbenty nie powinny być drogie.

Pod względem tonażowym największe zapotrzebowanie na hydrożele polimerowe zgłaszają: nowoczesne rolnictwo oraz ochrona środowiska naturalnego. W pierwszym wypadku ich zastosowanie ma na celu poprawę retencji wody w glebach i przekazywanie jej roślinom. Za pomocą superabsorbentów można również regulować dozowanie nawozów oraz środków ochrony roślin. Hydrożelami są ponadto, oprócz węgla brunatnego i torfu, podstawowe składniki róż-

nego rodzaju sztucznych gleb. Gleby takie osadzone na odpadowych włókninach służyć mogą m.in. do rekultywacji hałd. Ma to szczególne znaczenie dla tych regionów kraju, które zostały zniszczone ekologicznie przez przemysł ciężki.

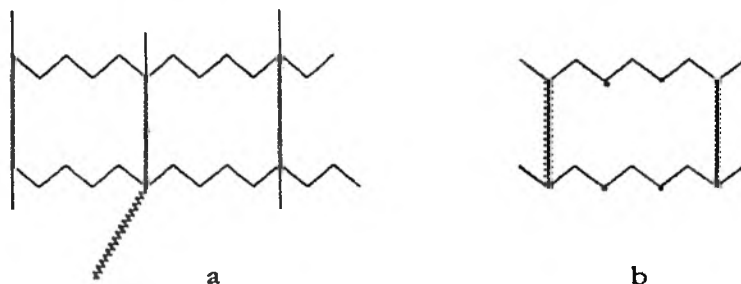
Literatura dotycząca absorbentów hydrożelowych jest już bardzo bogata i w jednym przeglądzie nie można omówić wszystkich prac opublikowanych na ten temat. Zwrócimy więc uwagę na możliwości syntezy hydrożeli. Obszernego omówienia patentów w tym zakresie dokonał Ricardo Pó [1]. W innym przeglądzie Kazanskii i Dubrowskii [2] opisali chemiczne i fizyczne właściwości hydrożeli w aspekcie ich zastosowań w rolnictwie.

W kraju systematyczne badania nad syntezą i zastosowaniami superabsorbentów prowadzono w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu, a przeglądowy artykuł na ten temat opublikował Beres [3]. Duże zapotrzebowanie na hydrożele w kopalniach do tamowania niepożądanego wycieków wody w sztolniach, ponadto konieczność rekultywacji skażonych terenów na Śląsku oraz potrzeby rolnictwa i nowoczesnego ogrodnictwa sprawiły, że produkcję superabsorbentów żelowych przejął „EKO-CHEM” w Katowicach, prowadząc jednocześnie intensywne badania nad nowymi asortymentami i zastosowaniem ich do określonych celów.

1. SYNTEZA SUPERABSORBENTÓW POLIMEROWYCH

1.1. SPECYFIKA BUDOWY SIECI HYDROŻELOWYCH

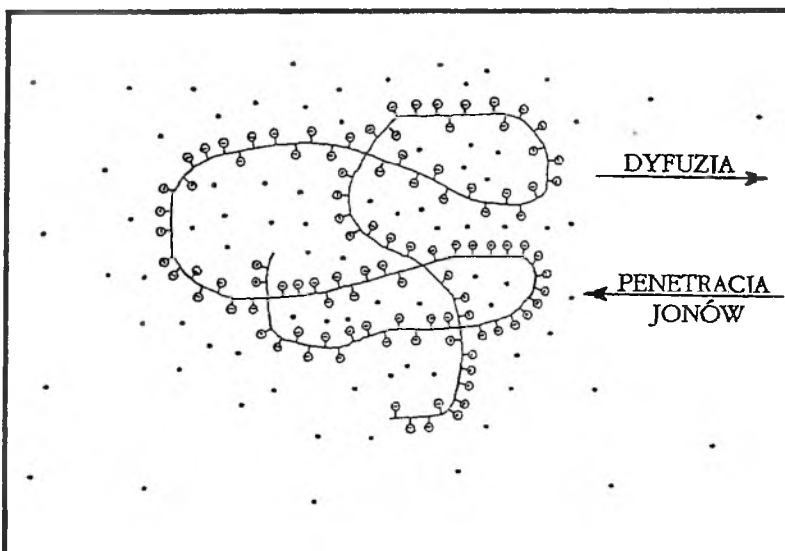
Pierwszy ze sposobów formowania hydrożeli oparty jest na polireakcji z udziałem monomerów o funkcyjności większej od 2. O superabsorbentach można powiedzieć, że stanowią układy „słabo usieciowane”, co oznacza, że niektóre łańcuchy związane są tylko jednym końcem z siecią nieodwracalną, tzn. połączoną węzłami kowalencyjnymi. Ilustruje to rys. 1a. Drugi sposób podobny jest do procesu wulkanizacji i polega na powiązaniu istniejących makrocząsteczek liniowych mostkami, zawierającymi dwie grupy reaktywne, lub monomerem sieciującym o funkcyjności f większej od 2 (rys. 1b).



Rys. 1. a: układ sieci czterofunkcyjnej z przyłączonym łańcuchem o jednym swobodnym końcu; b: fragment łańcuchów dwufunkcyjnych połączonych mostkiem za pomocą czynnika sieciującego o funkcyjności $f = 2$ (lub większej)

Poza tym w hydrożelu, którego sieć nigdy nie jest idealna i zawiera sporo defektów, znajdować się mogą makrocząsteczki liniowe nie związane z siecią, a także nieprzereagowane monomery. Te ostatnie zjawiska są niekorzystne, gdyż przy desorpcji nie związane składniki są wymywane z żelu. Dlatego żele z zaokludowanym wolnym monomerem, np. toksycznym akryloamidem, nie nadają się do wyrobu artykułów higieny osobistej lub środków pomocniczych dla medycyny.

Każdy, nawet nieusieciowany, kłębek polimerowy stanowi w roztworze cząstkę żelu, która w wypadku dysocjującego polielektrolitu znajduje się w równowadze Donnana z otoczeniem (rys. 2). Objętość takiej cząstki, a tym samym



Rys. 2. Hydratowany kłębek poli(kwasu akrylowego) w równowadze Donnana

masa zaokludowanej w kłębku cieczy zależy od siły jonowej fazy ciągłej, dlatego istnieje zasadnicza różnica między absorpcją wody i płynów fizjologicznych czy solanek, która w tym drugim wypadku jest znacznie mniejsza. Cechą charakterystyczną hydratowanych kłębków jest fakt, że są one nieprzepłukiwalne, a polimer stanowi zaledwie 1% masy kłębka. W stanie suchym kłębki kurczą się w gęsto zwiniętą sieć.

1.2. SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI HYDROŻELI AKRYLOWYCH

W grupie superabsorbentów akrylowych podstawowe znaczenie mają: kwas akrylowy (AA) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, akryloamid (AAm) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$ i ich pochodne. Do sieciowania stosuje się połączenia diwinylowe oraz di-

akrylowe. Bardzo często jest to N,N'-metyleno-bis-akryloamid (NMBA) $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH})_2\text{CH}_2$ [4]. Są również w użyciu diwinylobenzenosulfonian sodu, diakrylan glikolu etylenowego, akrylan glikolu i inne [5]. Warunkiem uzyskania dużej zdolności absorpcyjnej jest mała gęstość usieciowania χ_c , nazywana także stopniem usieciowania lub gęstością sieci. Definiuje się ją jako ułamek molowy merów będących węzłami sieci do wszystkich merów sieci [6]:

$$\chi_c = \frac{\text{liczba merów sieciujących}}{\text{liczba wszystkich merów}}$$

Monomery akrylowe cechuje duża reaktywność. Homopolimeryzacja lub kopolimeryzacja zarówno AA, jak i AAm, dzięki ich hydrofilowości, stanowi nadal główne źródło substratów do otrzymywania superabsorbentów hydrożelowych.

Pierwsza generacja hydrożeli o zdolności absorpcji 40–50% pojawiła się w drugiej połowie lat pięćdziesiątych. Ich dostępność już wtedy umożliwiła formowanie soczewek kontaktowych, co stanowiło pewnego rodzaju rewolucję w oftalmologii [7]. Dążenie do poprawy właściwości tych soczewek oraz wyłaniające się problemy natury medycznej [8, 9] doprowadziły do powstania drugiej generacji hydrożeli o stopniach pęcznienia 70–80%. Takie żele nadawały się już do wielu innych zastosowań.

Trzy parametry decydują o właściwościach superabsorbentów hydrożelowych: powinowactwo do rozpuszczalnika, gęstość usieciowania i stopień dysocjacji grup funkcyjnych. Sterowanie tymi parametrami podczas syntezy doprowadziło na przełomie lat 70. i 80. do rozwoju trzeciej generacji żeli akrylowych, odznaczających się ultrawysoką zdolnością absorpcji. Są to również przeważnie kopolimery AAm i AA usieciowane za pomocą NMBA. Systematyczne badania prowadził Dubrowskii ze wsp. [10]. Tab. 1 ilustruje wpływ składu hydrożeli na ich pęcznienie.

Układ inicjujący składał się z $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ użytych w stosunku molowym 2 : 1. Polimeryzację prowadzono w roztworze wodnym o stężeniu AAm wynoszącym 10%, a temperatura wynosiła 45 °C. Wysoki stopień przereagowania osiąga się już po 10 minutach, ale reakcję, dla przereagowania szczątkowych zawartości monomerów, prowadzono znacznie dłużej.

Ze wzrostem udziału czynnika sieciującego, tj. NMBA, równowagowa chłonność zarówno wody, jak i solanki maleje. Wzrasta na pewno wytrzymałość mechaniczna żelu, która tutaj nie została określona. Cechą charakterysty-

Tabela 1. Wpływ usieciowania za pomocą N,N'-metyleno-bis-akryloamidu (NMBA) na pęcznienie równowagowe poli(AAm-co-AA) [2]

Stosunek molowy AAm:AA	NMBA % wag	Pęcznienie, cm^3/g	
		H_2O	0,15 N NaCl
95:5	0,01	10000	230
95:5	0,02	6700	160
95:5	0,05	3300	57

czną jest jednak gwałtowne obniżenie zdolności absorpcyjnej przy zamianie wody na roztwór soli.

Analiza danych pochodzących z innych źródeł [13], dotyczących wpływu monomeru sieciującego i warunków polimeryzacji na gęstość węzłów sieciujących, wskazuje na znaczne odstępstwa sieci rzeczywistych od idealnych. Liczba defektów sieci wywiera niewątpliwie znaczący wpływ na zachowanie się hydrożeli. Przyczyny defektów mogą być różne, np. tworzenie się pierścieni, czemu sprzyja duże rozcieńczenie monomerów w mieszaninie wyjściowej lub duży udział czynnika sieciującego. Wówczas bowiem wzrasta prawdopodobieństwo znalezienia się dwóch merów sieciujących blisko siebie w łańcuchu, przy czym monomer sieciujący umiejscowiony na końcu łańcucha bocznego jest mniej reaktywny, co wykazały widma UV w zakresie 280 nm [13]. Zawartość NMBA w mieszaninie wyjściowej nie powinna przekraczać 2–4%, gdyż w przeciwnym razie żel przestaje być homogeniczny [14–17]. Wykazano, że NMBA jest mało efektywnym czynnikiem sieciującym, co ujawniły prace nad mechanizmem trójwymiarowej polimeryzacji układu AAm-NMBA [11, 18–20]. Istnieje możliwość inicjowania i zarazem sieciowania pod wpływem promieniowania γ , co pokazano na przykładzie kopolimeru AAm-AA [21], którego zdolność absorpcji płynu fizjologicznego wynosiła 83,2 g/g polimeru.

W praktyce jednak stosuje się konwencjonalne układy inicjujące. Są to najczęściej układy redoksove, jak nadsiarozan/siarozyn lub nadsiarozan/tiosiarozyn sodowy [22]. Sole hypofosfinowe wprowadzone do układu mają poprawiać właściwości mechaniczne żelu [23]. Obecność nadtlenu nie jest konieczna do zapoczątkowania polireakcji. Można użyć siarozynu sodowego, który w obecności odpowiedniego promotora jest także rodnikotwórczy [24]. Przykładem jest układ NaHSO_3 /sorbitol stosowany do formowania hydrożeli, które otrzymane w ten sposób nadają się do dłuższego przechowywania [25].

Dystrybucja superabsorbentów odbywa się w stanie suchym. Wyłania się w związku z tym problem, jak doprowadzić tworzący się hydrożel do takiego stanu, minimalizując koszty suszenia. Wiele patentów [26–30] proponuje prowadzenie polimeryzacji w roztworach stężonych, zawierających 70–80% wag. monomerów akrylowych. W mieszaninach AA-AAm-NMBA zubożniono kwas akrylowy tylko częściowo, tj. co najmniej w 70% KOH lub amoniakiem. Ciepło polimeryzacji usuwa wodę do zawartości ok. 15%, co pozwala na miele nie otrzymanego kopolimeru do żądanej wielkości ziarna. Stosowanie KOH zamiast NaOH do zubożniania ma tutaj być warunkiem uzyskania tak dużych stężeń. Dodatek ok. 2% metylocelulozy przyczynia się do poprawy zdolności absorpcyjnej, wynoszącej dla wody 1360 g/g, zaś dla soli fizjologicznej 102 g/g [1].

Inne rozwiązania przewidują przeprowadzenie polimeryzacji w cienkich warstwach. I tak zubożniony AA wraz z monomerem sieciującym oraz fotoinicjatorem w postaci 4,4'-bis(dietyloamino)benzofenonu lub innymi benzofe-

nonowymi pochodnymi, zdyspergowanymi w stężonym roztworze wodnym [31–33] monomerów, rozprowadzany jest cienką warstwą na folii i naświetlany promieniami UV. Zaleca się przepuszczać nad warstwą strumień zimnego powietrza [34]. W innych metodach stosuje się ruchome taśmociągi. Mieszanina monomerów przenoszona jest z reaktora z mieszadłem na taśmę, gdzie nawet nie musi być podgrzewana [35, 36]. Reakcja przebiega bardzo szybko, co pozwala polimer uformowany na taśmie dozować wprost do suszarki rozbrzygowej. Istnieje niebezpieczeństwo przegrzania żywicy i tym samym dodatkowe usieciowania.

Chcąc wyeliminować suszenie, proponuje się stosować rozpuszczalniki mieszane woda/kosolwenty organiczne [31–33]. Tymi ostatnimi mogą być aceton, etanol, tetrahydrofuran, w ilościach 5–10%. Na taśmę podawana jest stężona mieszanina monomerów zawierająca 70% kwasu akrylowego i akrylanu potasu w stosunku molowym 1:3, z dodatkiem 0,01–0,1% NMBA. Dzięki ciepłu reakcji rozpuszczalnik zostaje odparowany, a polimer ma małą zawartość wody. W tym wypadku kosolwent działa jako środek spieniający. Tutaj również tylko KOH powinien być użyty do neutralizacji.

Zastąpienie NMBA przez nierozpuszczalne w wodzie di- lub triakrylany stwarza problem uzyskania jednorodnej mieszaniny. W tym wypadku polimerizacja powinna przebiegać w emulsji, która może być typu olej w wodzie (O/W) lub woda w oleju (W/O). Zależy to od użytego surfaktantu, a konkretnie od jego charakteru hydrofilowo-hydrofobowego, wyrażonego wartością liczby HLB (Hydrophilic-Lipophilic-Balance). Substancje o wartości 3–6 stabilizują emulsje typu W/O, o wartości 7–9 działają zwilżająco, powyżej 13 zaś używane są jako składniki detergentów. Tab. 2 przedstawia wartości HLB dla niektórych substancji powierzchniowo czynnych [37].

W praktyce surfaktant i kosurfaktant dla danego układu jest dobierany doświadczalnie. Ważne jest, czy zamierza się otrzymać mikroemulsję o wielkości cząstek fazy zdyspergowanej 40–100 nm, czy też miniemulsję o wielkości cząstek 100–400 nm. W układach W/O, które stosuje się do syntezy hydrożeli, fazą ciągłą może być benzen, toluen lub węglowodory alifatyczne, zaś zdyspergowaną stężony wodny roztwór monomerów wraz z czynnikiem sieciującym. W takim układzie powstają odwrócone micelle, do środka których przedostaje się roztwór wodny. Ilość wody, która tam może się zmieścić, decyduje o wielkości cząstek. Duże polarne grupy funkcyjne, jak np. amoniowe,

Tabela 2. Wartości HLB dla niektórych surfaktantów

Surfaktant	HLB*
Trioleinian sorbitu	1,8
Stearynian glicerylu	3,8
Oleinian sorbitu	4,3
Palmitynian sorbitu	6,7
Alkilobenzenosulfonian sodowy	~12
Polioksyetylenowane nonylofenole	13,4–17,8
Oleinian sodowy	20
Dodecylosiarczan sodowy	~40

* Z. ang.: *hydrophile-lipophile balance*.

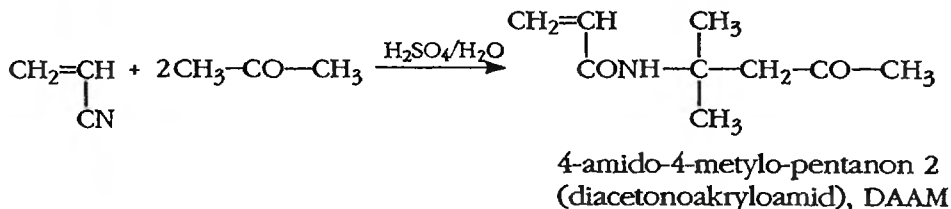
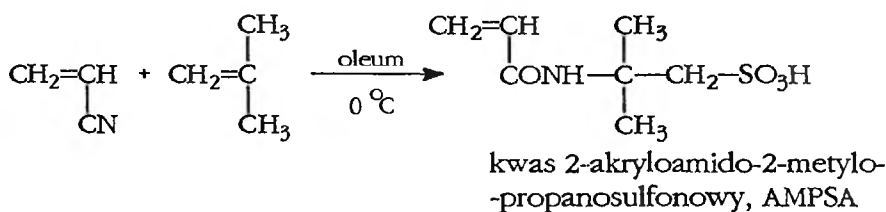
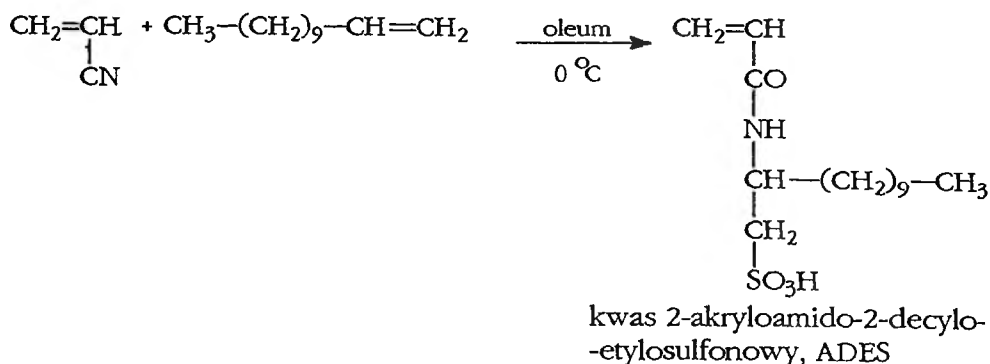
zelen, toluen lub węglowodory alifatyczne, zaś zdyspergowaną stężony wodny roztwór monomerów wraz z czynnikiem sieciującym. W takim układzie powstają odwrócone micelle, do środka których przedostaje się roztwór wodny. Ilość wody, która tam może się zmieścić, decyduje o wielkości cząstek. Duże polarne grupy funkcyjne, jak np. amoniowe,

tworzyć będą micelle z małą zawartością wody i odwrotnie. Cząsteczki inicjatora rozpuszczają się w fazie olejowej, w związku z czym nie powinny to być nadsiarczany. I tak np. opisana jest kopolimeryzacja hydrofobowych akrylanów i diakrylanów w emulsji O/W stabilizowanej surfaktantami w postaci alkilosulfonianu sodowego lub alkilosiarczany sodowego [38]. Używając natomiast jako surfaktantów pochodnych sorbitu o wartościach HLB 4–11 polimeryzowano monomery akrylowe w mikroemulsji typu W/O [39]. Proponuje się do wodnego roztworu monomerów dodawać 10–25% gliceryny w celu otrzymania miękkiego żelu o niższej temperaturze zeszklenia [40]. Według innego patentu [41] polimeryzacja częściowo zobojętnionego AA (+NMBA) prowadzona jest dwustopniowo w odwróconej emulsji. W pierwszym etapie monomery są polimeryzowane w układzie woda/cykloheksan + monostearnian sorbitu. W drugim etapie do układu wprowadza się 5–25% wag. innego lub tego samego monomeru i ponownie inicjuje reakcję, przez co wcześniej zakończona polireakcja ponownie startuje. Inicjatorem jest nadsiarczan sodu wprowadzony do fazy wodnej. Otrzymuje się w ten sposób duże cząstki polimeru o średnicy 200–5000 μm i niezłych właściwościach absorpcyjnych, wynoszących 42,5 g/g roztworu fizjologicznego. Także duże cząstki żelu otrzymać można w wyniku polimeryzacji suspensyjnej kwasu akrylowego i NMBA w układzie faza wodna/heptan, z heptanem jako fazą ciągłą [42]. Kluczowym warunkiem przeprowadzenia tego rodzaju polimeryzacji perełkowej jest znalezienie odpowiedniego polimeru ochronnego, nierozpuszczalnego w wodzie, a tylko w fazie olejowej. Zastosowano kopolimer bezwodnika maleinowego i tetra- lub oktadecenu z rozwartym pierścieniem bezwodnikowym.

W wielu wypadkach istnieje konieczność nanoszenia żelu na materiały włókniste. Przeważnie postępuje się w ten sposób, że polimeryzacja prowadzona jest na włókninie po jej nasyceniu wodną mieszaniną monomerów. W tym celu bawełnę pokrywa się roztworem zobojętnionego AA + NMBA i polimeryzuje [43]. Przyczepność żelu do włókna poprawia się po jego zaimpregnowaniu surfaktantem o HLB > 7 [44]. Podobnie nasycać można włókna poliestrowe.

Podstawową wadą superabsorbentów żelowych opartych na akryloamidzie i kwasie akrylowym jest mała zdolność absorpcyjna cieczy o większej sile jonowej. Spadek chłonności w stosunku do czystej wody dochodzi nawet do 2 rzędów wielkości [1, 2].

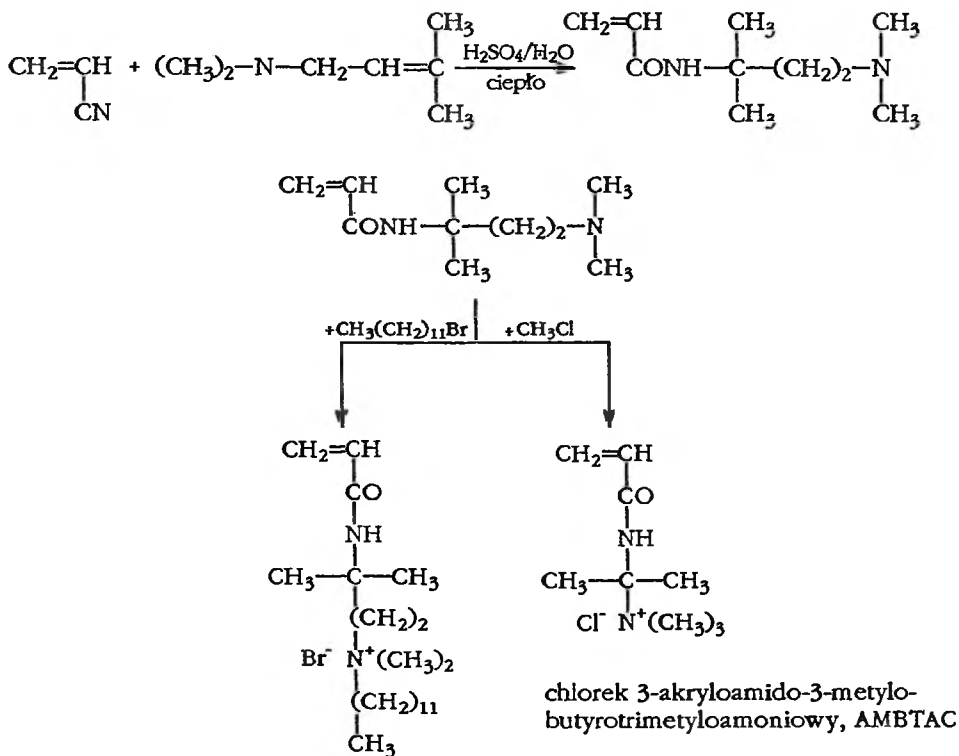
W ostatnich latach wiele uwagi poświęcono rozwojowi tzw. monomerów amfifilowych [45], których większość stanowią pochodne akryloamidu otrzymywane z akrylonitrylu w reakcji Rittera [46]. Na następnej stronie przedstawiono przykłady tej syntezy, która udostępnia wiele nowych monomerów akrylowych mogących także służyć rozwojowi hydrożeli nowej generacji (schemat 1, wg [47–51]).



Schemat 1

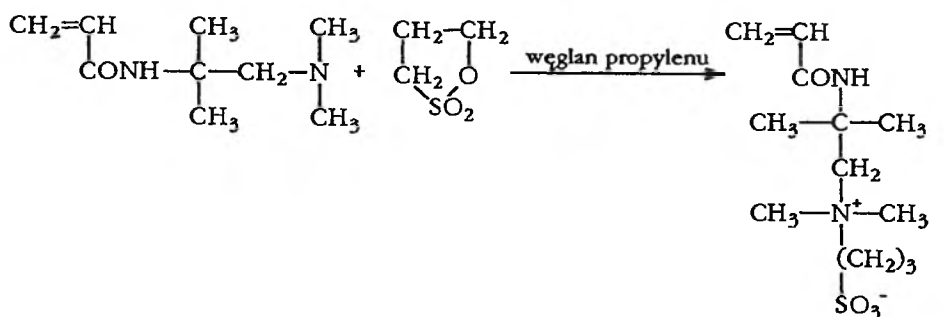
Wszystkie te nowe monomery są rozpuszczalne w wodzie. Istnieje także możliwość syntezy za pomocą reakcji Rittera kationowych pochodnych akryloamidu, w tym również amfifilowych (schemat 2). Opracowano także sulfobetainową pochodną akryloamidu przy użyciu 1,3-propanosultoniu (schemat 3, wg [53]). Zarówno sulfobetaina, jak i hydrofobowo modyfikowane anionowe i kationowe pochodne akryloamidu, które są całkowicie rozpuszczalne w wodzie, po wbudowaniu nawet z małym udziałem do łańcucha złożonego z AAm lub/oraz AA wywołują tzw. efekt antyelektrolityczny [49]. Polega on na rosnącej ekspansji kłęбка polimerowego z powiększającą się siłą jonową. W tym zakresie prowadzone są m.in. własne badania.

Zastosowanie AMPSA, tj. 2-akryloamido-2-metylopropanosulfonianu sodu, do kopolimeryzacji z częściowo zobojętnionym kwasem akrylowym i NMBA, dostarczyło żel o dużej zdolności absorpcyjnej w roztworze fizjologicznym, wynoszącej 82 g/g polimeru [54]. W tym wypadku polimeryzację prowadzono w odwróconej emulsji, w obecności rozpuszczalnego w oleju estru



bromek 3-akryloamido-3-metylobutyro-
dodecyldimetyloamoniowy, AMBDDAB

Schemat 2

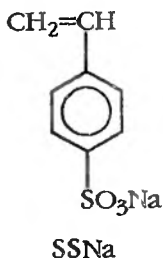


3-(2-akryloamido-2-metylopropylo-
dime-tyloamoni)-1-propanosulfonian, AMDAPS

Schemat 3

celulozy. Była to więc w zasadzie polimeryzacja perełkowa, do której na sam koniec dodawano surfaktantu o HLB > 7, zapewniającego zwilżalność cząstek żelu.

Istnieją także przykłady użycia AMPSA w kopolimeryzacjach z udziałem monomeru sieciującego, prowadzonych w roztworze wodnym [55, 56]. Kopolimery hydrożelowe AAm i AMPSA są stosowane do usuwania kwaśnej wody z paliw oraz z obudowań na baterie, jako że zachowują zdolność absorpcyjną przy niskim pH [55]. Istnieje możliwość zastąpienia AMPSA przez *p*-styrenosulfonian sodu [57, 58]:



Monomer ten jest znacznie droższy i ma niekorzystne współczynniki reaktywności w stosunku do soli sodowej AA, jako że w tym układzie $r_1 = 2,3$, $r_2 = 0,34$.

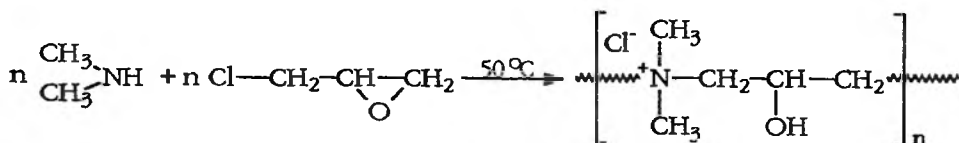
W jednym z patentów [59] opisano efekt antyelektrolityczny występujący w usieciowanych kopolimerach kwasu akrylowego i estrów wyższych alkoholi alifatycznych (C_{10-30}). Trudność otrzymania w tym wypadku tkwi w doborze odpowiedniego rozpuszczalnika i warunków polimeryzacji, gdyż w przeciwieństwie do AA estry nie rozpuszczają się w wodzie. Dlatego w późniejszych patentach [60–63] tego rodzaju kopolimeryzacje proponowano prowadzić w rozpuszczalnikach chlorofluorowęglowodorowych.

W tym zakresie propozycji patentowych jest znacznie więcej, niemniej z uwagi na rozwój amfifilowych, rozpuszczalnych w wodzie monomerów akrylowych nowej generacji, syntezy z użyciem estrów akrylanowych nie mają obecnie większego znaczenia.

Opisano również wiele możliwości formowania hydrożeli z monomerów otrzymanych w wyniku modyfikacji chemicznej dimetyloakryloamidu $\text{CH}_2=\text{CHCON}(\text{CH}_3)_2$ [64].

Inny sposób syntezy hydrożeli akrylowych polega na kopolimeryzacji akrylonitrylu z diakrylanami i na hydrolizie otrzymanego produktu. Uformowany w ten sposób absorbent zawiera grupy funkcyjne – karboksylowe i amidowe [65, 66]. Jako substratu dla tego typu żeli użyć można także niektórych usieciowanych odpadów z włókien akrylonitrylowych [67]. Jest to metoda sporządzania tanich hydrożeli dla rolnictwa lub ochrony środowiska.

Bardziej jednorodne pod względem usieciowania żele akrylowe można uzyskać przez międzycząsteczkowe reakcje liniowych łańcuchów poli(kwasu akrylowego) lub jego pochodnych za pomocą dimetylolomocznika albo poli-(*N*-metyloakryloamidu), [68, 69]. Obydwa czynniki sieciujące preparowane są przy użyciu aldehydu mrówkowego. Tam gdzie obecność tego aldehydu nie jest pożądana, można do sieciowania posłużyć się adduktami chlorometylooksiranu i aminy, które dosyć łatwo powstają w reakcji [70]:



Schemat 4

Łatwo siecują się w ten sposób polimery z grupami karboksylowymi. Mogą się one też usieciować jonowo w wyniku wprowadzenia do ich roztworu octanów takich metali, jak cynk, wapń, stront lub bar [71, 72].

Sorpcja wody kontrolowana jest dyfuzyjnie i zaczyna się od powierzchni. Spęczniała warstwa powierzchniowa może jednak zagrozić dalszej penetracji wody do środka, dlatego zaleca się powierzchnię żelu dodatkowo usieciować, co można osiągnąć przez potraktowanie jej albo mieszaniną poli(etylenoglikolu) z dodatkiem np. siarczanu glinu [73], albo też oligomerami kationowymi, m.in. adduktami dietyloaminy oraz chlorometylooksiiranu [74, 75]. Można też, w celu usieciowania powierzchni, dodać do układu pod koniec polimeryzacji nadtlenek i całość ogrzać powyżej temperatury jego rozkładu [76, 77].

„Wzmocnienie żelu” udaje się osiągnąć dodaniem wypełniacza nieorganicznego pod koniec polimeryzacji dyspersyjnej [78–81], co zapewnia jednocześnie utworzenie cząstek bardziej jednorodnych pod względem wielkości.

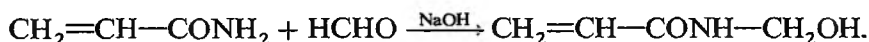
Zwiększenie absorpcji soli fizjologicznej (moczu) można uzyskać przez wprowadzenie do żelu 0,1–1% kompleksonu, np. 1,10-fenantroliny [82].

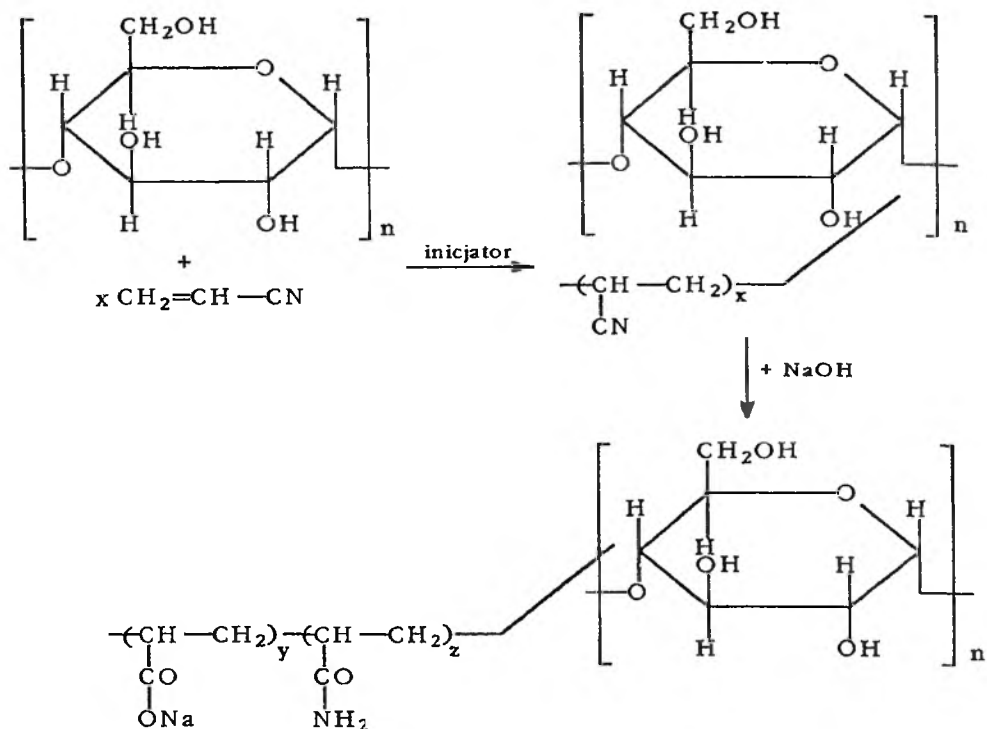
1.3. USIECIOWANE POLISACHARYDY

Skrobia jest najtańszym ze znanych polimerów dostępnych w handlu. Cena wynosi ok. 0,25 \$/kg. Chcąc ze skrobi otrzymać superabsorbenty hydrożelowe, należy jednak uwzględnić dodatkowe koszty modyfikacji chemicznej. Składają się na nią łącznie 4 procesy i operacje jednostkowe, dotyczące żelatynowania, szczepienia odpowiedniego monomeru, hydrolizy i suszenia. Monomerem stosowanym do szczepienia jest najczęściej akrylonitryl, AN, aczkolwiek mogą też być użyte monomery AA i AAm. Mechanizm szczepienia nie został do dzisiaj dokładnie poznany. Można go ogólnie napisać jak na schemacie 5 [83].

Sieciovanie następuje tutaj podczas hydrolizy. Ogólnie superabsorbenty skrobiowe wykazują lepsze zdolności absorpcyjne od akrylowych. Ich wadą jest jednak biodegradowalność powodująca, że w krótkim czasie polimery te tracą swe właściwości. Pod niektórymi względami taka mała trwałość może być cechą dodatnią.

Można także skrobię usieciować, dodając do jej roztworu N-hydroksy-metyloakryloamid [75], który łatwo daje się uzyskać w reakcji z aldehydem mrówkowym:





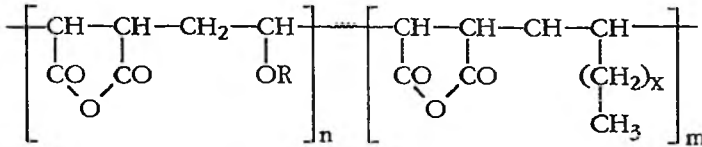
Schemat 5

W porównaniu ze skrobią rzadziej stosuje się celulozę do sporządzania superabsorbentów żelowych. Znaczenie ma np. sól sodowa karboksy-metylo-celulozy, którą można sieciować za pomocą chlorometyloooksiranu [84]. Takie żele służą m.in. do produkcji pampersów [85].

1.4. HYDROŻELE UFORMOWANE Z KOPOLIMERÓW BEZWODNIKA MALEINOWEGO, MAN

Bezwodnik kwasu maleinowego nie rozpuszcza się w wodzie i ze względów przestrzennych nie ulega homopolimeryzacji. Jest silnym akceptorem elektronów i łatwo kopolimeryzuje rodnikowo naprzemiennie z monomerami donorowymi, takimi jak alkeny lub etery winylowe. Istnieje konieczność prowadzenia kopolimeryzacji w roztworach niewodnych, najkorzystniej w benzenie [86], w którym powstający polimer się nie rozpuszcza i wypada w postaci proszku. Pierścień bezwodnikowy otwiera się łatwo [87], przy czym co najmniej jedna grupa pozostaje nie podstawiona [88], druga zaś może ulec estryfikacji lub amidacji. W środowisku alkalicznym pierścień bezwodnikowy tworzy mer maleinowy. Istnieje zatem łatwość sieciowania kopolimerów z udziałem MAN . Wystarczy do amidacji użyć kwasu dikarboksylowego, diaminy albo NH_3

(w niedużej ilości). Estry kwasu maleinowego mogą też służyć do sieciowania, wielonienasycone związki natomiast, jak diwinylobenzen lub diakrylany itp. mają być nieskuteczne [89, 90], ze względu na hydrofobowość; najprościej jednak sieciuje się gazowym NH_3 , glikolami, oksyetylenowaną gliceryną, a nawet cukrami [91–95]. Istnieje także możliwość otrzymania w prosty sposób żeli amfifilowych na podstawie kopolimerów z udziałem AAm. Wystarczy użyć jako trzeciego komonomeru α -olefiny z długim łańcuchem alifatycznym, formując terpolimer, np.:

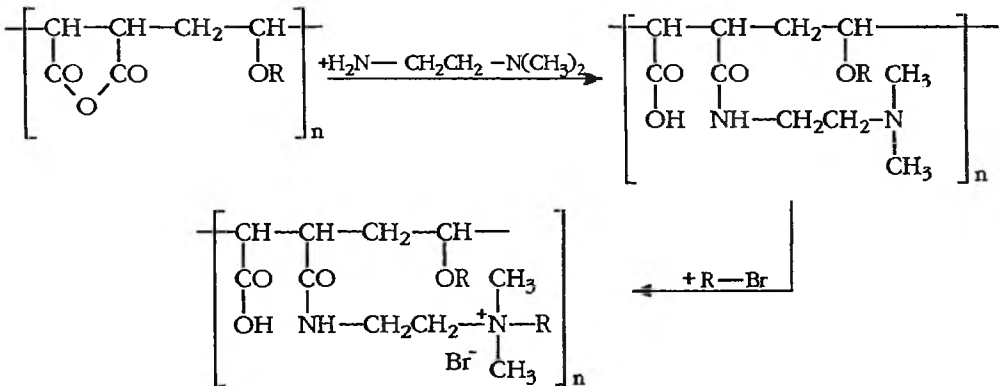


R = alkil (C_{2-4}); $x > 8$; $m \cong 1\%$ -mol.

Schemat 6

Kopolimer ten wytrąca się z benzenu podczas kopolimeryzacji, o ile x i m nie są za duże.

Wiele dalszych odmian można uzyskać przez otwarcie pierścieni bezwodnikowych za pomocą asymetrycznej alkilenodiaminy [96, 97] i kolejne modyfikacje chemiczne. W wypadku użycia N,N' -dimetyloetylenodiaminy reakcja przebiega w sposób następujący:



Schemat 7

R może być resztą alkiłową, aromatyczną lub inną. W celu usieciowania niekoniecznie musi być wprowadzony konwencjonalny czynnik sieciujący. Sieciowanie może być dokonane za pomocą aminoalkilotrialkoksylanów: $(\text{R}^1\text{O})_3\text{Si}-\text{R}^2-\text{NH}_2$ [97].

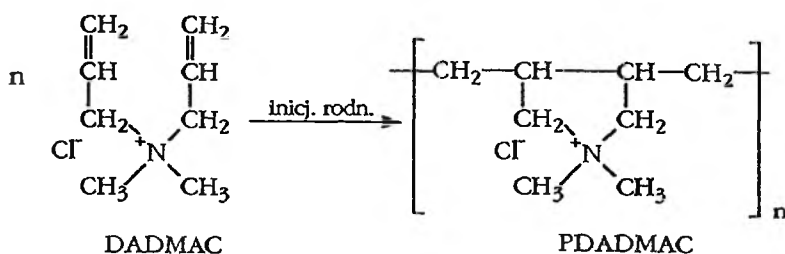
Usieciowane kopolimery bezwodnika kwasu maleinowego nadają się dobrze do „blendynowania”^{*} z innymi polimerami, np. z lateksami styreno-

^{*} Termin „blendynowanie” dotyczy formowania jednofazowych mieszanin polimerowych, często z użyciem tzw. kompatybilizerów, tj. składników homogenizujących mieszaninę różnych polimerów.

wo-butadienowymi, które to produkty wykorzystywane są m.in. do tamowania wody [98, 99]. Poza kauczukami także wiele innych polimerów można blendować z kopolimerami bezwodnika maleinowego [100, 101].

1.5. SYNTEZA SUPERABSORBENTÓW „RÓŻNYCH”

Stosunkowo mało jest doniesień na temat superabsorbentów z czwartorzędowymi grupami amoniowymi. Wiąże się to w dużej mierze z wyższymi cenami na monomery kationowe i mniejszą trwałością tych połączeń. Takim monomerem jest np. chlorek diallilodimetyloamoniowy, DADMAC, ulegający rodnikowej cyklopolimeryzacji w myśl reakcji Buttlera [102-104]:

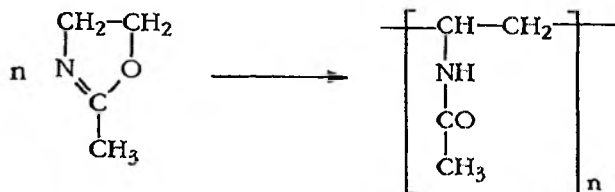


Schemat 8

Oprócz wyższej ceny i mniejszej stabilności, co stanowi ogólną cechę grup amoniowych, monomer DADMAC ma niekorzystne współczynniki reaktywności [105] w stosunku do monomerów akrylowych, np. $r_1 = 6,4$; $r_2 = 0,06$, w układzie AAm/DADMAC. DADMAC najlepiej sieciuje się z chlorkiem triallilometyloamoniowym, tworząc hydrożele [106].

Obecnie dostępny jest w handlu monomer kationowy: chlorek 3-akryloamido-3-metylobutylotrimetyloamoniowy, AMBTAC [107], dający się łatwo sieciować za pomocą NMBA. Ponadto monomer ten dobrze kopolimeryzuje z AAm. Grupy IV-rzędowe amoniowe mają tę właściwość, że działają bakteriostatycznie, co w pewnych zastosowaniach ma pozytywne znaczenie. Poliaminy, niekoniecznie IV-rzędowe, sieciowane są bisepoksydami [108].

Polimeryzacja 2-metylo-2-oksazoliny przebiega w myśl reakcji z otwarciem pierścienia:



Schemat 9

Po częściowej hydrolizie i usieciowaniu za pomocą heksametylenodiizocyjanianu $O=C=N-(CH_2)_6-N=C=O$ powstaje żel, mogący zaabsorbować 25 g/g 5% roztworu NaCl [109]. Wadą stosowania izocyjanianów jest niemożność przeprowadzenia reakcji w roztworach wodnych.

Słabo usieciowane za pomocą triizocyjanianów „polioksyetyleny” odznaczają się niezłymi właściwościami absorpcyjnymi [110, 111]. Badano także sieciowanie polietylenoglikoli, PEG, przy użyciu izocyjanianów wielofunkcyjnych [112] oraz za pomocą mieszaniny diizocyjanianów i trioli [113, 114]. Ogólnie jednak zdolności absorpcyjne tego typu hydrożeli są mniejsze.

To samo dotyczy żeli otrzymywanych przez sieciowanie poli(alkoholu winylowego), PAV. Czynnikiem sieciującym są tutaj dialdehydy, np. dialdehyd glutarowy. Hydrożele PAV można otrzymać przez acetalowanie grup hydroksylowych za pomocą mieszaniny aldehydu mrówkowego i dialdehydu glutarowego w stosunku molowym 680:1 [115] w obecności kwasu siarkowego. Zarówno homopolimery PEG, jak i PAV można przeprowadzić w nierozpuszczalne hydrożele przez napromieniowanie dawką nie przekraczającą 1–2 Mrad. Sieciowanie jest tutaj wynikiem reakcji wtórnych, zachodzących pod wpływem rodników OH^{\cdot} generowanych w środowisku wodnym [116].

Innym monomerem stosowanym często do otrzymywania superabsorbentów żelowych jest N-winylopirolidon. W tym celu homopolimery N-winylopirolidonu sieciowane są diwinoloeterami dietylenoglikolu [117].

Właściwości wszystkich superabsorbentów można poprawić przez spęcznienie ich w alkoholu etylowym lub w wodnym roztworze alkoholu i ogrzaniu do ok. 190 °C, razem z wprowadzonym do układu alkoholem wielowodorotlenowym [118]. W ten sposób prowadzi się dodatkowo usieciowanie powierzchni ziaren, które umożliwia penetrację wody do wnętrza. Podobny efekt osiągnąć można za pomocą kationów metali wielowartościowych, o czym wcześniej była już mowa. Chodzi o to, aby grupy karboksylowe hydrożelu usieciować tylko na powierzchni ziaren, albo w wyniku estryfikacji polialkoholem, albo wskutek zobojętnienia solą metalu wielowartościowego, nie wypadającą z roztworu w formie wodorotlenku (np. cytrynian glinu).

2. OBSZARY ZASTOSOWAŃ SUPERABSORBENTÓW HYDROŻELOWYCH

Aktualnie produkuje się w skali światowej ok. 100 000 ton hydrożeli polimerowych rocznie [2]. Produkty te weszły na stałe jako środki pomocnicze do wielu dziedzin praktyki. Dalej omówione zostaną wybrane zastosowania. Wyjęte z niniejszego przeglądu są m.in. soczewki kontaktowe, gdyż jest to dzisiaj odrębna dziedzina wiedzy polimerowej, szeroko rozwinięta; problematyka ta ma swoją specyfikę wymagającą oddzielnego, kompleksowego omówienia.

2.1. ZASTOSOWANIA AGROTECHNICZNE

W roślinach woda jest niezbędna do fotosyntezy. Do wyprodukowania 1 g biomasy potrzeba 0,3–1 kg H₂O. Tymczasem większość wody wycieka z gleby nieproduktywnymi kanałami, co w szczególności cechuje ziemie piaszczyste. Część wilgoci wyparowuje. Rola hydrożeli sprowadza się więc do zwiększania retencji wody w glebie. Wystarczy w tym celu użyć 0,05–0,2% wag. superabsorbentu, licząc na suchą masę [119], ażeby woda nie przeciekała przez kapilary piaszczystego gruntu. Zatrzymany zostaje nie tylko jej odpływ grawitacyjny, lecz także wyparowanie. Z uformowanego podłoża superabsorbentowego roślina jest w stanie pobrać 90% zawartej tam wody. Hydrożel ulega wtedy skurczeniu i ponownie pęcznieje po kolejnym nawodnieniu przez deszcz lub przez sztuczną irygację.

Hydrożel charakteryzowany jest przez tzw. *pęczliwość*, który to parametr zdefiniowany jest masą suchego superabsorbentu potrzebnego do zamiany 1 dm³ wody na „strukturalne nielejne podłoże” [120]. Pęczliwość 33 oznacza np., że do tej zamiany potrzeba 30 g suchego hydrożelu (1000/30 = 33). W warunkach nawożenia pęczliwość będzie maleć ze względu na rosnącą siłę jonową. Termin „woda lejna” oznacza, iż wycieka ona pod wpływem ciężenia. Aktualnie firma „EKO-CHEM” S.A. produkuje 9 hydrożeli, ogólnie nazywanych EKOSORB, różniących się pęczliwością w wodzie destylowanej w zakresie 15–100. Zabieg polegający na wprowadzeniu do gleby superabsorbentu poprawia jej pojemność wodną na co najmniej kilka lat [121].

Hydrożel może także służyć do otoczkowania nasion. Może być ponadto wprowadzany do mieszanek nawozowych w celu spowolnienia dozowania, a także zahamowania wypływu wraz z przeciekającą wodą [122]. Ma to duże znaczenie podczas siewu, ponieważ otoczkowanie nawozów oznacza zmniejszenie ich strat (co także ma związek z ochroną środowiska naturalnego).

Ogromne możliwości wyłaniają się przed superabsorbentami w rekultywacji hałd. Chodzi o sporządzenie sztucznej gleby [123], która na trwałe powinna się związać ze spopielonym, ruchliwym podłożem. Oprócz hydrożelu do preparowania sztucznych mieszanek glebowych używa się jeszcze torfu i węgla brunatnego. Wszystkie składniki razem umieszcza się na tanich odpadowych włókninach i po zasianiu układa się takie maty glebowe na zboczach wysypisk.

Niezależnie od otoczkowania nawozów, otoczkuje się także pestycydy, zmniejszając w ten sposób ich zużycie i chroniąc otoczenie przed szkodliwymi skutkami ich stosowania.

Sporządza się także sztuczną ziemię do doniczek do ulokowania ciętych kwiatów, aby długo utrzymywały świeżość [124]. Do tego celu nadaje się modyfikowana skrobia.

2.2. NOWE TRENDY ZASTOSOWAŃ HYDROŻELI W MEDYCYNIE, BIOLOGII I FARMACJI

Ostatnią dekadę cechują prace dotyczące właściwości różnych superabsorbentów w warunkach *in vivo* [125]. Opublikowano też dwa krótkie przeglądy literaturowe na temat hydrożeli przeznaczonych do celów medycznych i farmaceutycznych [126, 127]. Większość opatrunków żelowych zawierających środki lecznicze sporządza się z N-hydroksyalkilo-akrylanów lub, odpowiednio, metakrylanów. Najczęściej używanym monomerem jest N-2-hydroksyetylo-akryloamid, tj. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$. Hydrożele przeznaczone do celów medycznych muszą być odporne na zmianę warunków zewnętrznych, jak naprężenie ściskające, temperatura, pH itd. Wymagane są ponadto biokompatybilność oraz właściwości antykoagulacyjne. Znaczący postęp w tym kierunku stał się możliwy dzięki kontrolowaniu stopnia usieciowania, a także umiejętności wprowadzania do sieci ściśle określonych grup funkcyjnych [124]. Okazało się, że hydrożele zawierające kilka grup funkcyjnych są doskonałym materiałem do klejenia implantów z tkankami lub do klejenia samych tkanek [128, 129]. Prowadzone są badania mające na celu użycie hydrożelu jako substratu do wzrostu tkanek, co w przyszłości ma umożliwić regenerację całych organów u istot żyjących [130].

Inne prace poświęcone są rozwojowi nowych technik preparowania hydrożeli, naśladując układy biologiczne [131]. W tym wypadku są to żele oparte na polipeptydach.

Opisano ponadto zastosowania dotyczące użycia hydrożeli do immobilizacji enzymów w procesach separacji z udziałem membran [125].

Dotychczasowe badania podstawowe nad superabsorbentami żelowymi dowiodły, jak bardzo ich właściwości zależą od struktury sieci. Sporządzanie sieci „na miarę” ułatwić mają modele, ustanowione na podstawie badań kinetycznych [132]. Najlepiej poznanym układem modelowym jest kopolimer kwasu akrylowego i NMBA, ponieważ uwzględniona jest obecność pętli, wiązań nienasyconych i stopnie usieciowania w formowanych żelach, w zależności od pH i siły jonowej w nadawie polimeryzacyjnej.

Znana jest grupa leków stanowiąca połączenie amfifilowe. Mając to na uwadze, opracowano syntezę amfifilowego terpolimeru przewidzianego jako nośnik hydrożelowy, uwalniający w sposób kontrolowany składnik czynny. Kopolimerem takim jest np. poli(N-izopropylakryloamido-co-akrylan sodu-co-n-N-alkiloakryloamid) [133], usieciowany NMBA. Grupy alkilowe zawierają łańcuchy węglowodorowe C_{10-18} . Inne układy przeznaczone do spowolnionego uwalniania leków są oparte na dekstranie, którego modyfikację także opisano [133].

O wykorzystaniu superabsorbentów żelowych do produkcji środków higieny osobistej, tj. pampersów, podpasek itp. wspomniano już na wstępie. W praktyce stosowane są w tych celach różnego typu żele, przy czym muszą one być nieszkodliwe i odznaczać się dużą zdolnością absorpcyjną roztworów fizjologicznych.

2.3. RÓŻNE ZASTOSOWANIA SUPERABSORBENTÓW HYDROŻELOWYCH

Sztuczny śnieg na narciarskie trasy zjazdowe produkowany jest przez zmieszanie wody, naturalnego śniegu lub drobno zmielonego lodu z akrylowym superabsorbentem polimerowym. Mieszanina jest napowietrzana przed zamrożeniem w armatkach pneumatycznych [134–136]. Zawartość hydrożelu w mieszaninie powinna wynosić ok. 5%. Miękki śnieg otrzymuje się przez użycie żelu słabo usieciowanego, twardy natomiast z udziałem żelu bardziej usieciowanego. Dodatek surfaktantu poprawia jakość śniegu.

Torebki z płótna wypełnione hydrożelem służą do usuwania wody z pojemników zawierających oleje lub paliwa węglowodorowe. Żele takie wytrzymują ok. 20 cykli [137] sorpcji i desorpcji. Hydrożele akrylowe, otoczone parafiną, wprowadzane są w formie drobnych cząstek do płuczek wiertniczych [138]. W warunkach panujących przy samym wiertle wosk ulega stopieniu, a żel przyklejony do ścian odwiertu zapobiega przedostawaniu się cieczy z płuczki do przewiercanego złoża (zmniejszenie filtracji).

Hydrożele wprowadzane na sucho do szczelin skał mogą je po nawilżeniu rozsadzać [138]. Metoda ta jest alternatywna wobec stosowania materiałów wybuchowych lub innych sposobów kruszenia.

Usieciowany kopolimer AA i AAm jest także efektywnym zagęszczaczem ścieków [139].

Superabsorbenty żelowe można stosować do osuszania urządzeń chłodniczych [140]. Hydrożele przewidziane jako tamy przeciwpożarowe są wypełnione częściowo tlenkami nieorganicznymi (TiO_2 , Al_2O_3 , kaolin itp.), [141].

Gąbki poliuretanowe można uczynić bardziej retencyjnymi dla wody przez dodanie do mieszanki wyjściowej przed spienieniem 5–10% suchego hydrożelu [142].

Pochłaniające wodę materiały włókniste formuje się przez zdyspergowanie włókniny i żelu w wodzie, a następnie wprowadzenie do układu nadmiaru acetonu, w którym żel nie pęcznieje. Po odfiltrowaniu cieczy otrzymuje się włókniny dobrze pochłaniające wodę [143].

Propozycji stosowania superabsorbentów hydrożelowych jest bez porównania więcej i są one przedmiotem stale rosnącej liczby patentów. Wybrano tutaj tylko niektóre typowe przykłady. Oddzielna literatura istnieje na temat sposobów charakteryzacji superabsorbentów polimerowych [122, 144].

UŻYWANE AKRONIMY

SAP	– superabsorbent polimerowy,
AA	– kwas akrylowy,
AAm	– akryloamid,
NMBA	– N,N'-metyleno-bis-akryloamid,
HLB	– równowaga hydrofilowo-lipofilowa,

AMPSA	– kwas 2-akryloamido-2-metylo-propanosulfonowy,
ADES	– kwas 2-akryloamido-2-decylo-etylo-sulfonowy,
DAAM	– diacetonokrylamid,
AMBTAC	– chlorek 3-akryloamido-3-metylo-butyro-dodecylo-dimetyloamoniowy,
AMBDDAB	– bromek 3-akryloamido-3-metylo-butyro-dodecylo-dimetyloamoniowy,
AMDAPS	– 3-(2-akryloamido-2-metylopropylo-dimetyloamoni)-1-propanosulfonian,
AN	– akrylonitryl,
MAn	– bezwodnik maleinowy,
DADMAC	– chlorek diallilodimetyloamoniowy,
PAV	– poli(alkohol winylowy),
PEG	– polietylenoglikol.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R. Pó, J. Macromol. Sc.—Rev. Macromol. Chem. Phys., 1994, C34(4), 607.
- [2] K. S. Kazanskij, S. A. Dubrovskij, Adv. Polym. Sci., 1992, 104, 97.
- [3] J. Bereś, M. Kałędkowska, Chemik, 1992, 3, 59.
- [4] T. Tanaka, Polymer, 1979, 20, 1404.
- [5] R. Kilian, J. Poccia, E. F. Reilly, WO Pat. 90/15, (1990) 829.
- [6] H.-G. Elias, [w:] *Macromolecules-1*, wyd. 2., Plenum Press, New York 1983, s. 53.
- [7] M. H. Jensen, P. A. King, R. Eikhof, Proc. 10th Natl. Plast. Conf. Chicago 1971, s. 69.
- [8] J. D. Andrade (red.), *Hydrogels for Medical and Related Applications*, ACS symp ser. 31, ACS, Washington 1976.
- [9] N. A. Peppas (red.), *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, CRC Press, Boca Raton, 1986.
- [10] S. A. Dubrovskij, M. V. Afanaséwa, M. A. Lagutina, K. S. Kazanskij, Polym. Bull., 1990, 24, 107.
- [11] J. Balsega, J. Fernandes-Fuentes, J. F. Pierola, M. A. Llorente, *Macromolecules*, 1987, 20, 3060.
- [12] J. Balsega, J. Fernandes-Fuentes, R. M. Masegosa, M. A. Llorente, *Polym. J.*, 1989, 21, 467.
- [13] J. E. Watkin, R. A. Miller, *Anal. Biochem.*, 1970, 34, 424.
- [14] T. P. Hsu, C. Kohen, *Polymer*, 1983, 24, 1273.
- [15] T. P. Hsu, D. S. Ma, C. Kohen, *ibid.*, 1984, 25, 1419.
- [16] V. F. Janes, F. Rodrigues, C. Kohen, *Macromolecules*, 1980, 13, 977.
- [17] N. Weiss, F. Silberberg, *Brit. Polym. J.*, 1977, 9, 144.
- [18] J. L. Nieto, *Eur. Polym. J.*, 1987, 23, 551.
- [19] J. Balsega, *ibid.*, 1988, 24, 161.
- [20] J. Balsega, *ibid.*, 1989, 25, 471.
- [21] J. A. Ward, US. Pat., 4192727 (1980).
- [22] F. L. Buchholz, *Eur. Pat.* 324385 (1989).
- [23] K. Yoshinaga, T. Nakamura, K. Itoh, *Eur. Pat.* 398653 (1990).
- [24] E. Bortel, A. Kochanowski, W. Ryś, E. Witek, J. M. S. — *Pure Appl. Chem.*, 1995, A32(6), 1197.
- [25] O. K. Kim, US. Pat. 3872063 (1975).
- [26] H. Takeda, R. E. Taniguchi, US. Pat. 4525527 (1985).
- [27] H. Takeda, Y. Taniguchi, US. Pat. 4612250 (1986).
- [28] H. Takeda, Y. Taniguchi, US. Pat. 4618631 (1986).
- [29] W. Alexander, M. Anderson, M. Teppo, *Eur. Pat.* 206808 (1986).
- [30] W. Alexander, M. Teppo, M. Anderson, *Eur. Pat.* 207714 (1987).
- [31] M. Makita, S. Taniuku, T. Touda, US. Pat. 4552938 (1985).

- [32] M. Makita, S. Taniuku, T. Touda, US. Pat. 4 654 393 (1987).
- [33] M. Makita, S. Taniuku, T. Touda, US. Pat. 4 703 067 (1987).
- [34] T. Sugimoro, H. Habara, K. Inukai, A. Furono, Eur. Pat. 209 864 (1987).
- [35] M. Chmeliv, J. Panen, Eur. Pat. 228 638 (1987).
- [36] K. Itoh, T. Shibano, K. Yoshinaga, Eur. Pat. 280 541 (1988).
- [37] D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London 1966.
- [38] E. Evani, J. H. Oswald, T. L. Staples, B. T. Polak, US. Pat. 4 535 098 (1985).
- [39] T. Miyajima, US. Pat. 5 070 133 (1991).
- [40] S. Tseng, E. Reilly, WO Pat. 90/15825 (1990).
- [41] K. Itoh, S. Yada, M. Omori, T. Nakamura, Eur. Pat. 522 570 (1993).
- [42] K. M. Bailey, J. R. Cramm, US. Pat. 4 177 231 (1988).
- [43] K. Saotome, Eur. Pat. 192 216 (1986).
- [44] K. Itoh, T. Shibano, Eur. Pat. 315 185 (1989).
- [45] C. L. McCormick, [w:] *Water Soluble Polymers*, S. W. Shalaby, C. L. McCormick, G. B. Buttler (red.), ACS Symp. Ser. 467, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1991, p. 2.
- [46] J. J. Ritter, P. P. Minieri, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 4045.
- [47] D. L. Murfin, L. E. Miller, US. Pat. 3 478 091 (1969).
- [48] L. E. Miller, D. L. Murfin, US. Pat. 3 506 707 (1970).
- [49] D. G. Peiffer, *Polymer*, 1990, 31, 2353.
- [50] T. A. Brady, R. M. Davis, *Polymer Preprints*, 1994, 35(2), 1069.
- [51] L. E. Coleman, J. F. Bork, D. P. Wyman, D. I. Hoke, *J. Polymer Sci.*, 1965, A3, 1601.
- [52] J. E. Bothe, A. J. Sharpe Jr., G. K. Noren, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1976, A10(8), 1541.
- [53] L. C. Salazar, C. L. McCormick, [w:] *Water-Soluble Polymers*, S. W. Shalaby, C. L. McCormick, G. B. Buttler (red.), ACS Symp. Ser. 467, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1991, p. 119.
- [54] H. Yamasaki, Y. Sumida, S. Harada, US. Pat. 4 459 396 (1984).
- [55] M. J. McKinley, J. W. Sanner, US. Pat. 4 511 477 (1985).
- [56] T. Sumiya, M. Date, T. Kenji, Eur. Pat. 496 067 (1992).
- [57] J. R. Gross, US. Pat. 4 071 650 (1978).
- [58] J. R. Gross, US. Pat. 4 076 928 (1978).
- [59] R. K. Schlatzer, Jr., US. Pat. 3 915 921 (1975).
- [60] J. J. Westerman, US. Pat. 4 062 817 (1977).
- [61] D. C. Spaulding, US. Pat. 4 066 583 (1978).
- [62] J. J. Westerman, D. J. Janda, Eur. Pat. 5363 (1979).
- [63] J. J. Westerman, US. Pat. 4 190 562 (1980).
- [64] R. Arshady, *Colloid Polym. Sci.*, 1990, 268, 948.
- [65] A. P. Kighlinger, D. Hubbard, US. Pat. 4 558 100 (1985).
- [66] M. Diamantoglon, C. Jozefiak, H. Macgerlein, Eur. Pat. 248 963 (1987).
- [67] A. Wyroba, E. Bortel, *Przem. Chem.*, 1978, 57, 62.
- [68] J. R. Gross, US. Pat. 3 993 616 (1976).
- [69] J. R. Gross, US. Pat. 4 310 593 (1982).
- [70] C. L. McCormick, J. Bock, D. N. Schulz, [w:] *Water-Soluble Polymers, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, J. J. Kroschwitz (red.), 2nd ed., Vol. 17, J. Wiley & Sons, New York 1989, p. 768.
- [71] L. R. Parks, US. Pat. 4 295 987 (1981).
- [72] K. Itoh, S. Yada, M. Omori, Eur. Pat. 521 355 (1993).
- [73] H. Shirai, F. Yamai, S. Inada, H. Ikc, Y. Nakahara, US. Pat. 4 771 105 (1988).
- [74] W. Alexander, M. Anderson, B. R. Regan, US. Pat. 4 755 562 (1988).
- [75] M. Anderson, US. Pat. 4 954 562 (1990).
- [76] K. Saotome, Eur. Pat. 208 954 (1987).
- [77] K. Saotome, Eur. Pat. 248 437 (1987).
- [78] M. J. McKinley, D. P. Sheridan, WO Pat. 86/4910 (1986).

- [79] C. Jacquement, J. Rousset, P. Martinen, C. Saunier, Eur. Pat. 291 422 (1988).
- [80] K. Yoshinaga, H. Hosaka, T. Nakamura, Eur. Pat. 388 120 (1990).
- [81] S. B. Choi, H. M. Lee, US. Pat. 5032 628 (1991).
- [82] Y. Hosokawa, T. Kobayashi, Eur. Pat. 257 951 (1988).
- [83] A. H. Young, F. Verbanec, US. Pat. 4 115 332 (1978).
- [84] A. Holst, M. Kostrzewa, H. Lask, US. Pat. 4 200 558 (1980).
- [85] R. Gelman, US. Pat. 4 650 716 (1987).
- [86] E. Bortel, A. Kochanowski, E. Witek, J. Macromol. Sci., 1995, A32(1), 73.
- [87] E. Bortel, M. Stysło, Macromol. Chem., 1990, 191, 2653.
- [88] J. H. Johnson, US. Pat. 3 393 168 (1968).
- [89] J. R. Gross, US. Pat. 4 017 653 (1977).
- [90] J. R. Gross, US. Pat. 4 041 228 (1977).
- [91] B. Le-Khac, Eur. Pat. 239 223 (1987).
- [92] B. Le-Khac, Eur. Pat. 272 074 (1988).
- [93] B. Le-Khac, US. Pat. 4 813 945 (1989).
- [94] B. Le-Khac, US. Pat. 4 880 868 (1989).
- [95] E. P. Williams, D. H. Lorenz, Eur. Pat. 68 847 (1983).
- [96] J. J. Stofko Jr., M. Iqbal, Eur. Pat. 482 836 (1992).
- [97] J. J. Stofko Jr., M. Iqbal, Eur. Pat. 482 837 (1992).
- [98] Y. Yoshioka, H. Harima, Eur. Pat. 55 848 (1983).
- [99] Y. Yoshioka, H. Harima, US. Pat. 4 420 588 (1983).
- [100] A. Heslinga, P. J. Greidanus, US. Pat. 4 332 917 (1982).
- [101] A. Heslinga, P. J. Greidanus, US. Pat. 4 438 417 (1982).
- [102] G. B. Butler, F. L. Ingley, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 3128.
- [103] G. B. Butler, R. J. Angelo, *ibid.*, 1957, 79, 3281.
- [104] G. B. Butler, US Pat. 3 288 770 (1966).
- [105] *Polymers in Aqueous Media*, J. E. Glass (red.), ACS Symp. Ser. 223, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1989, p. 175.
- [106] S. Obayashi, M. Nakamura, T. Yamamoto, M. Fujikake, US Pat. 4 507 438 (1985).
- [107] J. E. Boothe, A. J. Sharpe Jr., G. K. Noren, J. Macromol. Sci., 1976, A10(8), 1541.
- [108] S. Kobayashi, Polym. J., 1989, 21, 971.
- [109] Y. Chujo, *Macromolecules*, 1989, 22, 1074.
- [110] F. E. Gould, E. K. Morgan, S. D. Reduker, US Pat. 4 798 876 (1989).
- [111] T. G. Grasel, J. L. Guthrie, Eur. Pat. 420 515 (1991).
- [112] T. Yoshikawa, *New Polym. Mat.*, 1989, 1, 223.
- [113] Y. Guanon, G. Hild, P. Remp, *Macromolecules*, 1984, 17, 945.
- [114] N. B. Graham, M. Zulfinger, *Polymer*, 1989, 30, 2130.
- [115] E. Richman, M. A. Thorn, US Pat. 4 454 055 (1984).
- [116] A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Wiley-Interscience, New York, 1960.
- [117] B. G. Harper, R. N. Bashow, B. L. Atkins, US Pat. 3 810 468 (1974).
- [118] T. Tsubamikoto, T. Shimomura, Y. Irie, Y. Masuda, K. Kimura, T. Hatsuda, US Pat. 4 734 478 (1988).
- [119] O. A. El-Hady, R. Azzam, *Egypt J. Soil Sci.*, 1983, 23, 243.
- [120] O. Nowosielski, *Nowoczesne Rolnictwo*, w druku.
- [121] O. Nowosielski, *ibid.*, 1995, 11, 12.
- [122] S. A. Dubrovskii, K. S. Kazanskii, *Vysokomol. Soed.*, 1990, 32B, 165.
- [123] N. Houda, H. Wakumoto, T. Nakano, H. Uek, J. Hiratsuka, Eur. Pat. 122 797 (1984).
- [124] Y. H. Bae, T. Okano, C. Ebert, S. Heiber, S. Dave, S. W. Kim, *J. Contr. Release*, 1991, 16, 189.
- [125] L. Brannon-Peppas, *Absorbent Polymer Technology*, Elsevier, Amsterdam 1990.

- [126] J. Kopecek, P.-Y. Yesh, P. Kopeckova, K. Ulbrich, *Polymer Preprints*, 1993, **34**, 833.
- [127] J. A. Hubbel, C. P. Pathak, A. S. Sawhney, *ibid.*, 1993, **34**, 846.
- [128] B. Krepon, J. Josefowicz, V. Chytry, B. Richova, J. Kopecek, *Biomaterials*, 1991, **12**, 550.
- [129] N. A. Peppas, *J. Bioactiv. Comp. Polym.*, 1991, **6**, 241.
- [130] L. G. Cima, R. Langer, J. P. Vacanti, *ibid.*, 1991, **6**, 232.
- [131] M. Alper, *Materials Synthesis Based on Biological Processes*, Vol. 218, MRS, Pittsburgh, 1991.
- [132] X. Zhao, S. Zhu, A. E. Hamielec, R. H. Pelton, *Polymer Preprints*, 1993, **34**, 818.
- [133] K. Park, K. R. Kamath, H. Park, *ibid.*, 1993, **34**, 844.
- [134] A. Bucceri, WO Pat. 86/2936 (1986).
- [135] A. Bucceri, WO Pat. 86/7373 (1986).
- [136] R. W. Harding, WO Pat. 89/3865 (1989).
- [137] D. H. Walley, J. C. Fitch, US Pat. 4 588 505 (1986).
- [138] C. O. Walker, US Pat. 4 664 816 (1987).
- [139] P. Flesher, J. Clark, D. Marshall, Eur. Pat. 195 550 (1986).
- [140] C. S. Freeman, WO Pat. 89/937 (1989).
- [141] M. F. Ketzer, US Pat. 3 354 048 (1967).
- [142] B. Le-Khac, U. E. Younes, Eur. Pat. 453 286 (1991).
- [143] A. R. Reid, US Pat. 4 128 692 (1978).
- [144] S. A. Dubrovskii, K. S. Kazanskii, *Vysokomol. Socd.*, 1989, **31A**, 321.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 kwietnia 1996

SOLE BUNTEGO – ZAPOMNIANE ZWIĄZKI BUNTE SALTS – FORGOTTEN COMPOUNDS

Andrzej Orzeszko¹, Zygmunt Kazimierczuk²

¹*Katedra Chemii Ogólnej, SGGW w Warszawie,
ul. Rakowiecka 26/30, 02-528 Warszawa,*

²*Zakład Biofizyki, Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski,
ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa*

Abstract

Wstęp

Metody syntezy soli Buntego

Właściwości chemiczne soli Buntego

Aktywność biologiczna i zastosowania soli Buntego

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

This paper is devoted to organic thiosulfates, so called Bunte salts. On the occasion of the 150th anniversary of Hans Bunte's birth (1848), the short biographical note was annexed. The main, historical method of synthesis of organic thiosulfate was described with some novel modifications [3–11]. In Figs 1 and 2 the general structure of Bunte salts and the mentioned reaction are shown, respectively. Newer methods of synthesis like, for example, the addition of thiosulfate anion to alkenes or oxiranes are presented in Figs 3 and 5 [2, 12, 13, 18, 19].

In the next chapter some chemical properties of Bunte salts were described. Aqueous solutions of these compounds are unstable. In acid medium they hydrolyse to thiols, while in basic one to appropriate disulfides (Figs 6, 7) [3, 10, 22–26]. The reaction of dihalides with sodium thiosulfate leads to „double” Bunte salts carrying two thiosulfate end groups. It was found that in presence of NaOH or H_2O_2 these salts give appropriate polydisulfides [8, 9]. The scheme of this process is shown in Fig. 11. It was found that anodic oxidation of Bunte salts leads also to di- and polydisulfides [7].

Usually, organic sulphur compounds show strong biological activity. There are a few examples of biological studies on organic thiosulfates in the literature. The sodium ethylthiosulfate, originally prepared by Bunte [3], exhibits a striking synergistic effect with the bacteriostatic 2-mercaptobenzothiazole against *Staphylococcus aureus* and tubercle bacillus [43, 44]. Sodium salt of the aromatic 3-nitrophenylthiosulfate was reported to show strong preventive and curative activity against fowl coccidiosis [22]. Radioprotective properties of heterocyclic derivatives of thiosulfates were also investigated [48]. The chemical structure of Bunte salt anions carrying a long aliphatic chain suggests their amphiphilic character. It is known that amphiphility of numerous quaternary ammonium salts is responsible for their ability to damage cell membranes. We paid our attention to the relationship between the chemical structure and the antibacterial and fungicidal activity of a number of known and newly synthesised Bunte salts [7]. The results of this work are presented in Fig. 13.

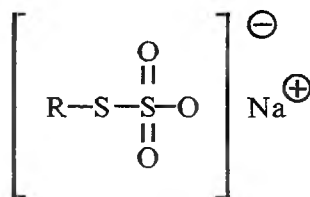
Many Bunte salts have excellent technical applications described in the patents cited [42–49].

WSTĘP

Wiadomości o organicznych tiosiarczanach, czyli tzw. solach Buntego, trudno znaleźć nawet w renomowanych i obszernych podręcznikach chemii organicznej. Krótką wzmiankę o nich podaje w swej książce jedynie J. March [1]. Również postać Hansa Buntego nie jest powszechnie znana współczesnym chemikom, a jego nazwisko nie figuruje w popularnych encyklopediach czy słownikach chemicznych. Tymczasem w piśmiennictwie źródłowym ukazują się nieliczne wprawdzie, lecz zwykle bardzo interesujące prace dotyczące zarówno chemii, nowych zastosowań, jak i właściwości tych ciekawych związków. Ze względu na fakt, że od opublikowania jedyne-go jak dotąd przeglądowego artykułu na temat soli Buntego upłynęło już ponad 30 lat, oraz na mijającą w 1998 r. stu pięćdziesiątą rocznicę urodzin Hansa Buntego, postanowiliśmy przybliżyć czytelnikowi ten zapomniany nieco temat [2].

Hans Bunte urodził się 25 grudnia 1848 r. w Wunsiedel (Bawaria). Studiował nauki przyrodnicze na uniwersytecie w Stuttgarcie, później w Heidelbergu, gdzie doktoryzował się mając zaledwie 21 lat. Następnie pracował jako nauczyciel nauk przyrodniczych oraz matematyki w szkole średniej w Wunsiedel. Jako asystent bez honorarium prowadził badania w Monachium w pracowni Erlenmayera i tam też, już w 1871 r., habilitował się. W latach 1872–1884 był profesorem bez katedry (Privatdozent) na Politechnice w Monachium. W 1884 r. został wybrany na sekretarza generalnego Towarzystwa Gazu i Wody. W 1887 r. otrzymał Katedrę Technologii Chemicznej na Politechnice w Karlsruhe, gdzie pracował do końca życia (17 VIII 1925). Hans Bunte prowadził pierwsze w Niemczech wykłady z chemii barwników. Zajmował się analizą gazów i technikami spalania. Udoskonalił biuretę gazową, oznaczył ciepła spalania różnych substancji oraz wprowadził nowe rozwiązania w dziedzinie technik spalania. W 1907 r. założył Instytut Gazowy, który po połączeniu w 1971 r. z Instytutem Badania Węgla i Ropy nosi nazwę Instytutu Englera-Buntego. Jego badania kontynuował syn, Karl Bunte, profesor na Politechnice w Karlsruhe.

W 1874 r. Bunte opublikował pracę poświęconą ustaleniu nie znanej wówczas budowy hipotetycznego kwasu tiosiarkowego oraz jego soli [3]. W celu udowodnienia, że jeden z atomów wodoru może być połączony z siarką dwuwartościową, wykonał syntezę etylotiosiarczanu sodu, stosując jako substraty bromek etylu i tiosiarczan sodu. Związek ten, a także otrzymane później przez innych chemików organiczne tiosiarczany noszą zwyczajową nazwę soli Buntego. Otrzymany etylotiosiarczan sodu poddał następnie hydrolizie w środowisku kwaśnym. W wyniku tej reakcji uzyskał wodorosiarczan sodu oraz etanotiol. Pozwoliło mu to jednoznacznie ustalić budowę organicznej pochodnej kwasu tiosiarkowego.

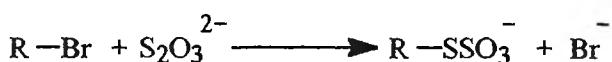


Rys. 1. Ogólny wzór soli Buntego

Strukturę S-alkilotiosiarczanów potwierdzono później metodami spektralnymi [4–6]. W widmach w podczerwieni stwierdzono obecność drgań wiązania C—S w obszarach $640\text{--}660\text{ cm}^{-1}$, $1040\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ oraz $1210\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$. W widmach $^1\text{H NMR}$ otrzymanych dla alkilowych soli Buntego znaleziono między innymi sygnały protonów $\text{CH}_2\text{—SSO}_3$ o wartościach przesunięć chemicznych leżących w zakresie $2,90\text{--}3,11\text{ ppm}$ [7].

METODY SYNTEZY SOLI BUNTEGO

W klasycznej metodzie syntezy S-alkilotiosiarczanów opisaną przez Buntego (*nota bene* otrzymał on tylko jeden związek, a mianowicie wspomniany już S-etylotiosiarczan sodu), wykorzystuje się halogenki alkilowe, głównie bromki oraz tiosiarczan sodu. W wypadku pochodnych allilowych lub benzytowych możliwe jest zastosowanie także odpowiednich chlorków. Synteza soli zawierających długie łańcuchy alkilowe, powyżej 12 atomów węgla, wymaga natomiast użycia bardziej aktywnych jodków alkilowych. Reakcje tego typu przebiegają według znanego mechanizmu substytucji nukleofilowej:

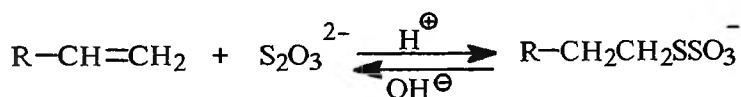


Rys. 2. Schemat reakcji podstawienia nukleofilowego między halogenkiem alkilowym a anionem tiosiarczanowym

Reakcje te prowadzone są w układzie heterofazowym, tj. pomiędzy wodnym roztworem tiosiarczanu sodu oraz zdyspergowanym halogenkiem alkilowym lub aryloalkilowym. W celu poprawy wzajemnej rozpuszczalności faz stosuje się często dodatek około 30–40% metanolu lub DMF. W wypadku syntezy związków o długim łańcuchu węglowym korzystny okazał się także udział katalizatorów, takich jak np. bromek tetrabutylamoniowy, ułatwiających międzyfazowy transport reagentów [7]. Według opisaną metody otrzymano do dziś szereg soli Buntego o prostych łańcuchach alkilowych zawierających od 2 do 18 atomów węgla [3, 7–11]. W wielu wypadkach ponadto, w części organicznej tiosiarczanów występowały także wiązania wielokrotne węgiel—węgiel lub takie grupy, jak hydroksylowa, karboksylowa, aminowa i benzyłowa [2, 7–11].

Większość S-alkilo i S-arylotiosiarczanów jest dobrze rozpuszczalna w wodzie lub metanolu. Podczas krystalizacji powstają zwykle uwodnione kryształy zawierające do kilku cząsteczek wody krystalizacyjnej. Sole Buntego zawierające nie więcej niż 7 grup metylenowych w łańcuchu nie mają ściśle określonych temperatur topnienia, lecz ulegają rozkładowi. Związki zawierające cząsteczki o dłuższych łańcuchach alifatycznych topią się natomiast w szerokim zakresie temperatur. Wiele soli Buntego trudno jest zatem scharakteryzować przez oznaczenie temperatury topnienia, dlatego do ich identyfikacji można wykorzystać m.in. połączenia z chlorkiem benzylotiurowniowym. Powstałe w ten sposób tiosiarczany S-alkilo-O-benzylotiurowniowe topią się bowiem w wąskim przedziale temperatur, dobrze pełniąc rolę tzw. pochodnych krystalicznych [10].

Z innych metod otrzymywania organicznych tiosiarczanów wymienić należy reakcje addycji do aktywowanych wiązań podwójnych węgiel-węgiel. Ma to miejsce w wypadku takich związków, jak pochodne kwasów akrylowych, winyloketony czy diwinylosulfony [2, 12, 13].



Rys. 3. Schemat reakcji addycji anionu tiosiarczanowego do podwójnego wiązania

Należy zwrócić uwagę na fakt, że zgodnie ze schematem na rys. 3, przy wzroście pH może zachodzić eliminacja, reakcja przeciwna tworzeniu się tiosiarczanu.

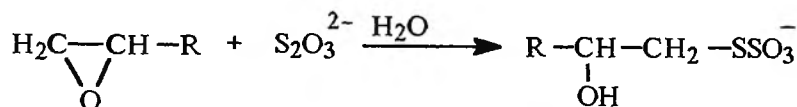
Odpowiednie S-alkilo lub S-arylotiosiarczany otrzymywać można również w reakcji disulfidów z wodnym roztworem siarczanu (IV) sodu [14-16].



Rys. 4. Schemat reakcji otrzymywania soli Buntego z disulfidów alkilowych lub arylowych

Aniony siarczanowe (IV) w obecności utleniaczy, np. jodu, mogą reagować z tiolami, dając w efekcie odpowiednie tiosiarczany organiczne, jednak wydajności tych reakcji są zazwyczaj niezadowalające [17].

Interesującą metodą syntezy soli Buntego jest reakcja oksiranów z anionami tiosiarczanowymi. W środowisku obojętnym lub słabo zasadowym tworzą się odpowiednie S-(2-hydroksyalkilo)tiosiarczany [18, 19]:



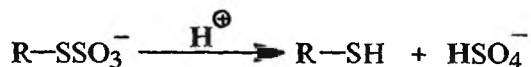
Rys. 5. Schemat reakcji otrzymywania soli Buntego w reakcji oksiranów z tiosiarczanem sodu

Przedstawione reakcje syntezy przeprowadzano w środowisku wodnym. Sole Buntego zawierające długie, proste lub rozgałęzione łańcuchy można otrzymać także w warunkach bezwodnych. W tym wypadku odpowiednie tiole poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym lub trójtlenkiem siarki [20, 21].

Przedstawione przykłady syntezy S-alkilo i S-arylotiosiarczanów nie wyczerpują wszystkich możliwości, są to jednak najważniejsze i najbardziej wydajne metody ich otrzymywania.

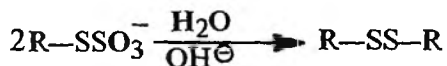
WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE SOLI BUNTEGO

Sole Buntego, podobnie jak tiosiarczany nieorganiczne, wykazują dużą reaktywność, zwłaszcza jako układy redoks. Ich wodne roztwory, w zależności od wartości pH, rozkładają się z utworzeniem wielu różnorodnych produktów. W środowisku kwaśnym S-alkilo i S-arylotiosiarczany ulegają powolnej hydrolizie z utworzeniem odpowiednich tioli [3, 10, 22, 23]. Jest to dogodna metoda otrzymywania tych substancji.



Rys. 6. Hydroliza soli Buntego w środowisku kwaśnym

Rozkład organicznych tiosiarczianów w środowisku silnie alkalicznym przebiega w sposób bardziej skomplikowany. W zależności od budowy soli tworzyć się może wiele związków, takich jak np. kwasy sulfenowe i sulfinowe, sulfidy i disulfidy czy kwasy tiokarboksyłowe [8, 24–26]. W wypadku S-alkilotiosiarczanów np. zawierających proste, nasycone łańcuchy węglowe, głównym produktem takich reakcji są symetryczne disulfidy:



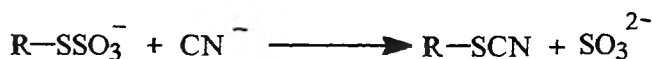
Rys. 7. Reakcja tworzenia się disulfidów alkilowych podczas hydrolizy soli Buntego w środowisku alkalicznym

Organiczne tiosiarczany, otrzymywane w wyniku reakcji addycji do aktywowanych wiązań podwójnych, w roztworach alkalicznych ulegają łatwo reakcji eliminacji z odtworzeniem wiązań wielokrotnych [2]:



Rys. 8. Schemat reakcji eliminacji soli Buntego

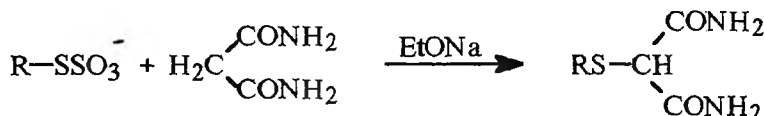
Podobnie jak w obecności tiosiarczanów nieorganicznych, aniony cyjankowe w obecności S-alkilotiosiarczanów również utleniają się, tworząc odpowiednie tiocyjany [27]:



Rys. 9. Schemat reakcji soli Buntego z anionami cyjankowymi

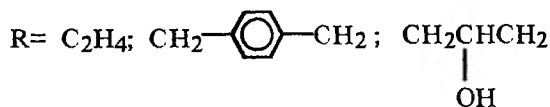
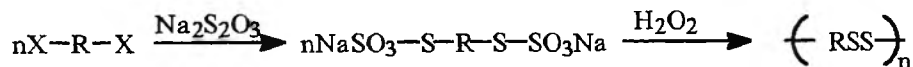
Podobnie jak podczas hydrolizy alkalicznych roztworów soli Buntego, pod wpływem nadtlenku wodoru, jodu czy bromu organiczne tiosiarczany tworzą głównie odpowiednie disulfidy [28–30]. Otrzymano w ten sposób wiele disulfidów alkilowych, allilowych oraz benzyloowych. Stanowi to dogodną, alternatywną w stosunku do utleniania tioli, metodę syntezy tych związków, zwłaszcza jeśli weźmie się pod uwagę uciążliwości preparatywne, jakie kryją się w pracy z merkaptanami.

Ciekawe przykłady reakcji soli Buntego ze związkami mającymi aktywną grupę metylenową, takimi jak pochodne kwasu malonowego (diestry i diamidy) czy akryloamidy znaleźć można w pracy Hayashi [31]. W obecności katalizatora zasadowego ulegają one podstawieniu, tworząc pochodne sulfidowe:



Rys. 10. Schemat reakcji soli Buntego ze związkiem o aktywnej grupie metylenowej

W reakcjach α,ω -dihalogenków alkilowych lub aryloalkilowych z roztworem tiosiarczanu sodu otrzymano związki mające dwie terminalne grupy tiosiarczanowe [8, 9, 31]. W wyniku utleniania tych soli za pomocą H_2O_2 lub I_2 bądź działając stężonym roztworem NaOH , każda z tych grup tworzy wiązania disulfidowe. Następuje więc propagacja łańcucha polimerowego. „Podwójne” sole Buntego mogą być zatem wygodnymi monomerami pozwalającymi otrzymywać odpowiednie polidisulfidy [8, 9]:



Rys. 11. Schemat otrzymywania polidisulfidów przez utlenianie organicznych ditiosiarczanów

Duża łatwość utleniania sprawia, że sole Buntego podatne są na reakcje anodowe podczas elektrolizy ich wodnych lub metanolowych roztworów. Również w tym wypadku głównym, lecz nie jedynym, produktem utleniania anodowego są odpowiednie disulfidy. Tym sposobem otrzymano m.in. disulfid benzyłowy oraz disulfidy alkilowe [9, 32–35]. Należy zaznaczyć, że wydajności tych reakcji są na ogół dobre (do 60%), lecz maleją szybko wraz ze wzrostem ciężaru cząstkowego wyjściowej soli. Może to być związane ze zmniejszoną ruchliwością dużych anionów alkilotiosiarczanowych, a co za tym idzie, z mniejszym przewodnictwem takich roztworów:



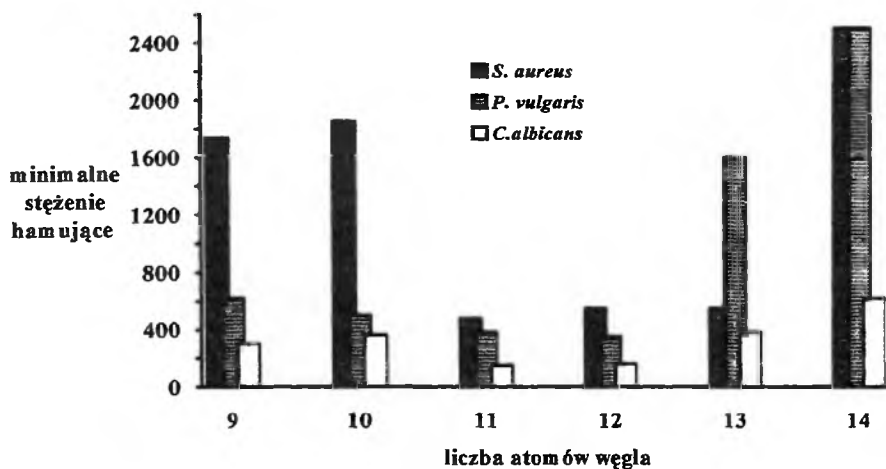
Rys. 12. Schemat anodowego utleniania soli Buntego

Jak stwierdzono wcześniej, produktami utleniania ditiosiarczanów alkilowych lub aryloalkilowych są polidisulfidy. Podczas elektrolizy wodnych roztworów tych soli wokół przestrzeni anodowej także tworzą się produkty o charakterze polimerycznym [7].

AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA I ZASTOSOWANIA SOLI BUNTEGO

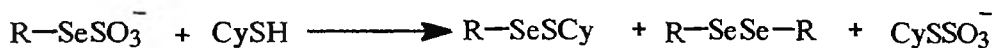
Niewiele jest prac dotyczących właściwości biologicznych tiosiarczanów organicznych. Otrzymany przez Buntego tiosiarczan etylu podany razem z 2-tio-benzotiazolem wykazywał synergistyczne działanie przeciwko gronkowcowi złocistemu (*Staphylococcus aureus*) i bakteriom gruźlicy [36, 37]. Sól sodowa 3-nitrofenylotiosiarczanu działa zapobiegawczo i leczniczo w coccidiosis, chorobie drobiu wywołanej przez pierwotniaki [22]. Stwierdzono także, że niektóre sole Buntego są silnymi inhibitorami reduktazy glutationu i papainy, lecz nie mają wpływu na aktywność trypsyny [37]. Będąc związkami amfifilowymi, sole Buntego są powierzchniowo aktywne i toksyczne w stosunku do limfocytów, nie wpływają jednak na procesy metaboliczne wewnątrz komórek. Stwierdzono ostatnio, że znaczna toksyczność soli Buntego w stosunku do niektórych bakterii i grzybów zależy specyficznie od długości łańcucha alkilowego w cząsteczce tiosiarczanu. Jak wynika z rys. 13, największą aktywność antybakteryjną i grzybobójczą (najniższe stężenie hamujące) wykazują sole Buntego mające 11–12 atomów węgla w części organicznej [7].

Ze względu na podobieństwo strukturalne resztę tiosiarczanową można traktować jako mimetyk biologicznie ważnej grupy ortofosforanowej (obie grupy mają budowę tetraedryczną). Autorzy niniejszej pracy uważają, że organiczne tiosiarczany mogą być użytecznymi, choć dotychczas prawie nie wykorzystanymi, specyficznymi substratami bądź inhibitorami wielu reakcji enzymaty-



Rys. 13. Wykres zależności minimalnego stężenia [$\mu\text{g/ml}$] hamującego rozwój drobnoustrojów od długości łańcucha alifatycznego soli Buntego

cznych. Otrzymano bowiem ostatnio wiele pochodnych nukleotydów, zawierających w pozycji 5', w miejscu reszty fosforanowej, grupę tiosiarczanową [38]. Reaktywność grup tiolowych w enzymach oraz innych materiałach biologicznych pozwala na zastosowanie tego typu substancji jako związków blokujących siarkowe centra aktywne. Alkilotiosiarczany, a szczególnie ich selenowe analogi (ang. *seleno Bunte salts*) reagują bowiem nieodwracalnie z cysteiną (CySH) oraz wykazują silny efekt antybakteryjny oraz grzybobójczy [37, 39, 40].



Rys. 14. Blokujący efekt selenowych soli Buntego wobec grup tiolowych

W wielu wypadkach organiczne związki siarki dwuwartościowej wykazują znaczący efekt radioochronny. Opisano syntezę wielu soli Buntego wykazujących podobne właściwości [41]. Szczególnie interesujące wydają się tu związki zawierające w swej części organicznej biologicznie ważne grupy, takie jak pochodne uracylu, metylouracylu lub benzotiazolu.

Oprócz wymienionych właściwości biologicznych organiczne tiosiarczany mają także wiele zastosowań technicznych opisanych głównie w literaturze patentowej [42–49]. Ze względu na dobre właściwości emulgujące wykorzystane zostały one np. jako dodatki do szamponów oraz w preparatach do trwałej ondulacji [42–44]. To ostatnie zastosowanie wiąże się z możliwością tworzenia wiązań disulfidowych między cysteiną a tiolami powstającymi z rozpadu soli Buntego w środowisku kwaśnym. Również we włókiennictwie wykorzystuje się tę reakcję do wytwarzania nie kurczących się w praniu tkanin wł-

nianych oraz, w kombinacji z innymi składnikami, do ich impregnacji [45, 46]. Barwników zawierających resztę tiosiarczanową używano do barwienia tkanin oraz do sporządzania past drukarskich [47].

Praca została wykonana w ramach grantu (3 TO9A 07409) przyznanego przez Komitet Badań Naukowych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. March, *Chemia organiczna*, WNT, Warszawa 1975, s. 289.
- [2] H. Distler, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 1967, **6**, 544.
- [3] H. Bunte, *Chem. Ber.*, 1874, **7**, 646.
- [4] H. Ley, E. König, *Z. Physik. Chem.*, 1938, **B41**, 379.
- [5] A. Simon, D. Kunath, *Chem. Ber.*, 1963, **96**, 157.
- [6] M. Schmidt, A. Baner, H. Rampf, *Angew. Chem.*, 1958, **70**, 399.
- [7] J. Stefańska, B. Starościk, Z. Kazimierczuk, A. Orzeszko, *Pharmazie*, w druku.
- [8] A. Orzeszko, *J. Polym. Mater.*, 1994, **11**, 69.
- [9] A. Orzeszko, A. Czerwiński, Z. Kazimierczuk, *ibid.*, 1997, **14**, 21.
- [10] Z. El-Hewehi, E. Taeger, *J. Prakt. Chem.*, 1958, **7**, 191.
- [11] D. A. Peak, T. I. Watkins, *J. Chem. Soc.*, 1951, 3292.
- [12] R. Kerber, J. Starnick, *Tetrahedron Letters*, 1966, **20**, 3007.
- [13] H. Distler, *Angew. Chem.*, 1965, **77**, 191.
- [14] H. T. Clarke, *J. Biol. Chem.*, 1932, **97**, 235.
- [15] J. W. Lugg, *Biochem. J.*, 1932, **26**, 2144.
- [16] H. Z. Lecher, E. M. Hardy, *US. Pat.*, 2, 712, 547, (1955).
- [17] W. Spring, *Chem. Ber.*, 1874, **7**, 1162.
- [18] R. van Geartner, *US. Pat.* 2,921,083, (1960).
- [19] P. Schlack, *Ger. Pat.* 865 597 (1953).
- [20] E. L. Dörr, R. Gärtner, *US. Pat.* 2,921,952, (1956).
- [21] M. Schmidt, G. Talsky, *Chem. Ber.*, 1968, **94**, 1352.
- [22] H. Z. Lecher, E. M. Hardy, *J. Org. Chem.*, 1955, **20**, 475.
- [23] T. S. Price, D. F. Twiss, *J. Chem. Soc.*, 1909, **95**, 1725.
- [24] P. Friedlander, A. Simon, *Chem. Ber.*, 1922, **55**, 3969.
- [25] A. Dornov, *ibid.*, 1939, **72**, 568.
- [26] K. Fries, *ibid.*, 1912, **45**, 2965.
- [27] E. W. McClelland, L. A. Warren, *J. Chem. Soc.*, 1930, 2690.
- [28] J. G. Affleck, G. Dougharty, *J. Org. Chem.*, 1950, **15**, 865.
- [29] B. L. Milligan, J. M. Swan, *J. Chem. Soc.*, 1962, 2172.
- [30] H. E. Westlake, G. Dougharty, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 149.
- [31] S. Hayashi, M. Furukawa, Y. Fujino, T. Nakao, S. Inoue, *Chem. Pharm. Bull.* 1971, **19**, 1557.
- [32] T. Price, D. Twiss, *Proc. Chem. Soc.*, 1906, **22**, 260.
- [33] T. Price, D. Twiss, *J. Chem. Soc.*, 1907, **91**, 21021.
- [34] T. Price, D. Twiss, *ibid.*, 1909, **95**, 1050.
- [35] T. Price, D. Twiss, *ibid.*, 1908, **93**, 1653.
- [36] E. del Piano, *Ricerca sci.*, 1950, **20**, 83; *Chem. Abstr.* 1951, **45**, 4822.
- [37] A. R. Scarf, R. Cole, P. T. Southwell-Keely, *Biochem. J.*, 1982, **201**, 305.

- [38] A. Orzeszko, Z. Kazimierczuk, R. Stolarski, Nucleosides, Nucleotides, w przygotowaniu.
- [39] A. R. Scarf, R. Cole, P. T. Southwell-Keely, *Aust. J. Pharm. Sci.*, 1979, 8, 125.
- [40] A. R. Scarf, R. Cole, P. T. Southwell-Keely, *Phosphorus, Sulfur*, 1977, 3, 285.
- [41] J. Tułeczki, T. Kalinowska, E. Musiał, H. Naciewicz-Argedani, L. Senczuk, D. Skwarski, H. Sobolewski, *Acta Polon. Pharm.*, 1977, 35, 359.
- [42] R. Kleber, W. Gulden, *Ger. Pat.* 2,238,902, (1974).
- [43] G. T. Walker, *Eur. Pat.* 0346151, (1963).
- [44] D. M. Lewis, *Textilveredelung*, 1973, 8, 151.
- [45] D. M. Lewis, *Brit. UK Pat.* 1,587,406, (1981).
- [46] K. Waldmann, *Ger. Pat.* 2,115,140, (1973).
- [47] D. Bleckburn, V. Gallagher, *Brit. UK Pat.* 2,037,819, (1981).
- [48] A. J. Simonson, *US Pat.* 3,198,644, (1965).
- [49] H. B. Wagner, *US Pat.* 2,820,713, (1958).

Praca wpłynęła do Redakcji 6 czerwca 1997

FELIETON NAUKOWY



NOTATKI CHAOTYCZNE
XVII. *DE HORRORE NOVI*

Ignacy Z. Siemion

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

„Natura ludzka zdolna jest siłą uprzedzenia, z uporem i wytrwałością trwać przy systemie fałszywym i niedorzecznym...” [1]

Notatkę tę dedykuję dyskusji o energetyce jądrowej w Polsce, dyskusji, która nie może dojść do skutku. Dedykuję ją tym, którzy bronili Żarnowca przed elektrownią jądrową i tym, którzy dowodzili, że byłaby tam ona bardzo pożyteczna. Nie mając kompetencji do wyrokowania w tej kwestii, nie będę się silił na własne tutaj zdanie. Ale myślę, że, jak to zwykle bywa, obie strony sporu mają tak zwane „swoje racje”, a decyzja, jak niemal wszystkie nasze decyzje, musi opierać się na rachunku strat i zysków. A w tej konkretnej sprawie nie można np. nie wysłuchać tych głosów, które przestrzegają przed katastrofą, związaną ze wzrostem zawartości dwutlenku węgla w atmosferze, co jest wynikiem nadmiernej roli spalania surowców organicznych w bilansie energetycznym świata.

Swoje uwagi natomiast, w jakiś sposób odnoszące się do tej dyskusji, ograniczę do refleksji na temat upornego oporu społeczeństw ludzkich wobec nowego. Bo nie było chyba w historii ludzkości takiego poczynania, które nie budziłoby gorących sprzeciwów. Sięgnę więc tutaj do odległych, młodzieńczych jeszcze lektur. Oto fragment tekstu książki, która w moim przynajmniej życiu czytelniczym odegrała kiedyś ważną rolę:

„Herodot opowiada, że kiedy Knidyjczycy chcieli przekopać swój kraj na małym odcinku, aby uczynić z niego wyspę, Pytia zabroniła im to czynić, zwracając się do nich takim oto dwuwierszem:

Nie umacniajcie Istmu, ani go nie przekopujcie,
Zeus byłby stworzył wyspę, gdyby taka była jego wola.

A kiedy Rzymowi przedstawiono projekt regulacji dopływów Tybru, aby zapobiec powodziom, Reatynowie — jak pisze Tacyt w *Annales* — opierali się temu, twierdząc, że przyroda, co tu znaczy tyle co bóg, najlepiej zatroszczyła się o potrzeby człowieka, nadając rzekom takie a nie inne ujście, bieg, początek i koniec. Toteż wszystkie zdobycze kultury, wszystkie wynalazki, które człowiek wymyślił, aby uchronić się przed brutalnością przyrody — jak na przykład piorunochron — konsekwentna wiara religijna potępiła jako naruszenie porządku ustalonego przez boga i — kto by pomyślał? — zdarzyło się to jeszcze w naszych czasach. Z ust całkowicie wiarygodnych słyszałem, że kiedy wynaleziono eter i zaczęto go stosować jako środek znieczulający, teologowie protestanckiego uniwersytetu w Erlangen zaprotestowali przeciw używaniu tego środka, zwłaszcza przy ciężkich porodach, gdyż Biblia mówi: »I w bólu rodzić będziesz«, co znaczy, że bóle towarzyszą porodom na skutek wyraźnego zarządzenia boskiego, na skutek boskiego postanowienia” [2].

Tutaj niechęć do nowego drapuje się w szatę religijną. Ale w gruncie rzeczy jest to tylko religijne przebranie bardziej przyziemnej obawy, „żeby z tego coś

złego nie wyszło”. Takie samo religijne przebranie nosiły niepokoje, wyrażane w sprawie wynalazku dagerotypii. Jak pisał kiedyś na łamach naszych „Wiadomości” Władysław Markocki, „15 czerwca 1839 roku zaszło pamiętne w historii fotografii wydarzenie: między rządem francuskim a Ludwikiem Daguerrem i Izydorem Niepsem został podpisany układ, na mocy którego otrzymali oni dożywotnią rentę w zamian za przekazanie rządowi praw i wszystkich szczegółów dotyczących ich wynalazku. Na Daguerre’a spadł deszcz zaszczytów [...] W ogólnym entuzjazmie zjawily się i głosy malkontentów. »Leipziger Stadtanzeiger« pisał: »Utrwalenie wizerunków ludzi jest nie tylko niemożliwe, jak to wykazały gruntowne badania niemieckie, lecz nawet sama chęć uczynienia tego jest bluźnierstwem. Bóg stworzył bowiem człowieka na swoje podobieństwo i żadna maszyna wykonana przez ludzi nie może utrwalić jego obrazu. Czyż jest możliwe, aby Bóg zechciał zaniechać swych odwiecznych zasad i zezwolił Francuzowi w Paryżu, aby dał ludzkości diabelski wynalazek?«” [3]. Ba, nawet tak użyteczny wynalazek, jakim było ułiczne oświetlenie gazowe, wzbudzał u niektórych żywą krytykę. W roku 1819 „Gazeta Kolońska” zamieściła artykuł zwalczający oświetlenie gazowe ulic, gdyż narusza ono odwieczny porządek boski, zgodnie z którym w nocy ma być ciemno. Takie oświetlenie zachęca tylko ludzi do przebywania nocą na ulicach, ułatwia nocne wędrówki pijakom i osłabia strach przed ciemnością, a strach taki jest hamulcem grzechu. W artykule podkreślano też, że niewczesny ten wynalazek osłabia efekt fajerwerków w dni festynów [4].

A kolej, nazywana wtedy parową? Dla wielu była przeokropną rzeczą. Nie kto inny, jak Józef Ignacy Kraszewski w swoich „Listach” publikowanych w 1857 roku w „Gazecie Warszawskiej” pisał, że podróże zagraniczne straciły na wartości z powodu kolei „wybornej dla towarów i dla bydła, ale nie dla człowieka. Kolej i telegraf jednej łzy, jednego wykrzyku z głębi duszy nie zapłacą [...] Sto ich wynalazków nie warte są naszego uczucia szczerego, naszych popędów szlachetnych i dziecinnych...” [5].

Kraszewskiemu wtóruje, opisując swoją podróż z Kowna do Wilna (opis ten wydrukowano w „Tygodniku Ilustrowanym” z roku 1861) Władysław Maleszewski: „Nie zazdroścę — pisze — kolejowym wędrowcom: już dla nich panorama miasta nie będzie owiana samym błękitem nieba, już oni nie ujrzą obrazu tysiąca wzgórz i wąwozów, nie pocałują okiem jasnej odkrytej Wili. Dla nich węgiel, para i dym będą szatanami zatracenia wszystkich pięknych widoków, dla nich powstaną czarne chmury, które oddziela poświęconą dolinę do niebieskiego sklepienia” [6].

Kanalizacja miejska też nie budziła zachwytów. Traf sprawił, że w czasie, gdy zbierałem materiały do tej notatki, wpadł mi w ręce w niedawnym numerze „Magazynu Gazety Wyborczej” artykuł, którego autor, W. Gadomski, podaje, że jeszcze w roku 1900 w „Rolniku Nadwiślańskim” opublikowano materiał zwalczający projekt wodociągów i kanalizacji Warszawy pod znamionym ty-

tułem: „Kanalizacja miasta Warszawy jako narzędzie judaizmu i szarlatanerii w celu zniszczenia rolnictwa polskiego oraz wytępienia ludności słowiańskiej nad Wisłą” [7]. Inna rzecz, że kanalizacja Warszawy budziła w swoim czasie dyskusje również w środowisku naukowym. W roku 1878, kiedy podejmowano inicjatywę tej wielkiej inwestycji, uczeni warszawscy zastanawiali się, czy zmniejszy się w jej wyniku śmiertelność wśród ludności miasta. Takiego właśnie zdania był dr S. Markiewicz, a przeciwnego tacy ówczcześni nasi luminarze, jak B. Fudakowski i W. Szokalski [8].

Jeszcze inny przykład „strachu przed nowością” możemy zaczerpnąć z życia grodu krakowskiego. W roku 1912 ksiądz Piksa „były spowiednik kościoła N. P. Marii, obecnie emeryt Św. Marka Ewangelisty” wydał tam odezwę przeciwko ochronnym szczepieniom ospy, gdyż jest ona „zdrowotnym procesem przyrody, który wyrzuca z człeka na wierzch skóry soki nieczyste, aby porami wyparowały, by słońce je wyciągnęło, powietrze zabrało a woda wymyła”, gdyż „samo szczepienie ospy jest pogańskim starożytnym zabobonem, jest bluźnierstwem przeciw najmědrszemu stwórcy, gwałceniem przykazań boskich” [9].

Hola, hola, — przerwie mi być może w tym miejscu gorliwy Czytelnik — to zestawienie jest nieuczciwe. Przecież można łatwo wynaleźć w rozmaitych drukach tyleż samo głosów sławiących różne nowości cywilizacyjne, co i głosów je potępiających. Dlatego właśnie, dzięki głosom ich orędowników, nowe odkrycia i wynalazki torują sobie drogę poprzez flukta uprzedzeń. Tak jest, moje zestawienie „grzechów przeciwko postępowi” jest jednostronne i stronnicze. W każdej rozsądnie prowadzonej dyskusji należy wysłuchać obydwu stron, tej „przeciw” i tej „za”. Wszak to jeszcze kanclerz Bacon pouczał, że badane zjawiska trzeba zestawiać w dwa szeregi: grupując razem te, które mają określoną cechę, i oddzielnie te, które badanej cechy nie posiadają. To, co w tym tekście uczyniłem, jest na pewno grzechem wobec metody rozumowania indukcyjnego. Ale bo też i cała dyskusja, o jakiej mówię na początku tej notatki, przebiega bardzo jednostronnie. Zdominowały ją negatywne emocje, reprezentowane przez dziennikarzy. Być może wyrażają oni dobrze stan odczuć i emocji ludzi przestraszonych, ale daleko im do znajomości *meritum* całej sprawy. Tutaj, w nawiązaniu do przytoczonych uprzednio faktów, rodzi się chcąc nie chcąc refleksja o niekoniecznie pozytywnej roli dziennikarza i dziennikarstwa w życiu społecznym. Ale zostawiając tę refleksję na boku, powiedzmy sobie, że najwyższa pora, by w dyskusji o przyszłości energetyki jądrowej zaczęły przemawiać argumenty, a nie emocje. Uzgodniona decyzja musi zapaść na podstawie chłodnego rachunku zysków i strat, dopuszczalnej swobody wyboru i rozmaitego rodzaju przymusów. Musi też ona uwzględnić poziom skalkulowanego ryzyka. Bo, oczywiście, każda decyzja wprowadzająca coś nowego przynosi ze sobą rachunek nieuniknionych strat. Choćby po stronie doznań estetycznych, utraty sielskości krajobrazu, oglądanego z okien dymiącego pociągu.

Nie będziemy tutaj zastanawiać się, choć warto to kiedyś zrobić, nad przyczynami oporu ludzi wobec nowego. Przykłady, jakie znalazły się w naszym zestawieniu, zostały zaczerpnięte z życia społecznego. Mówią o reakcjach i odruchach zwykłych zjadaczy chleba. Ale podobne obawy i niechęci drażą życie nauki. Na pewno są one częstokroć usprawiedliwione. Krótkotrwały żywot pięknych niekiedy teorii i niezwykłych wyników doświadczalnych każe badaczom natury zachować należyłą ostrożność wobec naukowych nowości. Ale bywają też w nauce uprzedzenia nie usprawiedliwione. Bo, jak pisał znakomity filozof: „Istnieje rzeczywiście pewien rodzaj tępego i ignoranckiego sceptycyzmu, który sprawia, że szeroka rzesza żywi generalne uprzedzenie wobec wszystkiego, czego nie potrafi bez trudu zrozumieć, i że odrzuca każdą zasadę, której udowodnienie i ustanowienie wymaga starannego rozumowania” [10].

To ostatnie stwierdzenie, odniesione do ludzi nauki, jest zapewne zbyt kategoryczne. Dotyczy ono raczej dyskutowanej wcześniej kwestii społecznych reakcji na nowe. Ale przecież i w nauce długotrwałe opory wobec rzeczy nowych nie są czymś niezwykłym. We wstępie do swoich *Dziejów utworzenia przyrody* niemiecki przyrodnik ubiegłego wieku, Ernest Hückel, przypomina wypowiedź nie mniej wielkiego geologa, Lyella. „Sławny geolog angielski – czytamy – Lyell, słusznie w tym względzie zauważył: »Stanie się w tym razie to samo, co i zawsze, skoro odkryją jaką nową i niespodziewaną prawdę przyrodniczą: naprzód ludzie powiedzą: To nieprawda!, potem: To sprzeciwia się religii!, a na koniec: O tym już dawno wiedziano«” [11].

(W tym miejscu uświadomiłem sobie, że nie przedstawiłem cytowanego tutaj wielkiego filozofa. To David Hume. Jego obecność na łamach czasopisma, bądź co bądź, chemicznego, wydać się może dziwactwem. Niech za usprawiedliwienie posłuży ten fakt, że oponentem Hume’a w filozoficznych dyskusjach był J. Priestley, autor nie tylko historycznych odkryć chemicznych, ale i *Letters to a Philosophical Unbeliever. Part I. Containing an Examination of the Principal Objections to the Doctrines of Nature Religion, and Especially Those Contained in the Writings of Mr. Hume*. Dodajmy, że osobistym lekarzem Hume’a był słynny chemik edynburski, Joseph Black, z którego doświadczeń czerpał i nasz Jędrzej Śniadecki podczas swych studiów w Edynburgu.)

Sąd Lyella jest na pewno zbyt kategoryczny. Bo dzieje nauki obfitują przecież w liczne błędne ogniki, które mogły początkowo wydawać się światłem prawdy. Dlatego ostrożność wobec nowości jest usprawiedliwiona, a może nawet powinna być zalecana. Tyle, że przeradza się ona nieraz w ślepy upór jednostek, dla siebie tylko rezerwujących wyrokowanie o prawdzie. Myślę, że każdy z nas, uczestniczących w życiu nauki, był świadkiem takich uporów. Może niekiedy i sam uporem grzeszył?

Ze swego naukowego życiorysu wspominam jedno takie, niebłahe zgoła wydarzenie. Związane ono było z pojawieniem się prawdziwie rewolucyjnej metody syntezy peptydów na nośniku stałym. Jak wiadomo, metodę tę wymyś-

lił późniejszy laureat Nagrody Nobla, Robert Merrifield. Byłem uczestnikiem Europejskiego Sympozjum Peptydowego (w Budapeszcie, w 1964 roku), gdzie Merrifield po raz pierwszy zaprezentował swoją ideę na europejskim forum. Szef polskiej delegacji, docent Taschner (podówczas z Gdańska) pełen był, jak pamiętam, zachwytu i w kółko powtarzał: „Widzi pan co on zrobił? widzi pan co on zrobił?”. Ale zdecydowana większość obecnych na tym sympozjum chemików przyjęła wystąpienie Merrifielda chłodno. Sama zresztą metoda była wtedy dość jeszcze ułomna. Wymagała użycia wielkiego nadmiaru odczynników, a na dodatek dawała dużo produktów ubocznych, powstających głównie w następstwie niepełnego przebiegu reakcji acylowania na poszczególnych etapach syntezy. Dopiero pojawienie się takich technik oczyszczania peptydów, jak wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), otworzyło Merrifieldowi drogę do wysokiej nagrody, którą otrzymał w roku 1984, w dwadzieścia lat po swoim odkryciu.

Ale wróćmy do lat sześćdziesiątych. Nową metodę przyjęto na ogół cierpko. Jej zdecydowanym przeciwnikiem był np. niemiecki chemik E. Wünsch. Tacy wybitni bioorganicy, jak C. Hofmann z USA czy G. W. Kenner z Anglii, też nie ukrywali swojej rezerwy. Z Kennerem przyszło mi prywatnie rozmawiać podczas któregoś kolejnego naszego sympozjum w Reinhardsbrunn. Mówił wtedy, że wykaże wyższość metody klasycznej, dokonując pełnej chemicznej syntezy lizozymu, obronnego białka organizmu. Sprawy potoczyły się, niestety, wręcz tragicznie. Grupa Kennera zsyntezowała fragmenty łańcucha polipeptydowego lizozymu, które następnie miały być łączone w kompletną strukturę. No i pojawiły się trudności, związane ze słabą rozpuszczalnością tych fragmentów długiego łańcucha. Synteza nie powiodła się i ambitny jej wykonawca, nie mogąc pogodzić się z niepowodzeniem, popełnił samobójstwo.

Również i prof. Hofmann postanowił wykazać wyższość metody klasycznej przez otrzymanie syntetycznego białka. Jego wybór padł na rybonukleazę A. Ale i jego spotkał zawód. Jak mi opowiadał jeden z uczestników tych zmagani, zawinił brak trwałości otrzymanych na drodze syntetycznej fragmentów łańcucha polipeptydowego białka. Zanim zdołano otrzymać ostatecznie z nich, te zsyntezowane na początku już się rozłożyły.

Osobiście byłem wtedy zbyt młody, by w sprawie metod syntezy peptydów mieć jakies zdanie. Ale przez wiele lat byłem nieufny. Całe moje chemiczne wykształcenie przemawiało przeciwko metodzie Merrifielda. Nauczono mnie, że chemik powinien izolować czyste produkty pośrednie każdej dłuższej syntezy. A tutaj sprawę tę całkowicie ignorowano. Pospiesznie przechodzono nad tym do porządku dziennego. Syntetyka interesował wyłącznie wynik końcowy i nie zastanawiał się, co się też dzieje na pośrednich etapach syntezy. A oprócz tego synteza Merrifielda była wtedy dla Polaków za droga. Bodajże w roku 1975 przebywałem na stażu w laboratorium prof. T. Wielanda w Heidelbergu. Tuż obok mojego miejsca pracy działała grupa Ch. Birra, wieloletniego współpracownika Wielanda. Birr był entuzjastą syntezy na nośniku stałym i napisał

nawet dobrą książkę z tej dziedziny. Trochę go irytowało, że nie wykazywałem zbyt dużego zainteresowania tym, co się dzieje u niego za ścianą.

– „Jakoś się nie palisz – mówił mi – by się bliżej przyjrzeć syntezie na nośniku. Ale ja się nie dziwię. Dla ciebie, w Polsce, to rzecz za droga”.

A przecież teraz nie znajdzie się już chyba pracowni syntezy peptydów, gdzie by nie stosowano metody Merrifielda. Również u nas, w naszym kraju.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] D. Hume, *Dialogi o religii naturalnej*, PWN, Warszawa 1962, s. 120.
- [2] L. Feuerbach, *Wykłady o istocie religii*, PWN, Warszawa 1981, s. 192–193.
- [3] W. Markocki, *Wiadomości Chem.*, 1960, 14, 217.
- [4] W. Gołembowicz, *Uczni w anegdocie*, Warszawa 1962, s. 85.
- [5] S. Łastik, *Z dziejów oświecenia żydowskiego*, PIW, Warszawa 1961, s. 247.
- [6] R. Kaleta, *Sensacje z dawnych lat*, Ossolineum, Wrocław 1974, s. 398.
- [7] W. Gadomski, „Gazeta Wyborcza – Magazyn”, 1997, Nr 27, s. 23.
- [8] B. Prus, *Kroniki*, T. 3, PIW, Warszawa 1954, s. 344.
- [9] B. Drobner, *Bezustanna walka*, PIW, Warszawa 1962, s. 39.
- [10] D. Hume, *op. cit.*, s. 14.
- [11] E. Haeckel, *Dzieje utworzenia przyrody*, T. 1, Lwów 1871, s. XIII.

Do Autorów i Czytelników

Redakcja, analizując materiały dotychczas publikowane i biorąc pod uwagę propozycje Czytelników, widzi możliwość druku na łamach „Wiadomości Chemicznych” interesujących rozpraw habilitacyjnych w formie zwartych monografii.

Prosimy nadsyłać prace tak, aby spełniały wymogi regulaminu dla Autorów.

Zachęcamy Państwa do skorzystania z tej formy publikacji, widząc w tym korzyść obustronną, zarówno dla szerokiego grona Czytelników, jak i Autorów.

Redakcja zastrzega sobie prawo ostatecznej akceptacji rozpraw do druku.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

KRONIKA



MODELOWANIE MOLEKULARNE SZKOŁA FIZYKOCHEMII ORGANICZNEJ

W dniach 2–7.06.1997 r. odbyła się w Kudowie Zdroju kolejna Szkoła Fizykochemii Organicznej. Organizatorem Szkoły był Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego przy współudziale Sekcji Fizykochemii Organicznej Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Kierownictwo naukowe i pieczę nad programem sprawowali prof. dr hab. Lucjan Sobczyk i prof. dr hab. Aleksander Koll. Głównym sponsorem Szkoły był Komitet Badań Naukowych Ministerstwa Edukacji Narodowej, wsparcia finansowego udzieliła również firma komputerowa ATM. W obradach wzięło udział 97 uczestników, w tym 7 z zagranicy.

Tegoroczna Szkoła poświęcona była modelowaniu procesów chemicznych, a zwłaszcza reakcji przeniesienia protonu. Ciekawa tematyka obrad i jej duże znaczenie w różnorodnych działach współczesnej chemii pozwoliły zgromadzić liczne grono wykładowców i słuchaczy. Wzorem poprzednich lat, wykłady prowadzone były przez zaproszonych wykładowców, zasadniczym forum prezentacji prac słuchaczy Szkoły natomiast była sesja posterowa. Treści wykładów unaocznily nam, że techniki obliczeniowe i zaawansowane modelowanie molekularne stały się jednym z najważniejszych narzędzi współczesnego chemika. Różnorodność ich zastosowań ilustruje tematyka wygłoszonych referatów, obejmujących zarówno zagadnienia teoretyczne, jak i praktyczne zastosowania modelowania molekularnego w chemii. Referaty wygłosili m.in.:

- prof. Z. Latajka na temat wyboru bazy funkcyjnej w obliczeniach *ab initio*,
- prof. W. A. Sokalski na temat udziału różnych czynników w opisie oddziaływań międzycząsteczkowych,
- prof. J. Ciarkowski o modelowaniu struktury i aktywności biologicznej receptora wazopresyny v2,

- prof. A. Katrusiak na temat dynamiki ruchów cząsteczek w kryształach w procesie przeniesienia protonu,
- dr Z. Ciunik o słabych oddziaływaniach w kryształach,
- prof. J. Waluk o skuteczności stosowania różnych modeli teoretycznych w opisie struktury i stanów elektronowych związków z grupy porfiryn,
- prof. H. Dodziuk na temat struktury cząsteczek o „idealnej” geometrii oraz na temat struktury i oddziaływania cyklodekstryn z różnymi cząsteczkami „gościa”,
- prof. A. Koll o wykorzystaniu metod mechaniki molekularnej i półempirycznych metod kwantowo-mechanicznych do modelowania struktury cząsteczek,
- dr J. Mavri na temat symulacji widm oscylacyjnych z wykorzystaniem dynamiki molekularnej,
- dr P. Bała o wykorzystaniu metod dynamiki molekularnej do opisu reakcji enzymatycznych,
- prof. D. Rasała na temat efektu podstawnikowego w trójarylowych pochodnych związków heteroaromatycznych,
- dr. B. Kallies o możliwości modelowania reaktywności metodami chemii kwantowej,
- prof. M. Szafran o modelowaniu konformacji betain,
- prof. M. J. Wójcik o modelowaniu widm oscylacyjnych w wiązaniu wodorowym,
- prof. J. Lipkowski o wykorzystaniu modelowania molekularnego do opisu struktury labilnych kryształów,
- prof. T. Iwamoto na temat struktury bis(α,ω -diaminoalkano) Cd(II) tetracyjanoniklanów (II),
- prof. P. Wolschann o wykorzystaniu modelowania molekularnego w przemyśle farmaceutycznym oraz o metodach modelowania struktury substancji ograniczających rozwój wirusa HIV w organizmie ludzkim,
- prof. H. Chojnacki o modelowaniu procesu równoczesnego przeniesienia dwóch protonów w dimerach kwasów karboksylowych.

W czasie trwania Szkoły uruchomiono pracownię komputerową, gdzie uczestnicy mogli prowadzić własne obliczenia na szybkich stacjach roboczych firmy SAN. Obradom towarzyszyła również prezentacja oferty komputerowej firmy ATM.

Oprócz wiedzy wyniesionej z wykładów, poglądów wymienionych podczas dyskusji, nie da się przecenić wagi nawiązania kontaktów towarzyskich i naukowych. Zaowocują one z pewnością ciekawą współpracą i wspólnymi publikacjami. Doskonała atmosfera dyskusji naukowej i miłych, towarzyskich kontaktów jest zasługą wszystkich gości naszej Szkoły.

Kazimierz Orzechowski

KONFERENCJA

German-Polish Workshop on Multicomponent Reactions & Combinatorial Chemistry

28–30 September 1997, Rzeszów, Poland

W dniach 28–30 września 1997 r. w Rzeszowie odbyła się międzynarodowa konferencja poświęcona promocji najnowszych osiągnięć naukowych w dziedzinie szybkich metodologii pozyskiwania nowych związków organicznych do badań screeningowych z zastosowaniem „bibliotek reakcji” generowanych w kontrolowanych warunkach. Organizatorami konferencji były Instytut Chemii Organicznej i Biochemii Uniwersytetu Technicznego w Monachium oraz Katedra Informatyki Chemicznej i Chemii Fizycznej Politechniki Rzeszowskiej. Przewodniczącymi komitetu naukowego konferencji byli: ze strony niemieckiej – prof. Ivar K. Ugi, ze strony polskiej – prof. Zdzisław S. Hippe.

Obrady konferencyjne przebiegały w trzech odrębnych sesjach: I – dotyczącej reakcji wielokomponentowych, II – poświęconej chemii kombinatoryjnej oraz sesji III, podczas której wygłoszone były wykłady prezentujące najnowsze kierunki badań współczesnej chemii, wspierane przez inteligentne systemy informatyczne. Wykładowcy niemieccy, głównie z grupy kierowanej przez współorganizatora konferencji, prof. Ivara Ugi’ego, a także z Instytutu Chemii Organicznej Uniwersytetu w Getyndze, z Beilstein Information z Frankfurtu nad Menem oraz firmy Hewlett-Packard GmbH, ES & MM z Waldbronn, przedstawili zwarty cykl wykładów, umożliwiającą zrealizowanie głównego celu konferencji, jakim była promocja na terenie Polski najnowszych osiągnięć nauki niemieckiej w dziedzinie reakcji wielokomponentowych oraz chemii kombinatoryjnej.

Wykłady przygotowane przez stronę polską dotyczyły m.in. opracowanych w kraju narzędzi informatycznych do generowania i przeszukiwania bibliotek reakcji, nowych metod identyfikacji związków chemicznych w bibliotekach reakcji (z zastosowaniem uczenia maszynowego), teorii chaosu oraz problemów

przesyłania i odbierania sygnałów informacyjnych przez wybrane organizmy. Prezentowane w wykładach wyniki badań były dodatkowo komentowane podczas dyskusji po referatach oraz w dyskusji „okrągłego stołu”. W konferencji uczestniczyła duża grupa chemików analityków i syntetyków, farmakologów, specjalistów z przemysłu farmaceutycznego, biochemików i biotechnologów oraz specjalistów z informatyki stosowanej.

Na zakończenie konferencji zagraniczni goście wzięli udział w wycieczce do Wieliczki, podczas której zwiedzili unikatowy w skali światowej zabytek — kopalnię soli. Lunch, spożyty w podziemiach kopalni, był niewątpliwym uatrakcyjnieniem wycieczki.

Zdzisław S. Hippe

**IVth REGIONAL SEMINAR OF PhD-STUDENTS
ON ORGANOMETALLIC
AND ORGANOPHOSPHOROUS CHEMISTRY**

**IV REGIONALNE SEMINARIUM DOKTORANTÓW
CHEMII METALORGANICZNEJ
I FOSFOROORGANICZNEJ**

Polanica Zdrój, 5–9 października 1997 r.

W dniach 5–9 października 1997 r. w Polanicy Zdroju odbyło się międzynarodowe seminarium „IVth Regional Seminar of PhD-Students on Organometallic and Organophosphorous Chemistry”, zorganizowane przez Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego i Wydział Chemii Politechniki Warszawskiej. Seminaria te organizowane są cyklicznie co 1,5 roku. Poprzednie odbyły się w Merseburgu i Erlangen (Niemcy) oraz w Pradze (Czechy). Obecne seminarium, podobnie jak poprzednie, było spotkaniem młodych pracowników naukowych, zajmujących się nowoczesną chemią i różnymi aspektami jej zastosowań, a także okazją do przedstawienia i przedyskutowania w języku angielskim własnych wyników badań. W seminarium wzięło udział 77 osób, w tym 21 z Niemiec, 9 z Czech, 4 z Szwajcarii i 2 z Holandii. Wśród polskich uczestników było 15 doktorantów z Uniwersytetu Wrocławskiego, 9 z Politechniki Warszawskiej, 7 z Uniwersytetu Poznańskiego, 3 z Uniwersytetu Łódzkiego oraz 1 osoba z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi.

Program naukowy obejmował wybrane zagadnienia z chemii metaloorganicznej oraz organicznych związków fosforu z punktu widzenia teorii i zastosowań. Odbyły się dwa wykłady plenarne, które wygłosili profesor Elite Drent z Shell International Laboratorium z Holandii oraz profesor Lechosław Latos-Grażyński z Uniwersytetu Wrocławskiego. Profesor E. Drent przedstawił najnowsze osiągnięcia technologiczne, dotyczące szeroko pojętego procesu hydroformylacji i technologii syntezy nowych tworzyw sztucznych na bazie olefin, tlenku węgla i metanolu. Profesor L. Latos-Grażyński natomiast omówił

najnowsze osiągnięcia z zakresu chemii metaloorganicznej porfiryn, głównie niklu i żelaza na wyższych, rzadkich stopniach utlenienia. Doktoranci wygłosili 44 krótkie (20-minutowe) wykłady w języku angielskim.

Pracami Komitetu Organizacyjnego kierował profesor Piotr Sobota z Uniwersytetu Wrocławskiego.

*Barbara Latko
Antoni Pietrzykowski
Piotr Sobota*

NOWE WYDAWNICTWA



John Emsley, **Chemia, przewodnik po pierwiastkach**, tłumaczenie z języka angielskiego Stanisław Kłosowicz, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997, 255 s., okładka plastikowa

Książka-przewodnik doczekała się dwóch wydań w Anglii (1989 i 1991) pod tytułem *Oxford Chemistry Guides. The Elements*. Biorąc pod uwagę poręczny, kieszonkowy format przewodnika oraz bardzo obszerną informację o każdym pierwiastku, jest to chyba najlepsze tego typu wydawnictwo na rynku polskim. Drugie wydanie jest adresowane nie tylko do chemików, ale również wszystkich zainteresowanych pierwiastkami, ich budową, pochodzeniem, występowaniem, właściwościami chemicznymi, fizycznymi oraz środowiskowymi (rolą biologiczną, danymi geologicznymi itp.). Tak skonstruowany przewodnik ma wartość zwięzłej encyklopedii o każdym pierwiastku od wodoru do unnilquadium (liczba atomowa 104) i unnilpentium (liczba atomowa 105).

Dane o każdym pierwiastku zebrane są w pięciu blokach informacyjnych: właściwości chemiczne (w tym bloku również dane o zastosowaniu, choć zbyt ogólne); właściwości fizyczne; właściwości jądrowe (w tym dane dotyczące NMR); właściwości powłok elektronowych oraz właściwości środowiskowe. W tym ostatnim bloku podane są interesujące dane o roli biologicznej pierwiastka, jego rozpowszechnieniu na Słońcu, w skorupie ziemskiej i w wodzie morskiej oraz dane geologiczne (w tym dane o zasobach danego pierwiastka i o produkcji światowej). Wszystkie dane liczbowe podane są w jednostkach SI. W obszernym wstępie (do wydania I) omówiona jest konstrukcja przewodnika i zawartość poszczególnych bloków informacyjnych.

Sądzę, że książka będzie dobrze przyjęta przez liczne grono czytelników w Polsce, nie tylko chemików, ale przedstawicieli tych wszystkich dziedzin, które z chemią graniczą i z chemii szeroko korzystają, jak fizycy, biolodzy, biochemicy i biotechnolodzy, geolodzy, ekolodzy oraz studenci wszystkich tych dyscyplin. Uważam, że taki przewodnik winien się znaleźć wśród książek w każdym domu, którego mieszkańcy książki kupują, czytają i gromadzą w rodzinnych księgozbiorach. Może być nawet przydatny krzyżówkowiczom w uzyskaniu odpowiedzi na pytania: pierwiastek o liczbie atomowej 21? albo najlżejszy metal?, albo wreszcie: pierwiastek o symbolu Unq?

Józef J. Ziółkowski

J. B. Harborne, **Ekologia biochemiczna**, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997, 351 s., oprawa miękka, cena 18,00 zł

Dobrze się stało, że nakładem Wydawnictwa Naukowego PWN ukazało się polskie tłumaczenie książki Jeffreya B. Harborne'a pt. *Ekologia biochemiczna*. Mimo dużego zainteresowania problemami ekologii, w tym również zagadnieniami samoregulacji w przyrodzie, książek o tej tematy-

ce na naszym rynku księgarskim jest ciągle bardzo mało. Autor recenzowanej książki, profesor Uniwersytetu w Reading, jest wybitnym fitochemikiem i bardzo dobrym znawcą mechanizmów regulujących wzajemne oddziaływania żywych organizmów zamieszkujących ten sam obszar ekologiczny, oddziaływania, w których uczestniczą niskocząsteczkowe związki organiczne. Związkom tym, niesłusznie określanym jako „wtórne metabolity”, nie przypisywano wcześniej żadnego znaczenia „biologicznego”. Okazały się one jednak niezwykle ważne dla właściwego dopasowania się organizmów do środowiska, umożliwiając im nie tylko przeżycie, ale też wydanie potomstwa. Autor polecił swoją książkę głównie studentom drugiego i trzeciego roku studiów uniwersyteckich na wydziałach botaniki, biochemii i nauk biologicznych. Sądzę jednak, że będzie ona równie ciekawa dla liczego grona chemików, zwłaszcza tych, którzy interesują się chemią produktów naturalnych i zagadnieniami ekologii.

Głównym obiektem zainteresowania autora są funkcje biologiczne wtórnych metabolitów produkowanych przez rośliny. Połączenia te pełnią ważną rolę w adaptacji roślin do zmian klimatycznych, w kreacji systemów obronnych przeciwko pasożytom, ale też zwiększają ich atrakcyjność w wabieniu owadów do zapylania kwiatów. Te zagadnienia stanowią treść pięciu pierwszych rozdziałów książki.

W pierwszym przedstawione zostały biochemiczne podstawy adaptacji roślin do środowiska, obejmujące takie parametry, jak zmieniające się warunki klimatyczne, bardziej lub mniej korzystne warunki glebowe, ze szczególnym uwzględnieniem toksyczności metali ciężkich i zasolenia. W rozdziale tym omówiono też, chociaż bardzo skrótowo, mechanizmy detoksykacji, które uruchamiają niektóre rośliny przy degradacji fenolowych i systemicznych herbicydów i pestycydów.

Kolejny rozdział poświęcony został biochemii zapylania roślin. Opisano w nim mechanizm barwienia kwiatów, zwrócono uwagę na subtelność odcieni kolorów, warunkowaną obecnością w płatkach kwiatowych związków z grupy flawonoidów i karotenoidów. Interesująco została przedstawiona ewolucja procesu barwienia kwiatów. Na podstawie wielu danych literaturowych wykazano zależność tych barw od rodzaju owadów czy ptaków je zapylających, określono i nieźle udokumentowano trend ewolucyjny tych wzajemnych relacji. Wskazano na niebagatelne funkcje biologiczne zapachu (lub też odoru) kwiatów. Przytoczono wiele interesujących przykładów biosyntezy przez roślinę związków zapachowych, którymi są owadzie feromony płciowe (seksualne). Podkreślono atrakcyjność pokarmową nektarów kwiatowych, podając ich złożony skład chemiczny.

Rola toksyn roślinnych w mechanizmie obronnym roślin to treść trzeciego rozdziału. Autor dzieli je na połączenia zawierające lub nie zawierające w swojej strukturze atomów azotu. Biorąc pod uwagę dużą liczbę tych związków, przykładowo wybrano tylko kilka bardziej interesujących i reprezentatywnych przykładów z grupy niebiałkowych aminokwasów, cyjanogennych glikozydów, glikozanów, alkaloidów, pochodnych izoprenoidowych, furanokumaryn, a także bardzo prostych połączeń, takich jak kwas monofluorooctowy czy kwas szczawiowy. W rozdziale tym przedstawiono też interesujący schemat hipotetycznej koewolucji roślin, zawierających toksyny i mechanizmy ich detoksykacji przez owady, a nawet wykorzystywanie przez nie tych toksyn we własnych celach obronnych. Chciałbym tu zwrócić uwagę potencjalnego czytelnika na szczegółowy opis koewolucji roślin – zwierzę, na przykładzie łańcucha wydarzeń łączących roślinę (trojęść), wytwarzającą silnie toksyczne glikozydy nasercowe, z pasożytującymi na niej owadami (gąsienicami motyla monarszego) i próbującymi je zjadać ptakami (sójkami). Warto tu poinformować czytelnika, że substancje te tworzą wprawdzie skuteczny system obronny tych motyli przeciwko sójkom (stwierdzony w teście laboratoryjnym), ale np. w warunkach naturalnych nie chronią ich od niektórych innych owadożernych ptaków (m.in. wilg i grubodziobów zamieszkujących Meksyk). Ptaki te nauczyły się bowiem, łapiąc i zjadając te motyle selektywnie wybierać tylko te części organizmu owada, w których nie jest zgromadzony ten trujący ładunek (Rosenthal G. A., *The chemical defences of higher plants*, Sci. Amer. 1986: 76–81, 1986).

Równie interesujące opisy systemów obronnych roślin, oparte na biosyntezie połączeń będących analogami hormonów zwierzęcych, stanowią treść kolejnego rozdziału. Przedstawiono w nim

funkcje obronne estrogenów roślinnych wobec zwierząt, fitoekdysonów, prekocenów i analogów hormonów jwenilnych wobec owadów. Przytoczono tu też dobrze już poznany złożony mechanizm zasiedlania drzew iglastych przez chrząszcze *Dendroctonus brevicornis*, w którym jako chemiczne sygnały regulujące populacje samic i samców tego owada na pniu drzewa wykorzystywane są zarówno związki produkowane przez roślinę, jak i same owady.

W rozdziale piątym, zatytułowanym „Preferencje żywieniowe owadów”, zebrano stosunkowo obszerny materiał dotyczący chemicznych podstaw oddziaływań owad-roślina, w którym wykazano, że zarówno pobieranie pokarmu, jak i składanie jaj przez owady roślinożerne zależą od wtórnych metabolitów roślin. Podano wiele przykładów związków naturalnych, które bądź przyciągają, bądź odstraszały owady. Wskazano też na fakty stosunkowo łatwej ewolucji: od procesu odstraszenia do procesu wabienia owadów przez roślinę. Do rozdziału tego włączono też opis preferencji żywieniowych ślimaków, które wprawdzie należą do innej gromady zwierząt, ale w określonych strefach klimatycznych są równie wielkim zagrożeniem dla roślin jak owady.

Dalsze trzy rozdziały poświęcone zostały oddziaływaniom roślin, poprzez wtórne metabolity, z kregowcami. W rozdziale szóstym wskazano na szereg stymulatorów chemicznych, warunkujących smak i zapach rośliny. Właśnie te dwa parametry są głównymi wskaźnikami preferencji pokarmowych, zwłaszcza człowieka. Podano wiele przykładów naturalnych połączeń niskocząsteczkowych, które stanowią podstawę aromatu owoców i warzyw czy smaku słodkiego lub gorzkiego.

Rozwinięcie tej tematyki jest treścią kolejnego rozdziału zatytułowanego „Koewolucyjny wyścig zbrojeń: obrona roślin i reakcja zwierząt”. Wskazano w nim na dwojaki charakter systemu obronnego roślin: statyczny i dynamiczny. Ten pierwszy oparty jest na substancjach obronnych, które stanowią stały arsenał, charakterystyczny raczej dla roślin wieloletnich, wolno rosnących. Ten drugi mechanizm uwzględnia możliwość indukcji biosyntezy substancji obronnych dopiero w chwili ataku rośliny przez pasożyta. W sposób ciekawy i inspirujący wyobraźnię czytelnika przedstawiono schemat ewolucji występowania substancji odstraszających w roślinach wyższych.

W rozdziale ósmym, zatytułowanym „Feromony i substancje obronne zwierząt” zwrócono uwagę na fakt stosunkowo słabej znajomości feromonów ssaków w porównaniu do dobrze opisanych feromonów owadów. Bardzo ciekawie przedstawiono reprezentatywne struktury połączeń, które organizują systemy obronne owadów, znakują terytorium, a także fascynujący i niezwykle czuły „chemiczny” system wabienia samców przez samice (szczególnie u motyli *Lepidoptera*).

Rozdział dziewiąty poświęcony jest zjawisku allelopatii, tj. biochemicznym wzajemnym oddziaływaniom pomiędzy roślinami wyższymi. Również w tym wypadku decydująca rola przypada metabolitom wtórnym. Wykorzystywane są one przez rośliny w rywalizacji między sobą o przestrzeń życiową. Związki te należą do różnych grup strukturalnych: od stosunkowo prostych połączeń aromatycznych (np. znany od dawna juglon), przez proste monoterpény, do bardziej złożonych związków seskwiterpenowych, wielopierścieniowych układów tiofuranowych i in. Interesująco przedstawiono tu mechanizm oddziaływania gospodarz-pasożyt, prezentując poznane już substancje, które pozwalają roślinie-pasożytowi rozpoznać roślinę-gospodarza, a także substancje, które są stymulatorami wytwarzania specjalnych organów inwazyjnych (hausterie).

Ostatni rozdział poświęcony został fitoaleksynom i fitoksynom. Te stosunkowo obszerne grupy połączeń biorą udział w oddziaływaniu roślina wyższa – roślina niższa. Między roślinami wyższymi a mikroorganizmami chorobotwórczymi wytworzyły się swoiste bariery obronne, wykorzystywane przez rośliny wyższe, oraz sposoby ich niszczenia przez wirulentne mikroorganizmy. Oddziaływania te mają charakter dynamiczny i można mówić o ich wzajemnej koewolucji. We wszystkich tych wypadkach kluczową rolę odgrywają wtórne metabolity, które roślina wytwarza w odpowiedzi na atak mikroorganizmu. Mogą one też ulegać detoksykacji w zetknięciu z enzymatycznym systemem obronnym mikroorganizmu.

Wyłączywszy proces infekcji owadów przez entomopatogeniczne mikroorganizmy, w książce zaprezentowano więc praktycznie, jakkolwiek w dużym skrócie, całokształt wzajemnych oddziaływań organizmów w środowisku naturalnym, warunkowany obecnością wtórnych metabolitów.

Trzeba jednak pamiętać, że na 350 stronach — bo tyle stron liczy książka — nie można było zamieścić pełnych informacji dotyczących biochemii ekologicznej. Autor jest tego świadom i na końcu każdego rozdziału zebrał bogatą literaturę omawianych w nim zagadnień. Bardziej dociekliwy czytelnik może więc dotrzeć tym śladem do wiadomości szczegółowych. Szkoda, że w tłumaczeniu nie pozostawiono oryginalnego tytułu *Introduction to Ecological Biochemistry*. Odpowiadałoby to bardziej treści tej książki, gdyż jest to bowiem wprowadzenie do „biochemii ekologicznej”, a nie „ekologia biochemiczna”. Z drugiej strony, można też mieć pretensję do często zbyt dosłownego tłumaczenia tekstu angielskiego, z uszczerbkiem nie tylko dla poprawności stylistycznej, ale niekiedy też klarowności wyjaśniania bardziej złożonych współzależności między owadem a rośliną.

Inne błędy, na które zwróciłem uwagę, to:

- w tłumaczeniu niepotrzebnie używany jest prawie wyłącznie wyraz „interakcja”, a jest przecież polskie jego tłumaczenie — „oddziaływanie”;
- brak jednostek, w których podano stężenie charakteryzujące występowanie ludzkich hormonów płciowych w roślinach (tabela 4.1, s. 131; są to mg/kg);
- symboli „E” i „Z”, wykorzystywanych w określaniu stereochemii podstawienia usztywnionego wiązania podwójnego, nieprawidłowo użyto w oznaczeniu położenia *trans* grupy hydroksylowej względem mostka *gem*-dimetylowego w cząsteczce werbenolu (s. 149) i *trans*-myrtanolu (s. 150). To oznaczenie jest też użyte w oryginalnym, angielskim wydaniu książki;
 - na s. 148 błędnie wyrysowany wzór *trans*-werbenolu (za dużo grup metylowych na mostkowym atomie węgla). Również błąd w angielskim wydaniu książki;
 - w tabeli 6.1 (s. 191) zamiast β -ionon jest β -lonon;
 - na s. 211 (17 wiersz od góry): związki występują w naturze, a nie, jak podano, występują „naturalnie”;
 - na s. 238 (2 wiersz od góry): przy określeniu ilości węglowodanów powinno być 40% wagowych, a nie masowych;
 - na s. 248; przy oznaczaniu stereochemii octanu bornylu autor książki posługuje się symboliką „D” i „L”, prawdopodobnie w odniesieniu do znaku skręcalności? Tego typu oznaczenia mają już raczej archaiczny charakter;
 - na s. 261; trudno dociec, w jaki sposób kwasy mogą działać „utwalająco” na pineny;
 - na s. 255 i 267: „venomy” to po polsku jady;
 - na s. 283: mylący wzór kamfenu;
 - na s. 306: niejednoznacznie wyrysowany wzór kwasu chlorogenowego;
 - na s. 191 w tabeli 6.1, w której zebrane zostały klasy zapachów i związki je wywołujące, na pewno zdziwi chemika charakterystyka zapachu kwasu izowalerianowego określonego przez tłumacza jako „cukierkowy”. Prawdopodobnie jest to wynik błędnego tłumaczenia słowa angielskiego „sweaty”. Wprawdzie jest ono bardzo podobne do „sweet” — słodki, cukierkowy, ale „sweaty” znaczy po polsku „spocony”, co rzeczywiście oddaje charakter zapachu kwasu izowalerianowego.

Pełny i prawidłowy opis zagadnień wchodzących w zakres biochemii ekologicznej jest trudny. Autor takiego opracowania musi bowiem opanować zarówno terminologię obowiązującą w samej ekologii i biochemii, jak i w botanice, zoologii i chemii. Nie jest to łatwe. Przytoczone tutaj nieliczne uwagi krytyczne nie powinny zniechęcić potencjalnego czytelnika do uważnej lektury recenzowanej książki. Znajdzie on w niej bowiem wiele fascynujących informacji o mechanizmie wzajemnych relacji między różnymi żywymi organizmami zamieszkującymi różne obszary ekologiczne, w których niskocząsteczkowe związki pochodzenia naturalnego odgrywają decydującą rolę.

Andrzej Zabza

WYJAŚNIENIE

J. D. Lee, *Zwięzła chemia nieorganiczna*, wyd. 4 popr.,
Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997

Wydawca podręcznika niniejszym wyjaśnia, że w 1997 r. ukazało się 4. poprawione wydanie polskojęzyczne tego podręcznika (tłumaczenie trzeciego wydania oryginału). Motywy, którymi kierowaliśmy się, podejmując taką decyzję, Czytelnik znajdzie w słowie *Od Wydawcy* (5 strona publikacji).

Warszawa, 23 lutego 1998 r.

REGULAMIN DLA AUTORÓW

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

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

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

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

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

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuł.

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

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

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

**DO CZYTELNIKÓW
„WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”**

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 1998 r. ustaliliśmy na 48 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 24 zł dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank Przemysłowo-Handlowy S.A.
I Oddział we Wrocławiu
pl. Powstańców Śl. 9, 53-316 Wrocław
Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
Nr 10601679-060280-27000-520101

Prenumerata „Wiadomości Chemicznych” dla członków PTCh, połączona z opłatą składek członkowskich, jest znacznie niższa i przedstawia się następująco:

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 1998 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 37 zł (składka – 30 zł, prenumerata – 7 zł);
- emeryci oraz nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą 22 zł (składka – 15 zł, prenumerata – 7 zł);
- dla studentów, członków PTCh, składka wraz z prenumeratą „Wiadomości Chemicznych” wynosi 15 zł (składka – 8 zł, prenumerata – 7 zł).

Członkowie PTCh, którzy zechcą zaprenumerować „Wiadomości Chemiczne” na podanych tu warunkach, proszeni są o wnoszenie opłat na konto:

PTCh Warszawa, ul. Freta 16
BG IV O/Warszawa, Nr 10401019-6594-132

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”



SPIS TREŚCI

Aneta DĄBROWSKA, Wiesław WICZK, Leszek ŁANKIEWICZ: Asymetryczna synteza α -aminokwasów	1
Marek SIKORSKI: Kinetyka szybkich reakcji dwucząsteczkowych badanych za pomocą wygaszania fluorescencji. III. Metoda jednofotonowa	43
Andrzej M. KŁONKOWSKI: Ład w bezładzie, czyli kompleksy jonów metali przejściowych w szklach i żelach tlenkowych	57
Teresa LECH: Wpływ rtęci i jej związków na środowisko współczesnego człowieka	87
Stanisław GLADOS, Mariusz MACIEJEWSKI: Hydrożele. Syntezy i zastosowania	101
Andrzej ORZESZKO, Zygmunt KAZIMIERCZUK: Sole Buntego — zapomniane związki	125
Felieton naukowy	
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XVII. <i>De horrore novi</i>	137
Kronika	145
Nowe wydawnictwa	151

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

Piotr NOWAK: Działalność naukowa i dydaktyczna Zakładu Fototechniki Instytutu Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej	
Bogdan BURCZYK: Współczesny przemysł chemiczny w świetle wymagań ochrony środowiska	
Marek WASIELEWSKI: Enzymy niklowe	
Kazimierz WIŚNIEWSKI, Aleksandra KOŁODZIEJCZYK, Bogdan FALKIEWICZ: Zastosowania reakcji Mitsunobu w chemii aminokwasów	
Janusz JAMROZIK, Szymon SCHAB: Współczesne postępy w wybranych aspektach chemii spiranów	
Urszula KUCHARSKA, Joanna MASŁOWSKA: Potencjał i korzyści z użycia metod immunoenzymatycznych w analizie antybiotyków w produktach żywnościowych	
Felieton naukowy	
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XVIII. O chemii kombinatorycznej	
Kronika	
Nowe wydawnictwa	