

A 1263 II

DI. 3

WIADOMOŚCI *chemiczne*



1998

(52)

7-8

(613 - 614)



CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez KBN

RADA REDAKCYJNA

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

Z REDAKCJĄ STAŁE WSPÓŁPRACUJĄ

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

KOMITET REDAKCYJNY

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

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓŁKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:

**Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel. 20 43 89, tel./fax 22 14 06**

INTERNET (English abstracts) <http://www.chem.uni.wroc.pl/wiadchem>

**© Copyright by Polskie Towarzystwo Chemiczne – Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
Wrocław 1998**

ISSN 0043-5104

ISBN 83-229-1792-9

**REDAKTOR WYDAWNICTWA
AGNIESZKA FLASIŃSKA**

**REDAKTOR TECHNICZNY
BOŻENA SOBOTA**

**Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w czerwcu 1998
Opracowanie edytorskie i typograficzne: Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego Sp. z o.o.
Skład, druk i oprawa: Wrocławska Drukarnia Naukowa PAN im. S. Kulczyńskiego Sp. z o.o.**

**WSPOMNIENIA
O PROFESORZE JERZYM SUSZCE
I SZKIC JEGO DOKONAŃ NAUKOWYCH**

**PROFESSOR JERZY SUSZKO:
REMEMBERING HIM
AND HIS SCIENTIFIC ACHIEVEMENTS**

Wiesław Zygmunt Antkowiak

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

Abstract
Życiorys
Osobowość Profesora
Uczniowie Profesora
Działalność naukowa
Spis publikacji
Materiały źródłowe

ABSTRACT

A quarter of a century has already passed since the most distinguished Polish pioneer in both natural products chemistry and stereochemistry, the scientist meritorious for chemistry education, Professor Jerzy Suszko, passed away. He was born in Silesia near Teschen in 1889 and studied at the Polytechnic of Prague where he finished his PhD thesis under the auspices of Paul Rabe at the age of 24. After World War I he took on research work at the Jagielloński University in Cracow collaborating with Karol Dziewoński at the beginning. Next, after passing a habilitation examination and spending three years at the University of Lvov, he moved to Poznań, where he spent the second half of his life, working as a professor and the Head of the Organic Chemistry Department of the University of Poznań. Furthermore, he was to become the Head of the Laboratory of Alkaloids of the Institute of Organic Chemistry of the Polish Academy of Sciences. He also held some highly responsible offices at the University, the most important being a Rector of the University and a Dean of the Mathematical and Natural Science Faculty for a few years.

The main scientific achievements of Professor Jerzy Suszko were concerned with the chemistry of physiologically active natural products and with the spatial structure of organic molecules. From among the natural products, the alkaloids and especially those of cinchona bark were the most intensively studied mainly because of their pharmacological properties. His synthetic and structural studies analysed all the most reactive and stereochemically important fragments of the molecules of quinine and related alkaloids. This resulted in an elaboration of syntheses allowing interconversions both between the analogues differing by the kind of substituent in the quinoline moiety as well as the corresponding stereoisomers. Further significant achievements in the same field comprised, among others, the elaboration of a convenient method of a reverse conversion of quinotoxine (the product of an acid treatment of quinine but also occurring as the key intermediate in the quinine synthesis) and related toxins to the natural cinchona alkaloids, the determination of the pattern of rearrangement within the vicinal amino-alcohol fragment, and the discoveries in the chemistry of derivatives with a modified vinyl side chain, especially those being intramolecular ethers. The structure and conversion studies of other alkaloids concerned those occurring in the genera *Papaver* (codeine and rheadine), *Lupinus* and *Cortinarius*. At the beginning of the thirties, J. Suszko proposed a new method of determining the molecular symmetry, especially in the case of fused-ring polycyclic aromatic hydrocarbons. This method was next verified mainly on naphthalene molecules and was based on the binding of two identical chiral substituents to the ring system in different positions followed by an analysis of the resulting stereochemical mixture. Other stereochemical studies concerning stereocontrolled syntheses, conformation

stability and configuration determination were carried out on various cyclic alicyclic hydrocarbons, including bornane derivatives.

Professor Jerzy Suszko educated a great number of graduated students both in chemistry and pharmacy. From about forty people who got their PhD degrees under his scientific supervision many later reached the highest levels in their scientific careers. He was a founding member of the Polish Chemical Society and was very much engaged in its activities during his whole life. He served in some responsible offices therein, including the President of the Society. He was also a member of several foreign scientific societies, including the American Chemical Society.



Fot. 1. Profesor Jerzy Suszko

ŻYCIORYS¹

Profesor Jerzy Suszko urodził się 7 lutego 1889 r. w Piasku koło Jabłonkowa (powiat Cieszyn, Zaolzie), jako syn Jana i Anny². Po ukończeniu z odznaczeniem polskiego, klasycznego gimnazjum Macierzy Szkolnej w Cieszynie i zdaniu egzaminu dojrzałości w czerwcu 1908 r. pracował do końca tegoż roku jako praktykant w aptece pod wezw. św. Anny w Łazach, po czym korzystając z przyznanego Mu stypendium im. Cesarza Franciszka Józefa podjął studia na niemieckiej Politechnice w Pradze Czeskiej. W 1912 r. kończy studia *summa cum laude*, uzyskując stopień inżyniera chemika, a w 1913 r. stopień doktora nauk technicznych na podstawie rozprawy *Umlagerung und Bildung von China-*

¹ Dane biograficzne w skróconej formie zostały niedawno prezentowane w *Orbitalu* nr 5/97 s. 267-268.

² W aktach wydanych przez administrację austriacką i we wspólnych publikacjach z P. Rabem, a także na zaświadczeniu o zwolnieniu ze służby w wojsku polskim z dnia 15.12.1918 r. oraz *curriculum vitae* z 20.6.1921 r. figuruje nazwisko Suszka (odpowiednio Georg lub Jerzy); w innych dokumentach począwszy od tego okresu Profesor posługiwał się wyłącznie nazwiskiem Suszko.

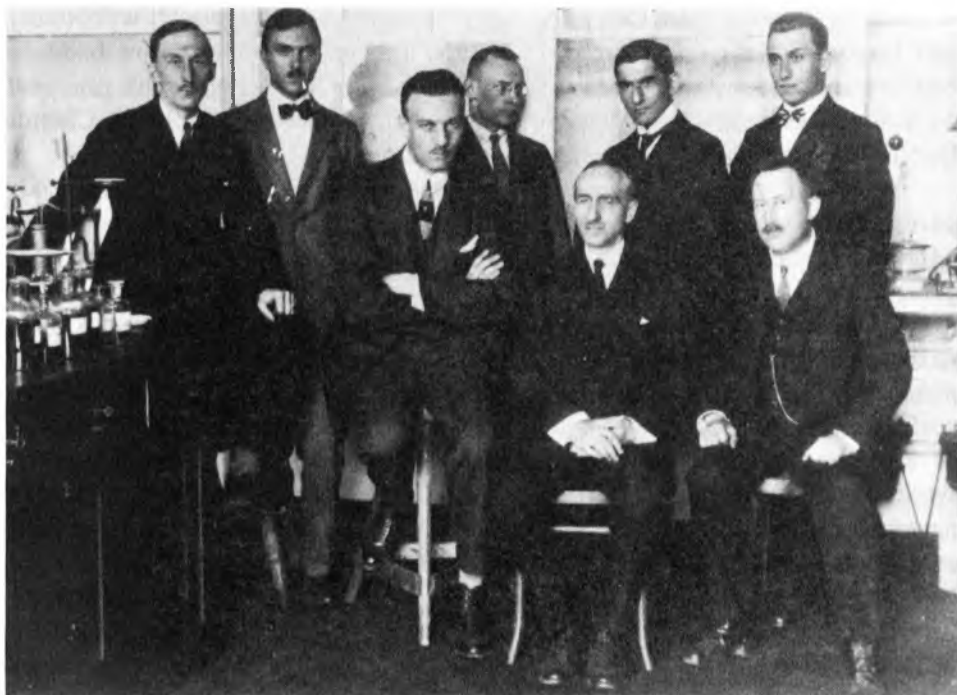
-alkaloiden (*O przegrupowaniu i budowie alkaloidów kory chinowej*³) wykonanej pod kierunkiem sławnego profesora Paula Rabego. Wspólne z nim badania budowy alkaloidów chinowych prowadził jeszcze przez następny rok pracując do wybuchu pierwszej wojny światowej jako demonstrator w Zakładzie Chemii Ogólnej i Analitycznej Politechniki w Pradze.

W 1914 r. został zmobilizowany do armii austriackiej i w stopniu podporucznika walczył w jej szeregach na Bałkanach, do czasu, kiedy wskutek odniesionych ran wycofano Go z czynnej służby frontowej i polecono zorganizowanie i prowadzenie apteki wojskowej w Sapatrze, a następnie w Kotorze w Dalmacji. Po upadku monarchii austro-węgierskiej wrócił pod koniec października 1918 r. na Śląsk i zgłosił się do służby w oddziałach wojska polskiego. Wskutek silnego wycieńczenia skorbutem już po kilku tygodniach został przymusowo zwolniony z wojska i poddany kilkumiesięcznemu leczeniu. W kwietniu 1919 r. podjął pracę w Zakładzie Chemii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie u prof. Karola Dziewońskiego, z którym następnie prowadził wspólnie badania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych o pierścieniach skondensowanych. Wkrótce rozpoczął równoległe samodzielne badania alkaloidów kory chinowej, uwieńczone przygotowaniem rozprawy habilitacyjnej *Z badań nad β -izochinina i nichina*. Po kolokwium habilitacyjnym w 1925 r. uzyskuje *veniam legendi* jako docent chemii farmaceutycznej, wygłaszając wykład habilitacyjny pt. „Rola i powstanie alkaloidów w świecie roślinnym”. Dwa lata później zostaje powołany na kierownika Katedry Chemii Ogólnej na Wydziale Rolniczo-Leśnym Politechniki Lwowskiej, gdzie w 1928 r. otrzymuje nominację na profesora nadzwyczajnego.

W 1930 r. został przeniesiony do Poznania, gdzie objął po śmierci prof. A. Korczyńskiego Katedrę Chemii Organicznej na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Poznańskiego, mieszczącą się w ciasnych pomieszczeniach Zamku. Z inicjatywy Profesora i dzięki Jego energicznemu działaniu, placówka ta zostaje w krótkim czasie przeniesiona do nie wykończonego jeszcze Collegium Chemicum. Profesor przystąpił do zorganizowania Zakładu w nowych pomieszczeniach, prowadząc jednocześnie intensywne badania naukowe oraz ożywioną działalność dydaktyczną. W 1937 r. otrzymał tytuł profesora zwyczajnego. W 1938 r., a następnie w 1939 został wybrany na dziekana Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu Poznańskiego i urząd ten pełnił z przerwą wojenną do 1947 r.

W pierwszych dniach wojny, decyzją władz okupacyjnych, zawieszona została działalność Uniwersytetu Poznańskiego. Wobec zaostrzającego się terrorku i prześladowań ludności polskiej, zwłaszcza inteligencji, w listopadzie 1939 r. Profesor opuszcza Poznań i osiedla się w Krakowie, gdzie z początkiem grudnia

³ Część ustaleń eksperymentalnych zawartych w rozprawie doktorskiej została opublikowana w pracach Paula Rabego, Chem. Ber., 1917, 50, 131, Chem. Ber., 1922, 55, 531 i Liebigs Ann. Chem., 1932, 492, 242–266 oraz Chem. Ber., 1948, 81, 139–152.



K. Dziewniski *Kozak*
Strelski *Stophnow* *Przybylski* *Luzki* *Rycki*

Fot. 2. Prof. Jerzy Suszko (stoi, drugi od prawej), kierownik Katedry Chemii Ogólnej Wydziału Rolno-Leśnego Politechniki Lwowskiej wraz ze swoimi współpracownikami, oraz prof. Karol Dziewnowski (siedzi, drugi od prawej), kierownik Zakładu Chemii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie (lata 1927–1928). Zdjęcie ze zbiorów archiwalnych Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu

podejmuje pracę jako robotnik w Wodociągach Miejskich, wykonując zrazu czynności związane z porządkowaniem zbiorników wodnych, a w następnym okresie do września 1941 r. z analizą bakteriologiczną wody wodociągowej w stacji pomp w Bielanych pod Krakowem. W roku szkolnym 1940/41 był ponadto nauczycielem w Państwowej Szkole Chemii Technicznej w Krakowie (przy ul. Olszewskiego 2). W lipcu 1942 r. został zatrudniony jako chemik i kierownik naukowo-techniczny laboratorium Zakładu Badania Żywności w Krakowie⁴ zlokalizowanego w pomieszczeniach uniwersyteckich przy ul. Skąlecznej 10.

⁴ Istnieją dwie wersje urzędowej nazwy niemieckiej: „Chemisch-Technisches Laboratorium der Ernährungswirtschaft” oraz „Untersuchungsanstalt für Gartenbauwirtschaft”.

Stanowisko to objął na wyraźne życzenie kierownictwa tajnego Uniwersytetu Jagiellońskiego i wykorzystywał je do zatrudniania polskiej młodzieży z Technikum Chemicznego, zapewniając jej w ten sposób zarówno ochronę przed wywiezieniem na roboty przez okupanta do pracy przymusowej w Niemczech, jak i możliwość tajnego dokończania się.

Od 1943 r. Profesor szczególnie intensywnie uczestniczył w tajnym nauczaniu zarówno jako wykładowca chemii organicznej na kompletach przyrodników Uniwersytetu Jagiellońskiego, jak i sprawujący nadzór zajęć odbywających się w Kielcach. W mieszkaniu Profesora w Krakowie odbywały się, w atmosferze konspiracji, częste spotkania wielu wybitnych osobistości życia akademickiego, w tym profesorów: astronoma J. Witkowskiego, chemików W. Kemuli, T. Miłobędzkiego, A. Gałęckiego i najmłodszej z tego grona R. Ludwiczakówny.

W styczniu 1945 r. w oswobodzonym spod niemieckiej okupacji Krakowie pełnił z polecenia Senatu Uniwersytetu Jagiellońskiego obowiązki kierownika tamtejszego Zakładu Chemii Organicznej. W tym czasie rozproszeni profesoria i pracownicy naukowcy Uniwersytetu Poznańskiego zjechali się, w liczbie około 150 osób, do Krakowa i wybrali spośród siebie tymczasową Komisję Administracyjną Uniwersytetu Poznańskiego, z siedzibą w Krakowie, z Profesorem J. Suszką jako przewodniczącym. Pod koniec lutego 1945 r. z polecenia Ministra Oświaty Profesor wrócił do Poznania jako Delegat Rządu Dla Spraw Szkół Akademickich w Poznaniu. Kierownictwo Uniwersytetu Poznańskiego przekazał w kwietniu 1945 r. prof. S. Dąbrowskiemu, rektorowi wybranemu jeszcze przed wojną, po jego powrocie do Poznania.

Jako wybrany jeszcze przed wojną dziekan, mimo słabego zdrowia, z dużą energią i zapałem przystępuje do organizowania Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego, a także, i to od podstaw, Wydziału Farmaceutycznego na Uniwersytecie Poznańskim. W maju 1945 r. Senat Akademicki wybrał Profesora na referenta do spraw odbudowy zniszczonych gmachów uniwersyteckich. Profesor funkcję tę pełnił do utworzenia i obsadzenia w 1948 r. stanowiska dyrektora administracyjnego Uniwersytetu Poznańskiego. Tylko dzięki niespożytej energii i uporowi udało mu się (mimo braku materiałów i fachowców) już po kilku miesiącach doprowadzić w dużym stopniu spalony i zburzony gmach Collegium Chemicum do stanu używalności i rozpocząć pracę w zajmowanych przed wojną pomieszczeniach swojego Zakładu⁵, mimo że pełna odbudowa i usunięcie zniszczeń zajęły co najmniej dziesięć następnych lat. W roku akade-

⁵ Ta część gmachu Collegium Chemicum, w której mieścił się Zakład Chemii Organicznej UP, została w okresie wojny najpierw zbombardowana przez aliantów, a następnie zburzona i spalona podczas walk o Poznań. Z całego wyposażenia uratowały się jedynie czasopisma naukowe, które Niemcy ukryli w fortach na peryferiach Poznania. W tej sytuacji należało po wojnie rozpocząć całą pracę organizacyjną od nowa. Zaimprovizowano doraźnie w najbardziej prymitywnych warunkach działalność dydaktyczną, prowadząc równocześnie odbudowę utraconego Zakładu Chemii Organicznej (z pisma Profesora do Ministerstwa Oświaty z datą 12.2.1949).

mickim 1951/1952 był prorektorem, a w latach 1952–1956 rektorem Uniwersytetu Poznańskiego, uczelni, która pod koniec rektorskiej kadencji Profesora przyjęła nazwę Uniwersytet im. Adama Mickiewicza. W latach 1951–1960 był kierownikiem utworzonego z Jego inicjatywy Zespołu Katedr Chemii Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii, załączka przyszłego Instytutu, a następnie Wydziału Chemii. Katedrą i Zakładem Chemii Organicznej Uniwersytetu Poznańskiego, a następnie im. Adama Mickiewicza kierował przez 30 lat.

Kiedy w 1960 r. w wieku 71 lat przeszedł w „stan spoczynku”, mimo pogarszającego się stanu zdrowia i zwiększającej się częstotliwości ataków *angina pectoris* (wymagających w kilku przypadkach interwencji Pogotowia Ratunkowego w laboratorium), nie zaprzestał ożywionej działalności naukowej, korzystając ze swoich uprawnień członka i pracownika PAN. Profesor od 1954 r. kierował zlokalizowaną w Poznaniu Pracownią Nr 5 Zakładu Syntezy Organicznej PAN, Warszawa, a następnie, od 1964 r. Pracownią Alkaloidów Zakładu Chemii Produktów Naturalnych Instytutu Chemii Organicznej PAN, przekształconą w 1968 r. w Zakład Stereochemii Produktów Naturalnych IChO PAN. Zatrudnieni z tego tytułu pracownicy PAN prowadzili badania (we wspólnych ze swoimi kolegami z UAM laboratoriach) na terenie Katedry Chemii Organicznej i podlegali Profesorowi również po Jego przejściu jako pracownika Uniwersytetu na emeryturę. Ten zespół ludzi został następnie na przełomie lat 60. i 70. przejęty wraz z funkcją kierownika placówki przez prof. dr. Macieja Wiewiórowskiego, który poprzez wprowadzenie własnej jednolitej tematyki syntezy kwasów nukleinowych i zorganizowanie od podstaw nowych laboratoriów w nadzwyczaj skromnych początkowo pomieszczeniach przy ul. Noskowskiego doprowadził do dynamicznego rozwoju tej placówki i utworzenia w latach 80. samodzielnego Instytutu Chemii Bioorganicznej PAN w Poznaniu.

W 1969 r. Profesor Jerzy Suszko otrzymał tytuł doktora *honoris causa* Uniwersytetu im. A. Mickiewicza. W uznaniu zasług na polu naukowym, w 1938 r. powołano Profesora na członka Polskiej Akademii Umiejętności w Krakowie, a po wojnie w 1952 r. na członka korespondenta, a następnie (1958) członka rzeczywistego Polskiej Akademii Nauk.

Był członkiem założycielem i aktywnym uczestnikiem działalności Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Był prezesem Oddziału Poznańskiego PTCh w latach 1938 i 1939. W roku 1937 oraz w 1947 został wybrany do Zarządu Głównego PTCh, którego wiceprezesem został w 1948, a prezesem w 1949 r. W uznaniu Jego owocnej i twórczej działalności Towarzystwo wyróżniło Go w 1964 r. honorowym członkostwem, a w 1968 r. medalem im. J. Śniadeckiego. Z tego medalu Profesor był szczególnie dumny i cenił go najbardziej ze wszystkich posiadanych odznaczeń, takich jak: Medal Dziesięciolecia Polski Ludowej, Krzyż Oficerski i Krzyż Komandorski Orderu Odrodzenia Polski oraz Order Sztandaru Pracy II klasy.

Profesor był wyznania ewangelickiego (augsburskiego) i nigdy nie był członkiem żadnej partii politycznej.

Profesor J. Suszko był dwukrotnie żonaty. Z pierwszą żoną Emilią z d. Gulda miał czworo dzieci: Romana (ur. 1919 – zm. 1979) profesora logiki PAN, Alinę (ur. 1923 – zm. 1996) docenta chemii w Wyższej Szkole Rolniczo-Pedagogicznej w Siedlcach i Jadwigę (ur. 1925 – zm. 1994) oraz przedwcześnie zmarłego w 1924 r. Bogdana. Ostatnie lata Profesor przeżył wspólnie z Wiktorią Ewą z d. Bagińską-Antkowiak, wieloletnim i zasłużonym pracownikiem Uniwersytetu Poznańskiego i UAM, którą poślubił pod koniec swojego życia.

Profesor dr Jerzy Suszko, nestor polskich chemików organiczków i wybitny pionier badań produktów naturalnych i stereochemii w Polsce, zmarł 5 października 1972 roku i został pochowany w Alei Zasłużonych na cmentarzu w Junikowie w Poznaniu. W uznaniu zasług dla miasta Poznania, szczególnie w zakresie uniwersyteckiego kształcenia młodzieży, rozwijania badań naukowych, odbudowy ze zniszczeń wojennych laboratoriów i gmachów uniwersyteckich oraz organizowania i zarządzania Uniwersytetem, jedna z ulic na poznańskim Piątkowie została nazwana Jego imieniem.

OSOBOWOŚĆ PROFESORA

Był uczonym wielkiego formatu i tytanem pracy. Odznaczał się ogromną wiedzą, dużym czytaniem i niepohamowaną pasją odkrywania. Mówił na ogół spokojnym, ale zdecydowanym głosem, nie pozwalającym właściwie na sprzeciw. Był twardy i wymagający, zarówno w stosunku do siebie, jak i swoich uczniów. Na bieżąco śledził postępy w badaniach swoich podopiecznych i oczekiwał od nich niemal nieprzerwanej obecności w laboratorium, wizytując ich przy pracy rano i późnym wieczorem – nikt nie ośmielił się być wówczas nieobecny. Wymagał, aby młody pracownik był stanu wolnego (obowiązywało złożenie pisemnego przyrzeczenia wytrwania w tym stanie w okresie zatrudnienia) i tym samym, aby, nie obciążony obowiązkami rodzinnymi, mógł całkowicie poświęcić się badaniom naukowym; dopiero w połowie lat 50. udało się niektórym Jego uczniom z panią mgr Zofią Lipińską na czele złagodzić to obostrzenie. Rygor panujący w Katedrze miał jednak charakter dobrowolności i dlatego na ogół łatwo można było się do niego dostosować. Było to tym łatwiejsze, że surowy i wymagający Profesor był z drugiej strony nadzwyczaj życzliwy, spontanicznie reagujący na kłopoty innych i chętnie angażujący się w bezinteresowną pomoc dla swoich współpracowników. Profesor M. Wiewiórowski w pożegnaniu żałobnym napisał pod adresem zmarłego Profesora: „...byłeś wspaniałomyślny i hojny – dzieliłeś się Swoją wiedzą i doświadczeniem z tymi wszystkimi, którzy tego pragnęli... Dużo dawałeś, bardzo mało w zamian brałeś... Nie znosiłeś jednak lenistwa, marnotrawstwa i cwaniactwa” [Nauka Polska 1973, 3, 211]. W mojej pamięci takim właśnie był Profesor.

Cechy Jego osobowości zdecydowały o pozostawieniu wyraźnie trwałego piętna na Jego karierze i dokonaniach w zakresie organizacji nauki w Polsce. Upór i zdecydowanie w działaniu przydały Mu się w różnych etapach jego życia, nie tylko przypadających na szczególnie trudne okresy wojen światowych.

Jako syn biednej rodziny chłopów z Zaolzia (wchodzącego wówczas w skład monarchii austro-węgierskiej) musiał szczególnie się wyróżnić, aby po lokalnej szkole ludowej skończyć gimnazjum z odznaczeniem, ukończyć studia na niemieckiej politechnice i uzyskać stopień doktora „z najwyższą pochwałą”, zanim przyszło mu pokonać frontowe piekło pierwszej wojny światowej i odniesione wówczas kontuzje. Do końca życia laska (oprócz czarnej jak smoła, mocnej herbaty) była nieodłącznym atrybutem Jego postaci i konsekwencją tamtych lat. Dalsze losy Profesora również wymagały szczególnych cech osobowości i silnego przywódczego charakteru. Pobył w Poznaniu, w mieście, z którym związał się na stałe, rozpoczął od organizacji od podstaw Katedry Chemii Organicznej w nowo wybudowanym Collegium Chemicum. Okres okupacji spędził przymusowo w Krakowie i to nie w oficjalnej roli uzwyczajonego profesora uniwersytetu i członka Polskiej Akademii Umiejętności, ale pracownika fizycznego występującego w konspiracji i ukrywającego przed okupantem swoją tożsamość, jednak angażującego się mimo wszystko w podziemne nauczanie młodzieży. Po 1945 r. przyszedł czas na walkę o odbudowę zniszczonego Uniwersytetu Poznańskiego, a także walkę z pozycji dziekana, a następnie rektora o utracone swobody i samodzielność akademicką. Bardzo ubolewał, że zgodnie ze świeżo wprowadzoną ustawą z grudnia 1951 r. został rektorem z nominacji, a nie z wyboru. Pomimo wszystko jednak próbował wykorzystać eksponowane stanowisko akademickie do obrony przedwojennego charakteru uczelni (m.in. w 1953 r. z własnej inicjatywy powołał do życia nie przewidziane przepisami ustawy kolegium rektorskie, skupiające w rękach organu kolegialnego resztki rzeczywistej władzy na Uniwersytecie pozostawione przez system nadmiernej centralizacji).

Był nadzwyczaj oszczędny szanując wszelkie dobra z takim trudem zdobywane do realizacji podstawowego celu, jakim były dla Niego badania naukowe. Powszechnie znany był Jego sposób przygotowywania rękopisów i robienia notatek do wykładów na marginesie przeczytanej gazety.

Ściany Jego ogromnego gabinetu zastawione były regałami pełnymi książek, a na rozłożystych stołach piętrzyły się stosy otwartych wolumenów czasopism, z których niemal bez przerwy czerpał wiedzę, przygotowując się do wykładów i opracowując plany badań naukowych. Był mistrzem w przygotowywaniu nowych wykładów na podstawie informacji zawartych w literaturze chemicznej, korzystając przy tym prawie wyłącznie z oryginalnych doniesień publikowanych na bieżąco w czasopismach naukowych. Taki sposób działania wymagał dużego nakładu pracy, a przede wszystkim szczególnych uzdolnień i umiejętności łączenia często pozornie odległych ustaleń eksperymentalnych,

ale efekty tego były również znakomite. Jako przykład może posłużyć Jego pełne merytorycznej treści chemicznej (a zarazem kwiecistych sformułowań językowych, stosownych do powagi chwili), wystąpienie w 1937 r. na uroczystym posiedzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego poświęconym pamięci zmarłego członka honorowego Victora Grignarda. Treść tego wystąpienia została opublikowana w Rocznikach Chemii [157] i w ten sposób szczęśliwie uratowana od zapomnienia. Jego wykłady monograficzne budziły jeszcze przed wojną ogromne zainteresowanie nie tylko wśród młodzieży akademickiej, ale również pracowników naukowych. Miałem okazję przekonać się o prawdziwości takiej opinii osobiście w latach 50., słuchając Jego wykładów dotyczących stereochemii, mechanizmów reakcji oraz alkaloidów. Były one przygotowywane na bieżąco, na podstawie najnowszych doniesień literaturowych, co oprócz powszechnego wówczas braku na krajowym rynku podręczników i opracowań monograficznych zmuszało słuchaczy do prowadzenia szczególnie skrupulatnych notatek. Ponieważ jednak Profesor wykładał bardzo szybko, robiąc przy tym dla ilustracji swoich wypowiedzi ciągły użytek z trzymanej w jednej ręce kredy, a w drugiej ścierki, notatki najczęściej prowadziliśmy systemem dwójkowym – jedna osoba pisała tekst, a druga odrysowywała wzory.

Profesor jako wybitny naukowiec i członek wielu zagranicznych towarzystw chemicznych otrzymywał na bieżąco czasopisma o najwyższym wówczas uznaniu w świecie, z których wszyscy mogliśmy korzystać, również z tych porozkładanych w Jego gabinecie⁶. Do dzisiaj w bibliotece Wydziału Chemii, a nawet w Uniwersyteckiej Bibliotece Głównej można znaleźć wiele tomów na przykład JACS-ów i Chemical Abstracts – czołowych amerykańskich czasopism chemicznych – oznakowanych pieczęcią z inicjałami JS, jako że swój bogaty księgozbiór zapisał On w testamencie Uniwersytetowi.

Organizowanie od podstaw zniszczonego w wyniku działań drugiej wojny światowej warsztatu badawczego i dydaktycznego na uczelni oraz prowadzenie działalności naukowej w atmosferze zniewolenia stalinowskiego nie było łatwe. Cenzurowanie przez organa polityczne publicznych wystąpień naukowców i narzucanie treści utrudniało w szczególności sposób swobodną wymianę myśli i dyskusję twórców. Próbowano zniewolić i podporządkować sobie umysły ludzi nauki, wymuszając akceptację ówczesnej interpretacji marksistowskiego materializmu oraz zasady, że wszystko co radzieckie i rosyjskie musi być zawsze pierwsze w czasie i jakościowo najlepsze. Taką ingerencję władz politycznych w sprawy naukowe odczuł Profesor szczególnie dotkliwie w przypadku dotyczącym teorii rezonansu. Pod koniec 1951 r. Profesor przygotowywał wykład na temat teorii wiązania chemicznego, który miał wygłosić na Pierwszej

⁶ Tylko z tytułu członkostwa w *American Chemical Society* i *American Association for the Advancement of Science* Profesor od 1928 roku otrzymywał w prenumeracie na korzystnych warunkach: „*Science*”, „*Journal of the American Chemical Society*”, „*Chemical Abstracts*”, „*Industrial and Engineering Chemistry*”, „*Chemical and Engineering News*” oraz „*Analytical Chemistry*”.

Konferencji Teoretycznej Chemików Polskich w Bierutowicach (konferencja odbyła się w dniach 17–24 lutego 1952 r.). Organizatorzy konferencji narzucili własne sformułowanie tytułu referatu, zmieniając go z „Teoria wiązania chemicznego” na „Budowa cząsteczek organicznych”, który nie zapowiadał omawiania tematów nie akceptowanych politycznie. Co więcej jednak, domagali się stanowczo, aby treść przygotowanego już referatu zmienić z uwzględnieniem roli prac badawczych Butlerowa w rozwoju teorii budowy materii z jednej strony, a z drugiej nagany teorii rezonansu jako trudnej do akceptacji przez prymitywnych koryfeuszy marksistowskiego materializmu. Aby zrealizować zamiar wygłoszenia referatu i przedstawienia rozwoju poglądów na wiązania i budowę cząsteczek chemicznych, Profesor był zmuszony, z trudem przełamując wewnętrzne opory, uzupełnić przygotowany materiał m.in. krytyką teorii rezonansu, ale posłużył się argumentami o znikomej wartości merytorycznej, mogącymi przekonać jedynie mocodawców reżimu. W ten sposób osiągnął cel, jakim była możliwość zaprezentowania wszechstronnej analizy poglądów i ustaleń naukowych znanych na początku lat 50. w zakresie wiążących oddziaływań między atomami, w tym podstawowych założeń teorii rezonansu, godząc się jednocześnie na wyrażenie silnie brzmiącej, choć w rzeczywistości pozornej krytyki tej teorii. Dzisiaj postępowanie oparte na takim rozumowaniu może budzić obiekcje, ale aby zrozumieć jego motywację, należałoby wczuć się w atmosferę tamtego, po dziesięciu latach okupacyjnych doświadczeń, okresu, atmosferę przesyconą przeświadczeniem o bezsilności i niecelowości uciekania się do fizycznego oporu wobec narzuconego reżimu.

UCZNIOWIE PROFESORA

Profesor był wychowawcą licznych pokoleń absolwentów studiów chemicznych i farmaceutycznych, którzy pod Jego kierownictwem wykonywali swoje prace magisterskie. Część z tych młodych ludzi podjęła następnie w Jego laboratoriach badania naukowe zmierzające do przygotowania rozprawy doktorskiej⁷. Z relacji ustnych, których w odniesieniu do okresu przedwojennego nie udało się w pełni potwierdzić na podstawie zachowanej dokumentacji archiwalnej, Profesor wypromował na doktorów czterdzieści osób, spośród których połowa się habilitowała, a następnie otrzymała tytuł profesora (zaznaczono to przy odpowiednim nazwisku wraz z placówką naukową późniejszego miejsca pracy). W dalszej części tekstu wymieniono nazwiska osób, w przypadku których wykonanie doktoratu u Profesora nie budziło wątpliwości.

⁷ Pod kierunkiem Profesora wykonał również swoją pracę magisterską i odbył kilkumiesięczny staż w laboratorium organicznym zaczynający wówczas swoją znakomitą karierę wybitny profesor chemii teoretycznej Włodzimierz Kołos. Jego zainteresowania zagadnieniami z dziedziny teorii chemii zdecydowały o przerwaniu badań na uczelni poznańskiej, na której zjawił się ponownie po 40 latach, tym razem po odbiór dyplomu doktora *honoris causa*.

WYPROMOWANI DOKTORZY

do 1939

1. Rufina Stella Ludwiczakówna (1936), „O nowych przekształceniach chinidyny pod wpływem kwasu siarkowego” (profesor, Uniwersytet Poznański, AM w Poznaniu).
2. Jan Kazimierz Podlewski (1937), „O niektórych bromopochodnych hydrochininy i cynchonidyny”.
3. Tadeusz Domański.
4. Adam Konopnicki.
5. Alfred Tomanek.
6. Franciszek Szelaąg — „Z badań nad stereochemicznym przekształceniem karbinolowego atomu węgla alkaloidów kory chinowej”.
7. Jan Reyman.
8. Ludwik Wójciński, dr, st. asystent, chemia organiczna (zamęczony w więzieniu w Sierpcach w maju 1944 r.).

1945–1971

1. Zbigniew Mroczkowski (1945).
2. Jan Pepke (1945/46).
3. Stefan Gendera (1946/47).
4. Ryszard Schillak (1948/49).
5. Jan Bartz (1949), „Badania nad równocześnieścią położenia 1 i 8 w cząsteczce naftalenu” (profesor, UAM).
6. Marian Janczewski (1949/50), „Badania równocześnieści położenia *pro* i *amfi* w cząsteczce naftalenu” (profesor, UMCS Lublin).
7. Lidia Prajer (1949/50), (profesor, Uniwersytet Wrocławski).
8. Stanisław Prosiński (1949/50).
9. Eugenia Domagalina (1950), (profesor, AM w Poznaniu).
10. Witold Hahn (1950), (profesor, Uniwersytet Łódzki).
11. Aleksander Lempka (1950), „Badania nad stereochemią węgli 1 i 2 alkaloidów grupy kory chinowej” (profesor, Akademia Ekonomiczna, Poznań).
12. Alina Suszko (1950), „Badania doświadczalne nad klasyfikacją karbinolowych *izo*-zasad kory chinowej” (docent, Wyższa Szkoła Rolniczo-Pedagogiczna w Siedlcach).
13. Włodzimierz Trzebny (1950), „Prace syntetyczne nad *gamma*-podstawnymi piperydyny i chinoliny jako materiałami do syntezy rubatoksanonu i homologów”.
14. Maciej Wiewiórowski (1950), „Badania nad pochodnymi i tzw. α -izomerią grupy kodeiny” (profesor, Akademia Ekonomiczna, UAM, IChBioorg PAN, Poznań).

15. Aleksander Ratajczak (1958), „Badania nad architekturą cząsteczki tiantrenu” (profesor, Uniwersytet Śląski, Katowice).
16. Krzysztof Golankiewicz (1958), „Badania w zakresie syntezy heteroalkaloidów grupy chininy” (profesor, UAM).
17. Stefan Kinastowski (1959), „O budowie i przemianach estrów ftalilomalonowego i naftalilomalonowego” (profesor, Akademia Rolnicza w Poznaniu).
18. Wiesław Antkowiak (1959), „O niektórych zagadnieniach stereochemicznych z zakresu pochodnych bornanu” (profesor, UAM).
19. Michał Kiełczewski (1960), „Rola par położenia heteronuklearych 1,6 i 1,7 w symetrii cząsteczki naftalenu” (docent, UAM).
20. Zofia Lipińska-Kosturkiewicz (1960), „Badania nad przebudową łańcucha alkaloidów winylowych kory chinowej w związku z zagadnieniem powstawania izoalkaloidów” (profesor, UAM).
21. Mirosław Szafran (1960), „Badania syntetyczne w grupie pochodnych pirydyny i piperydyny” (profesor, UAM).
22. Henryk Zieliński (1960), „Badania nad niektórymi sposobami odbudowy wstecznej alkaloidów kory chinowej i ich pochodnych”.
23. Bożenna Golankiewicz (1961), „Badania nad hydrogenacją alkaloidów szeregu cynchoniny i własnościami chemicznymi ich sześciowodorowych pochodnych” (profesor, IChBioorg. PAN, Poznań).
24. Józef Żarnowski (1961), „Badania nad produktami hydrogenacji 2,7-dwuhydroksynaftalenu”.
25. Walter Mitura (1962), „Badania nad syntezą i nad przemianami dwubenzoksantonów”.
26. Edmund Fojudzki (1962), „Własności fizykochemiczne niektórych białek w zależności od czynników mogących wpłynąć na zmianę ich struktury”.
27. Zofia Dega-Szafran (1964), „Badania widm podczerwonych alkaloidów grupy chininy, w związku z niektórymi zagadnieniami z zakresu ich struktury cząsteczkowej” (profesor, UAM).
28. Maria D. Rozwadowska (1964), „Badania nad strukturą cząsteczkową reageniny i readyny” (profesor, UAM).
29. Teresa Zimmer-Ignasiak (1967), „Badanie widm absorpcyjnych w podczerwieni charakterystycznych dla niektórych połączeń dwuazowych”.
30. Jacek Thiel (1971), „Badania nad przemianami chemicznymi *epi*-chinydiny zachodzącymi ze współudziałem łańcucha bocznego alkaloidu”.

DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA

Zainteresowania naukowe Profesora koncentrowały się wokół chemii organicznej w aspekcie jej roli w istnieniu życia. To bardzo ogólne zdefiniowanie obejmuje nie tylko dwie najczęściej wymieniane dziedziny działalności naukowej Profesora: alkaloidy kory chinowej i stereochemia, ale wskazuje również

na Jego naukowe zamiłowanie do związków organicznych, zwłaszcza pochodzenia naturalnego, jako obiektu badań ich struktury oraz właściwości chemicznych i fizycznych, w świetle ich funkcji w organizmach żywych i sposobu oddziaływania na procesy życiowe.

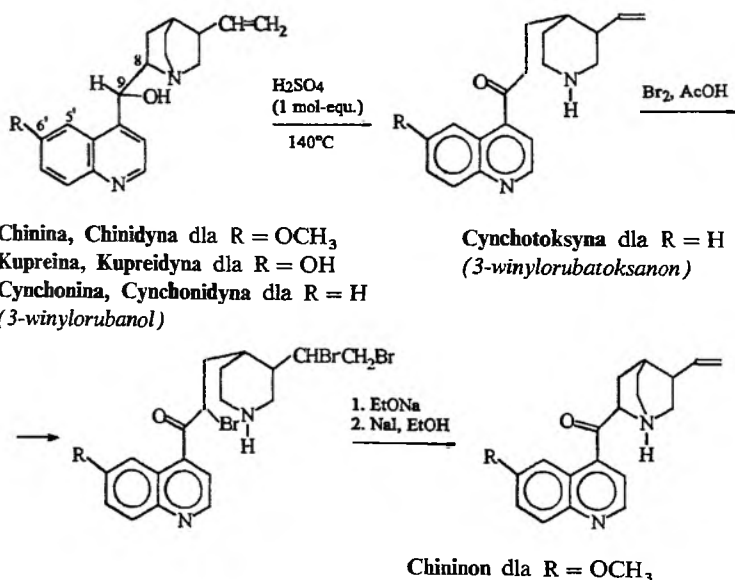
Można przypuszczać, że nie bez wpływu na takie ukierunkowanie zainteresowań naukowych Profesora miały Jego pierwsze po zdaniu matury kontakty zawodowe, poczynając od półrocznej praktyki w aptece, poprzez (zmiierzające do przygotowania pracy doktorskiej) badania alkaloidów kory chinowej uznawanej już od dawna za cenne źródło leków, po kolejne szkolenie farmaceutyczne w aptekach działających w ciężkich warunkach frontowych I wojny światowej. Pobyt w laboratoriach prof. K. Dziewońskiego na UJ w latach 20. wiąże się nie tylko z owocnym wejściem w problematykę związków aromatycznych, ale przede wszystkim z samodzielnym rozwijaniem badań z zakresu alkaloidów chinowych, co zostało uwieńczone habilitacją i nominacją na docenta chemii farmaceutycznej. Z wiedzy i doświadczenia Profesora w zakresie terapeutycznych właściwości chininy wynikały również szczególne skutki praktyczne, bowiem jeszcze w latach 50. w celu utrzymania swoich współpracowników przy zdrowiu i oczywiście stole laboratoryjnym, aplikował im, gdy skarżyli się na dolegliwości przeziębieniowe, „kapsułki z opłatka” zawierające odważone przez Niego osobiście na wadze analitycznej porcje siarczanu chininy. Rozumienie przez Profesora konieczności rozwoju nauk farmaceutycznych i bioorganicznych znajduje odzwierciedlenie w Jego znaczącym udziale w kształceniu farmaceutów (w latach 30. liczba studentów odrabiających zajęcia z chemii organicznej u Profesora wynosiła średnio 90 osób z farmacji i 60 z chemii rocznie) i organizacji Wydziału Farmaceutycznego w drugiej połowie lat 40. i to zarówno w zakresie zyskania akceptacji i poparcia władz uczelni oraz administracji państwowej, jak i rozwiązania problemów lokalowych i personelu naukowo-dydaktycznego. Kierując się podobną motywacją utworzył w 1947 r., w ramach Zakładu Chemii Organicznej UP, pracownię biochemiczną kierowaną do 1952 r. przez Lecha Działoszyńskiego.

Bioorganiczny charakter zainteresowań naukowych Profesora ilustruje również tematyka wykładów, jakie wygłaszał w gremiach naukowych. Jeszcze dzisiaj, po przeszło 60 latach, jego wykład: „Rola czynnika przestrzennego w biogenezie alkaloidów” opublikowany w „Archiwum Chemii i Farmacji” [151] lub inny, o biochemicznej genezie nowotworów zatytułowany „O niektórych produktach odbudowy sterynu w związku z zagadnieniem raka” wydrukowany w „Wiadomościach Farmaceutycznych” [152] budzą uznanie dla autora i jego wiedzy.

Prowadzone przez Profesora badania alkaloidów kory chinowej dotyczyły najbardziej reaktywnych i sterycznie ważnych fragmentów cząsteczek tych związków: łańcucha winylowego, centrum karbinolowego z wycynalnym sąsiedztwem grupy aminowej oraz układu aromatycznego chinoliny, zwłaszcza pozycji 5' i 6'. To różnokierunkowe działanie doprowadziło do wyjaśnienia wielu

problemów strukturalnych i przegrupowań wewnątrzcząsteczkowych oraz do opracowania metod przemian wiążących struktury przedstawicieli tej grupy alkaloidów i stanowiących podstawę do pełnej ich syntezy, co jednak nie zawsze było należycie docenione przez autorów innych publikacji.

W okresie przedwojennym swoją owocną karierę pracownika naukowo-dydaktycznego rozpoczęła w zespole Profesora m.in. Pani Rufina Ludwiczakówna, przyszły profesor i dziekan Wydziału Farmaceutycznego AM, która kolejno dyplom magistra, stopień doktora i tytuł docenta (wykład habilitacyjny odbył się 3.06.1945 r.) uzyskała na podstawie osiągnięć w badaniach alkaloidów kory chinowej. W badaniach z jej udziałem uzyskano wyniki mające kluczowe znaczenie dla totalnej syntezy winylowych alkaloidów chinowych, a także przekształceń tychże alkaloidów w układy stereoizomeryczne. Opracowano mianowicie metodę pozwalającą na przemianę tzw. nienasyconych toksyn chinowych (z 2° NH i C=O), będących produktami przejściowymi w syntezie totalnej lub produktami końcowymi przegrupowania Pasteura, w nienasycone ketony chinowe (z pierścieniem chinuklidynowym), poprzez przejściowo utworzone produkty addycji bromu do wiązania podwójnego grupy winylowej (rys. 1), co stanowiło znaczącą modyfikację przemiany zaproponowanej przez P. Rabego [Ber., 1918, 51, 466]. Metoda ta została wypracowana na podstawie wcześniejszych ustaleń dokonanych wspólnie z J. Suszką [59, 60] i następnie sprawdzona na przykładzie syntezy cynchoniny i chininy przez R. Ludwiczakównę w ramach jej samodzielnej pracy habilitacyjnej ukończonej w połowie 1939 r. [Roczniki Chem., 1948, 22, 138]. W 1944 r. R. B. Woodward i W. E. Doering [J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 849] opublikowali pierwszą totalną



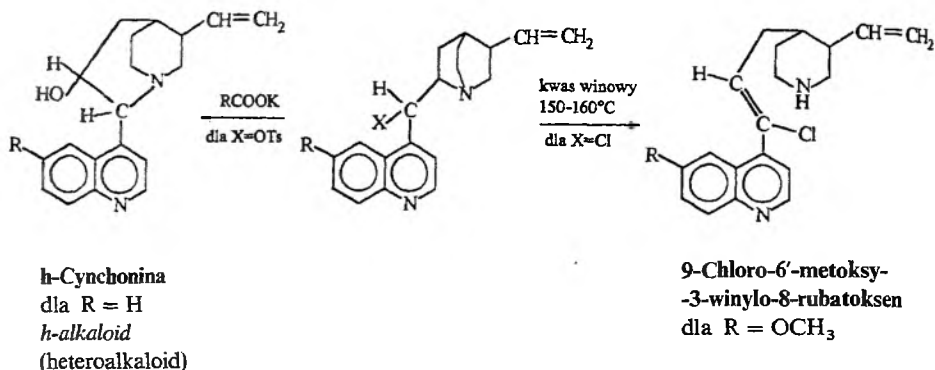
Rys. 1

syntezę (+)-chinotoksyny, co łącznie z ustaleniami Rabego (i Ludwiczakówny, chociaż nie opublikowanymi jeszcze w tym czasie), oznaczało pełną syntezę chininy. Zastosowana w tych badaniach metoda maskowania grupy winylowej, na czas prowadzenia reakcji w innym fragmencie cząsteczki, przez przyłączenie cząsteczki bromu do wiązania podwójnego i następnie jego odtworzenie w reakcji z jonami jodkowymi, została opracowana i była z powodzeniem stosowana w laboratorium Profesora w wielu różnych przemianach alkaloidów chinowych. Pozwoliło to uniknąć wielu komplikacji uniemożliwiających realizację zamierzeń syntetycznych związanych z dużą reaktywnością grupy winylowej.

Do innych znaczących osiągnięć naukowych Profesora uzyskanych głównie w latach 30. należy również zaliczyć opracowanie metody epimeryzacji naturalnie występujących alkaloidów kory chinowej [15, 25, 32], polegającej na zmianie konfiguracji wokół karbinolowego (C-9) atomu węgla, co stanowi kluczowy problem przemian pomiędzy wieloma alkaloidami tej grupy. Korzystając z tych ustaleń, w okresie powojennym opracowano metodę syntezy *epi*-alkaloidów fenolowych [69–71, 79–81]: epikupreiny i epikupreidy, maskując wiązanie podwójne przez przyłączenie cząsteczki bromu na czas prowadzonych przekształceń.

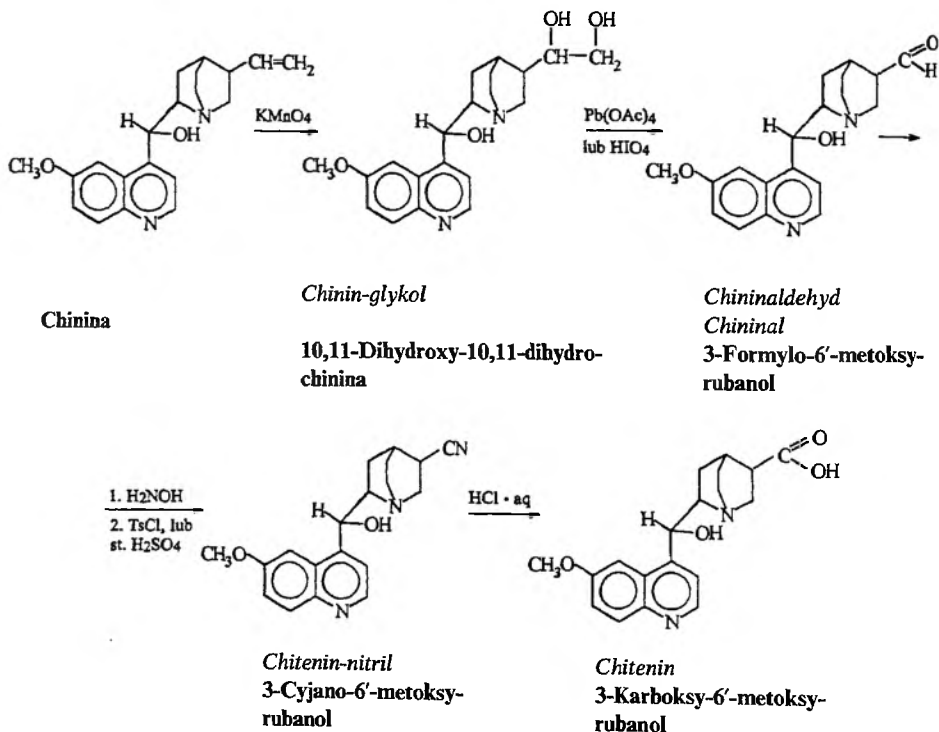
Badania alkaloidów kory chinowej dotyczyły również problemu tzw. reakcji Pasteura polegającej na rozerwaniu w środowisku kwaśnym wiązania N(1)—C(8) z utworzeniem chinotoksyn z drugorzędową grupą aminową i grupą karbonylową w pozycji C-9. Wykazano, że przemianie tej ulegają nie tylko alkaloidy z wicynalnym układem grupy hydroksylowej i aminowej, ale także deoksy pochodne, które do atomu C-9 mają przyłączony atom chloru [68] (same deoksyalkaloidy natomiast nie ulegały tej przemianie [101]). Badania przeprowadzono na stereoizomerycznych chlorodeoksyalkaloidach, co pozwoliło na jednoznaczne wykazanie, na podstawie liczby stereoizomerycznych produktów, że w przeprowadzonych doświadczeniach rozerwaniu uległo wiązanie pierścienia chinuklidynowego łączące atomy N-1 i C-8. Należy wspomnieć w tym miejscu, że Profesor uczestniczył w badaniach tego problemu już podczas przygotowywania swojej rozprawy doktorskiej i niektóre poczynione wówczas obserwacje zostały po blisko czterdziestu latach wykorzystane przez P. Rabego w ich wspólnej publikacji [61] dotyczącej wpływu kwasów o różnej mocy na mechanizm omawianej przemiany. Badania w zakresie przegrupowań z udziałem atomów C-8 i C-9 doprowadziły również do odkrycia nowego przegrupowania, w wyniku którego tworzą się tak zwane heteroalkaloidy (rys. 2), [24, 44, 68].

Interesujące i o szczególnym znaczeniu poznawczym wyniki uzyskano w obszarze badań właściwości chemicznych ugrupowania winylowego alkaloidów chinowych. Badania te dotyczyły reakcji addycji różnych reagentów do wiązania podwójnego [26, 148], a także degradacji łańcucha winylowego (rys. 3), zmierzającej do utworzenia tzw. rubanoli [73, 88, 91].



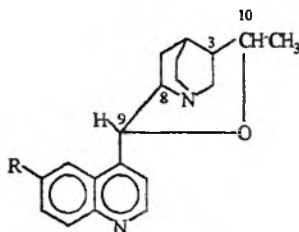
Rys. 2

Kolejny problem z zakresu reaktywności grupy winylowej dotyczył ustalenia badanej przez wiele lat struktury α -, β - i γ -izochinidyn, produktów o budowie cyklicznych eterów powstających pod wpływem kwasów z naturalnie występujących alkaloidów i ich *epi* (C-9) stereoisomerów. W końcu, zwłaszcza wykorzystując w latach 60. i następnych metody spektroskopowe, wykazano, że pomiędzy produktami α i γ istnieje relacja stereoizomeryczna (C-10)



Rys. 3

(rys. 4), związek β natomiast jest ich regioizomerem (C-3), którego tworzenie się jest związane z łatwą migracją wiązania podwójnego z pozycji C(10)—C(11) do C(3)—C(10) [10, 12, 17, 18, 21, 43, 123, 124, 146]. (J. Thiel, który był ostatnim doktorantem Profesora, rozwijał tę problematykę w latach późniejszych samodzielnie.)

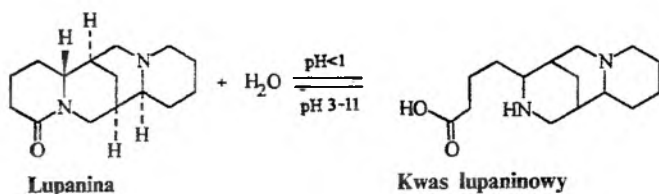


Rys. 4. α -izocinchonina dla R = H, α -izokupreidyna dla R = OH, α - i γ -izochinidyna dla R = OCH₃,

Obiektem zainteresowania była również reaktywność fragmentu chinolinowego cząsteczek alkaloidów chinowych, a zwłaszcza pozycji 5' z przyłączoną grupą diazoniową i wpływem tej grupy funkcyjnej na otaczające ją sąsiednie ugrupowania. W tych badaniach [75, 86] opracowano według własnej strategii syntezę 5'-nitrochininy i 5'-nitrochinidyny przebiegającą na układzie z zabezpieczoną poprzez addycję bromu grupą winylową, co znacznie uprościło otrzymywanie produktów podstawionych w pozycji 5' i umożliwiło prześledzenie reaktywności odpowiednich diazozwiązków. Badanie powstawania tych związków, a także produktów ich rozkładu w warunkach tworzenia się fenoli dowiodło usunięcia zarówno grupy metylowej z ugrupowania metoksyłowego w pozycji 6', jak i wodorotlenowej z C-9 w procesie dehydratacji prowadzącym do zaniku asymetrii atomów C-8 i C-9. Fragment chinolinowy był ponadto obiektem szczególnego zainteresowania jeszcze z dwóch innych powodów: stosunkowo łatwego rozszczepiania wiązania eterowego w pozycji 6' chininy i chinidyny z utworzeniem fenoloalkaloidów typu kupreiny [10, 28, 30, 43] oraz podatności na elektrofilową substytucję produktu częściowej hydrogenacji, zawierającego układ 1,2,3,4-*tetra*-hydrochinoliny [109, 113, 114, 128].

Nad alkaloidami chininowymi pracowała pod kierunkiem Profesora także Jego córka A. Suszko-Purzycka [95], która następnie kontynuowała badania samodzielnie na WSR-P w Siedlcach, interesując się wpływem podstawników i budowy przestrzennej cząsteczki na właściwości protonoakceptorowe tych alkaloidów.

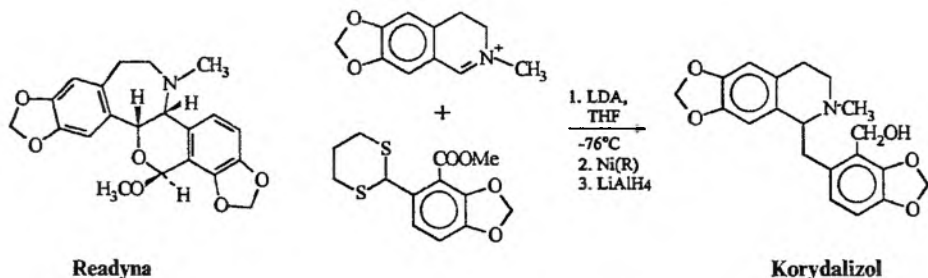
Profesor interesował się także składem alkaloidowym łubinu i pod koniec lat 50. włączył się do intensywnie w tym czasie prowadzonych w tej problematyce badań przez M. Wiewiórowskiego (i jego współpracowników). Badania te [84, 85, 97–99, 103, 104] dotyczyły zwłaszcza izolacji, a także przemian lupaniny i hydroksylupaniny (rys. 5) w roztworach wodnych o różnym stężeniu jo-



Rys. 5

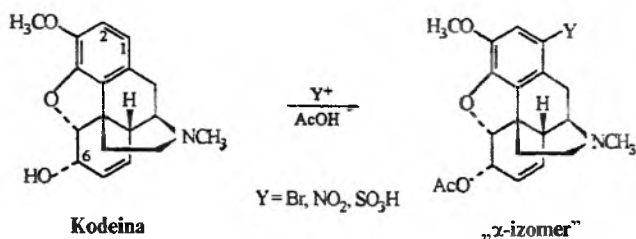
nów wodorowych prowadzących do równowagi tych związków z kwasem lupaninowym lub odpowiedniej jego pochodnej.

Zainteresowania Profesora składnikami chemicznymi *Papaver rhoeas* (maku polnego) dotyczyły zarówno związków nieazotowych [139], jak i alkaloidowych, z których w centrum uwagi była readyna, przede wszystkim ze względu na nie znaną wówczas jej strukturę. We współpracy z M. D. Rozwadowską przystąpiono do przeprowadzenia szeregu odpowiednich przekształceń chemicznych wyizolowanego alkaloidu, mających potwierdzić założenia strukturalne [110, 115]. Doniesienia literaturowe innych autorów (z lat 1965–1972) rozwiązały wprawdzie ten problem, ale okazało się, że koncepcja totalnej syntezy readyny przygotowana przez M. D. Rozwadowską ma charakter ogólny i została przez nią w latach późniejszych wykorzystana do syntezy wielu innych związków z grupy alkaloidów izochinolinowych (rys. 6).



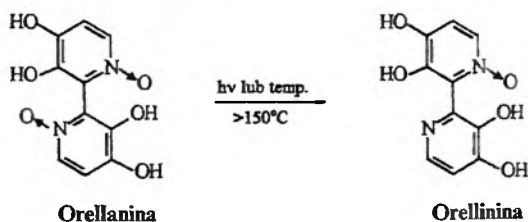
Rys. 6

W badaniach powiązań syntetycznych pomiędzy kodeiną a morfiną prowadzonych we współpracy z M. Wiewiórowskim wyjaśniono bezspornie zjawisko tzw. α -izomerii [62]. Wcześniejsze doniesienia literaturowe wskazywały na tworzenie się w różnych reakcjach kodeiny lub jej pochodnych tzw. α -izomeru wędącego „nadmiarowym” trzecim, na ogół nietrwałym, produktem elektrolovej substytucji zachodzącej w jednej z dwóch nie podstawionych pozycji C-1 i C-2) pierścienia benzenowego kodeiny. Wykazano doświadczalnie, że kodeina i wiele jej pochodnych ulega łatwo acetylowaniu, nawet jeżeli kwas octowy użyty był jedynie jako środowisko reakcji, a rzekome α -izomery, jak się w konsekwencji okazało, są acetylowanymi pochodnymi tych układów (rys. 7).



Rys. 7

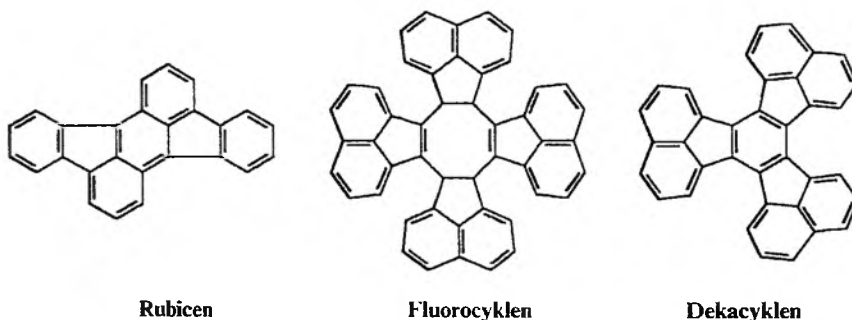
Na początku lat 50. po masowych zatruciach, przede wszystkim w okolicach Konina, grzybem *Cortinarius orellanus*, Profesor zainteresował się główną toksyną tego grzyba wyodrębnioną przez S. Grzymałę, lekarza ze stacji sanitarno-epidemiologicznej i przystąpił do izolacji w skali preparatywnej tego produktu z materiału pochodzenia naturalnego wspólnie ze swoją лаборantką (odbywającą wówczas praktykę uczennicą Technikum Chemicznego) Madzią Dezorówną. Badania jednorodności i struktury, do których zachęcił również mnie – autora niniejszego opracowania, przebiegały jednak bardzo wolno, między innymi ze względu na szczególnie słabą rozpuszczalność tego preparatu, jego tendencję do samoistnego rozpadu i kilkuletnie okresy pomiędzy kolejnymi wysypami tego grzyba. Ostatecznie struktura toksyn tego grzyba: orellaniny i orellininy (rys. 8) została ustalona dopiero pod koniec lat 70. [Tetrahedron Lett., 1979, 1931], wspólnie z W. Gessnerem, moim wówczas doktorantem.



Rys. 8

Drugi obszar działalności naukowej Profesora obejmował zagadnienia stereochemiczne. Wydzielenie tej problematyki z całokształtu zainteresowań naukowych Profesora jest formalnie zasadne, jednak przy bardziej wnikliwym przeanalizowaniu Jego osiągnięć badawczych ta granica między alkaloidami a stereochemią wyraźnie się zaciera, gdyż widać, jak wielką rolę problemy stereochemiczne odgrywały w Jego badaniach związków alkaloidowych. On po prostu „widział” cząsteczki organiczne przez pryzmat trójwymiarowej ich budowy i potrafił precyzyjnie przewidzieć wzajemną zależność pomiędzy strukturą przestrzenną a właściwościami chemicznymi i fizycznymi badanych układów. Właśnie produkty naturalne, które tak Go pasjonowały, w zdecydowanej

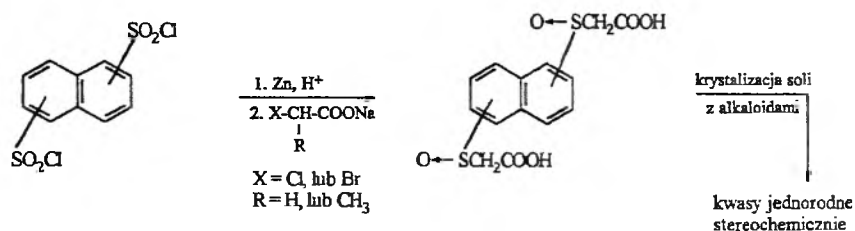
większości wypadków, ze względu na przestrzenną budowę swoich cząsteczek, stwarzają doskonałe możliwości, a zarazem potrzebę prowadzenia precyzyjnych badań stereochemicznych [41], w tym również uzupełniających na układach pozaalkaloidowych. Z tego powodu wiele prac poświęconych badaniom symetrii związków aromatycznych miało swój początek w poszukiwaniu prostych kwasów optycznie czynnych, jako łatwo dostępnych kwaśnych komponentów do rozszczepiania racemicznych zasad. Nie zmieniając jednak przyjętego podziału, można domniemywać, że na wybór pierwszych obiektów badań stereochemicznych miał wpływ Jego pobyt w doskonałej szkole Karola Dziewońskiego w Krakowie, gdzie wciągnął się w specyfikę chemii wielopierścieniowych związków aromatycznych [1–8]. Na uwagę zasługują zwłaszcza prowadzone wówczas badania struktury i właściwości chemicznych produktów pirolitycznej kondensacji acenaftenu lub acenaftyleny, połączonej z dehydrogenacją, prowadzącej do dekacyklenu i fluorocyklenu oraz kondensacji fluorenu z utworzeniem rubicenu i pochodnych o zbliżonej do niego strukturze (rys. 9). Policykliczne związki aromatyczne o skondensowanych pierścieniach stały się w ostatnich latach ponownie szalenie atrakcyjne ze względu na powszechną fascynację chemią fulerenów.



Rys. 9

Wiele prac Profesora z zakresu stereochemii dotyczy elementów symetrii naftalenu. Do rozwiązania tego typu problemów, rozstrzyganych wcześniej wyłącznie metodami fizycznymi, zastosował Profesor swoją oryginalną metodę chemiczną, będącą nowością na początku lat 30. i stwarzającą możliwość nświetlenia symetrii cząsteczki z innej strony. Potrzeba znalezienia nowej metody spowodowana była niejednoznaczными wynikami, uzyskiwanymi niekiedy dzięki pomiarom momentu dipolowego, jak w wypadku próby ustalenia równocенności położeń 1 i 8 (*peri*) w cząsteczce naftalenu. Nowa metoda polegała na wprowadzeniu do cząsteczki naftalenu dwóch identycznych podstawników i ustaleniu wzajemnej równocенności lub nierównocенności miejsc podstawienia. Jednoznaczne ustalenie równocенności poszczególnych par położeń było praktycznie równoznaczne z wyznaczeniem elementów symetrii cząsteczki. Ilo-

ściową kontrolę równocенności uzyskiwano z oznaczeń polarymetrycznych dokonanych na stereoisomerycznych produktach po wprowadzeniu do cząsteczki naftalenu dwóch jednakowo zbudowanych podstawników zawierających węzeł asymetrii. Otrzymywane układy odpowiadały prostemu modelowi stereochemii klasycznej opartemu na stereoisomerycznych kwasach winowych. Pierwsze badania dotyczące równocенności położeń 1 i 5 zostały wykonane jeszcze przed wojną [39, 40]. W latach po drugiej wojnie światowej przeprowadzono syntezę pozostałych dipodstawionych pochodnych, których cząsteczki zawierały parę podstawników we wszystkich możliwych kombinacjach położeniowych. Wbudowanymi węzłami asymetrii, którym poświęcono specjalne badania wyprzedzające [23, 31, 46], były bądź grupy sulfotlenkowe zawarte w podstawniku sulfinyloctowym, bądź tetraedryczny atom węgla pochodnej kwasu propionowego (rys. 10). Badania te zostały przeprowadzone we współpracy m.in. z M. Jan-

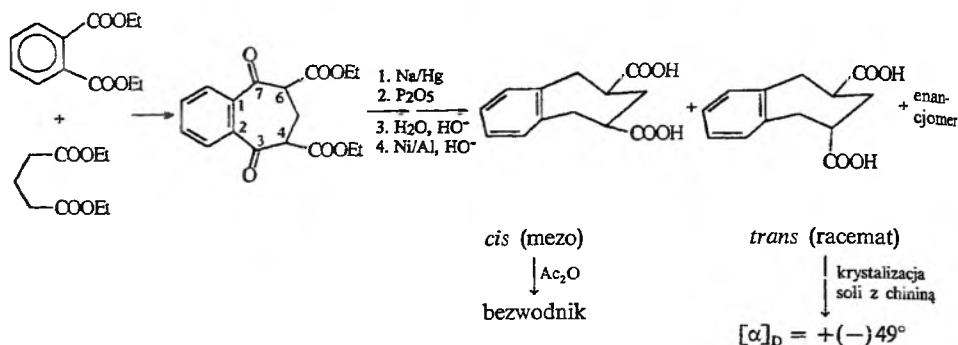


Rys. 10

czewskim, który rozwijał je samodzielnie przez wiele następnych lat. Profesor J. Suszko wykazał w tych badaniach jednoznacznie [63–67, 74, 76–78, 132, 133], że cząsteczka naftalenu zawiera środek symetrii [oś dwukrotną, oznaczającą równocенność położeń 1,5 i 2,6 (*amfi*) oraz dwie płaszczyzny symetrii: jedną przechodzącą wzdłuż, a drugą prostopadle przez środek wiązania C(9)–C(10) – równocенność położeń 1,8 (*peri*) i 2,7 (*pros*) oraz 1,4]. Wyniki uzyskane na przestrzennych pochodnych naftalenu wskazywały ponadto na pewne osobliwości stereochemiczne o znaczeniu ogólniejszym, a dotyczące zależności: temperatury topnienia *mezo*-formy i odpowiedniego pod względem położenia racematu od rodzaju elementu symetrii (*mezo*-formy kwasów z płaszczyzną symetrii topią się w niższej, a ze środkiem symetrii w wyższej temperaturze niż odpowiadająca im odmiana racemiczna), a także wielkości skręcalności optycznej od podstawienia enancjomerów: *alfa-alfa* ($[\alpha]_D \pm 500\text{--}600^\circ$) lub *beta-beta* ($[\alpha]_D < \pm 200^\circ$).

Inne badania stereochemiczne dotyczyły następujących zagadnień:

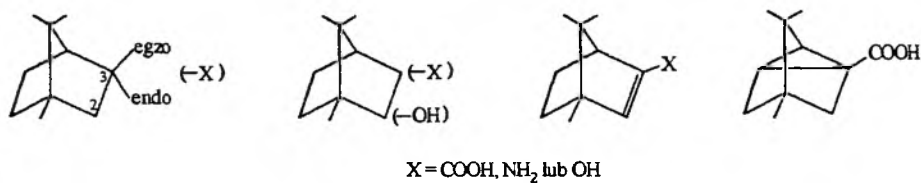
1. Ustalenia konfiguracji i konformacji otrzymanych na drodze syntezy kwasów *cis* i *trans* 1,2-benzo-1-cyklohepteno-4,6-dikarboksylowych (rys. 11) i wykazania, że rozszczepialna na enancjomery odmiana *trans*, wskutek aksjalnego usytuowania jednego z podstawników w pofalowanej cząsteczce, łatwo



Rys. 11. Stereoizomeryczne kwasy 1,2-benzo-1-cyklohepteno-4,6-dikarboksylowe

przekształca się w układ *cis* (*mezo*-formę) charakteryzujący się skłonnością do tworzenia bezwodnika [82, 87].

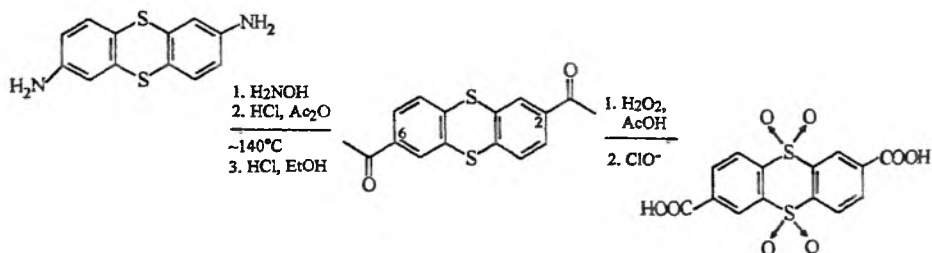
2. Opracowania stereokontrolowanej syntezy i wykazania powiązań konfiguracyjnych karboksylowych, aminowych i hydroksykarboksylowych pochodnych *endo* i *egzo* 3-podstawionego i 2,3-dipodstawionego bornanu [83, 117–122] (rys. 12). Badania te rozwinęły się następnie w kierunku ustaleń dotyczących struktury produktów i mechanizmu procesów opartych na wewnątrzcząsteczkowych przegrupowaniach karbokationów, zachodzących z udziałem odpowiednich pochodnych tego bicyklicznego układu w warunkach solwolizy lub w środowisku silnego kwasu. Ta problematyka badawcza była w późniejszym okresie obiektem szczególnego zainteresowania autora tego artykułu.



Bornan

Rys. 12

3. Prób potwierdzenia falistej budowy cząsteczek tiantrenu, sugerowanej momentem dipolowym, przez wykazanie stereoizomerii prostych pochodnych tego związku. Przeprowadzono w tym celu udaną syntezę zamierzonych obiektów badań stereochemicznych i to zarówno kwasu 2,6-tiantrenodikarboksylowego, jak i odpowiedniej diaminy (rys. 13), próby rozdzielenia tych związków na enancjomery zakończyły się natomiast wynikiem negatywnym [94], co wprawdzie nie stanowiło potwierdzenia przyjętej hipotezy, ale też jej nie przeczyło, gdyż mogło być spowodowane na przykład szybką inwersją konfiguracji.



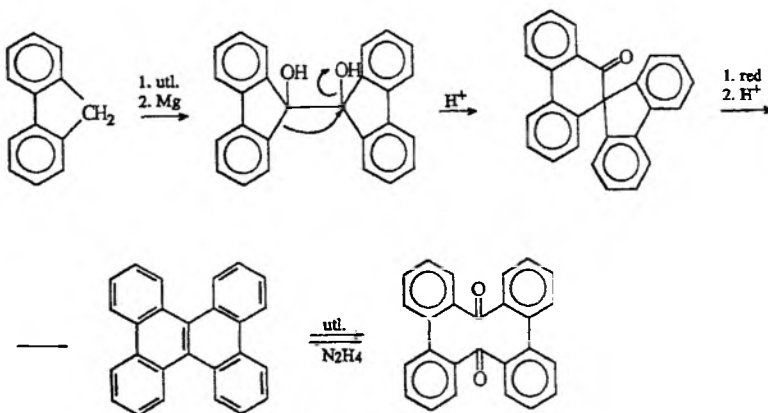
Rys. 13

Spoza dziedziny alkaloidów i stereochemii oraz syntezy nowych połączeń heterocyklicznych [14, 19] w aspekcie rozpoznania ich właściwości oddziaływania na organizmy żywe, uwagę zwracają następujące badania syntezy nowych połączeń głównie karbocyklicznych w celu wyjaśnienia problemów przebiegu reakcji i struktury produktów:

– Badanie reakcji degradacji kwasu kamforowego do odpowiedniej diaminy [56].

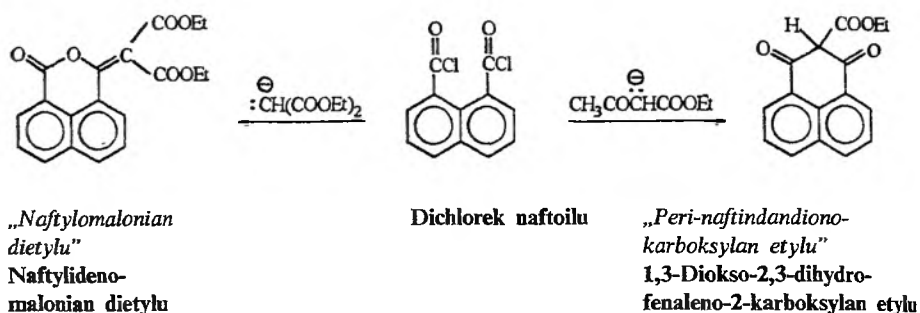
– Badanie kilkietapowej przemiany prowadzącej do czterobenzonaftalenu [33], opartej na przegrupowaniu pinakolinowym i retopinakolinowym (rys. 14); ciekawy przebieg tej syntezy i interesujące właściwości chemiczne jej końcowego produktu powodowały, że Profesor był zainteresowany problematyką tych połączeń jeszcze w latach powojennych, kiedy byłem studentem i jako wolontariuszowi powierzył mi w ramach mojego pierwszego zadania badawczego przygotowanie wielogramowych ilości czterobenzonaftalenu na drodze syntezy wychodzącej z fluorenu.

– Badania syntezy izomerycznych dinaftopochodnych *gamma*-piranu, które doprowadziły do wyjaśnienia i korekty doniesienia literaturowego odnośnie do struktury produktu, uważanego za jednorodny, a będącego w rzeczywistości kompleksem cząsteczkowym w stosunku 2:1 odpowiednich pochodnych γ -piranu i γ -pironu [92, 93].



Rys. 14

– Badania przebiegu reakcji powstawania i struktury cyklicznych produktów kondensacji karboanionów stabilizowanych sąsiednią grupą karbonylową (typu estru malonowego) z pochodnymi kwasu dikarboksylowego: ftalowego lub naftalowego (rys. 15). Ustalono zależność między strukturą reagentów i warunkami reakcji a kierunkiem przereagowania, z utworzeniem np. w serii kwasu naftalowego niesymetrycznego estru naftalilomalonowego lub symetrycznej pochodnej *peri*-naftindandionu [53–55, 57, 59, 89, 90, 100, 129–131, 134–137].

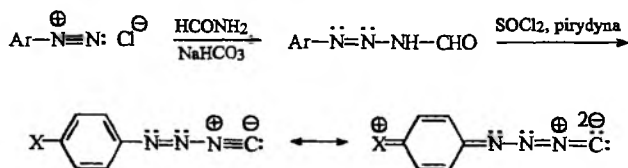


Rys. 15

– Badanie syntezy i budowy przestrzennej 2,7-dipodstawionego dekahydro-naftalenu [102, 140, 141].

– Badanie właściwości chemicznych, a zwłaszcza procesu utleniania alkilopochodnych pirydyny [105–107, 116, 126, 127].

– Ustalenie struktury powstających w syntezie diazocyjanków i diazozocyjanków aromatycznych, a także wykazanie, w jakim stopniu izomeria strukturalna (cyjanek-izocyjanek) oraz izomeria geometryczna (*cis-trans*) różnicują te produkty. W badaniach opartych na szczegółowej analizie właściwości spektralnych w zakresie IR i UV potwierdzono relację *cis-trans* między izomerycznymi arylo-diazocyjankami [142–145, 147]. W wypadku arylo-diazozocyjanków, których syntezę można było z zadowalającą wydajnością przeprowadzić jedynie na podstawie własnych rozwiązań metodycznych (rys. 16), izomer *cis* okazał się tak reaktywny, że już podczas wyodrębniania z mieszaniny poreakcyjnej ulegał rozkładowi do pochodnej aniliny.



Rys. 16. *Trans*-4-halogenobenzenodiazozocyjanek, X = Cl lub Br (struktury hybrydy rezonansowej wynikające z analizy widm IR oraz UV)

Wiele z tych osiągnięć oceniać możemy dzisiaj, analizując je nie z punktu widzenia obecnego rozumienia rzeczywistości, ale stanu wiedzy i metod badawczych z tamtych lat. W pierwszym okresie intensywnej działalności Profesora, przypadającym na lata międzywojenne, rodziły się dopiero i ugruntowywały swoją pozycję poglądy naukowe stanowiące elementy powszechnie akceptowanej obecnie teorii strukturalnej, a wyposażenie laboratoriów było prymitywne i dalekie od dzisiejszego. Jak wspominał Profesor, we wczesnym okresie swojej działalności badawczej pracował w laboratorium ogrzewanym piecami kafłowymi i w zimie, podczas doświadczeń wymagających użycia palnych rozpuszczalników organicznych, często obserwowano języki ognia pełzające od strony paleniska. Odkrycia tamtych czasów, w wielu wypadkach o podstawowym znaczeniu dla nauki, wypracowywano nie mając do dyspozycji chromatograficznych metod rozdziału (poza bibułową o ograniczonych możliwościach) ani nie dysponując metodami spektroskopowymi czy rentgenograficznymi do ustalenia struktury i budowy przestrzennej związków. Znane i stosowane były jedynie proste metody badawcze oparte na ekstrakcji, destylacji, krystalizacji, syntezie odpowiednich pochodnych, oznaczeniach polarymetrycznych, analizie elementarnej i obliczeniach na liczydłach, gdy dzisiaj używa się komputerów.

W tych trudnych i prymitywnych warunkach rodzącej się dopiero wiedzy teoretycznej oraz ograniczonych metod i narzędzi pracy, w warunkach, w których zwykłe korki oblane parafiną i złącza uszczelniane rtęcią zastępowały dzisiejsze połączenia szlifowe, Profesor potrafił do perfekcji doprowadzić organizację swojego warsztatu badawczego. Utworzone przez Profesora i prowadzone przez Marcina Dusika wzorowe laboratorium ilościowej analizy elementarnej dostarczało wyników często bardziej dokładnych, a co najmniej równie wiarygodnych, co uzyskiwane dzisiaj na aparaturze wysoce zautomatyzowanej. Sądzę, że rozpatrując naukową działalność i spuściznę pomysłową i dokonań Profesora dobrze jest sobie uświadomić uwarunkowania związane z Jego działalnością twórczą.

SPIS PUBLIKACJI

a) PRACE DOTYCZĄCE BADAŃ WŁASNYCH

- [1] K. Dziewoński, J. Podgórska, Z. Lembergerówna, J. Suszka⁸, *O trzech nowych węglowodorach osobliwych: leukacenie, rodacenie, chalkacenie i ich pochodnych*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1919, 91–115.
- [2] K. Dziewoński, J. Suszko, *Über die pyrogene Umwandlung des Fluorens. Synthese und Studium des Rubicens und zweier anderer hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, des Dihydrorubicens und des Difluorenylens*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1921, 67–89.

⁸ Por. przypis 2.

- [3] K. Dziewoński, J. Suszko, *O przemianie pyrogenicznej fluorenu. Synteza rubicenu i dwóch innych węglowodorów wielordzeniowych*, Roczniki Chem., 1921, 1, 387–410.
- [4] K. Dziewoński, J. Suszko, *Studien über Dekacyklen, I. Über die Reduktion von Dekacyklen und über einige neue Kohlenwasserstoffe, seine Hydroderivate*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1923, 17–24.
- [5] K. Dziewoński, J. Suszko, *O redukcji dekacyklenu*, Roczniki Chem., 1924, 4, 207–219.
- [6] K. Dziewoński, J. Suszko, *Zur Kenntnis von Fluorocyklen*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1924, 429–443.
- [7] K. Dziewoński, J. Suszko, *Zur Kenntnis des Fluorocyclens*, Chem. Ber., 1925, 58, 723–732.
- [8] K. Dziewoński, J. Suszko, *Die Zusammensetzung des Rubicens*, Chem. Ber., 1925, 58, 2544–2546.
- [9] J. Suszko, *Zur Kenntnis des β -Isochinins und Nichins*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1925, 129–151.
- [10] J. Suszko, *Z badań nad β -izochinina i nichina*, Roczniki Chem., 1925, 5, 358–385.
- [11] A. Konopnicki, J. Suszko, *Zur Kenntnis des Isochinidins*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1929, 340–360.
- [12] A. Konopnicki, J. Suszko, *Z badań nad izochinidyna*, Roczniki Chem., 1929, 9, 640–660.
- [13] P. Mazak, J. Suszko, *Zur Kenntnis der Oxosulfonsäuren, I. – Synthesen von 1,2,3-Thiodiazolderiven*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1929, 131–142.
- [14] P. Mazak, J. Suszko, *Z badań nad kwasami oksosulfonowemi I. Synteza pochodnych 1,2,3-tiodwuzolu*, Roczniki Chem., 1929, 9, 431–443.
- [15] P. Rabe, A. Irschick, G. Suszka, E. Müller, A. Nielsen, F. Kolbe, W. von Riegen, W. Hochstätter, *Über die Reduktion der China-Ketone zu China-Alkoholen und über die sterische Umlagerung von China-Alkaloiden. Stereochemische Forschungen. II*. Liebigs Ann. Chem., 1932, 492, 242–266.
- [16] T. Domański, J. Suszko, *Über α -Isochinidin*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1933, 119–129.
- [17] T. Domański, J. Suszko, *O α -izochinidynie*, Roczniki Chem., 1933, 13, 140–153.
- [18] T. Dubas, A. Konopnicki, J. Suszko, *O stopniowej odbudowie α -izocynchoniny (cynchoniliny) do pochodnych toksynowych*, Roczniki Chem., 1933, 13, 464–472.
- [19] M. Jastrzębski, J. Suszko, *O kilku wielochlorowcowych pochodnych acetofenium*, Roczniki Chem., 1933, 13, 293–297.
- [20] L. Jarzyński, R. Ludwiczakówna, J. Suszko, *Zur Kenntnis des Apochinins*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1933, 52, 839–846.
- [21] A. Konopnicki, R. Ludwiczakówna, J. Suszko, *O analogiach mię-*

- dzy α -izocynchoniną (cynchoniliną) a β -izochinidyną, *Roczniki Chem.*, 1933, **13**, 360–369.
- [22] R. Ludwiczakówna, J. Suszko, R. Zwierzchowski, *Über Cupreidin, die unbekanntem Chinidin zugehörige Phenolbase*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1933, **52**, 847–852.
- [23] W. Piechulek, J. Suszko, *O optycznie czynnych kwasach arylo-sulfoksy-tuszczykowych*, *Roczniki Chem.*, 1933, **13**, 520–529.
- [24] A. Tomanek, J. Suszko, *Zur Frage nach der sterischen Anordnung am Carbinol-Kohlenstoffatom der Chinaalkaloide*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1933, **52**, 18–24.
- [25] J. Suszko, A. Tomanek, *O ugrupowaniu przestrzennym podstawników na karbinolowym atomie węgla w alkaloidach kory chinowej*, *Roczniki Chem.*, 1933, **13**, 213–220.
- [26] J. Becker, J. Suszko, *O działaniu kwasu nadbenzoesowego na alkaloidy kory chinowej*, *Archiwum Chemii i Farmacji*, 1934, **1**, 199–205.
- [27] J. Fiedziuszko, J. Suszko, *Über sterische Umlagerung der Chinaalkaloide in Epibasen*, *Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math.*, 1934, 413–420.
- [28] L. Jarzyński, R. Ludwiczakówna, J. Suszko, *Z badań nad apochiną*, *Roczniki Chem.*, 1934, **14**, 152–159.
- [29] R. Ludwiczakówna, J. Suszko, *Zur Frage nach dem Zusammenhang zwischen optischer Drehung und räumlicher Molekularanordnung bei Chinaalkaloiden*, *Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math.*, 1934, 402–412.
- [30] R. Ludwiczakówna, J. Suszko, R. Zwierzchowski, *O kupreidynie, zasadzie fenolowej wywodzącej się z chinidyny*, *Roczniki Chem.*, 1934, **14**, 197–202.
- [31] W. Piechulek, J. Suszko, *Weitere stereochemische Studien. — Optische Isomerie der α -Phenylsulfinylphenylelessigsäuren*, *Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math.*, 1934, 455–470.
- [32] J. Suszko, F. Szelaąg, *O anormalnych właściwościach chlorokarbonylowych pochodnych alkaloidów kory chinowej*, *Roczniki Chem.*, 1934, **14**, 1202–1215.
- [33] J. Suszko, R. Schillak, *Przegrupowania pinakolinowe i retropinakolinowe w grupie fenantrenu*, *Roczniki Chem.*, 1934, **14**, 1216–1225.
- [34] T. Domański, J. Suszko, *Über eine dritte vom Chinidin abstammende Oxydbase*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1935, **54**, 481–491.
- [35] T. Domański, J. Suszko, *O trzeciej zasadzie tlenkowej, pochodnej chinidyny*, *Archiwum Chemii i Farmacji*, 1935, **2**, 205–219.
- [36] T. Domański, J. Suszko, *Über Nichidin*, *Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math.*, 1935, 457–464.
- [37] T. Domański, J. Suszko, *Über einige Umwandlungen der Isochinidine*, *Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math.*, 1935, 465–473.
- [38] J. Fiedziuszko, J. Suszko, *O przegrupowaniu przestrzennym alkaloidów kory chinowej do epizasad*, *Archiwum Chemii i Farmacji*, 1935, **2**, 139–148.

- [39] F. Gajowczyk, J. Suszko, *Über optisch aktive Naphthalin-sulfinylessigsäuren*, Chem. Ber., 1935, **68**, 1005–1011.
- [40] F. Gajowczyk, J. Suszko, *Über diastereomere Naphthalin-1,5-bis-sulfinylessigsäuren. Gleichwertigkeitsprüfung der Stellungen 1 und 5 in Naphthalinringsystem*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1935, 349–359.
- [41] R. Ludwiczakówna, J. Suszko, *Ze studiów stereochemicznych. III. W kwestii związku między skręcalnością a konfiguracją alkaloidów kory chinowej*, Roczniki Chem., 1935, **15**, 57–67.
- [42] R. Ludwiczakówna, J. Suszko, *Weitere Studium über die Entmethylierung des Chinidins*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1935, 65–70.
- [43] R. Ludwiczakówna, J. Suszko, *Z badań nad powstaniem i własnościami β -izokupreidyny*, Roczniki Chem., 1935, **15**, 209–220.
- [44] R. Ludwiczakówna, J. Suszko, *Z badań nad przegrupowaniem hydrocynchoniny metodą dwustopniowej estryfikacji*, Archiwum Chemii i Farmacji, 1935, **2**, 196–202.
- [45] R. Ludwiczakówna, J. Suszko, *Zur Entstellungsweise des β -Isocupreidins*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1935, 415–416.
- [46] W. Piechulek, J. Suszko, *Ze studiów stereochemicznych, V. Izomeria optyczna kwasów α -fenylosulfinylofenylooctowych*, Roczniki Chem., 1935, **15**, 221–233.
- [47] J. Reyman, J. Suszko, *Zur Kenntnis der Hydrojodchinine und des Ninchins*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1935, 360–373.
- [48] T. Domański, J. Suszko, *O nichidynie*, Archiwum Chemii i Farmacji, 1936, **3**, 12–20.
- [49] T. Domański, J. Suszko, *O niektórych przekształceniach izozasad chinidynowych*, Archiwum Chemii i Farmacji, 1936, **3**, 1–11.
- [50] R. Ludwiczakówna, J. Suszko, *Über Allochinidin, eine aus Chinidin entstehende Karbinol-isobase*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1936, 276–292.
- [51] J. K. Podlewski, J. Suszko, *Zur Kenntnis der Hydrobromchinine*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1936, **55**, 392–400.
- [52] J. Suszko, F. Szelağ, *Studien über sterische Umlagerung optisch aktiver Karbinole, I. Vollständige Umwandlung des Chinidins in Epichinidin*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1936, 403–412.
- [53] M. Wdowicki, J. Suszko, *Über Naphthalylmalonsäure-ester und peri-Naphthindandion-carbonsäure-ester*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1936, 293–298.
- [54] L. Wójciński, J. Suszko, *Über einige Umwandlungen des Phthalylmalonsäure-esters*, Chem. Ber., 1936, **69**, 2452–2455.
- [55] R. Rejnowski, J. Suszko, *Z badań nad kondensacją karbazolu z bezwodnikiem bursztynowym*, Archiwum Chemii i Farmacji, 1937, **3**, 135–140.
- [56] J. Suszko, F. Trzebniak, *Z badań nad 1,3-dwuamino-1,2,2-trójmetylo-cyklopentanem*, Roczniki Chem., 1937, **17**, 105–110.

- [57] J. Suszko, B. Szych, *O kondensacji chlorku naftalyłu z estrem acetylo-octowym*, Roczniki Chem., 1937, **17**, 111–117.
- [58] L. Wójciński, J. Suszko, *O kilku przemianach estru kwasu ftalylomalowego*, Archiwum Chemii i Farmacji, 1937, **3**, 154–159.
- [59] R. Ludwiczakówna, J. Suszko, *Über Chinaalkaloiddibromide und Rückübergang zu den natürlichen Basen*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1939, 60–69.
- [60] R. Ludwiczakówna, J. Suszko, *Über vinylhaltige Phenolalkaloide der Chinareihe Cuprein und Cupreidin*, Bull. Acad. Polon. Ser. A: Sci. Math., 1939, 70–82.
- [61] P. Rabe, W. Schuler, G. Suszka, E. Federer, *Eine gegensätzliche Wirkung von starken und schwachen Säuren (Über einen eigentümlichen Zusammenhang zwischen Stärke und Wirkung von Säuren, III. Mitteilung). Zur Kenntnis von 1.2-Hydraminen, II. Mitteilung*, Chem. Ber., 1948, **81**, 139–152.
- [62] M. Wiewiórowski, J. Suszko, *Badania nad tak zwaną „ α -izomerią” podstawnych kodeiny*, Roczniki Chem., 1951, **25**, 53–68.
- [63] M. Janczewski, J. Suszko, *Studia nad elementami symetrii węglowodorów wielopierścieniowych, II. Wzajemna równocенność położeń „amfi” cząsteczki naftalenu*, Roczniki Chem., 1952, **26**, 362–379.
- [64] M. Janczewski, J. Suszko, *Studia nad elementami symetrii węglowodorów wielopierścieniowych, III. Wzajemna równocенność położeń „pros” cząsteczki naftalenu*, Roczniki Chem., 1952, **26**, 380–393.
- [65] M. Janczewski, J. Suszko, *Studia nad elementami symetrii węglowodorów wielopierścieniowych, IV. Wzajemna równocенność położeń 1 i 4 cząsteczki naftalenu*, Roczniki Chem., 1952, **26**, 394–406.
- [66] M. Janczewski, J. Suszko, *O kwasach naftyleno-dwusulfonowych*, Roczniki Chem., 1952, **26**, 490–493.
- [67] M. Janczewski, J. Suszko, *Z badań nad otrzymaniem kwasu naftyleno-1,4-dwusulfonowego i 1,4-dwusulfonowego*, Przemysł Chem., 1952, **31**, 234–237.
- [68] J. Pepke, J. Suszko, *Badania nad przemianami chlorków alkaloidów grupy chininy*, Acta Polon. Pharm., 1952, **9**, 257–272.
- [69] L. Prajer, J. Suszko, *O epi-alkaloidach fenolowych kory chinowej. I. Epi-hydrokupraidyna i epi-hydrokupraina*, Roczniki Chem., 1952, **26**, 531–543.
- [70] L. Prajer, J. Suszko, *O epi-alkaloidach fenolowych kory chinowej. II. Epikupraidyna*, Roczniki Chem., 1952, **26**, 544–554.
- [71] L. Prajer, J. Suszko, *O epi-alkaloidach fenolowych kory chinowej. III. Epikupraina*, Roczniki Chem., 1952, **26**, 555–564.
- [72] E. Domagalina, J. Suszko, *Badania nad dwuazo-5'-alkaloidami grupy chininy i produktami ich rozkładu I. Dwuazo-5'-bezwodniki*, Roczniki Chem., 1954, **28**, 61–69.

- [73] J. Suszko, A. Lempka, *O hydrazynowych pochodnych aminokwasów grupy chininy*, Acta Polon. Pharm., 1954, **11**, 21–28.
- [74] J. Suszko, J. Bartz, *Studia nad symetrią węglowodorów pierścieniowych. V. Wzajemna równocенność położeń peri cząsteczki naftalenu*, Roczniki Chem., 1955, **29**, 483–494.
- [75] J. Suszko, E. Domagalina, *Badania nad dwuazo-5'-alkaloidami grupy chininy i produktami ich rozkładu. II. Pochodne dwuazowe dwuhydrochinidyny i ich przemiany*, Roczniki Chem., 1955, **29**, 495–508.
- [76] M. Janczewski, J. Suszko, *Studies on the elements of symmetry of polynuclear hydrocarbons. II. The equivalence of „amphi” positions in the naphthalene molecule*, Bull. Soc. Amis Sci. Poznań, Sér. B. Livr. **13**, 1956, 5–24.
- [77] M. Janczewski, J. Suszko, *Studies on the elements of symmetry of polynuclear hydrocarbons. III. The equivalence of „pros” positions in the naphthalene molecule*, Bull. Soc. Amis Sci. Poznań, Sér. B. Livr. **13**, 1956, 25–37.
- [78] M. Janczewski, J. Suszko, *Studies on the elements of symmetry of polynuclear hydrocarbons. IV. The equivalence of positions 1 and 4 in the naphthalene molecule*, Bull. Soc. Amis Sci. Poznań, Sér. B. Livr. **13**, 1956, 39–51.
- [79] L. Prajer, J. Suszko, *Studies on phenolic epi-alkaloids of Cinchona Bark. I. Epihydrocupreidine and epihydrocupreine*, Bull. Soc. Amis Sci. Poznań, Sér. B. Livr. **13**, 1956, 53–66.
- [80] L. Prajer, J. Suszko, *Studies on phenolic epi-alkaloids of Cinchona Bark. II. Epicupreidine*, Bull. Soc. Amis Sci. Poznań, Sér. B. Livr. **13**, 1956, 67–77.
- [81] L. Prajer, J. Suszko, *Studies on phenolic epi-alkaloids of Cinchona Bark. III. Epicupreine*, Bull. Soc. Amis Sci. Poznań, Sér. B. Livr. **13**, 1956, 79–89.
- [82] J. Suszko, W. E. Hahn, *Badania nad budową benzo-cykloheptenu*, Roczniki Chem., 1958, **32**, 1073–1087.
- [83] J. Suszko, W. Antkowiak, *Badania nad stereomerycznymi amino-3-borananami*, Chemia Analit. Zesz. Spec., 1959, 260–261.
- [84] J. Suszko, J. Bartz, M. Wiewiórowski, *Badania nad własnościami hydroksylupaniny*, Chemia Analit. Zesz. Spec., 1959, 261.
- [85] J. Suszko, J. Bartz, M. D. Bratek, M. Wiewiórowski, *Nowe sposoby wyodrębniania alkaloidów z nasion lubinowych*, Chemia Analit. Zesz. Spec., 1959, 261.
- [86] J. Suszko, E. Domagalina, *Badania nad dwuazo-5'-alkaloidami grupy chininy i produktami ich rozkładu. III. Dwuazo-połączenia pochodne alkaloidów winylowych i ich przemiany*, Roczniki Chem., 1959, **33**, 93–104.
- [87] J. Suszko, W. E. Hahn, *Über den Bau des Benzo-cycloheptens*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1959, **7**, 279–283.
- [88] J. Suszko, B. Kamińska, *Über den oxydativen Umbau der Seitenkette im Chinin-Molekül*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1959, **7**, 377–382.

- [89] J. Suszko, S. Kinastowski, *O budowie i przemianach estru naftalilo-malonowego*, *Chemia Analit. Zesz. Spec.*, 1959, 262.
- [90] J. Suszko, S. Kinastowski, *O budowie i właściwościach estru ftalilo-malonowego*, *Chemia Analit. Zesz. Spec.*, 1959, 263.
- [91] J. Suszko, A. Lempka, *Badania nad dekarboksylacją cynchoteiny i cynchotenidyny*, *Chemia Analit. Zesz. Spec.*, 1959, 264.
- [92] J. Suszko, W. Mitura, *Zur Frage der Isomerie des Dinaphtho-[gamma]-pyrans*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1959, 7, 391–396.
- [93] J. Suszko, W. Mitura, *Badania nad izomerią dwunafto- γ -pyranu*. *Chemia Analit. Zesz. Spec.*, 1959, 264–265.
- [94] J. Suszko, A. Ratajczak, *Über die Synthese von einigen doppelt substituierten Thianthrenen*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1959, 7, 275–278.
- [95] J. Suszko, A. Suszko, *Degradacja cynchoniny i cynchonidyny do stereomerycznych rubanoli*, *Chemia Analit. Zesz. Spec.*, 1959, 265–266.
- [96] J. Suszko, M. Szafran, *Badania nad pochodnymi 2,6-lutydyny*, *Chemia Analit. Zesz. Spec.*, 1959, 266.
- [97] J. Suszko, M. Wiewiórowski, W. Meissner, *Alkaloidy lubinowe. V. O kwasie lupaninowym i o przemianach lupaniny w wodnych roztworach*, *Roczniki Chem.*, 1959, 33, 1015–1025.
- [98] J. Suszko, M. Wiewiórowski, W. Meissner, *Lupanic acid and transformations of lupanine in aqueous solutions*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1959, 7, 87–89.
- [99] J. Suszko, M. Wiewiórowski, W. Meissner, *Badania nad układem lupanina–kwas lupaninowy*, *Chemia Analit. Zesz. Spec.*, 1959, 267.
- [100] J. Suszko, L. Wójcicki, *Untersuchungen über die Entstehung und Umwandlungen von Halogenderivaten des peri-Naphthindandion-carbonsäureesters*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1959, 7, 383–389.
- [101] J. Suszko, H. Zieliński, *Badania nad rozszczepieniem układu chinuklidyny w dezoksyzasadach grupy chininy*, *Chemia Analit. Zesz. Spec.*, 1959, 267–268.
- [102] J. Suszko, J. Żarnowski, *Badania nad pochodnymi dekalenu*, *Chemia Analit. Zesz. Spec.*, 1959, 268.
- [103] J. Suszko, J. Bartz, M. D. Bratek, M. Wiewiórowski, *New methods of isolation of alkaloids from lupin seeds*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1960, 8, 45–47.
- [104] J. Suszko, J. Bartz, M. Wiewiórowski, *Investigations on the properties of hydroxylupanine*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1960, 8, 41–44.
- [105] J. Suszko, K. Golankiewicz, *O niektórych nowych reakcjach w łańcuchu bocznym pochodnych lepidyny*, *Roczniki Chem.*, 1961, 35, 189–196.
- [106] J. Suszko, K. Golankiewicz, *Studia nad warunkami syntezy hetero-alkaloidów grupy chininy. I. Próby syntezy wychodzące z pewnych po-*

- chodnych cyncholoiponu oraz karboksylowych i cyjanowych pochodnych lepidyny lub hydrocynchotoksyny, *Prace Komisji Matem.-Przyrodn. PTPN* **10**, 1962, 67–78.
- [107] J. Suszko, K. Golankiewicz, *Studia nad warunkami syntezy heteroalkaloidów grupy chininy. II. Próby syntetyczne wychodzące z dalszych pochodnych cyncholoiponu i estru chinolilo-malonowego*, *Prace Komisji Matem. Przyrodn. PTPN* **10**, 1962, 79–89.
- [108] J. Suszko, M. Szafran, *Untersuchungen über Derivate von Pyridin-Homologen. III. Ultrarotabsorption der N-Oxyd-Derivate*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1962, **10**, 233–239.
- [109] J. Suszko, B. Golankiewicz, *On the hydrogenation products of some cinchona alkaloids. I. Investigation on aromatic substitution of hexahydrocinchonine*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1963, **11**, 181–195.
- [110] J. Suszko, M. D. Rozwadowska, *The structure of rhoeagenine and rhoeadine*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1963, **11**, 513–518.
- [111] J. Suszko, Z. Dega-Szafran, *Infrared spectra of cinchona alkaloids natural and modified. I. Solution spectra of natural alkaloids and their epimers*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1964, **12**, 102–109.
- [112] J. Suszko, Z. Dega-Szafran, *Infrared spectra of cinchona alkaloids natural and modified. III. Infrared spectra of dissolved and crystalline salts*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1964, **12**, 607–613.
- [113] J. Suszko, B. Golankiewicz, *On the hydrogenation products of some cinchona alkaloids. II. Investigations on the hydrogenation of cinchonine*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1964, **12**, 701–705.
- [114] J. Suszko, B. Golankiewicz, *O produktach hydrogenacji niektórych alkaloidów Kory Chinowej. I. Badania nad substytucją elektrofilową sześciohydrocynchoniny*, *Roczniki Chem.*, 1964, **38**, 1781–1791.
- [115] J. Suszko, M. D. Rozwadowska, *Structure of rhoeagenine and rhoeadine. II. Identification of the carbonyl character of the parent base and its reduction*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1964, **12**, 767–772.
- [116] J. Suszko, M. Szafran, *Badania nad pochodnymi homologów pirydyny. IV. O selektywnym utlenianiu N-tleno-2,6-lutydyny i jej pochodnych*, *Roczniki Chem.*, 1964, **38**, 1973–1976.
- [117] J. Suszko, W. Z. Antkowiak, *New bornane-3-carboxylic acid.*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1965, **13**, 453–456.
- [118] J. Suszko, W. Z. Antkowiak, *O nowym kwasie bornano-3-karboksylowym*, *Roczniki Chem.*, 1965, **39**, 1663–1669.
- [119] J. Suszko, W. Z. Antkowiak, *New diastereoisomeric amino-3-bornanes*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1965, **13**, 447–451.
- [120] J. Suszko, W. Z. Antkowiak, *O nowych diastereoizomerycznych amino-3-bornanach*, *Roczniki Chem.*, 1965, **39**, 1653–1662.
- [121] J. Suszko, W. Z. Antkowiak, *Configuration of borneol-3-carboxylic acids*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, 1965, **13**, 457–461.

- [122] J. Suszko, W. Z. Antkowiak, *O układzie przestrzennym kwasów borneolo-3-karboksylowych*, Roczniki Chem., 1965, **39**, 1819–1928.
- [123] J. Suszko, Z. Dega-Szafran, *Infrared of cinchona alkaloids natural and modified. IV. Spectra of isoquinidines and their salts in the 3700–1800 cm^{-1} region*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1965, **13**, 575–581.
- [124] J. Suszko, Z. Dega-Szafran, *Infrared spectra of cinchona alkaloids natural and modified V. Spectra of isoquinidines in the 1800–670 cm^{-1} range*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1965, **13**, 583–590.
- [125] J. Suszko, Z. Dega-Szafran, *Infrared spectra of cinchona alkaloids natural and modified. VI. Spectra of isocinchonines*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1965, **13**, 663–668.
- [126] J. Suszko, M. Szafran, *Badania pochodnych homologów pirydyny. I. Przebieg redukcji 4-nitro-2,6-lutydyny i jej tlenowej pochodnej*, Roczniki Chem., 1965, **39**, 709–715.
- [127] J. Suszko, M. Szafran, *Badania pochodnych homologów pirydyny. II. Synteza niektórych 5-halogeno-2,6-lutydyn i ich aminotlenków*, Roczniki Chem., 1965, **39**, 1045–1050.
- [128] J. Suszko, B. Gołankiewicz, *Hydrogenolysis of hydroxy function of some cinchona alkaloids in sodium and alcohol reduction*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1966, **14**, 737–740.
- [129] J. Suszko, S. Kinastowski, *Structure and properties of diethyl naphthalylmalonate*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1966, **14**, 277–280.
- [130] J. Suszko, S. Kinastowski, *Molecular structure and properties of diethylphthalyl- and diethyl phthalidylmalonate*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1966, **14**, 158–161.
- [131] J. Suszko, S. Kinastowski, *Anomalous reactions of naphthalyl-malonic ester*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1966, **14**, 281–284.
- [132] J. Suszko, M. Kiełczewski, *Synteza optycznie czynnych kwasów naftyleno-1,6-bis- α -oksypropionowych*, Roczniki Chem., 1967, **41**, 1291–1302.
- [133] J. Suszko, M. Kiełczewski, *Synteza optycznie czynnych kwasów nafataleno-1,7-bis- α -oksypropionowych*, Roczniki Chem., 1967, **41**, 1565–1572.
- [134] J. Suszko, S. Kinastowski, *O strukturze cząsteczkowej i właściwościach estru ftalilo- oraz estru ftalidylo-malonowego*, Roczniki Chem., 1967, **41**, 111–118.
- [135] J. Suszko, S. Kinastowski, *O budowie i przemianach estru naftalilomalonowego*, Roczniki Chem., 1967, **41**, 319–325.
- [136] J. Suszko, S. Kinastowski, *O nienormalnych reakcjach estru naftalilomalonowego*, Roczniki Chem., 1967, **41**, 515–522.
- [137] J. Suszko, S. Kinastowski, *Z badań estru naftalidylomalonowego*, Roczniki Chem., 1967, **41**, 523–528.
- [138] J. Suszko, B. Gołankiewicz, *O produktach hydrogenacji niektórych alkaloidów kory chinowej. II. Badania hydrogenacji cynchoniny*, Roczniki Chem., 1968, **42**, 477–486.

- [139] J. Suszko, R. Wała, W. Z. Antkowiak, *Badania pozaalkaloidowych składników maku polnego Papaver Rhoeas*, Roczniki Chem., 1968, **42**, 1887–1892.
- [140] J. Suszko, J. Żarnowski, *Steric Structure of Decalin-2,7-dione*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1968, **16**, 189–193.
- [141] J. Suszko, J. Żarnowski, *Badania produktów hydrogenacji 2,7-dwu-hydroksynaftalenu. I. Budowa przestrzenna dekaleno-2,7-dionu*, Roczniki Chem., 1968, **42**, 2131–2139.
- [142] J. Suszko, T. Ignasiak, *Diazo compounds I. Infrared spectra of a number of organic diazocyanides*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1970, **18**, 657–662.
- [143] J. Suszko, T. Ignasiak, *Diazo compounds II. Quantitative determination of cis- and trans-isomers in diazocyanides by infrared spectrometry*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1970, **18**, 663–668.
- [144] J. Suszko, T. Ignasiak, *Diazo compounds III. Synthesis and properties of p-halogenobenzene-diazocyanides*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1970, **18**, 669–672.
- [145] J. Suszko, T. Ignasiak, *Diazo compounds IV. The infrared and ultraviolet spectra of chloro and p-bromobenzene-diazo-isocyanides*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1970, **18**, 673–676.
- [146] J. Suszko, J. Thiel, *Isoepiquinidine*, Roczniki Chem., 1974, **48**, 1281–1287.
- [147] T. Ignasiak, J. Suszko, B. Ignasiak, *Structure of aromatic diazocyanides. Synthesis of diazocyanides*, J. Chem. Soc. Perkin I., 1975, 2122–2129.
- [148] J. Suszko, J. Thiel, *Transformations in the side-chain of epiquinidine in addition-elimination reactions*, Roczniki Chem., 1975, **49**, 47–54.

b) ARTYKUŁY PRZEGLĄDOWE, REFERATY I RECENZJE

- [149] J. Suszko, *O izomeryzacji chinidyny*, Zjazd Chemików Polskich w Poznaniu w 1929 r., Materiały Zjazdowe, uzupełnienie pierwsze, 1929, s. 19–21.
- [150] J. Suszko, Recenzja książki W. Włostowskiej pt. *Chemia węglowodanów* (z przedmową prof. K. Smoleńskiego), Roczniki Chem., 1933, **13**, 473–474.
- [151] J. Suszko, *Rola czynnika przestrzennego w biogenezie alkaloidów*, Archiwum Chemii i Farmacji, 1934, **1**, 212–228.
- [152] J. Suszko, *O niektórych produktach odbudowy steryn w związku z zagadnieniem raka*, Wiadomości Farmaceutyczne, 1936, **63**, 69–70; 79–82; 91–93; 111–114.
- [153] J. Suszko, *Z bieżących zagadnień w zakresie chemii i stereochemii alkaloidów kory chinowej*, referat wygłoszony na 97. Posiedzeniu Naukowym Oddziału Lwowskiego PTCh 25 maja 1936 r.
- [154] J. Suszko, *Asymetryczny atom siarki jako narzędzie w badaniach stereo-*

- chemicznych*, referat wygłoszony na 97. Posiedzeniu Naukowym Oddziału Lwowskiego PTCh 22 maja 1936 r.
- [155] J. Suszko, *Spuścizna naukowa Wiktora Grignarda*, referat wygłoszony na 127. Posiedzeniu Naukowym Oddziału Poznańskiego PTCh 15 grudnia 1936 r.
- [156] J. Suszko, *Dzieło V. Grignarda i jego owoce*, referat wygłoszony na 260. Posiedzeniu Walnego Zgromadzenia PTCh w Warszawie 21 stycznia 1937 r.
- [157] J. Suszko, *Dzieło V. Grignarda i jego owoce*, *Roczniki Chem.*, 1937, **17**, 43–52.
- [158] J. Suszko, *W sprawie programu studiów chemicznych na Wydziałach Matematyczno-Przyrodniczych*, *Wiad. Chem.*, 1948, **2**, 68–71.
- [159] J. Suszko, *Budowa cząsteczek organicznych*, Pierwsza Konferencja Teoretyczna Chemików Polskich, Bierutowice, 17–24 luty 1952 r., PWN, Warszawa 1954, s. 79–172.
- [160] J. Suszko, *Stanisław Glixelli 1882–1952*, *Wiad. Chem.*, 1953, **1**, 1–8.

MATERIAŁY ŹRÓDŁOWE

Niektóre informacje dotyczące wydarzeń z lat 30. i 40. zostały pozyskane podczas rozmowy z prof. dr Rufiną Ludwiczakówną, prof. drem Maciejem Wiewiórowskim i drem Włodzimierzem Trzebnym, którym z tego tytułu składam serdeczne podziękowanie.

Artykuł został opracowany głównie na podstawie:

1. Archiwalnych akt personalnych Profesora (Archiwum UAM, UJ).
2. Materiału zgromadzonego w archiwach UAM, PAN Oddz. Poznań, Bibl. Gł. UAM.
3. Kronik UP i UAM za lata 1930/31–1937/38, 1945–1955, 1955 56–1970 71.
4. Sprawozdań z posiedzeń PTCh zamieszczonych w *Rocznikach Chemii*.
5. Oryginalnych publikacji Jerzego Suszki zamieszczonych w czasopiśmie naukowych.
6. *15 lat pracy Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii UAM 1945–1960*, UAM, Seria Prac z Zakresu Dziejów Uniwersytetu Poznańskiego, Nr 1, Poznań 1961, s. 80–90.
7. R. S. Ludwiczak i M. Wiewiórowski, *Jerzy Suszko*, *Nauka Polska*, 1963, **6**, 57–61.
8. Polskie Towarzystwo Chemiczne, *Profesor Doktor Jerzy Suszko*, *Roczniki Chem.*, 1969, **43**, 649–652.
9. J. K. Podlewski, *Prof. Dr Jerzy Suszko, 1889–1972*, *Farmacja Polska*, 1973, **XXIX**, 100–102.

**JAK KOSMOLOGIA TŁUMACZY
POWSTANIE PIERWIASTKÓW CHEMICZNYCH?**
**HOW COSMOLOGY EXPLAINS
FORMATION OF CHEMICAL ELEMENTS?**

Marek Ilczyszyn

*Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego,
ul. F. Joliot Curie 14, 50-383 Wrocław*

Abstract

Wstęp

Rozpowszechnienie pierwiastków chemicznych

Teoria wielkiego wybuchu

Rodzaje nukleosyntezy

Ewolucja gwiazd a powstawanie pierwiastków chemicznych

Powstawanie pierwiastków chemicznych w procesach drugo-
oraz trzeciorzędowych

Piśmiennictwo uzupełniające

ABSTRACT

Cosmology is presented as a branch of science dealing with the Universe. The most important achievement in this field is the Big Bang theory accounting for the formation of the Universe by an explosion 10–25 billion years ago. This event was followed by different processes schematically divided into “Planck”, “hadron”, “lepton”, “radiation” and “galaxy” era (Tab. 1).

Universal abundance of elements is presented as a relation between logarithm of the elements (or isobars) abundance in the solar system and the atomic (or mass) numbers (Figs 1 and 2). These relations are treated as records of the Universe evolution. Four groups of the nucleosynthesis are presented according to this idea (Tab. 2): (1) primary reactions at the beginning of the Universe; (2) “burning” of light elements inside stars; (3) neutron capture inside stars; (4) photonuclear reactions inside strongly heated-up stars, natural disintegration of heavy elements inside and outside the stars, breaking of heavy elements in the interstellar space.

Light chemical elements — from hydrogen to lithium — were created during the first minutes after the Big Bang by primary nucleosynthesis processes (reactions 1–7). This mechanism is responsible for very high abundance of hydrogen (~90% of all atoms in the Universe) and helium (~9%). Heavy elements are produced up to now inside stars.

Special attention is paid to description of different stages and ways of star evolution (Fig. 3) and to relations of this processes to the nucleosynthesis inside stars (reactions 8–38). These processes strongly depend on the beginning mass of the star. Stars similar to the Sun are responsible for formation of carbon and oxygen only. In the bigger ones the elements up to the iron group can be formed. In the case of the largest ones supernova phenomenon is possible: the star that has exhausted its nuclear fuel, collapses into a superdense state, and explodes with a final burst of enormous energy. This is responsible for reactions from the group (4).

WSTĘP

Kosmologia jest nauką z pogranicza astronomii, fizyki i filozofii. Można ją też określić jako fizykę Wszechświata, zajmującą się wyjaśnianiem istnienia oraz historii wszelkich obiektów występujących w kosmosie, począwszy od cząstek elementarnych aż po galaktyki i ich gromady. Niekiedy nazwę „kosmologia” rezerwuje się dla badań struktury i ewolucji Wszechświata, a wszelkie próby rekonstrukcji genezy i dziejów poszczególnych układów materialnych – ciał niebieskich – nazywa się kosmogonią. Tak rozumiane dziedziny przenikają się nawzajem, przy czym kosmologię uważa się za naukę nadrzędną, gdyż badania kosmogoniczne prowadzi się na kanwie osiągnięć kosmologicznych. Te ostatnie zwykle opisuje się w postaci tzw. modeli kosmologicznych opartych na obserwacjach astronomicznych, prawach fizyki oraz na ich ekstrapolacjach.

W naszym wieku, zwłaszcza w jego drugiej połowie, kosmologia przestała być dziedziną zdominowaną przez spekulacje filozoficzne i przeobraziła się w naukę. Stało się to możliwe dzięki osiągnięciom teoretycznym oraz eksperymentalnym. Szczególne znaczenie ma tu Einsteinska teoria grawitacji, czyli ogólna teoria względności, na której opiera się współczesna kosmologia teoretyczna. Również olbrzymie wsparcie uzyskała kosmologia ze strony badań eksperymentalnych, zwłaszcza radioastronomicznych. Wspomnieć tu można o teleskopach rejestrujących światło emitowane przez odległe gwiazdy, o detektorach satelitarnych odbierających kosmiczne promieniowanie tła, które pozostało po bardzo wczesnym okresie ekspansji Wszechświata. Duże znaczenie mają też laboratoryjne badania własności cząstek elementarnych, gdyż akceleratory pozwalają poznać prawa fizyczne rządzące materią we wczesnym Wszechświecie.

Można odnieść wrażenie, że tak burzliwy rozwój badań naukowych nad własnościami Wszechświata znajduje odbicie w stosowanej obecnie terminologii. Oprócz określeń „kosmologia” i „kosmogonia”, nadal mających pewne zabarwienie filozoficzne, coraz częściej słyszymy terminy o wydźwięku wyraźnie naukowym: „astrofizyka” i „kosmochemia”.

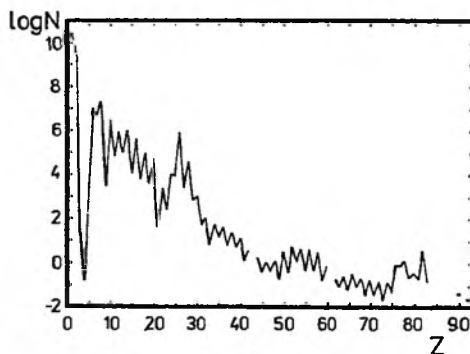
Pomimo niewątpliwych osiągnięć, uczeni zajmujący się Wszechświatem nadal dysponują bardzo ograniczoną bazą obserwacyjną. Rodzi to konieczność posługiwania się hipotezami. Bardzo ważnym założeniem jest traktowanie praw fizyki sprawdzonych na Ziemi oraz w jej najbliższym sąsiedztwie jako obowiązujących w całym Wszechświecie. Przyjmuje się też, że obserwacje astronomiczne wykonane na Ziemi są typowe dla całego Wszechświata. Oba te założenia są bardzo dobrze umotywowane i noszą nazwę „zasady kosmologicznej”.

ROZPOWSZECHNIENIE PIERWIASTKÓW CHEMICZNYCH

Bardzo ważnym rodzajem obserwacji astrofizycznych jest rejestrowanie rozpowszechnienia pierwiastków chemicznych we Wszechświecie. Opiera się ono w znacznej mierze na analizie promieniowania elektromagnetycznego do-

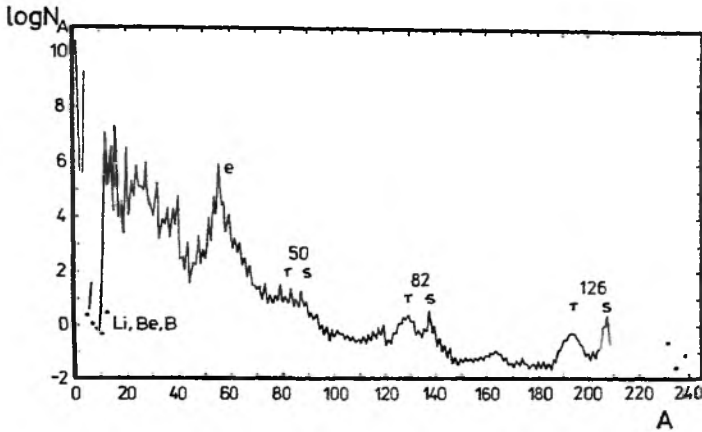
cierającego do nas z takich obiektów, jak materia międzygwiazdowa, gwiazdy czy też galaktyki. Olbrzymim wsparciem dla tych badań są urządzenia wysyłane w kosmos, gdyż pozwalają one ominąć ekranujące działanie atmosfery ziemskiej – przepuszcza ona jedynie promieniowanie w zakresie widzialnym oraz radiowym. Innym, bardzo ważnym rodzajem badań jest bezpośrednia analiza składu chemicznego obiektów pozaziemskich. Takie możliwości powstają dzięki spadającym na Ziemię meteorytom oraz dzięki lądowaniom pojazdów kosmicznych na sąsiadujących z Ziemią obiektach.

Na podstawie danych doświadczalnych pochodzących z układu słonecznego oraz z innych rejonów naszej galaktyki A. G. W. Cameron skonstruował krzywą rozpowszechnienia pierwiastków chemicznych nazywaną, zgodnie z zasadą kosmologiczną, uniwersalną krzywą rozpowszechnienia (rys. 1). Przedstawia ona zależność logarytmu względnych ilości pierwiastków ($\log N$) od ich liczb atomowych Z . Zwyczajowo liczba atomów danego pierwiastka określana jest tu w stosunku do liczby atomów krzemu w danym ośrodku, przy założeniu, że ta ostatnia jest równa 10^6 . Pożyteczna jest też zależność logarytmu względnych ilości izobarów ($\log N_A$) od liczb masowych A , nazywana krzywą rozpowszechnienia izobarów (rys. 2). Obie zależności są stale uzupełniane i weryfikowane dzięki nowym obserwacjom, jednak od kilkudziesięciu lat ich charakter nie ulega istotnym zmianom.



Rys. 1. Uniwersalna krzywa rozpowszechnienia pierwiastków chemicznych (wg V. Trimble). N oznacza liczbę atomów pierwiastka przypadającą na milion atomów krzemu, Z jest liczbą atomową odpowiadającą danemu pierwiastkowi

Rys. 1 i 2 pokazują, jak bardzo zróżnicowane jest rozpowszechnienie pierwiastków. Najliczniej występuje wodór stanowiący około 90% wszystkich atomów w całym Wszechświecie. Drugie miejsce zajmuje hel, ale jest go o rząd mniej od wodoru. Na resztę natomiast przypada mniej niż 1% całkowitej liczby atomów. Warto podkreślić, że ok. 90% tej reszty stanowią cztery lekkie pierwiastki: węgiel, tlen, azot i neon. Poczynając od węgla, pierwiastki parzyste (izobary parzyste) są bardziej rozpowszechnione od sąsiadujących z nimi pierwiastków nieparzystych (izobarów nieparzystych), a różnice te maleją ze wzros-



Rys. 2. Krzywa rozpowszechnienia izobarów (wg V. Trimble). N_A oznacza liczbę atomów izobaru przypadającą na milion atomów krzemu, A jest liczbą masową danego izobaru. Tzw. magiczne liczby 50, 82 oraz 126 oznaczają liczby neutronów w odpowiednich jądrach. Symbole e , r oraz s oznaczają procesy nukleosyntezy przedstawione w tekście oraz w tab. 2

tem liczby atomowej Z (liczby masowej A). Przykładem może być mała ilość fluoru i duża neonu oraz stosunkowo duże rozpowszechnienie tzw. jąder al-fowych: ${}^4\text{He}$, ${}^{12}\text{C}$, ${}^{24}\text{Mg}$. Odzwierciedlają się w ten sposób różnice trwałości jąder, gdyż najtrwalsze są tzw. jądra parzysto-parzyste (o parzystych liczbach Z i A), słabiej związane są jądra parzysto-nieparzyste oraz nieparzysto-parzyste, a najmniej trwałe są jądra o obu nieparzystych liczbach Z oraz A .

Jeśli pominąć nieregularności związane z parzystością i nieparzystością jąder, to zawartość pierwiastków (izobarów) na ogół spada ze wzrostem liczby atomowej Z (liczby masowej A). Niekiedy jednak pojawiają się odstępstwa od tej tendencji. Pierwszym jest niska zawartość we Wszechświecie litu, berylu oraz boru (Z odpowiednio 3, 4 oraz 5) w porównaniu z rozpowszechnieniem jąder o zbliżonych wartościach liczb Z i A . Drugim są maksima pojawiające się na wykresach 1 i 2. Szczególnie wyraźny pik dotyczy rozpowszechnienia żelaza i żelazowców (na rys. 2 zaznaczony symbolem e). Dalsze maksima odpowiadają jądom zawierającym tzw. magiczne liczby neutronów: 50, 82 oraz 126 (rys. 2).

Inna grupa prawidłowości dotyczy składu izotopowego pierwiastków. Na ogół przeważający jest udział izotopów lżejszych w składzie pierwiastków lekkich oraz izotopów o średnim ciężarze i cięższych w składzie pierwiastków ciężkich. Wyjątki od tej reguły są nieliczne. Granicę rozdzielającą te dwie grupy pierwiastków – lekkich i ciężkich – sytuuje się w kosmochemii w pobliżu jąder o $Z = 30$ oraz $A = 68$.

Dla niektórych gwiazd rejestruje się anomalie składu pierwiastkowego, czyli odchylenia od uniwersalnego rozpowszechnienia pierwiastków. Obserwacje te są bardzo ciekawe i ważne, gdyż pozwalają uchwycić związki między procesami nukleosyntezy a stanem i sposobem ewolucji gwiazd wykazujących specyficzny skład pierwiastkowy.

Na koniec tej części rozważań można stwierdzić, że występowanie pierwiastków chemicznych we Wszechświecie nie wykazuje korelacji z ich usytuowaniem w układzie okresowym. Jest ono podyktowane warunkami oraz regułami nukleosyntezy, a nie ich własnościami chemicznymi.

TEORIA WIELKIEGO WYBUCHU

Rozpowszechnienie pierwiastków można zrozumieć przez odwołanie się do teorii tłumaczących powstanie i rozwój Wszechświata. Znanych jest wiele prób rekonstrukcji jego historii, jednak współczesne dane eksperymentalne sugerują poprawność modeli Friedmana lub też modeli Friedmana–Lemaître'a. Różnią się one przewidywaniami przyszłości, poprawnie natomiast opisują obecny stan Wszechświata oraz wskazują na jego początek nazywany stanem osobliwym, w którym cała materia oraz energia były skoncentrowane w sposób nam nieznanym. W rozważaniach modelowych przyjmuje się, że w miarę zbliżania się do tego stanu wartości temperatury, ciśnienia oraz gęstości zmierzają do nieskończoności. W niektórych opracowaniach popularnonaukowych natomiast przedstawia się Wszechświat w tym stanie jako obiekt wielkości małej monety. Inaczej mówiąc, stan osobliwy jest dla nas wielką zagadką. Niektórzy przypuszczają, że do jego naukowego opisu konieczne jest stworzenie kosmologii kwantowej uwzględniającej kwantowe efekty grawitacji.

Okres końca stanu osobliwego nazywany jest erą Plancka lub epoką protonu. Skończył się on Wielkim Wybuchem, który sytuowany jest najczęściej pomiędzy 10 a 25 mld lat temu. Przyjmuje się, że jego konsekwencją jest ekspansja Wszechświata odkryta przez Hubble'a oraz opisywana zależnością $v = Hr$, gdzie r oznacza odległość obiektu — np. sąsiedniej galaktyki — oddalającego się od nas z prędkością („ucieczki”) v , H zaś jest współczynnikiem proporcjonalności, nazywanym obecnie stałą Hubble'a.

Warto może przypomnieć, że po raz pierwszy określenia „Big Bang” użył jeden z kosmologów żartobliwie, aby ośmieszyć przypuszczenie, że Wszechświat mógł narodzić się w wybuchu. Tymczasem współczesna wiedza kosmologiczna pozwala na rekonstrukcję ewolucji Wszechświata od Wielkiego Wybuchu do współczesności. Najważniejsze etapy tej historii oraz istotne dla nich zdarzenia i parametry przedstawiono schematycznie w tab. 1. Przeglądając ją warto zwrócić uwagę na niezwykle szybki przebieg zdarzeń w początkowej fazie rozwoju Wszechświata.

Przyjmuje się, że po Wielkim Wybuchu zaczęły obowiązywać znane nam prawa fizyki, pojawiły się takie elementy opisu naszej rzeczywistości, jak czas i przestrzeń. Przyпуска się też, że grawitony, czyli kwanty pola grawitacyjnego, oddzieliły się wtedy od reszty gorącej materii i przestały oddziaływać z cząstkami elementarnymi. Pozostałością tego zdarzenia powinno być tzw. tło grawitonowe, jednak jego detekcja nie jest obecnie możliwa.

Tabela 1. Schemat rekonstrukcji historii Wszechświata na podstawie teorii Wielkiego Wybuchu

Nazwy ery	Czas* (s – lata)	T (K)	Gęstość (g/cm ³)	Procesy fizyczne	Pozostałości
Plancka	do ok. 10 ⁻⁴⁴ s	?	?	kosmologia kwantowa, ustalenie równowagi między grawitonami a cząstkami elementarnymi	
Hadronowa	do 10 ⁻⁴ s	10 ³³	10 ⁹³	oddzielenie się grawitonów, plazma w równowadze, procesy anihilacji	tło grawitonowe? protony, neutrony
Leptonowa	do 10 s	10 ¹²	10 ¹⁴	procesy anihilacji, oddzielenie się neutrin	tło neutrinowe
Promienista	do 10 ⁶ lat	10 ¹⁰	10 ⁴	plazma i promieniowanie w równowadze, synteza helu i lekkich pierwiastków aż do litu, rekombinacja wodoru i oddzielenie się promieniowania elektromagnetycznego	hel, lekkie pierwiastki, wodór, promieniowanie tła
Galaktyczna	10–25 mld lat	3000	10 ⁻²¹	powstanie galaktyk, powstanie gwiazd, synteza pierwiastków chemicznych we wnętrzach gwiazd, powstanie planet i Ziemi	galaktyki, gwiazdy, pierwiastki chemiczne, planety, Ziemia
Współczesna część ery galaktycznej		2,7	od 10 ⁻³¹ do 10 ⁻²⁸	powstanie życia na Ziemi	życie, człowiek

* Czas liczony od Wielkiego Wybuchu.

W erze hadronowej, w warunkach olbrzymich temperatur oraz gęstości, najważniejszymi składnikami materii były cząstki silnie oddziałujące – hadrony. Ich najrozmaitsze odmiany znajdowały się w równowadze termodynamicznej. Poza cząstkami istniały też ich antycząstki oraz promieniowanie. W zderzeniach dochodziło do kreacji i anihilacji par złożonych z cząstek i antycząstek, jednak w miarę ochładzania oraz rozrzedzania się materii przewagę zyskiwały procesy anihilacji. Na koniec tej ery pozostały najtrwalsze hadrony: protony i neutrony, a także leptony. Być może doszło też wtedy do rozdzielenia – w skali galaktycznej lub jeszcze większej – materii od antymaterii.

W erze leptonowej istotnymi składnikami materii były nukleony oraz znaczne ilości leptonów i ich antycząstek. Były to m.in. pary elektron i pozyton, neutrina i antyneutrina. Procesy anihilacji sprawiły, że z leptonów przetrwały tylko elektrony oraz dwa rodzaje neutrin i antyneutrin. Następnie plazma – złożona m.in. z elektronów, protonów i neutronów – stała się przezroczysta dla neutrin i antyneutrin, które oddzieliły się tworząc neutrinowe promieniowanie tła. Jego detekcja, podobnie jak i rejestracja tła grawitonowego, leży poza granicami naszych możliwości.

W erze promienistej największy wkład do materii i energii miały cząstki promieniowania: fotony, neutrina, antyneutrina, czyli cząstki o zerowej masie spoczynkowej. Jednak gęstość promieniowania, zgodnie z teorią względności, spadała znacznie szybciej od gęstości materii korpuskularnej. Dlatego na koniec ery promienistej doszło do zrównania obu tych wielkości. Jednocześnie spadała energia fotonów, co umożliwiło tworzenie, już na początku ery promienistej, lekkich jąder atomowych, do litu włącznie. Pozostałością po tej erze jest też rejestrowane obecnie promieniowanie tła — promieniowanie elektromagnetyczne oddzieliło się wtedy od materii korpuskularnej i niemal przestało z nią oddziaływać. Warto podkreślić, że dostarcza ono dowodu potwierdzającego teorię Wielkiego Wybuchu i jest najskuteczniejszym, obok przesunięcia ku czerwieni w widmach galaktycznych, testem obserwacyjnym dla różnych koncepcji kosmologicznych.

Era galaktyczna rozpoczęła się, gdy gęstość energii promieniowania spadła poniżej gęstości materii korpuskularnej. W takich warunkach lokalne zagęszczenia materii nie były już rozbijane pod wpływem ciśnienia promieniowania. Dało to początek długotrwałym procesom formowania się galaktyk oraz — w wypadku mniejszych zagęszczeń — gwiazd. Ocenia się, że Układ Słoneczny ukształtował się około 5 mld lat temu, gdy Wszechświat osiągnął około 2/3 obecnej wielkości. W Słońcu oraz w innych gwiazdach reakcje syntezy jądrowej wytworzyły większość ciężkich pierwiastków.

RODZAJE NUKLEOSYNTEZY

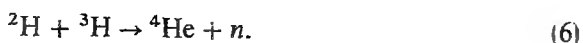
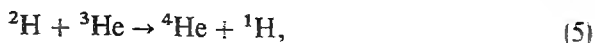
Proponowane teorie kosmologiczne starają się też wyjaśnić krzywą obserwowanego rozpowszechnienia pierwiastków chemicznych we Wszechświecie. Jest to istotne nie tylko dla zrozumienia budowy i własności Wszechświata, ale również dla wytlumaczenia jego ewolucji. Należy podkreślić, że skład pierwiastkowy Wszechświata jest bardzo ważnym testem dla proponowanych modeli kosmologicznych.

Wiadomo dzisiaj, że w kilka minut po Wielkim Wybuchu zaistniały warunki sprzyjające tzw. kosmicznej syntezie pierwotnej. Działo się to w środowisku charakteryzującym się znaczną temperaturą i gęstością materii (tab. 1). Liczne protony i neutrony tworzyły wtedy jądra deuteru



o energii wiązania około 2,2 MeV. Dlatego po obniżeniu energii fotonów poniżej tej wartości ustał proces rozpadu deuteronów oraz wytworzyły się warunki umożliwiające dalszą nukleosyntezę:





Początkowo sądzono, że również cięższe pierwiastki mogły powstać w procesach nukleosyntezy pierwotnej. Obliczenia wykazują jednak, że reakcje te zatrzymały się na tworzeniu jąder o liczbie masowej 7:



Na dalsze procesy nie pozwoliło szybkie stygnięcie materii oraz wyczerpanie się dostępnych neutronów.

Kolejnym środowiskiem sprzyjającym nukleosyntezie są gwiazdy. Szybko jednak przekonano się, że i one nie mogą być traktowane jako wyłączne miejsce powstawania pierwiastków. Szacuje się np., że mogły one wyprodukować jedynie 10% obserwowanych ilości helu. Dlatego dzisiaj przeważa pogląd o istotnym znaczeniu dwu „tygli nukleosyntezy”: supergęste stany początkowe w okresie gorącego wybuchu oraz gwiazdy.

Tab. 2 przedstawia schemat rozpoznanych procesów nukleosyntezy, podzielonych na cztery grupy w zależności od ich środowiska i charakteru. Pierwsza obejmuje wspomnianą już kosmiczną syntezę pierwotną prowadzącą do powsta-

Tabela 2. Schemat nukleosyntezy pierwiastków chemicznych

Grupa	Rodzaj przemiany
I	(nadgęsta pramateria) \rightarrow (${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$, ${}^3\text{He}$, ${}^4\text{He}$, ${}^7\text{Li}$)
II	${}^1\text{H} \rightarrow {}^4\text{He} \rightarrow {}^{12}\text{C} \rightarrow {}^{16}\text{O} \rightarrow {}^{20}\text{Ne}$ ${}^{12}\text{C} \rightarrow$ (Mg, Si, S, Ca i inne pierwiastki lekkie) ${}^{16}\text{O} \rightarrow$ (Mg, Si, S, Ca i inne pierwiastki lekkie) ${}^{20}\text{Ne} \rightarrow$ (Mg, Si, S, Ca i inne pierwiastki lekkie) \xrightarrow{e} (żelazowce)
III	(żelazowce) \xrightarrow{s} (pierwiastki ciężkie do bizmutu, np. ${}^{194}\text{Os}$, ${}^{99}\text{Tc}$, ${}^{192}\text{Os}$) (żelazowce) \xrightarrow{r} (pierwiastki ciężkie do bizmutu) (pierwiastki ciężkie do bizmutu) \xrightarrow{sr} (pierwiastki pozabizmutowe)
IV	(pierwiastki pozabizmutowe) \xrightarrow{l} (pierwiastki ciężkie do bizmutu) (żelazowce) \xrightarrow{p} (pierwiastki ciężkie do bizmutu) ${}^{20}\text{Ne} \xrightarrow{l}$ (Li, Be, B) ${}^{16}\text{O} \xrightarrow{l}$ (Li, Be, B) ${}^{12}\text{C} \xrightarrow{l}$ (${}^2\text{H}$, ${}^3\text{He}$)

I – procesy nukleosyntezy pierwotnej;

II – procesy nukleosyntezy w gwiazdach związane z wytwarzaniem energii, (e) spalanie krzemu i pierwiastków cięższych w dużych gwiazdach;

III – procesy nukleosyntezy drugorzędowej w gwiazdach, (r, s) wychwyty neutronów;

IV – procesy nukleosyntezy trzeciorzędowej, (l) rozbijanie jąder przez zderzenia z protonami, (p) reakcje fotojądrowe w gwiazdach, (sr) samorzutne rozszczepienia jąder.

nia pierwiastków lekkich. Do drugiej grupy zaliczane są egzoenergetyczne procesy „spalania” wodoru, helu i innych lekkich pierwiastk, aż do wytworzenia we wnętrzach masywnych gwiazd żelaza i elazowc. W trzeciej grupie znajdują się procesy wychwytu neutron przez ciężkie jądra w gwiazdach (tzw. procesy r oraz s). Grupa czwarta obejmuje procesy fotojądrowe w silnie rozgrzanych gwiazdach (proces p), naturalny rozpad pierwiastk cięższych od bizmutu, zachodzący również poza gwiazdami (proces sr), oraz rozbijanie cięższych jąder w ośrodku międzygwiazdowym (proces l).

Na podstawie standardowego modelu Wszechświata ocenia się, że synteza pierwotna trwa kilka minut. Pozostałe przemiany, ujęte w grupy od 2 do 4, trwają do dnia dzisiejszego, a wytworzenie sprzyjających warunk dla ich zaistnienia wymagało już bardzo długiego okresu czasu (tab. 1).

EWOLUCJA GWIAZD A POWSTAWANIE PIERWIASTK CHEMICZNYCH

Jak już wspomniano, materia międzygwiazdowa w sprzyjających warunkach podlega grawitacyjnemu zagęszczaniu. Do zainicjowania tego procesu konieczne jest jednak przekroczenie pewnej masy krytycznej obłoku. W ten sposób powstają obiekty o zróznicowanych masach, a gwiazdami – ściślej: ciałami niebieskimi obdarzonymi źródłami energii produkowanej w reakcjach termojądrowych – stają się zagęszczenia przekraczające 0,09 masy Słońca.

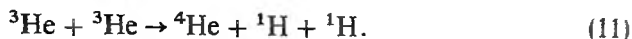
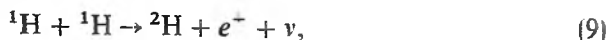
Kurczenie się protogwiazdy wywołane jest zachwianiem równowagi pomiędzy ciśnieniem gazu w jej wnętrze a ciężarem warstw położonych wyżej. W początkowym etapie przeobrażania si zagszonego obłoku w gwiazd konwekcja materii jest sposobem na transport energii z jego srodka na obrzeża. Pwniej mieszanie się materii we wnętrze zanika, a energia jest odprowadzana tylko przez promieniowanie. Gdy temperatura wntra protogwiazdy staje się odpowiednio wysoka, powstają warunki sprzyjające pierwszym reakcjom jądrowym z udziałem pierwiastk lekkich: deuteru, litu, berylu i boru. Deuter np. ulega spalaniu powyżej 0,5 mln stopni:



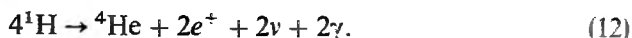
Znaczenie wymienionych proces jest jednak marginalne ze względu na ma zawarto tego rodzaju „paliwa” jądrowego.

Etap kontrakcji trwa kilkadziesiat milion lat dla obok podobnych do Słońca i znacznie krócej, rzdu stu tysięcy lat, dla obok najmasywniejszych – o masach kilkadziesiat razy przewyższających mas Słońca. Kończy się on osiągnięciem przez wnętrze protogwiazdy temperatury między 10 a 20 mln K, zależnie od jej wielkości. Mówimy, że w takich warunkach gwiazda osiąga wiek zerowy, gdyż rozpoczynają się w niej reakcje jądrowe z udziałem najobfitszego i najwydajniejszego paliwa, jakim jest wodór.

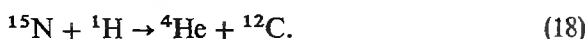
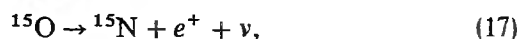
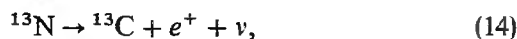
Możemy też powiedzieć, że zagęszczona materia, nazywająca się już gwiazdą, rozpoczyna proces wytwarzania energii oraz pierwiastków chemicznych. W gwiazdach wielkości Słońca, w temperaturze ok. 15 mln K dzieje się to w tzw. cyklu proton-proton (p-p):



Proces ten może przebiegać z różnymi modyfikacjami, ale efekt końcowy za każdym razem jest zgodny z sumarycznym schematem cyklu p-p:



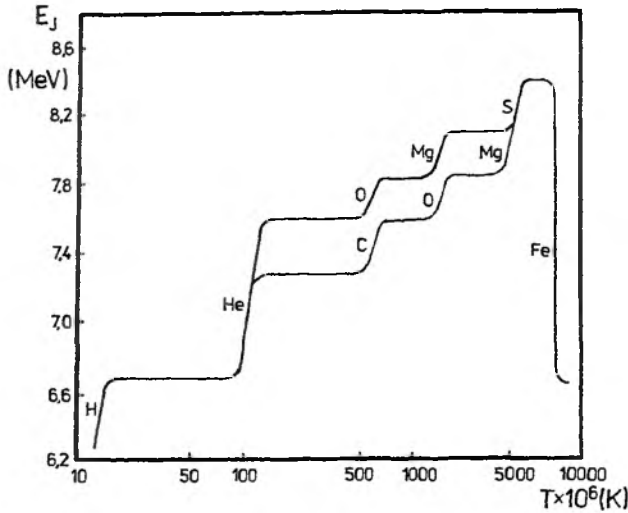
Cykl protonowy dotyczy przede wszystkim gwiazd pierwszego pokolenia – gwiazd powstałych na początku ery galaktycznej. Później narodziły się następne pokolenia gwiazd z materii międzygwiazdnej zasilonej w cięższe pierwiastki wytworzone w starszych gwiazdach. Stąd mogą się brać modyfikacje w procesie spalania wodoru w gwiazdach młodszych generacji. Najważniejszą z nich jest tzw. cykl węglowo-azotowy (CNO) zachodzący w obecności domieszek jąder węgla lub azotu:



Może on rozpocząć się od dowolnej reakcji, a jego sumarycznym wynikiem – podobnie jak w cyklu p-p – jest zamiana czterech protonów na jedno jądro ${}^4\text{He}$ (reakcja (12)). Jednak w niższych temperaturach (np. we wnętrzu Słońca) jego wydajność jest znacznie niższa od wydajności cyklu p-p.

Na rys. 3 przedstawiono schemat ewolucji różnych gwiazd, począwszy od ich wieku zerowego. Pierwszy, niemal pionowy odcinek zaopatrzonego symbolem H dla oznaczenia procesu spalania wodoru w cyklu p-p lub też CNO. Oba te procesy powodują zamianę czterech protonów na jedno jądro helu z wydzieleniem energii (reakcja (12)). Dlatego po zgromadzeniu większej ilości tego pierwiastka gwiazda zmienia się radykalnie – jej wnętrze ulega skurczeniu. Na rys. 3 kontrakcję grawitacyjną występującą po wyczerpaniu się paliwa wodrowego obrazuje odcinek poziomy.

Gwiazdy lekkie, o masach mniejszych od 0,5 masy Słońca, kończą swoją ewolucję już na tym etapie. W ich wnętrzach, w warunkach bardzo dużych



Rys. 3. Schemat ewolucji jądrowej gwiazd różnej wielkości (wg B. Kuchowicza). E_J oznacza energię wytworzoną w gwiazdzie od samego jej początku, przeliczoną na jeden proton biorący udział w procesie spalania wodoru. T jest temperaturą centrum gwiazdy. Odcinki niemal pionowe oznaczają spalanie pierwiastków, których symbole umieszczono po lewej stronie tych odcinków (wyjątkiem jest odcinek oznaczony symbolem żelaza, gdyż odnosi się on do rozpadu tego jądra). Natomiast odcinki poziome odpowiadają kontrakcji grawitacyjnej, w czasie której skład chemiczny gwiazdy nie zmienia się

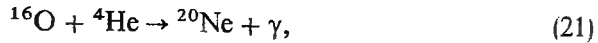
gęstości, elektrony tworzą tzw. gaz zdegenerowany. Jest to stan wynikający z fermionowej natury elektronów, cząstek podlegających zakazowi Pauliego. Dzięki kwantowo-mechanicznemu odpychaniu wytwarzają one ciśnienie przeciwdziałające grawitacyjnemu naciskowi zewnętrznych warstw. Gwiazda taka stygnie w postaci nazywanej białym karłem, a jej ostateczną postacią jest schłodzony obiekt nazywany czarnym karłem.

Inaczej zachowują się gwiazdy o masach przekraczających 0,5 masy Słońca, które po spalaniu wodoru przekształcają się w tzw. czerwone olbrzymy. Pogłębiają one swoją niejednorodność, a ich warstwy zewnętrzne zwiększają rozmiary nawet 50-krotnie. Grawitacyjne kurczenie (zapadanie) wewnętrznych warstw gwiazdy wywołuje natomiast wzrost temperatury w centrum do ok. 100 mln K. W tych warunkach gwałtownie zapala się hel, co oznaczono na rys. 3 kolejnym pionowym odcinkiem. Tzw. rozbłysk helu prowadzi do zniesienia degeneracji gazu elektronowego oraz do tworzenia węgla:



Jest to proces 3α przebiegający dwuetapowo: najpierw dwa jądra ${}^4\text{He}$ – nazywane cząstkami α – tworzą nietrwałe jądro ${}^8\text{Be}$, a po wychwycie kolejnego jądra helu powstaje węgiel.

W trakcie spalania helu dochodzi też do dalszych wychwytów cząstek α :



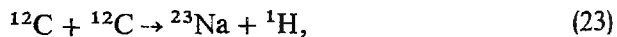
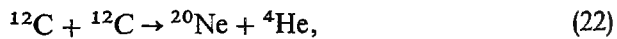
prowadzących przede wszystkim do wytwarzania tlenu. Na rys. 3 zaznaczono oddzielnie dwa skrajne przypadki: spalanie helu wyłącznie do jąder węgla oraz wyłącznie do jąder tlenu. W rzeczywistości tworzą się najczęściej gwiazdy, których centralne rejony (jądra) są mieszane: węglowo-tlenowe.

Gwiazda o masie Słońca jest czerwonym olbrzymem tylko przez kilkadziesiąt milionów lat. Pod koniec życia odrzuca ona swoje zewnętrzne warstwy, które tworzą tzw. mgławicę planetarną. Niekiedy z odrzuconego węgla powstaje otoczka grafitowa.

Po wyczerpaniu paliwa helowego wnętrza gwiazd o masach z przedziału 0,5–1,4 masy Słońca zastygają — podobnie jak i jeszcze lżejsze gwiazdy — w postaci nazywanej białym karłem. W ich jądrach węgiel i tlen są niemal krystaliczne, a gwiazdy takie podtrzymywane są dzięki odpychaniu kwantowemu elektronów (gazu zdegenerowanego). Teraz nie powstają nowe pierwiastki — ani węgiel, ani tlen nie ulegają dalszym przemianom — i nie wytwarza się energia jądrowa. Biały karzeł stygnąc nie kurczy się, gdyż wraz z obniżaniem temperatury nie zmniejsza się ciśnienie jego wnętrza — ciśnienie gazu zdegenerowanego. Czasami sąsiednia gwiazda dostarcza gazu, który spływa na białego karła, doprowadzając do wybuchu i do zsyntezowania nowych pierwiastków. Zwykle jednak powstaje obiekt całkiem wystygły, nazywany czarnym karłem.

W podobny sposób mogą zachować się gwiazdy większe, o masach zawartych w przedziale od 1,4 do ok. 3 mas Słońca. Dochodzą one do stabilnego stanu po uprzednim odrzuceniu części swojej materii, gdyż biały karzeł jest trwały, gdy jego masa nie przekracza pewnej wartości krytycznej.

Gwiazdy średniej wielkości, z przedziału od 3 do 8 mas Słońca, odróżniają od lżejszych zarówno wyższa temperatura oraz gęstość centralnej części, jak i możliwość zapalenia się węgla. W temperaturze ok. 500 mln K zachodzą w nich przemiany:

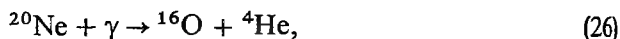


Proces ten może mieć przebieg gwałtowny, prowadzący do wybuchu supernowej. Jego rezultatem może być całkowite zniszczenie gwiazdy bądź też odrzucenie warstw zewnętrznych oraz utworzenie z reszty gwiazdy neutronowej — obiektu o gęstości porównywalnej z gęstością materii jądrowej. W tym ostatnim stadium siły grawitacyjne są równoważone przez ciśnienie gazu neu-

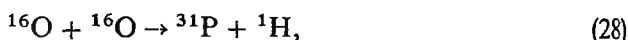
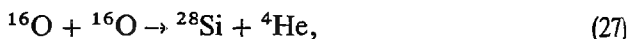
tronowego. Jest to zjawisko analogiczne do kwantowego odpychania elektronów w białym karle, gdyż neutrony też są fermionami. Gwiazda neutronowa po ostygnięciu osiąga stan równowagowy charakteryzujący się ustaniem reakcji jądrowych.

Najważniejsze, z punktu widzenia nukleosyntezy, są jednak gwiazdy duże, o masach przewyższających 8 mas Słońca. Tak masywne gwiazdy są rzadsze i dążą do samodestrukcji szybciej. Do podtrzymania ciężaru warstw zewnętrznych nie wystarcza już ciśnienie gazu zdegenerowanego, dlatego pod naciskiem zewnętrznych warstw wytwarzają się w nich bardzo wysokie temperatury i ciśnienia. Dla porównania można podać, że gwiazda o masie 20-krotnie większej od masy Słońca jest od niego ok. 20 tysięcy razy jaśniejsza, przez fazę fuzji wodoru przechodzi około tysiąca razy szybciej, a czerwonym olbrzymem staje się już po 10 mln lat zamiast 10 mld lat, jak w wypadku gwiazdy wielkości Słońca.

W dużych gwiazdach po spalaniu węgla kolejnym procesem jest przemiana neonu:



a po rozgrzaniu wnętrza gwiazdy do około miliarda stopni – spalanie tlenu:



Dalszy wzrost temperatury wnętrza gwiazdy do kilku mld K uruchamia procesy rozbijania niektórych jąder atomowych. Uwalniane w ten sposób protony i cząstki α (jądra ${}^4\text{He}$) są następnie przechwytywane przez inne, tworzone wcześniej jądra. W tzw. procesie e prowadzi to do coraz cięższych pierwiastków – aż do żelazowców. Powstają w ten sposób gwiazdy o jądrach zawierających żelazo, otoczonych koncentrycznymi warstwami zbudowanymi z coraz lżejszych pierwiastków, z zewnętrznymi warstwami bogatymi w resztki nie wypalonego wodoru.

W przemianach, jakim podlegają masywne gwiazdy, szczególne znaczenie ma gromadzenie się żelaza i żelazowców, gdyż są one najsilniej związanymi jądrami. Powstawaniu jąder lżejszych od żelazowców towarzyszy wydzielanie energii, natomiast jądra cięższe wymagają już dostarczania energii. Fakt ten przyczynia się do śmierci gwiazdy bogatej w żelazo i żelazowce, gdyż nie może ona dalej wytwarzać energii na drodze fuzji. W ekstremalnie wysokich temperaturach i gęstościach może natomiast dojść do endoenergetycznej przemiany żelaza w hel i neutrony:



oraz do wielu innych reakcji. Konsekwencją tego jest niestabilność gwiazdy kończąca się wybuchem supernowej, zapadaniem jądra, odrzuceniem warstw zewnętrznych lub też zniszczeniem całej gwiazdy. Powstaje albo wspomniana już wcześniej gwiazda neutronowa, albo tzw. czarna dziura. W tej ostatniej sile grawitacji są tak wielkie, że wywołują zakrzywienie czasoprzestrzeni uniemożliwiające wychodzenie promieniowania z jej wnętrza.

Duże znaczenie dla nukleosyntezy mają wybuchy supernowej. Wydziela się wtedy energia porównywalna z energią wytwarzaną przez Słońce w ciągu całego jego życia, a w przestrzeń kosmiczną wyrzucane są zwykle zewnętrzne, nie wypalone warstwy gwiazdy. W ten sposób obłoki materii międzygwiazdowej zostają wzbogacone w hel, węgiel, tlen i w inne pierwiastki. Za oddalającą się falą uderzeniową syntezowane są też nowe pierwiastki, gdyż bardzo wysoka temperatura sprzyja reakcjom jądrowym niemożliwym w gwiazdach spalających się spokojnie.

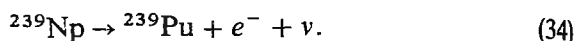
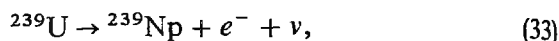
POWSTAWANIE PIERWIĄSKÓW W PROCESACH DRUGO- ORAZ TRZECIORZĘDOWYCH

W poprzednim rozdziale przedstawiono procesy nukleosyntezy przebiegające w gwiazdach i polegające na egzoenergetycznych reakcjach między naładowanymi cząstkami. Tymczasem w tego typu oddziaływaniach z udziałem ciężkich pierwiastków pojawiają się przeszkody. Biorą się one nie tylko z niekorzystnego bilansu energetycznego reakcji, ale również z istnienia bardzo dużych barier kulombowskich pomiędzy oddziałującymi, naładowanymi dodatnio jądrami. Zwłaszcza z tego ostatniego powodu drastycznie spada prawdopodobieństwo łączenia się coraz to cięższych jąder o $Z > 30$ z protonami (a tym bardziej z cięższymi jądrami), nawet w ekstremalnie wysokich temperaturach.

Ta ostatnia przeszkoda znika jednak, gdy jądra bombardowane są neutronami. W odpowiednich warunkach dochodzi wtedy do nukleosyntezy inicjowanej przez tzw. wychwyty neutronów. Zdolne są do niej jądra ciężkie, od żelazowców wzwyż, obdarzone odpowiednio dużymi przekrojami czynnymi na ten wychwyty. Dlatego przyłączanie neutronów na większą skalę staje się możliwe w gwiazdach, które powstały z materii gwiazd wcześniejszych pokoleń, z materii już wzbogaconej w cięższe pierwiastki. Jest to zatem proces drugorzędowy.

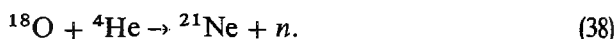
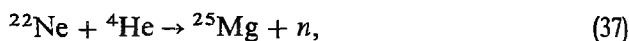
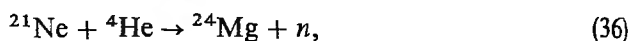
Jądro po przechwyceniu neutronu zamienia się w cięższy izotop tego samego pierwiastka, który albo pozostaje trwałym produktem tej nukleosyntezy, albo też — gdy jest nietrwałym nuklidem — podlega tzw. przemianom β^- . Przykładem może być zamiana uranu ($Z = 92$) w neptun ($Z = 93$) przez wy-

chwyt neutronu i przemianę β^- , a następnie zamiana neptunu w pluton ($Z = 94$) przez przemianę β^- :



Widzimy, że wychwytywanie neutronu prowadzi do powstania izotopu o liczbie masowej A powiększonej o jednostkę, a po przemianie β^- dochodzi do utworzenia izobaru o liczbie atomowej Z powiększonej o jednostkę. Oba te zjawiska nazywamy procesem s , gdy wychwytywanie neutronów jest wolny i przemiana β^- nadąża za nim. W przeciwnym razie mówimy o procesie r , czyli o szybkim wychwytywaniu neutronów, w którym przemianę β^- poprzedza seria kolejnych wychwytywań neutronów powodująca odpowiedni wzrost liczby masowej jądra za nim wzrośnie jego liczba atomowa.

Do zaistnienia omawianych przemian konieczne jest wytwarzanie neutronów. Dostarczać je może spalanie węgla, tlenu (reakcje (25) i (29)) oraz innych pierwiastków lekkich:



w czerwonych olbrzymach i w nadolbrzymach.

Procesy wychwytywania neutronów nie tłumaczą powstania niektórych ciężkich jąder — jest ich około 20 — nazywanych nuklidami pominiętymi. Kiedyś proponowano wytłumaczyć ich tworzenie reakcjami jądrowymi z udziałem protonów. Dzisiaj sądzi się, że mechanizm tego zjawiska, dalej nazywanego procesem p , jest inny. Prawdopodobnie polega on na reakcjach fotojądrowych, w których jądro pochłania kwant γ oraz wydziela neutron, proton lub też cząstkę α [są to odpowiednio reakcje: (γ, n) , (γ, p) lub (γ, α)]. Przypuszcza się, że sprzyjające procesowi p warunki panują w gwiazdach supernowych przy eksplozyjnym spalaniu węgla czy też tlenu. W bardzo wysokich temperaturach — rzędu kilku mld K — tworzą się wtedy duże ilości kwantów γ , które mogą być odpowiedzialne za reakcje fotojądrowe prowadzące do tworzenia niektórych, niezbyt rozpowszechnionych, ciężkich jąder. Tak można wytłumaczyć powstanie jądra pominiętego ${}^{158}\text{Dy}$ w wyniku przemiany ${}^{160}\text{Dy}$ w dwu reakcjach (γ, n) . Widzimy zatem, że proces p powoduje degradację jądra polegającą na wybiciu z niego jakiegoś nuklidu. Jest to zatem przemiana trzeciorzędowa biegnąca w kierunku odwrotnym do procesów r oraz s .

Ciężkie pierwiastki, które powstały w gwiazdach w procesach drugorzędowych, mogą podlegać jeszcze innym przemianom określanym jako trzeciorzęd-

dowe. W procesie I są one rozbijane przez protony do postaci lekkich pierwiastków: Li, Be, B oraz izotopów ^2H i ^3He . Dzieje się tak w przestrzeni kosmicznej po wybuchach gwiazd. Z kolei w każdych warunkach, również ziemskich, nietrawne jądra ulegają naturalnemu rozpadowi promieniotwórczemu określanemu tu jako proces sr.

Podziękowanie

Dziękuję panu doc. dr. hab. Andrzejowi Sołtanowi za wnikliwą recenzję i cenne uwagi.

PIŚMIENICTWO UZUPEŁNIAJĄCE

- [1] D. D. Clayton, *Principles of Stellar Evolution and Nucleosynthesis*, McGraw-Hill, New York 1968.
- [2] B. Kuchowicz, J. T. Szymczak, *Dzieje materii przez fizyków odczytane*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1978.
- [3] B. Kuchowicz, *Kosmochemia*, PWN, Warszawa, 1979.
- [4] M. Heller, J. Życiński, *Wszechświat i filozofia*, Polskie Towarzystwo Teologiczne, Kraków 1980.
- [5] *Encyklopedia fizyki współczesnej*, PWN, Warszawa 1983.
- [6] P. J. E. Peebles, D. N. Schramm, E. L. Turner, R. G. Kron, *Ewolucja Wszechświata*, Świat Nauki, Nr 12, 27 (1994).
- [7] R. Kirshner, *Pierwiastki Ziemi*, Świat Nauki, Nr 12, 35 (1994).
- [8] P. Atkins, *Kraina pierwiastków* (seria Science Masters), Wydawnictwo CIS oraz PRESS-PUBLICA, Warszawa 1996.

Praca wpłynęła do Redakcji 18 listopada 1997

**POSZUKIWANIE NOWYCH LEKÓW
NA BAZIE CISPLATYNY**
**SEARCH FOR THE NEW DRUGS
BASED ON CISPLATIN**

Rafał Wysokiński

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich,
Politechnika Wrocławska,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

Abstract

Wprowadzenie

Struktura i właściwości cisplatyny

Dystrybucja leku w organizmie. Receptory

Efekty uboczne. Nefrotoksyczność

Analogi cisplatyny

Piśmiennictwo cytowane

Niniejsza praca była prezentowana na IV seminarium „Chemia bionieorganiczna” organizowanym pod kierunkiem prof. dr. hab. W. Wojciechowskiego w Zakładzie Teorii i Struktury Związków Nieorganicznych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

ABSTRACT

Cancer therapy is one of most the challenging tasks for medicine at the end of this century. The subject of discussion in this paper is cisplatin which about thirty years ago has awaked a hope for an effective treatment of cancer. The following problems have been reviewed: the effect of various substituents on the biological activity of the compounds: *cis*-PtAm₂X₂ (where Am is ammine or amine and X is an anionic group), the mechanism of action of cisplatin and the structures of its coordination compounds with DNA. The side effects of cisplatin therapy, in particular its nephrotoxicity, and the attempts to establish the structure-activity relationship have also been discussed. The second and third generation of platinum-based drugs are presented, including the cisplatin drugs which are joint with some biologically active compounds. They act as the vectors delivering the drug directly to the cancerous cells, hereby decreasing toxicity of these drugs.

WPROWADZENIE

Choroby nowotworowe stanowią jedną z największych zagadek i wyzwań medycyny XX w. Oczywiście są więc trudności w leczeniu schorzenia, o którym wiadomo coraz więcej, ale cały czas zbyt mało, by można je skutecznie leczyć. W historii walki z rakiem istniało wiele hipotez dotyczących zarówno przyczyn, jak i skutków transformacji nowotworowej w komórce. Niestety, dotychczas żadna z nich nie doprowadziła do opracowania skutecznego leku i często jedyną możliwą terapią jest zabieg chirurgiczny.

Mianem chorób nowotworowych określa się wiele schorzeń, które są indukowane różnymi czynnikami. Przede wszystkim są to czynniki chemiczne i fizyczne, ale znane są również nowotwory uwarunkowane genetycznie lub pochodzenia wirusowego.

W powstawaniu nowotworu podstawową rolę odgrywają dwie klasy genów: protoonkogeny, które stymulują wzrost komórki oraz geny supresorowe, które go ograniczają. Razem obie klasy genów odpowiadają za większość niekontrolowanych proliferacji komórek. Mutacja protoonkogenu może powodować wytwarzanie zbyt dużej ilości kodowanego przez siebie białka, co stymuluje nadmierny wzrost komórkowy. Z kolei mutacje w obrębie genów supresorowych pozbawiają komórkę podstawowych mechanizmów hamujących nadmierny jej wzrost. Zazwyczaj, aby rozwinął się proces nowotworowy, musi ulec mutacji kilka genów regulatorowych, kontrolujących cykl życiowy komórki. Ponadto, proces nowotworowy może być potęgowany przez mutacje powstałe w obrębie innych genów, umożliwiając proliferującej komórce rozprzestrzenianie się w organizmie.

W obronie przed nowotworem organizm ludzki dysponuje co najmniej kilkoma, występującymi na poziomie komórkowym, mechanizmami. Należy do nich m.in. proces apoptozy, kontrolujący poprawność informacji genetycznej. Wiadomo np., że proces kontrolowanej śmierci komórki (apoptoza) może być indukowany przez uszkodzenie chromosomalnego DNA, a także uaktywnienie się onkogenu lub unieczynnienie genu supresorowego. Innym procesem, który chroni przed nieśmiertelnością komórek, jest mechanizm zliczający liczbę pokoleń, przez które komórka już przeszła. W procesie tym uczestniczą segmenty DNA występujące na końcu chromosomów, zwane telomerami. W większości komórek człowieka telomery ulegają nieznacznemu skracaniu przy kolejnych podziałach komórkowych. Skrócenie telomerów poniżej pewnej wartości progowej jest sygnałem dla komórki do wejścia w okres starzenia. Jeśli komórki wciąż będą się dzielić, to po nadmiernym skróceniu telomerów chromosomy w komórce zaczną pękać, co w rezultacie doprowadzi do śmierci komórki [1].

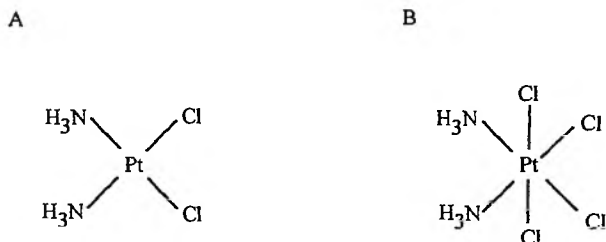
Pomimo istnienia wielu mechanizmów ochronnych, zabezpieczających organizm przed transformacją nowotworową, są one często niewystarczające, a choroby nowotworowe wciąż stanowią poważne zagrożenie. Stąd koniecz-

ność dalszych prac nad ostatecznym poznaniem patogenezы tego typu schorzeń oraz badań nad opracowaniem nowych i doskonaleniem znanych już terapii antynowotworowych.

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI CISPLATYNY

Wiele ważnych odkryć jest dziełem przypadku, wystarczy wspomnieć penicylinę odkrytą przez A. Fleminga. Podobnie przypadkowe było odkrycie przez Rosenberga bardzo intrygujących właściwości związku, który był znany od dawna jako sól Peyrona (zsyntezowana w roku 1844 [2]). Rosenberg, w trakcie biofizycznych badań nad zachowaniem się kolonii bakterii *Escherichia coli* w polu elektrycznym, zaobserwował ich filamentację, tj. efekt biologiczny polegający na zahamowaniu tylko podziału, a nie wzrostu bakterii. Efekt ten spowodowały chloroaminowe kompleksy platyny powstające w nieznacznych ilościach (ok. 10 ppm) w wyniku oddziaływania elektrod platynowych ze składnikami pożywki.

Analiza wykazała, że kompleksami tymi były: *cis*-diaminadichloroplatyna (II) (sól Peyrona) i *cis*-diaminatetrachloroplatyna(IV) [3] (rys. 1). Obserwacja

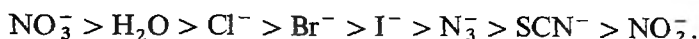


Rys. 1. Pierwsze kompleksy platyny wykazujące właściwości antynowotworowe

ta okazała się bardzo interesująca, wskazywała bowiem, że oba związki mają zdolność hamowania podziału komórki, bez wywoływania nadmiernego efektu toksycznego (zachowanie przez bakterie zdolności wzrostu) [4]. Te właściwości obu kompleksów zwróciły uwagę na możliwość zastosowania ich w terapii antynowotworowej. Ostatecznie, związek *cis*-[Pt^{II}(NH₃)₂Cl₂] uzyskał status leku i w wielu krajach, m.in. w Polsce, został zarejestrowany pod nazwą cisplatyna. Związek ten jest obecnie rutynowo stosowany w leczeniu nowotworów jąder i jajników oraz coraz częściej przeciw nowotworom głowy i pęcherza. Od momentu wprowadzenia cisplatyny do praktyki klinicznej spadła znacznie śmiertelność spowodowana nowotworem jąder [5]. Typowe dawki leku to 100 mg/dzień, podawane pacjentom w cyklach trwających nieprzerwanie przez ponad 5 dni [6]. Związek stosowany jest zarówno w terapii mono-, jak i wielolekowej. Na ogół, lepsze rezultaty uzyskuje się, podając cisplatynę łącznie z cy-

tostatykami o odmiennym działaniu ubocznym (winblastyna, cyklofosfamid, bleomycyna) [5].

W kwadratowym kompleksie *cis*-DDP (rys. 1A) można wyróżnić dwa różne typy ligandów: inertne ligandy aminowe oraz labilne ligandy anionowe. Wpływ ligandów anionowych na aktywność biologiczną leku badano dla związków typu *cis*-Pt(NH₃)₂X₂. Podstawienie wielu różnych ligandów pozwoliło ułożyć je w szereg względnej labilności:

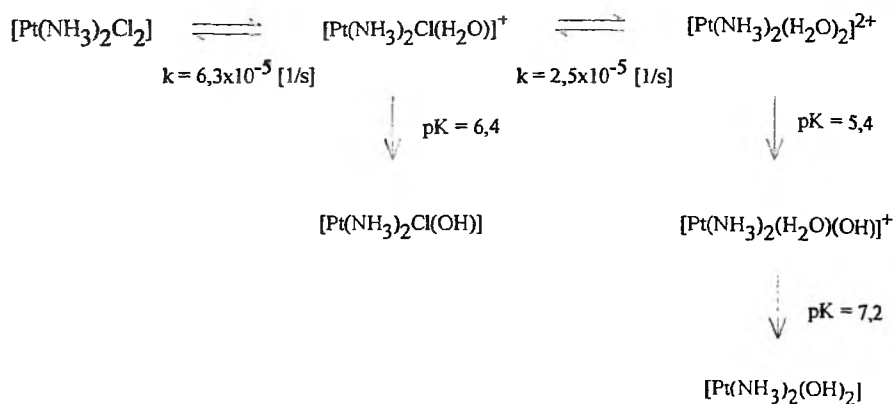


Najlepsze efekty lecznicze uzyskano dla kompleksów o umiarkowanie labilnych ligandach: Cl⁻, Br⁻. Ligandy bardziej labilne (NO₃⁻, H₂O) tworzą związki bardziej toksyczne, silniej związane ligandy natomiast, np. SCN⁻, dostarczają kompleksów nieaktywnych. Warunek umiarkowanej labilności jest logiczny, lek bowiem powinien być w takim stopniu inertny, by nie został związany przed dotarciem do miejsca przeznaczenia, i dostatecznie labilny, by mógł reagować z odpowiednim receptorem. Wpływ ligandów obojętnych badano na dichlorkowych kompleksach typu *cis*-PtCl₂Am₂, gdzie Am to: aminy alifatyczne, alicykliczne, aromatyczne oraz heterocykliczne. Wydaje się, że ta grupa ligandów wywiera decydujący wpływ na działanie biologiczne, gdyż niekiedy nawet niewielka zmiana w strukturze aminy powoduje drastyczny skok w aktywności antynowotworowej lub toksyczności związku [3].

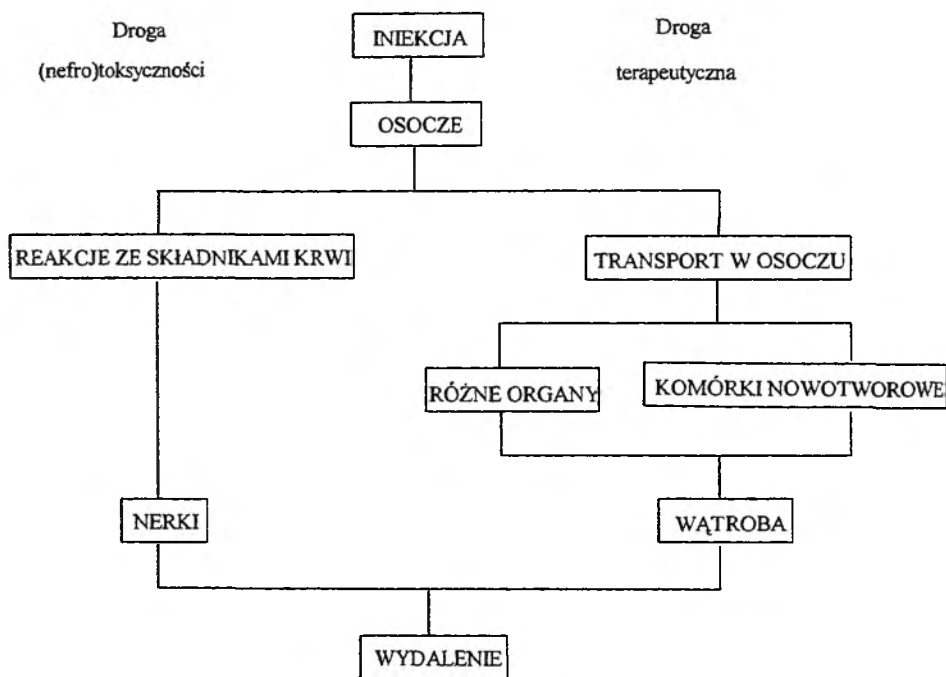
Podsumowując, należy stwierdzić, że w celu uzyskania pożądanego efektu konieczne wydaje się utrzymanie geometrii *cis* dwóch ligandów aminowych (symetrycznych lub niesymetrycznych, chelatujących lub jednomiejscowych) mających przynajmniej jedną grupę NH. Wymagana jest ponadto obecność umiarkowanie związanego liganda anionowego, wykazującego, w porównaniu z aminą, słabszy efekt *trans* [6, 7].

DYSTRYBUCJA LEKU W ORGANIZMIE. RECEPTORY

Podawana w iniekcjach dożylnych cisplatyna powinna, ze względu na wysokie stężenie jonów chlorkowych w osoczu (ok. 0,1 M), wykazywać odpowiednią bierność. Jednak część wprowadzonego leku, ulegając reakcjom hydrolizy (rys. 2) i deprotonacji, wiąże się z białkami surowicy i w znacznym stopniu jest usuwana z organizmu (do 70% w ciągu pierwszych 24 h) [3] (rys. 3). Pozostała część, w nie zmienionej formie transportowana przez krew, przenika w transporcie biernym (kompleks obojętny) przez błony komórkowe różnych organów, w tym również komórek nowotworowych [8]. Czas retencji leku jest różny dla poszczególnych organów i obniża się w kolejności: nerki > wątroba > płuca > narządy płciowe > śledziona > pęcherz > nadnercza > okrężnica > serce > trzustka > jelito cienkie > skóra > żołądek > mózg [9].



Rys. 2. Mechanizm hydrolizy cisplatyny wewnątrz komórki [7]



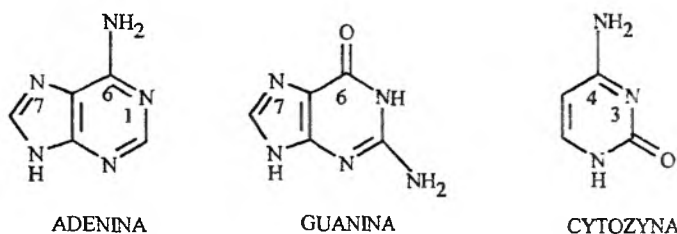
Rys. 3. Droga leku w organizmie [7]

We wnętrzu komórki stężenie jonów chlorkowych spada do około 4 mM, co powoduje hydrolizę leku. Wykazano, że przy takim stężeniu jonów Cl^- , w 42% związku co najmniej jeden jon chlorkowy zastąpiony jest cząsteczką wody [10]. Wydaje się, że najbardziej prawdopodobnymi formami leku, odpowiedzialnymi za efekt cytotoksyczny, są jony $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$

i $cis\text{-[Pt(NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O)OH]}^+$, zdolne do reakcji z różnorodnymi nukleofilami wewnątrzkomórkowymi (DNA, RNA, białka) [3].

Dodatkowo naładowane kompleksy platyny są elektrostatycznie przyciągane przez mającą zewnętrzny ładunek ujemny nić DNA [10]. Głównym receptorem komórkowym leku jest DNA i to właśnie reakcja z jądrowym DNA warunkuje efekt terapeutyczny leku. Transferowi kompleksu do DNA sprzyjają reakcje z donorami siarkowymi metioniny oraz, być może, utlenioną formą glutationu [6], którego stężenie w cytoplazmie jest rzędu 0,5–10 mM [11]. Tego typu reakcje platyny z DNA, przebiegające z tworzeniem struktur pośrednich, mogą mieć znaczenie biologiczne dla komórek o wysokim stężeniu jonów chlorkowych (w komórkach wątroby $[\text{Cl}^-] = 150 \text{ mM}$), gdzie platynacja DNA przez akwakompleksy jest mniej prawdopodobna [12].

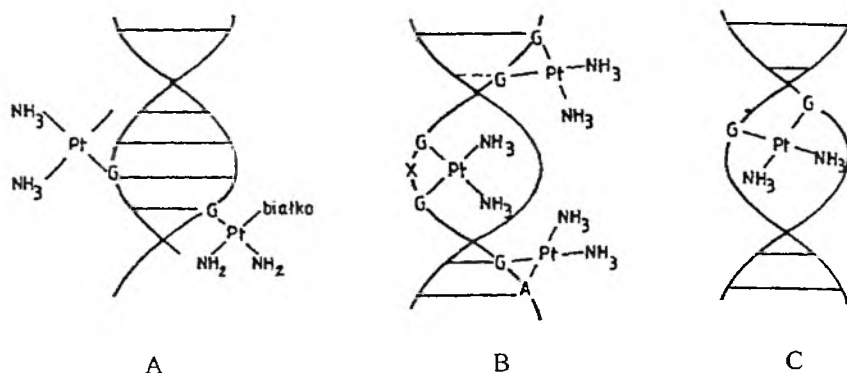
Pierwszy etap reakcji form aktywnych leku z DNA polega na tworzeniu kowalencyjnego wiązania z atomami azotu guaniny, adeniny oraz cytozyny. Wykazano, że reakcją najbardziej uprzywilejowaną jest reakcja z atomem N-7 guaniny (rys. 4). Dalsze reakcje mogą przebiegać w różnych kierunkach, prowadząc do powstania chelatów z atomami azotu N-6 i N-7 lub N-6 i N-1 adeniny oraz N-4 i N-3 cytozyny, a także N-7 i O-6 guaniny [4].



Rys. 4. Zasady azotowe DNA tworzące związki koordynacyjne z cisplatyną

Utworzenie wymienionych chelatów jest równoznaczne z powstaniem dodatkowych wewnątrznicowych lub międzynicowych wiązań w DNA (rys. 5). Sיעiowanie wewnątrznicowe (ang. *intrastrand cross-linking*) stanowi powyżej 60% wszystkich produktów koordynacji cisplatyny do DNA. Wysłunięto hipotezę, że ten typ sיעiowania (1,2-d(GpG) lub 1,2-d(ApG)) determinuje efekt terapeutyczny, co potwierdzają badania komórek nowotworowych pobranych od pacjentów leczonych cisplatyną. Badania te wykazały bowiem obecność tych wewnątrznicowych struktur w komórkach oraz wykazywały dobrą korelację między liczbą tych struktur a efektem leczniczym [3].

W badaniach *in vitro* stwierdzono natomiast zależność między wielkością efektu cytotoksycznego a reakcjami tworzenia wiązań międzynicowych, które stanowią nie więcej niż kilka procent w porównaniu do wszystkich wiązań między DNA a związkami platyny [4]. Mimo że wiązań tych jest stosunkowo niewiele, eliminacja tak uszkodzonego materiału genetycznego zachodzi bar-



Rys. 5. Prawdopodobne struktury związków koordynacyjnych z cisplatyną: A – produkty jedno-miejscowej wymiany, B – chelaty wewnątrzniciove, C – kompleksy międzyciove [5]

dzo powoli. Zauważono ponadto, że fragmenty DNA zawierające wiązania wewnątrzniciove (ang. *1,2 intrastrand cross-linking*) usuwane są z tą samą szybkością zarówno w komórkach wrażliwych, jak i opornych na działanie leku. Szybko też eliminowane są jednopodstawione addukty lek-DNA (ok. 75% zostaje usunięte w pierwszych 24 godzinach po podaniu leku [3]). Uwzględnienie kluczowej roli mechanizmów naprawczych DNA w uzyskiwaniu odpowiednich efektów leczniczych predystynuje, jako wiodącą, hipotezę, że to właśnie sieciowanie międzyciove (rys. 5C) jest głównie odpowiedzialne za cytotoksyczność cisplatyny. Jak dotąd, żadna z tych hipotez nie znalazła ostatecznego potwierdzenia, żadna też nie została definitywnie odrzucona.

Skutkiem koordynacji cisplatyny do DNA jest lokalne zaburzenie w strukturze podwójnej helisy DNA. Zmianie ulega m.in. specyficzne oddziaływanie występujące między równoległe ułożonymi zasadami azotowymi, tzw. *stacking*. Selektowność w atakowaniu przez cisplatynę komórek nowotworowych częściej niż komórek normalnych jest tłumaczona zaburzeniami pewnych enzymów naprawczych w komórkach transformowanych nowotworowo. Zasadniczym efektem leczenia tym preparatem jest wstrzymanie syntezy DNA w komórkach nowotworowych [13].

EFEKTY UBOCZNE. NEFROTOKSYCZNOŚĆ

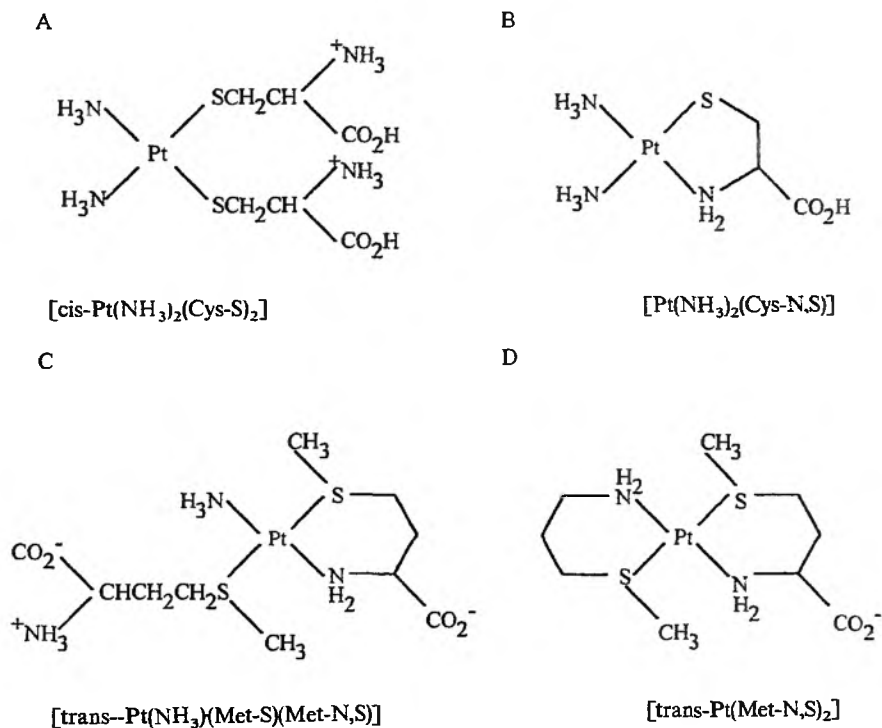
Testy przeprowadzone na zwierzętach doświadczalnych oraz wyniki badań klinicznych wykazały znaczące, niekorzystne efekty uboczne stosowania cisplatyny. Stwierdzono, że *cis-DDP* zaburza prawidłową funkcję nerek oraz narządu słuchu, powoduje ponadto nudności i wymioty [5]. Lek działa również niekorzystnie na układ krwiotwórczy [4]. Z powodu tych szkodliwych działań ubocznych podjęto próby ustalenia korelacji między strukturą związku a jego własnościami terapeutycznymi oraz toksycznością.

Reszty naturalnych aminokwasów mogą zawierać trzy różne formy donora siarkowego: donor tiolowy (sulfhydrylowy) występujący w cysteinie, donor

tioeterowy, charakterystyczny np. dla metioniny, oraz utlenioną formę grupy tiolowej, grupę disiarczkową [14]. Reakcje cisplatyny z donorami siarkowymi mają ogromne znaczenie dla aktywności biologicznej leku. Po pierwsze, wpływają na transport cisplatyny do DNA, po drugie – są główną przyczyną toksyczności leku.

Wysokie powinowactwo platyny do grup tiolowych powoduje m.in. to, że część wprowadzonego związku wiąże się z białkami osocza, po czym jest w znacznym stopniu usuwana z organizmu (do 70% w pierwszych 24 h) [3]. Koordynacja białek krwi do jonu platyny zachodzi w wyniku reakcji grup tiolowych aminokwasów z formami uwodnionymi lub z formą macierzystą leku. Ustalono, że podstawowy składnik osocza, albumina, reaguje z kompleksami platyny, wiążąc się za pomocą grup —SH cysteiny (cys-34), co prowadzi do zmian w strukturze białka oraz w niektórych jego funkcjach fizjologicznych, jak np. zdolności do wiązania hemu i bilirubiny [4]. Wykazano ponadto zdolność cisplatyny do wiązania się z donorem siarkowym metioniny (np. α_2 -makroglobuliny), a z moczu pacjentów wyizolowano struktury typu $[\text{Pt}(\text{L-Met})_2]$ [15] (rys. 6).

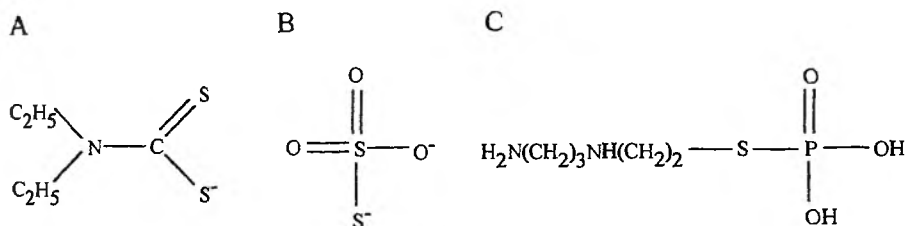
Z wymienionych wcześniej efektów ubocznych stosowania cisplatyny szczególnie groźna wydaje się toksyczność w stosunku do nerek. W leczeniu



Rys. 6. Struktury powstające podczas reakcji cisplatyny z cysteiną (A, B) oraz metioniną (C, D) [15]

cisplatiną zaobserwowano obniżenie działalności peroksydazy glutationowej, co objawia się dysfunkcją mitochondrialną nerek. Jednakże, dokładne wskazanie enzymów, których dysfunkcja odpowiedzialna jest za nefrotoksyczność, nie jest jeszcze możliwe. Podobnie mało znany jest mechanizm inaktywacji tych enzymów [16].

Próby zmniejszenia nefrotoksyczności, bez pełnego zrozumienia przyczyn tego procesu musiały, siłą rzeczy, ograniczyć się prawie wyłącznie do podawania związków zawierających w swej strukturze donorowe atomy siarki. Ich działanie, wykorzystujące powinowactwo platyny do siarki, polega na związaniu leku w nietoksyczne kompleksy, a następnie wydaleniu z moczem pacjenta. Przykładami tych związków są: dietyloditiokarbaminian sodu (ddtc^-), tiosiarczan sodu (TS^-), kwas S-2-(3-aminopropylamino)etylotiofosforowy (WR-2721) (rys. 7). W celu ograniczenia nefrotoksyczności próbuje się również wykorzy-



Rys. 7. Struktury związków – inhibitorów nefrotoksyczności: A – dietyloditiokarbaminian, B – tiosiarczan, C – kwas S-2-(3-aminopropylamino)etylotiofosforowy (WR-2721) [15]

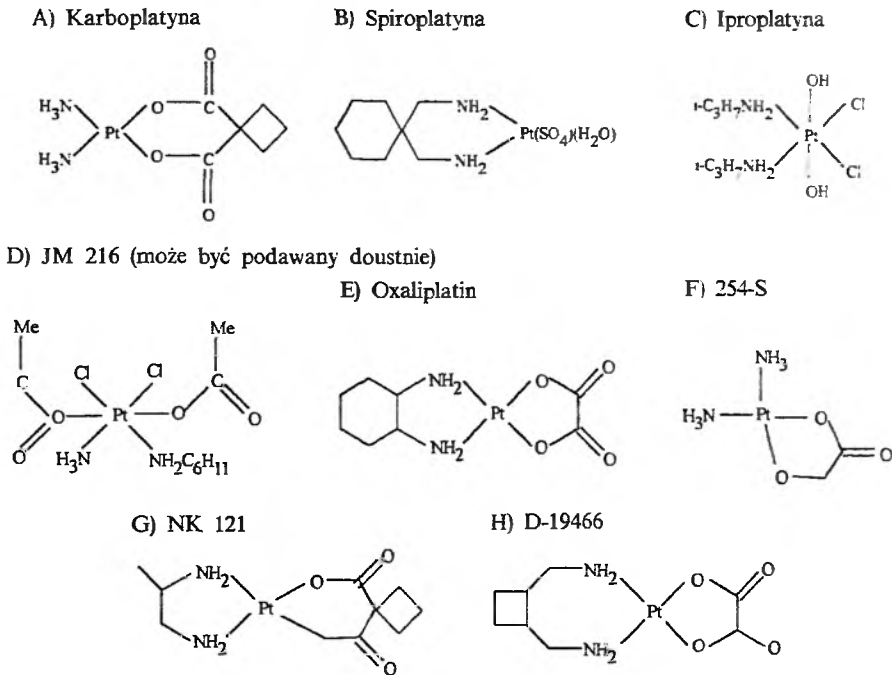
stać takie aminokwasy, jak metionina, cysteina oraz penicyloaminę i glutation (GSH). Trzy pierwsze są na etapie badań klinicznych lub przedklinicznych. Dla ddtc^- najlepsze wyniki w ograniczaniu nefrotoksyczności uzyskuje się, podając związek ok. 12 h po wprowadzeniu cisplatiną. Zaobserwowano, że TS^- (rys. 7B) wykazuje dużą tendencję do gromadzenia się w nerkach. Podawany 1 h przed i 0,5 h po iniekcji cisplatiną skutecznie zapobiega uszkodzeniu nerek. Związek ten nie powinien być podawany jednocześnie z cisplatiną, obniża wtedy bowiem przeciwnowotworową aktywność tego leku [16].

Jak wykazano, reakcje cisplatiną z donorami siarkowymi mają podstawowe znaczenie zarówno dla właściwości toksycznych tego związku, jak i dla procesów detoksykacyjnych oraz uczestniczą prawdopodobnie w transporcie leku do DNA.

ANALOGI CISPLATYNY

Potencjalny lek przeciwnowotworowy powinien mieć jedną podstawową właściwość: powinien działać bardziej cytotoksycznie w stosunku do komórek nowotworowych niż komórek normalnych. Związki hamujące syntezę DNA

spełniają ten warunek w odniesieniu do nowotworów, w których duża frakcja komórek proliferuje i wykazuje krótki czas podwojenia. Wówczas komórki nowotworowe, o szybszym metabolizmie, szybciej ulegają zniszczeniu niż komórki normalne. Tylko do roku 1979 w USA przetestowano ponad 1000 cytostatyków na bazie cisplatyny. Większość z nich nie odpowiada oczekiwaniom i nie została dopuszczona nawet do badań przedklinicznych. Udało się jednak zsyntezować kilka związków o lepszych parametrach w stosunku do cis-DDP [3]. Są to między innymi: karboplatyna (JM-8, parapatyna), spiroplatyna (TNO-6), iproplatyna (JM-9) (rys. 8). Dane, obrazujące wyniki testów tych związków, przedstawia tab. 1.



Rys. 8. Wybrane przykłady będących w użyciu lub testowanych związków na bazie cisplatyny [6]

Związki te wykazują wyraźnie niższą toksyczność, zarówno ogólną, jak i w odniesieniu do nerek. Najkorzystniejsze właściwości wykazuje karboplatyna, stosowana jako lek przeciwko rakowi jajników i niektórym formom raka płuc [4].

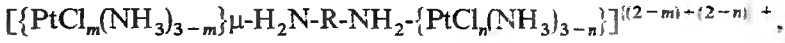
Największe zainteresowanie klinicystów wzbudzają związki platyny zawierające 1,2-diaminocykloheksan lub resztę kwasu 1,1-cyklobutanodikarboksylowego. W wielu wypadkach pochodne cisplatyny pierwszej i wyższych generacji zawierają tego typu podstawniki [3] (rys. 8). Dużą nadzieję na rozszerzenie spektrum aktywności leku stwarzają związki platyny o niesymetrycznej struk-

Tabela 1. Wyniki wstępnych badań klinicznych wybranych analogów cisplatyny [3]

Lp.	Kompleks	Stosowane oznaczenia skróty	Liczba pacjentów	Działanie	Stosowana dawka	Maksymalna tolerowana dawka	Toksyczność, inne efekty uboczne
1	Karboplatyna	JM-8, CBDCA, Paraplatyna, NSC-241240	47	aktywny u 8 pacjentek, na 20 leczonych z rakiem jajników; aktywny również w przypadku raka mózgu u dzieci i raka pęcherza	300–500 mg/m ²	550 mg/m ²	wymioty u wszystkich pacjentów; trombocytopenia, leukopenia odwracalna; brak neuro- i nefrotoksyczności
2	Spiroplatyna	TNO-6, NSC-311056	8	1 całkowita remisja w przypadku raka sutka; zahamowanie choroby u jednej pacjentki z rakiem jajnika	15 mg/m ²	35 mg/m ²	niewielka nefrotoksyczność; nudności, wymioty; umiarkowana hemotoksyczność
3	Iproplatyna	JM-9, CHIP, NSC-256927	20 39	brak informacji o efektach leczniczych całkowita remisja u 7 pacjentek z rakiem jajników zaobserwowano 4 całkowite i 3 częściowe remisje	180 mg/m ²	350 mg/m ²	wymioty i nudności słabsze niż w przypadku cisplatyny nie zaobserwowano nefrotoksyczności u niektórych pacjentów wystąpiły biegunki i trombocytopenia

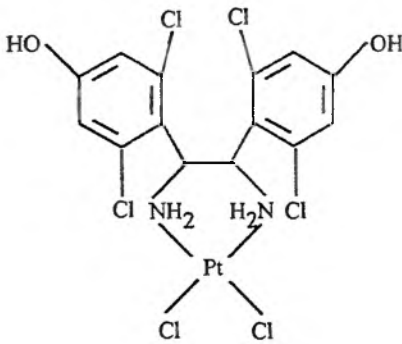
turze oraz związki zawierające dwa jony platyny. Te ostatnie, w zależności od liczby ligandów labilnych (np. jonów Cl^-), mogą koordynować do DNA w kilku miejscach, co, jak się sądzi, może wzmacniać efekt terapeutyczny [17].

Strukturę związków diplatynowych można przedstawić ogólnie jako:

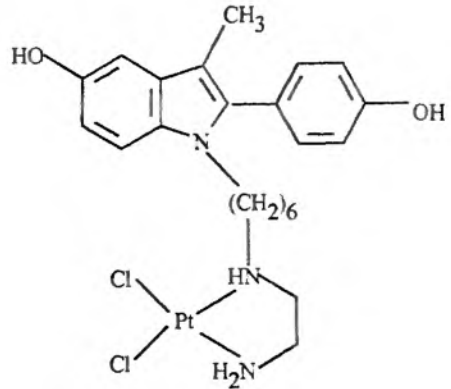


gdzie $m, n = 0-3$ oraz R to liniowy lub rozgałęziony podstawnik alifatyczny [18].

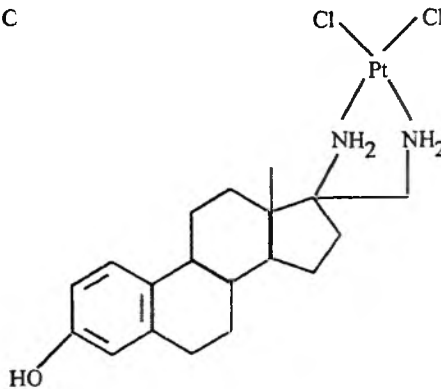
A



B

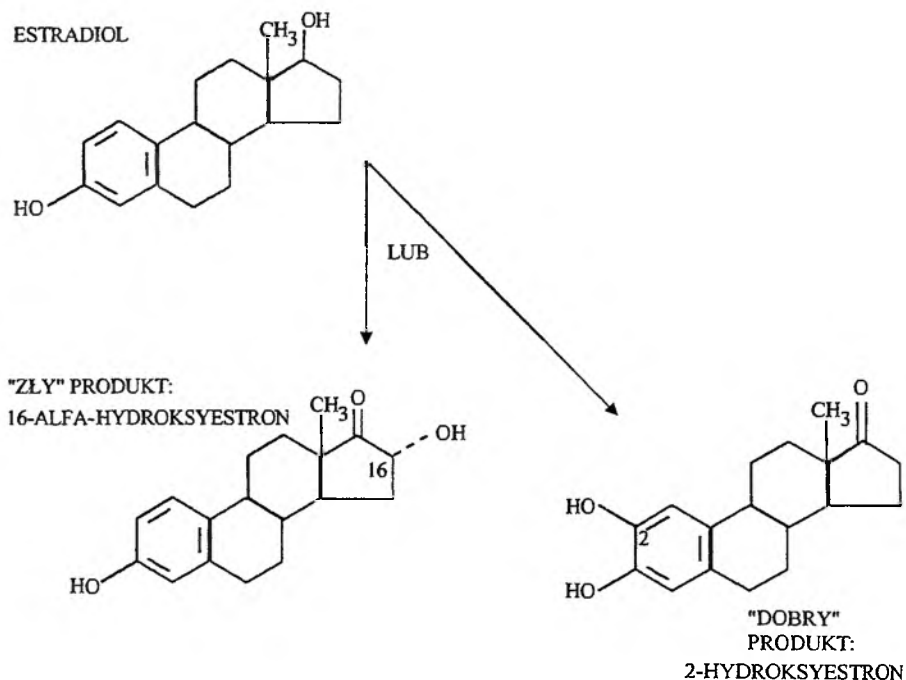


C



Rys. 9. Przykłady trzech różnych klas związków na bazie cisplatyny: wykazujący wysoką aktywność przeciw nowotworom hormonozależnym (A), wykazujący wysokie powinowactwo do receptorów estrogenowych (B), cisplatyna skojarzona z hormonem sterydowym (C) [18]

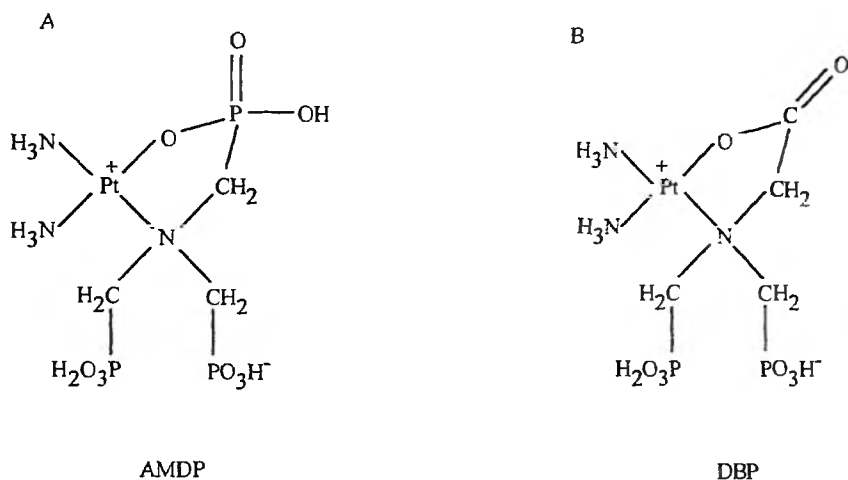
Poszukiwania nowych leków antynowotworowych idą również w kierunku skojarzenia cisplatyny ze związkami biologicznie czynnymi, które mogłyby spełniać rolę swoistych nośników, gotowych przenieść lek we właściwe miejsce, czyli do komórki nowotworowej, co mogłoby się wiązać z jednoczesnym ograniczeniem bądź całkowitym wyeliminowaniem niepożądanych skutków ubocznych. Idąc tą drogą, próbuje się połączyć cisplatynę z estrogenami (rys. 9 [19]). Wiele bowiem nowotworów (rak piersi, prostata) bardzo często zależy pośrednio lub bezpośrednio od gospodarki hormonalnej [6]. Przeprowadzone eksperymenty zdają się potwierdzać związek między podwyższeniem stężenia w osoczu pewnej formy estrogenu (16-alfa-hydroksyestronu) a określonymi nowotworami piersi u kobiet. Związek 16-alfa-hydroksyestron powstaje jako jeden z metabolitów estradiolu (rys. 10) [20].



Rys. 10. „Zła” i „dobra” forma estrogenu [19]

Wiele dowodów przemawia za tym, że forma mająca grupę hydroksylową w pozycji 16, czyli 16-alfa-hydroksyestron, ułatwia powstawanie raka piersi, a forma zwana 2-hydroksyestronem (drugi metabolit estradiolu) pełni funkcję ochronną. Działanie niekorzystne formy 16-alfa objawia się stymulacją proliferacji komórek gruczołu piersiowego u kobiet przez zwiększenie interakcji receptora z promującymi podziały genami [20].

Poważny problem terapeutyczny stanowią nowotwory kości. Większość z nich stanowią przerzuty, a tylko ok. 1% to pierwotne nowotwory tkanki kostnej. Trudność w leczeniu tych schorzeń wynika m.in. z ograniczonej możliwości penetracji kości przez farmaceutyki. Znając wysokie powinowactwo fosfonianów do hydroksyapatytów, próbuje się je wykorzystać w połączeniu z diaminoplatyną(II) w terapii antynowotworowej (rys. 11).



Rys. 11. Przykłady fosfonowych pochodnych cisplatyny: A – *cis*-diamina[nitriлотris(metylofosfono)(2-)-O¹,N¹]platyna(II), B – *cis*-diamina[*bis*(metylofosfono)amino]octano(2-)-O¹,N¹]platyna(II) [2]

Szczególną aktywność wykazuje związek AMDP, *cis*-diamina[nitriлотris(metylofosfono)(2-)-O¹,N¹]platyna(II) oraz DBP, *cis*-diamina[*bis*(metylofosfono)amino]octano(2-)-O¹,N¹]platyna(II) (rys. 11). Związki te charakteryzują się znacznie mniejszą toksycznością ogólną niż cisplatyna. Przykładowo LD₅₀ dla myszy wynosi: dla AMDP 310 mg/kg (0,55 mmol/kg) oraz 650 mg/kg (1,25 mmol/kg) dla DBP, podczas gdy dla cisplatyny LD₅₀ wynosi 12 mg/kg (0,04 mmol/kg) [2].

Długi okres badań nad cisplatyną nie przyniósł rozstrzygnięć w wielu kwestiach. Cała wiedza na temat leków platynowych oraz prowadzone badania nad patogenezą nowotworów pozwalają jednak przypuszczać, że uda się opracować grupę leków pozwalających jeszcze skuteczniej walczyć z ogromnym problemem XX wieku – chorobami nowotworowymi.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R. A. Weinberg, Świat Nauki, 1996, 63, 32.
 [2] B. K. Keppler, New J. Chem., 1990, 14, 389.
 [3] J. Kuduk-Jaworska, *Przeciwnowotworowo aktywne kompleksy platyny*, Wyd. UW, Wrocław 1992 i lit. tam cytowana.

- [4] J. Kuduk-Jaworska, *Poszukiwania cytotatycznych związków koordynacyjnych platyny*, Wyd. UWr., Wrocław 1993.
- [5] E. Matczak-Jon, *Wiad. Chem.*, 1994, 48, 3.
- [6] J. Reedijk, *Chem. Commun.*, 1996, 7, 801.
- [7] E. L. M. Lempers, M. J. Bloemik, J. Brouwer, Y. Kidani, J. Reedijk, *J. Inorg. Biochem.*, 1990, 40, 23.
- [8] W. Keim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1994, 363.
- [9] P. Umapathy, *Coord. Chem. Rev.*, 1989, 95, 129.
- [10] S. E. Sherman, S. J. Lippard, *Chem. Rev.*, 1987, 87, 1153.
- [11] C. J. van Garderen, *A Spectroscopic Study On the Conformational Changes in DNA Fragments Upon Binding of Platinum Compounds*, Offsetdrukkerij Kanters B. V., Alblaserdam 1989.
- [12] K. J. Barnham, M. I. Djuran, P. del Socorro Murdoch, P. J. Sadler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 6, 721.
- [13] H. E. Howard-Lock, C. J. L. Lock, *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, Pergamon Books Ltd., 1987, 6, 757.
- [14] H. Kozłowska, I. Sovago, G. Micera, *Wiad. Chem.*, 1990, 44, 789.
- [15] P. J. Sadler, *Adv. Inorg. Chem.*, 1991, 36, 1.
- [16] E. L. M. Lempers, *Interactions of Platinum Amine Compounds with Sulfur Containing Biomolecules and DNA Fragments*, Offsetdrukkerij Kanters B. V., Alblaserdam 1990.
- [17] J. Reedijk, *Macromol. Symp.* 1994, 80, 95.
- [18] N. Farrell, *Book of Abstracts, NATO Conference, Cytotoxic, mutagenic and carcinogenic potential of heavy metals related to human environment*, Przesieka, 15–26 czerwca 1996, 47.
- [19] E. von Angerer, *Platinum complexes with specific activity against hormone dependent tumours*, [w:] *Metal Complexes in Chemotherapy*, B. K. Keppler (red.), Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1993, 75.
- [20] L. Davis, H. L. Bradlow, *Świat Nauki*, 1995, 52, 76.

Praca wpłynęła do Redakcji 20 lutego 1997

**ZASTOSOWANIE LIPAZ
W SYNTEZIE ORGANICZNEJ
W ŚRODOWISKU BEZWODNYM**

**THE USE OF LIPASES
IN ORGANIC SYNTHESIS
IN NONAQUEOUS MEDIA**

Zbigniew Chalecki, Jan Plenkiewicz

*Zakład Technologii i Biotechnologii Środków Leczniczych,
Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa*

Abstract

Rodzaje enzymów i ich właściwości

Metody rozdziału racemicznych alkoholi

Metody rozdziału racemicznych kwasów karboksylowych

Regioselektywność hydrolaz

Fizykochemiczne metody przyspieszania reakcji enzymatycznych

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

In nature the enzymatic reactions are conducted in aqueous media. However, for the purpose of organic synthesis nonaqueous conditions such as organic solvents are more suitable regarding reagents stability and reaction equilibrium. Rapidly increasing number of enzyme-catalysed processes shows great possibility of this domain of chemistry. This review presents methods that have been used in lipase-catalysed esterifications and transesterifications in nonaqueous media. We show many examples of resolution of racemic alcohols and acids using different lipases in different reaction conditions. We also present a few examples of highly regioselective properties of lipases. There are described general principles that govern lipase-catalysed reactions and historical development of biocatalysis in organic synthesis. We hope that this review will be helpful for the investigators and students in solving their problems of enzymatic synthesis.

RODZAJE ENZYMÓW I ICH WŁAŚCIWOŚCI

Od pierwszych świadomych zastosowań izolowanych enzymów w syntezie organicznej dokonano bardzo wiele w tej dziedzinie chemii. Początkowo przyjmowane nieufnie przez chemików, reakcje z udziałem enzymów jako katalizatorów stały się obecnie codziennością w praktyce laboratoryjnej. Choć początki izolowania i stosowania enzymów sięgają XIX wieku, to dopiero rozwój nauk biochemicznych w drugiej połowie naszego stulecia pozwolił na powstanie technologii enzymów, będącej jedną z gałęzi biotechnologii. Enzymy znalazły zastosowanie w różnych dziedzinach życia ludzkiego, nie tylko takich, jak gospodarstwo domowe i lecznictwo, ale również — a może i przede wszystkim — w przemyśle spożywczym (piekarskim, mięsny, gorzelnicznym itd.), chemicznym, farmaceutycznym, kosmetycznym, skórzanym, włókienniczym, papierniczym oraz w analityce i w biologii.

W warunkach naturalnych enzymy działają w komórkach i płynach ustrojowych żywych organizmów. Ich funkcja polega na aktywności katalitycznej, będącej wynikiem ewolucji białek. Zastosowanie enzymów jako biokatalizatorów w syntezie organicznej wiąże się z przeniesieniem ich z naturalnego środowiska do bardzo odmiennych warunków, w których używa się ich w reakcjach różnych związków chemicznych, rzadko będących ich naturalnymi substratami. Ponieważ enzymy są katalizatorami zużywającymi się stosunkowo szybko, ich techniczne wykorzystanie często stwarza problemy i wymaga zmiany niektórych ich cech. Rozwijająca się inżynieria białka pozwala na otrzymanie różnymi metodami enzymów zmodyfikowanych w stosunku do enzymów występujących w przyrodzie zarówno pod względem specyficzności substratowej, jak i stabilności czy też optymalnych warunków działania.

Mimo wymienionych niedogodności liczba i różnorodność procesów enzymatycznych prowadzonych na dużą skalę ciągle wzrasta, dowodząc, że w wielu sytuacjach biologia oferuje najbardziej ekonomiczne rozwiązania.

Z racji katalizowania różnych typów reakcji enzymy zostały podzielone na kilka grup [1]:

1. oksydoreduktazy — enzymy katalizujące reakcje utleniania i redukcji;
2. transferazy — enzymy katalizujące reakcje przenoszenia różnych grup funkcyjnych;
3. hydrolazy — enzymy katalizujące reakcje hydrolizy wiązań estrowych, glikozydowych, amidowych itp. oraz reakcje odwrotne;
4. liazy — enzymy katalizujące reakcje niehydrolitycznego odszczepienia lub dołączenia różnych grup chemicznych;
5. izomerazy — enzymy katalizujące reakcje izomeryzacji;
6. ligazy — enzymy katalizujące reakcje powstawania różnych wiązań (C—O, C—S, C—N, C—C) kosztem wysokoenergetycznego wiązania nukleozydotrójfosforanów, np. ATP lub GTP.

Z chemicznego punktu widzenia enzymy mają wiele zalet:

1. są zdolne do katalizowania szerokiej gamy reakcji. W obecności enzymu reakcja może być 10^9 – 10^{15} razy szybciej niż w tych samych warunkach bez użycia enzymu.

2. W wodzie pracują w relatywnie łagodnych warunkach, tzn. w temperaturze pokojowej i pH zbliżonym do obojętnego. Ma to duże znaczenie wtedy, gdy produkty są niestabilne i zapobiega izomeryzacji.

3. Są chemio-, regio-, stereo- i enancjoselektywne. Można nimi zastąpić drogie, trudne w użyciu, a czasem nawet niebezpieczne dla środowiska katalizatory, np. kompleksy toksycznych metali [2].

4. Zużyte enzymy są nieszkodliwe dla środowiska naturalnego i ulegają biodegradacji.

Problemy przy stosowaniu enzymów w syntezie są następujące:

1. Z racji swego pierwotnego pochodzenia enzymy zwykle pracują w środowisku wodnym. Może to stwarzać trudności, jeśli substrat lub produkt reakcji jest nierozpuszczalny lub wrażliwy na wodę, co w chemii organicznej jest częste. Można ominąć ten problem, używając enzymów w rozpuszczalnikach organicznych. Jeżeli związek jest nierozpuszczalny w wodzie, enzym może pracować w układzie dwufazowym.

2. Czyste enzymy są dość drogie, dlatego przeważnie używa się dużo tańszych enzymów nie oczyszczonych lub nawet całych komórek. Nie oczyszczony enzym jest mniej aktywny od czystego enzymu, ale ma dłuższy czas życia.

3. Niektóre enzymy są niestabilne, ale czas ich życia można przedłużyć, np. przez eliminację zanieczyszczeń proteolitycznych, immobilizację, dodanie czynników stabilizujących oraz przez chemiczną lub genetyczną modyfikację.

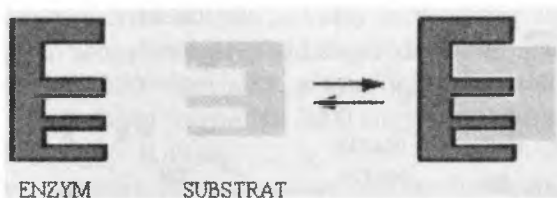
4. Niektóre enzymy katalizują reakcje tylko nielicznych substratów.

5. Niektóre enzymy wymagają kofaktora, bez którego nie są w stanie katalizować reakcji.

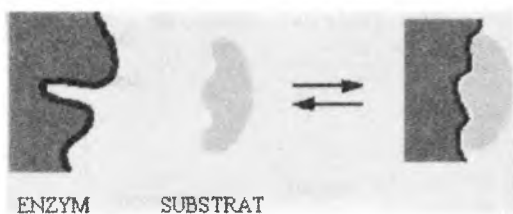
Podobnie jak inne białka, enzymy są kopolimerami zbudowanymi z monomerów aminokwasowych o konfiguracji L, połączonych wiązaniami peptydowymi. Sekwencja aminokwasów determinuje określone sfałdowanie łańcucha peptydowego, tak że proces katalizy może zachodzić tylko w określonym miejscu enzymu, tzw. centrum aktywnym.

Powstało kilka modeli mających na celu wyjaśnienie zasady działania enzymu. Jednym z nich jest sztywny model matrycowy, popularnie zwany zasadą zamka i klucza, opisaną przez Emila Fishera. Według tej zasady enzym ma określone miejsce (centrum aktywne), odpowiadające rozmiarem, kształtem i właściwościami chemicznymi cząsteczce substratu. Prościej mówiąc — substrat i to miejsce pasują do siebie jak klucz do zamka (schemat 1).

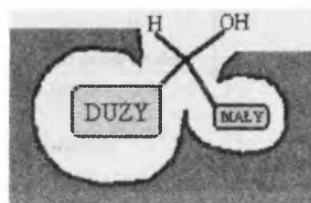
W przeciwieństwie do zasady zamka i klucza kolejny model zakłada, że centrum aktywne nie musi dokładnie pasować kształtem do cząsteczki substratu. Enzym jest w stanie katalizować reakcje różnych związków, ponieważ w momencie kontaktu z cząsteczką substratu centrum aktywne zmienia swoją konformację, dopasowując swój kształt do tej cząsteczki [3] (schemat 2). Jest to tak zwany model indukowanego dopasowania się enzymu.



Schemat 1



Schemat 2



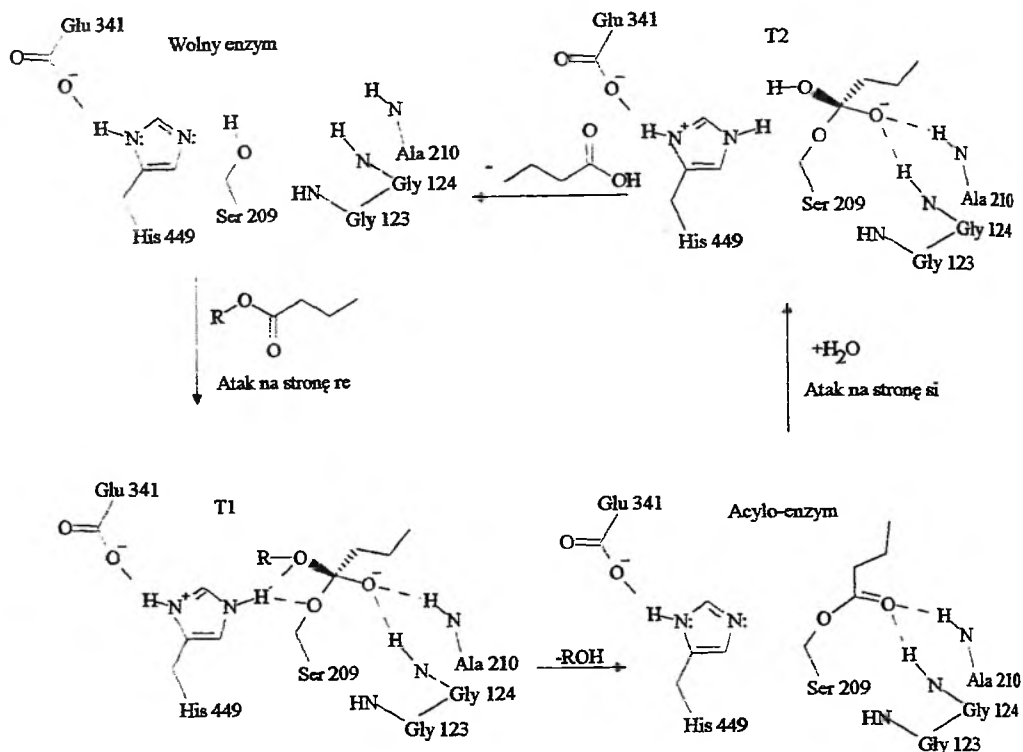
Schemat 3

Inny model zakłada, że w uproszczeniu centrum aktywne enzymu można przedstawić jako dwie lub więcej kieszeni [4-8] (schemat 3). Kieszenie owe różnią się między sobą rozmiarami, dzięki czemu substrat wchodzący do centrum aktywnego enzymu może się w nim ułożyć tylko w określony sposób. Jeżeli substrat jest związkiem chiralnym, to rozmieszczenie podstawników wokół asymetrycznego atomu węgla pasuje do przestrzennego rozmieszczenia kieszeni centrum aktywnego tylko w wypadku jednego z enancjomerów. Tłumaczy to enancjoselektywność enzymów.

Obecnie wiadomo, że centrum aktywne enzymu nie jest sztywną konstrukcją. Jest to specyficznie i precyzyjnie usytuowany w przestrzeni zespół grup funkcyjnych znajdujących się w bocznych łańcuchach aminokwasów, odpowiedzialny za specyficzność substratową i aktywność katalityczną enzymu, oddziałujący z odpowiednimi grupami substratu [9]. Jako przykład można tu podać schemat hydrolizy estrów kwasu butanowego katalizowanej przez lipazę z *Candida rugosa* [10] (schemat 4).

Na hydrolizę tę składa się powstanie kompleksu acylo-enzym oraz dwóch tetrahedrycznych produktów pośrednich. T1 odpowiada pierwszemu produktowi pośredniemu w momencie, gdy szybkość procesu jest ograniczona przez szybkość reakcji acylowania. T2 odpowiada drugiemu tetrahedrycznemu produktowi pośredniemu, gdy szybkość procesu jest uzależniona od szybkości reakcji deacylowania. Jak widać na tym schemacie, w centrum aktywnym enzymu znajduje się seryna. To właśnie dzięki niej enzym ma właściwości katalityczne i możliwe jest powstawanie kompleksu acylo-enzym. Pozostałe aminokwasy stabilizują jedynie stany przejściowe w czasie zachodzenia reakcji.

Enancjoselektywność enzymów czyni je idealnymi do rozdzielania racematów dzięki różnicy między szybkościami reakcji poszczególnych enancjomerów.



Schemat 4

Charakterystyczną właściwością, jaką można tu zaobserwować, jest to, że lepsze rezultaty rozdzielania racematów otrzymuje się w tych przypadkach, w których podstawniki przy asymetrycznym atomie węgla są bardzo zróżnicowane pod względem wielkości [11].

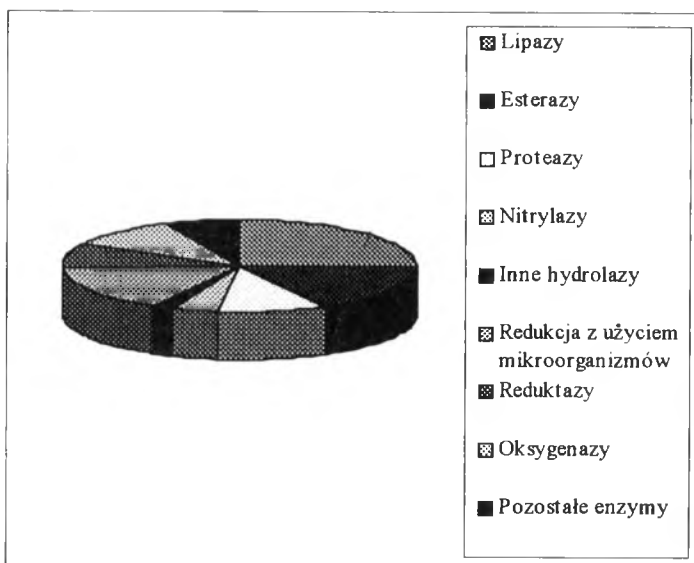
W przyszłości produkcja czystych enancjomerów zamiast mieszanin racemicznych nabierze dużego znaczenia w przemyśle farmaceutycznym, agrochemicznym i kosmetycznym, ponieważ w większości przypadków tylko jeden z dwóch enancjomerów ma pożądane działanie, podczas gdy drugi albo działa w inny sposób, albo jest obojętny, albo wręcz szkodliwy [12].

W przemyśle farmaceutycznym do 1983 r. tylko 11% produkowanych związków chiralnych sprzedawano w postaci czystych enancjomerów. W latach 1983–1987 liczba ta wzrosła do 26% i oczekuje się, że pod koniec stulecia osiągnie 80%. W 1996 r. spośród 25 najlepiej sprzedających się na świecie leków wartość sprzedaży czystych enancjomerów wyniosła 70%.

Enzymy stosowano nieświadomie od bardzo dawna, np. używając wyciągów z żołądków cieląt i owiec do produkcji serów [1]. Pierwszy enzym został odkryty w 1833 r., lecz dopiero w 1874 r. enzym izolowany z żołądka wołu został zastosowany w przemyśle. Po raz pierwszy zastosowano enzym do roz-

działu mieszaniny racemicznej w 1906 r., kiedy to Warburg uzyskał L-leucynę z racematu jej estru propylowego, poddanego działaniu pankreatyny [13]. W 1992 r. znano już ok. 2500 enzymów, w tym ok. 300 zostało skomercjalizowanych. Obecnie znanych jest już ponad 3000 enzymów. Samą nazwę „enzym” wprowadził w 1878 r. W. Kühne.

Ponad połowę enzymów stosowanych w biotransformacjach stanowią hydrolazy (rys. 1). Ich pierwotną funkcją było katalizowanie reakcji hydrolizy różnych rodzajów wiązań, ale można je również stosować w reakcjach estryfikacji lub transestryfikacji, dlatego wprowadzono dodatkowy podział na lipazy, esterazy, proteazy, nitylazy i in.



Rys. 1. Typy enzymów w biotransformacjach

Prawie połowa hydrolaz stosowanych jako katalizatory w chemii organicznej należy do grupy lipaz i to właśnie reakcjami katalizowanymi przez te enzymy chcieliśmy się zająć w niniejszej pracy.

W organizmach żywych lipazy są odpowiedzialne za hydrolizę lipidów. Reakcja ta zachodzi, co bardzo charakterystyczne, na granicy faz olej-woda. Lipazy są mało specyficzne względem rodzaju kwasu w rozkładanym lipidzie, ale wykazują bardzo wysoką specyficzność, jeśli chodzi o miejsce swojego działania w cząsteczce.

Większość substancji, używanych przez chemika organika, jest nierozpuszczalna w wodzie. Z tego powodu interesujące jest prowadzenie reakcji enzymatycznych w środowisku bezwodnym, np. w rozpuszczalnikach organicznych. W takich warunkach możliwe staje się użycie lub tworzenie związków nierozpuszczalnych lub nietrwałych w wodzie.

Dominującą reakcją katalizowaną przez hydrolazy w środowisku wodnym jest hydroliza. W rozpuszczalnikach organicznych możliwe staje się prowadzenie reakcji przeciwnych, tj. syntezy estrów, amidów, laktonów. Wszystkich tych procesów można użyć do rozdziału związków chiralnych. Enzym jest nierozpuszczalny w środowisku organicznym i po reakcji można go usunąć przez filtrację. Unika się również ekstrakcji produktów z fazy wodnej (w wielu wypadkach tworzy się trudna do rozdzielenia emulsja, przysparzając dodatkowych problemów).

Stosowanie rozpuszczalników organicznych jako środowiska reakcji enzymatycznych ma również swoje ograniczenia. Szybkość reakcji estryfikacji w środowisku organicznym jest dużo mniejsza od szybkości hydrolizy w wodzie. Jest to spowodowane, po pierwsze, wolniejszym tworzeniem się kompleksu acyl-enzym, a po drugie – odwracalnością reakcji i jej dochodzeniem do stanu równowagi. W reakcjach hydrolizy woda jest rozpuszczalnikiem i jednym z substratów, co powoduje, że równowaga reakcji jest mocno przesunięta w stronę tworzenia się produktów rozkładu. W środowisku organicznym substrat rzadko może być rozpuszczalnikiem, dlatego też żaden z kierunków procesu nie jest specjalnie faworyzowany.

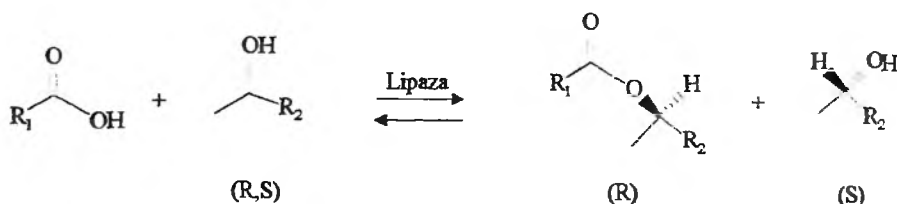
Jeżeli konwersja uzyskana w reakcji jest niska, to nawet przy wysokiej enancjoselektywności procesu nie przereagowany substrat ma niski nadmiar enancjomeryczny. Idealnym wynikiem rozdziału racematu byłaby 50% konwersja przy blisko 100-procentowej enancjoselektywności w jak najkrótszym czasie. W ten sposób otrzymano by się dwa czyste enancjomery: jeden w postaci wyjściowego alkoholu (lub kwasu), a drugi w postaci estru. Taką mieszaninę można łatwo rozdzielić za pomocą chromatografii cieczowej. Niestety, spełnienie tych wszystkich warunków naraz jest bardzo trudne.

Enzymy mogą być używane w reakcjach w postaci wolnej lub immobilizowanej. Istnieje wiele metod immobilizacji enzymów, np. zamykanie w mikrokapsułkach, łączenie w aglomeraty lub osadzanie na stałych nośnikach dzięki zjawisku adsorpcji, oddziaływań międzyjonowych albo tworzenia wiązań kowalencyjnych. Immobilizowanie enzymów przedłuża ich żywotność oraz ułatwia odzyskanie ich po reakcji i powtórne użycie [1, 14].

METODY ROZDZIAŁU RACEMICZNYCH ALKOHOLI

Przy rozdzielaniu związków chiralnych metodami enzymatycznymi najczęściej stosowana jest estryfikacja lub hydroliza. Obecnie istnieje na ten temat bardzo obszerna literatura i w tym przeglądzie omówione zostaną tylko najistotniejsze osiągnięcia.

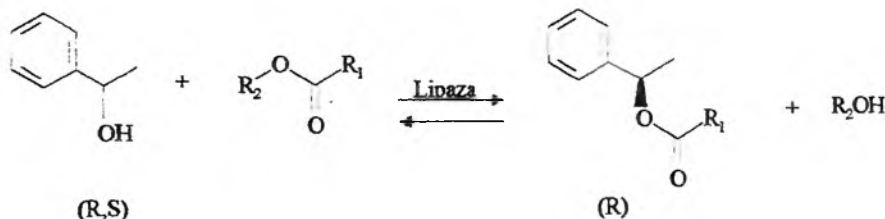
Najprostszym sposobem rozdziału racemicznego alkoholu jest zestryfikowanie go za pomocą kwasu. Tę właśnie reakcję zastosował zespół brazylijskich badaczy, rozdzielając szereg alkoholi alifatycznych [15] (schemat 5).



Schemat 5

Langrand posłużył się tą samą metodą przy rozdziale alicyklicznych alkoholi drugorzędowych [16]. S. M. Roberts postąpił tak samo, z tą jednak różnicą, że rozdzielał jeden alkohol różnymi kwasami, porównując szybkości reakcji i czystości optyczne otrzymanych produktów [17, 18]. Roberts przeprowadził również wiele reakcji transestryfikacji i to zarówno używając estru jako donora grupy acylowej, jak i wychodząc z formy już zestyfikowanej rozdzielanego alkoholu.

B. Zwanenburg zbadał możliwość rozdzielania 1-fenyletanolu metodą transestryfikacji w obecności lipazy z trzustki świni (PPL) i immobilizowanej lipazy z *Mucor miehei* (Lipozym) [19] (schemat 6). Donorami grup acylowych były w tych reakcjach proste estry kwasów karboksylowych i alkoholi alifatycznych. Aby przesunąć równowagę reakcji w stronę tworzenia się produktów, Zwanenburg użył tych estrów jako rozpuszczalników.



Schemat 6

Wybrawszy następnie ester metylowy kwasu propionowego, Zwanenburg przeprowadził estryfikację szerokiej gamy alkoholi pierwszo- i drugorzędowych.

Drugorzędowe, optycznie czynne alkohole alifatyczne były również obiektem badań A. M. Klibanova [20]. Użył on do ich rozdzielania propionianu metylu oraz karboksyesterazy z wątroby świni (PLE). Rozdział na enancjomery odbywał się na zasadzie transestryfikacji.

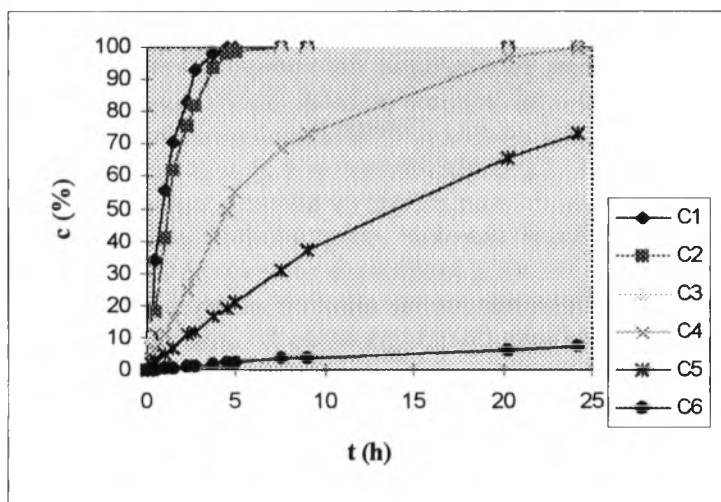
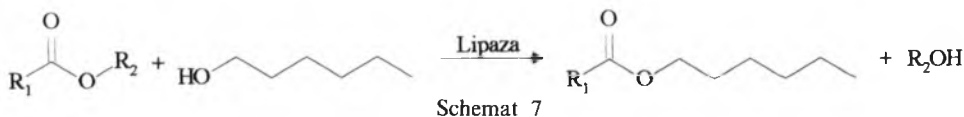
Opisane przykłady rozdzielów racemicznych alkoholi metodami enzymatycznymi są bardzo proste, a odczynniki w nich użyte – tanie. Jednak reakcje te bieżą bardzo wolno, a uzyskane wydajności są niskie. Powolny przebieg reakcji jest skutkiem ich odwracalności i dochodzenia do stanu równowagi.

Może to powodować obniżenie w znaczący sposób czystości optycznej otrzymanego produktu.

Wiele prac poświęcono poszukiwaniu bardziej efektywnych czynników acylujących, które pozwoliłyby na wyeliminowanie odwracalności reakcji. Mając to na względzie, Klibanov przeprowadził rozdział serii chiralnych alkoholi drugorzędowych maślanem 2,2,2-trójchloroetylowym w obecności PPL [21]. Zastosowanie aktywowanego estru pociąga za sobą przesunięcie równowagi termodynamicznej reakcji w stronę produktów, ponieważ tworzący się 2,2,2-trójchloroetanol jest mniej nukleofilowy od zwykłych alkoholi alifatycznych. Przydatność tej procedury została zilustrowana przy produkcji multi-gramowych ilości optycznie czystych izomerów 1-(1'-naftylo)etanolu, a następnie do przygotowania użytecznych syntonów, takich jak optycznie czynne monoestry 3-hydroksyglutaranu [22].

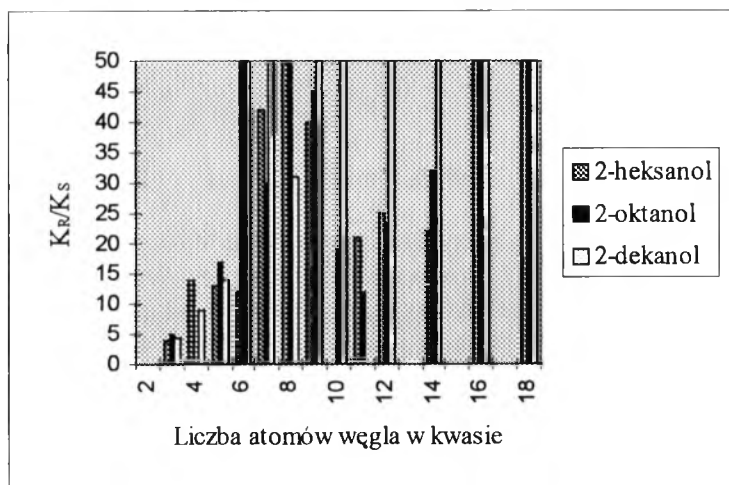
T. M. Stokes postąpił podobnie jak Klibanov, stosując jednak jeszcze bardziej aktywowane estry (maślan 2,2,2-trójfluoroetylowy i laurynian 2,2,2-trójfluoroetylowy) [23–25]. Metoda ta pozwoliła otrzymać wiele estrów i alkoholi o wysokiej czystości optycznej.

Grupa japońskich badaczy przeprowadziła szereg reakcji estryfikacji 1-heksanolu w obecności lipazy z *Pseudomonas fluorescens* z różnymi donorami grupy acylowej [26]. Otrzymane wyniki potwierdzają, że im bardziej stan równowagi reakcji jest przesunięty w stronę produktów, tym czas trwania reakcji jest krótszy, a konwersja wyższa (schemat 7, rys. 2).



Rys. 2. Enzymatyczna estryfikacja 1-heksanolu., C1 – octan winylu, C2 – oktanolan winylu, C3 – butanolan winylu, C4 – octan izopropenylu, C5 – octan 2,2,2-trójchloroetylowy, C6 – octan etylu

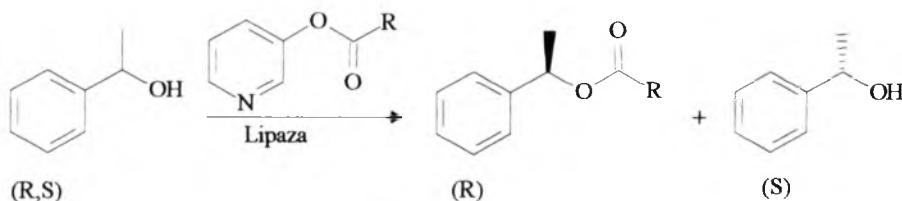
P. E. Sonnet zbadał zależność między długością łańcucha węglowego kwasu użytego do estryfikacji a enancjoselektywnością reakcji rozdziału chiralnych alkoholi [27]. Okazało się, że nie tylko aktywność czynnika acylującego ma wpływ na szybkość tworzenia się i czystość optyczną produktów. Zależą one również od wielkości cząsteczki atakującej, a ściślej mówiąc, od długości jej łańcucha węglowego. Wyraźne są tu swego rodzaju minima i maksima enancjoselektywności (rys. 3). Wielkości te są charakterystyczne i różne dla każdego



Rys. 3. Katalizowana przez Lipozym estryfikacja alkoholi kwasami tłuszczowymi

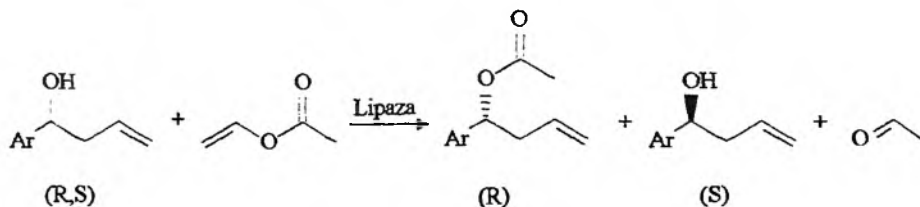
enzymu. Obecność drugiego maksimum przy kwasach palmitynowym i stearynowym (C_{16} i C_{18}) można wytłumaczyć powszechnym występowaniem tych związków w organizmach żywych, co oznacza, że są one naturalnymi substratami dla enzymów. Obecność pierwszego maksimum przy kwasie oktanowym (C_8) jest dużo trudniejsza do wyjaśnienia, a autor nie podaje praktycznie żadnego wytłumaczenia. Być może, odgrywa tu pewną rolę fakt, że łańcuchy tych kwasów są dwa razy krótsze od łańcuchów wyższych kwasów tłuszczowych.

Zespół T. Keumiego przeprowadził rozdział 1-fenyletanolu, używając różnych acyloksypirydyn i acyloazoli oraz lipazy z *Pseudomonas fluorescens* [28] (schemat 8). Otrzymane produkty charakteryzują się wysoką czystością optyczną, a czas reakcji jest krótki (10–24 godziny).



Schemat 8

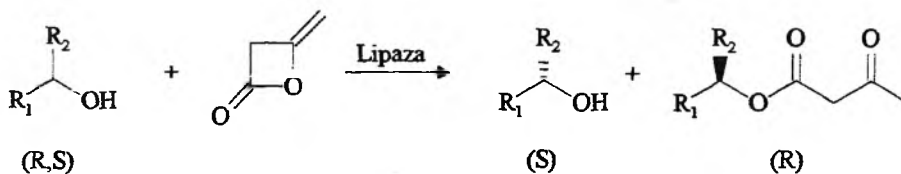
W literaturze liczne są przykłady prowadzenia reakcji enzymatycznych w obecności różnych estrów enoli [26, 29–40]. Reakcje te są nieodwracalne, ponieważ tworzący się enol natychmiast tautomeryzuje do aldehydu lub ketonu, który jest formą trwałą i nie może brać powtórnie udziału w reakcji. Z tego powodu związki te są chętnie używane w syntezie enzymatycznej. Najpopularniejszym i najtańszym z nich jest octan winylu. Właśnie nim posłużono się do rozdziału różnych drugorzędowych alkoholi homoallilowych [38, 40] (schemat 9). Wiele spośród produktów otrzymanych w tej reakcji ma wysoki nadmiar enancjomeryczny.



Schemat 9

Zdarza się jednak czasem, że powstające w reakcji produkty uboczne zmniejszają aktywność enzymu, a co za tym idzie, zamiast zwiększać – zmniejszają szybkość i enancjoselektywność reakcji. Taka sytuacja może mieć miejsce w reakcjach z użyciem estrów winylowych, tworzący się acetaldehyd jest bowiem inhibitorem enzymów [41].

Kolejną metodą, którą można zastosować do rozdziału racemicznych alkoholi, jest użycie diketenu [42, 43] (schemat 10).

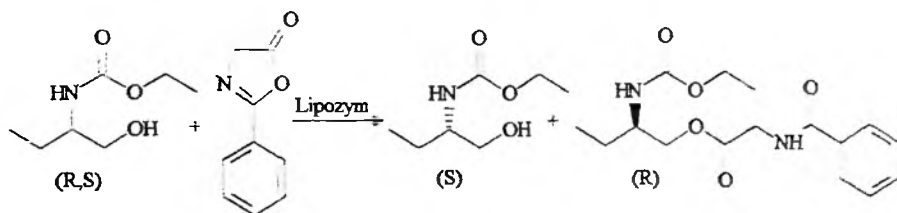


Schemat 10

Enancjoselektywność tej reakcji była jednakże początkowo dość niska ($E \leq 12$) [42]. Istniała możliwość, że następowała tu zasadowa kataliza wywołana przez grupy aminowe, znajdujące się na powierzchni enzymu. Teza ta została potwierdzona przez przeprowadzenie reakcji z użyciem białka nie zawierającego centrów aktywnych, jak to ma miejsce w enzymie. Otrzymane rezultaty okazały się takie same [44]. Wyniki uzyskane w reakcji z diketenem zostały wkrótce znacznie poprawione po dobraniu innych enzymów [43].

Następnym przykładem jest użycie 2-fenyloksazolin-5-onu do rozdziału chiralnych alkoholi [45] (schemat 11). Jeśli jako rozpuszczalnika używa się

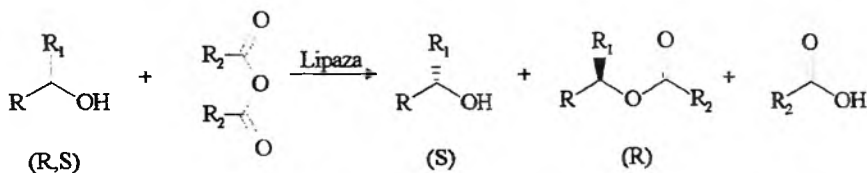
eteru diizopropylowego, to powstający w reakcji ester aminoalkoholu wytrąca się z roztworu i można go oddzielić przez filtrację. Unika się w ten sposób żmudnego rozdzielania produktów reakcji na kolumnie chromatograficznej, przesuwając jednocześnie położenie stanu równowagi reakcji w korzystną stronę.



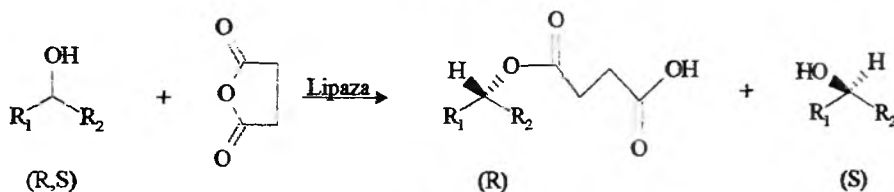
Schemat 11

Bardzo aktywnymi donorami grupy acylowej, również używanymi w reakcjach enzymatycznych, są bezwodniki kwasów karboksylowych [46] (schemat 12). Dzięki nim czas reakcji może być skrócony nawet do kilku godzin przy zachowywaniu wysokiej czystości optycznej produktów.

Odmianą tej metody jest użycie bezwodników kwasów dikarboksylowych [47] (schemat 13).



Schemat 12

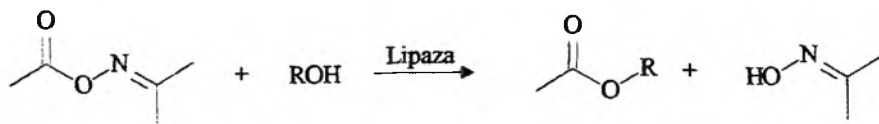


Schemat 13

W tworzącym się w reakcji estrze pozostaje ciągle jedna wolna grupa karboksylowa, co umożliwia łatwe oddzielenie estru od alkoholu przez przemycie mieszaniny poreakcyjnej wodnym roztworem kwaśnego węgla sodowego. Bezwodniki cykliczne bardzo szybko tworzą formę acyloenzym, ale powstający monoester kwasu jest silnie polarny, co zmniejsza jego rozpuszczalność w środowisku organicznym i może powodować jego adsorpcję na

powierzchni enzymu [48]. Używając w reakcjach enzymatycznych bezwodników kwasów monokarboksylowych [46], otrzymujemy wolne kwasy, które obniżając pH środowiska mogą zdezaktywować enzym [49]. Inną wadą tej metody jest niemożność wykorzystania połowy grup acylowych.

Estry oksymów również były stosowane jako donory grupy acylowej w nieodwracalnych procesach enzymatycznej estryfikacji [50, 51] (schemat 14).



Schemat 14

Ze względu na bardzo niską aktywność oksymów ich estry nie są przygotowywane w reakcji bezpośredniej estryfikacji kwasem lub transestryfikacji, lecz otrzymuje się je, używając chlorków lub bromków kwasowych. Jednak to właśnie dzięki niskiej aktywności oksymu reakcja ta jest praktycznie nieodwracalna.

METODY ROZDZIAŁU RACEMICZNYCH KWASÓW KARBOKSYLOWYCH

W przeciwieństwie do metod rozdziału racemicznych alkoholi metody rozdziału kwasów karboksylowych nie są ani tak liczne, ani tak urozmaicone. Kwasy poddaje się reakcjom, używając ich mało aktywnej formy wolnej lub formy zestryfikowanej. W literaturze nie ma ani jednego przykładu rozdziału optycznie czynnego kwasu karboksylowego, przekształconego np. w ester enolu. Decydują o tym wysokie koszty i trudności syntezy podobnego związku. Użycie bezwodnika kwasowego jako formy wyjściowej pociąga za sobą stworzenie substratu, będącego w postaci czterech diastereoizomerów. Z tych powodów w praktyce używa się związków mniej aktywnych, co wydłuża znacznie czas reakcji.

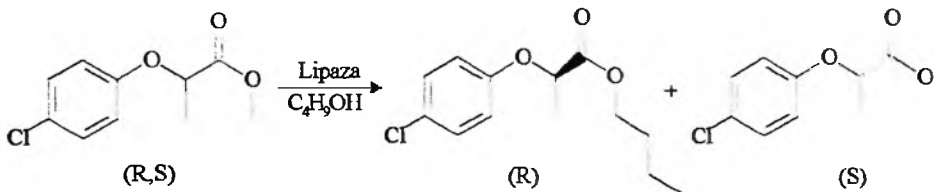
Najczęściej stosowaną metodą jest hydroliza odpowiednich estrów [52–56]. Powoduje to powrót do problemów związanych z prowadzeniem reakcji w środowisku wodnym, tj. utrzymywania odpowiedniego pH, trudności z rozpuszczeniem substratów, z oddzieleniem enzymu po reakcji i z ekstrakcją produktów. Pole manewru zostaje zawężone do poszukiwań odpowiedniego enzymu dobrze katalizującego daną reakcję.

Spowolnienie reakcji ze względu na niską rozpuszczalność substratu w wodzie nie musi powodować jednak obniżenia czystości optycznej produktów. Przykładem mogą być rezultaty otrzymane przez Siha, który poddał

hydrolyzie w obecności różnych enzymów estry kwasu (*R,S*)-2-(6-metoksy-2-naftylo)propionowego [52]. Enancjomer *S* tego kwasu to lek przeciwzapalny i przeciwbólowy o nazwie naproksen. W większości wypadków otrzymany produkt charakteryzował się wysoką czystością. Badane enzymy hydrolyzowały przeważnie enancjomer *R* z wyjątkiem lipazy z *Candida cylindracea*, która katalizuje hydrolyzę pożądanego enancjomeru *S*, a w dodatku reakcja jest najszybsza spośród badanych, otrzymany produkt natomiast – najczystszy. Wysoka czystość optyczna kwasu mimo długiego czasu reakcji jest wywołana praktyczną nieodwracalnością procesu, ponieważ jeden z substratów (woda) jest jednocześnie środowiskiem reakcji.

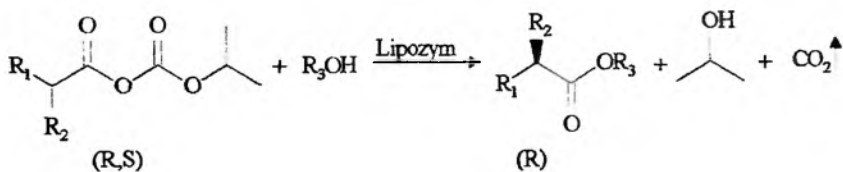
Racemiczny kwas można rozdzielać przez estryfikację alkoholem zarówno w środowisku organicznym [21, 57–67], jak i dwufazowym [68]. Na szybkość reakcji danego kwasu duży wpływ ma rodzaj użytego alkoholu. Jest regułą, że estryfikacja biegnie najszybciej z alkoholami pierwszorzędowymi, a dużo wolniej z drugorzędowymi. Alkohole trzeciorzędowe są bardzo mało reaktywne i nie używa się ich do enzymatycznej estryfikacji.

Chiralne kwasy karboksylowe można również rozdzielać za pomocą alkoholizy ich estrów [69, 70] (schemat 15) lub transestryfikacji tych estrów z użyciem innego kwasu karboksylowego [65].



Schemat 15

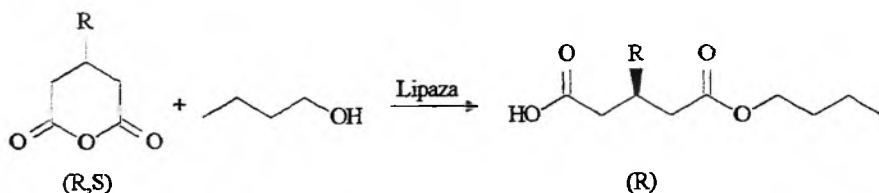
Do rozdziału racematów kwasów karboksylowych można użyć niedawno opracowanej metody bezwodników mieszanych [71, 72]. Reakcja z udziałem bezwodnika mieszanego karboksylowo-węglanowego jest całkowicie nieodwracalna, ponieważ tworzący się w niej dwutlenek węgla natychmiast ulatnia się z roztworu, uniemożliwiając odtworzenie bezwodnika (schemat 16). Czas reakcji jest bardzo krótki i wynosi zaledwie około 30 minut.



Schemat 16

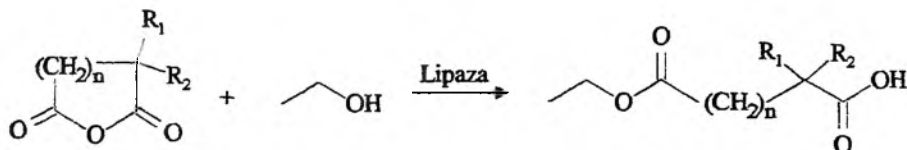
Bezwodniki mieszane można stosować do rozdzielów zarówno racematów kwasów karboksylowych, jak i alkoholi [72]. Metoda ta umożliwia ponadto uzyskanie w krótkim czasie wzbogaconych enancjomerycznie połączeń estrowych dowolnych kwasów z dowolnymi alkoholami.

Zespół Ody opisał asymetryczne otwarcie pierścienia podstawionych cyklicznych bezwodników kwasów dwukarboksylowych, katalizowane przez lipazę z *Pseudomonas fluorescens* w bezwodnych rozpuszczalnikach organicznych [73–76]. Zostały przygotowane np. optycznie czynne monoestry 3-podstawionego kwasu glutarowego (schemat 17).



Schemat 17

Produkty te mogą być łatwo przekształcone w δ -walerolaktony, które są używane w syntezie asymetrycznej [73]. W wypadku cyklicznych bezwodników α -podstawionych kwasów enzym otwiera pierścień od strony grupy mniej podstawionej [75] (schemat 18).



Schemat 18

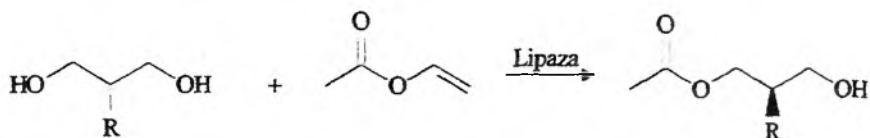
REGIOSELEKTYWNOŚĆ HYDROLAZ

Oprócz rozdzielania enancjomerów enzymy mają również zdolność rozróżniania jednej z dwóch lub z większej liczby grup tego samego rodzaju w danej cząsteczce. Dzięki temu staje się możliwe selektywne prowadzenie reakcji tylko z udziałem wybranych grup cząsteczki [77–95]. Taka operacja jest praktycznie niewykonalna drogą chemiczną.

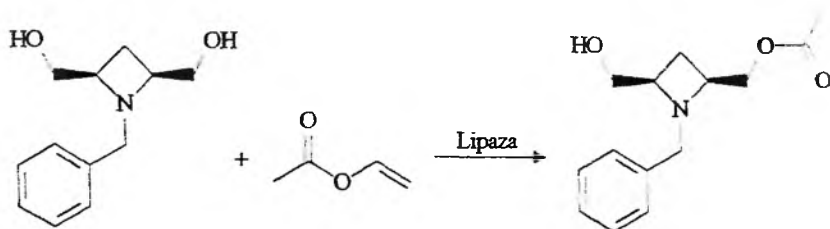
Regioselektywność odgrywa szczególnie ważną rolę, gdy reakcji poddaje się związki występujące w organizmach żywych, takie jak sterydy [96], cukry [32, 34, 97, 98] czy fosfolipidy [99]. Transformacje tych związków wymagają szczególnej precyzji, pozwalającej na stworzenie produktów mających określonego rodzaju aktywność biologiczną.

Regioselektywność jest również wymagana w reakcjach z udziałem dioli lub kwasów zawierających centrum prochiralne, a będących ważnymi substratami w syntezie organicznej. Przykładem może być estryfikacja 2-podstawionych propandioli [32, 100–107] (schemat 19).

Asymetryczna modyfikacja związków *mezo*, będąca metodą otrzymywania chiralnych syntonów, jest również przykładem reakcji regioselektywnej [108] (schemat 20).



Schemat 19



Schemat 20

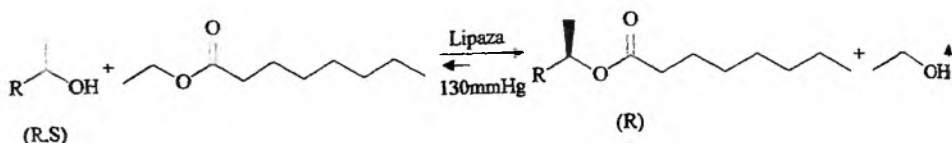
Przy regioselektywnym acylowaniu chloramfenikolu konwersja sięgnęła prawie 100%, a powstał tylko jeden produkt [109]. Jak to zostało pokazane na schemacie 21, chloramfenikol ma dwie grupy hydroksylowe, które są połączone z atomami węgla różniącymi się od siebie rzędowością.



Schemat 21

FIZYKOCHEMICZNE METODY PRZYSPIESZANIA REAKCJI ENZYMATYCZNYCH

Oprócz wcześniej omówionych chemicznych metod poprawiania wydajności reakcji enzymatycznych, można również stosować metody fizykochemiczne. Jednym z przykładów może być prowadzenie reakcji pod zmniejszonym ciśnieniem [110] (schemat 22).



Schemat 22

Powstający w reakcji transestryfikacji etanol odparowuje pod próżnią, co powoduje przesunięcie równowagi reakcyjnej w stronę produktów. Metodę tę można stosować używając zarówno estrów, jak i tioestrów [111]. Ważne jest, aby na skutek rozpadu cząsteczki czynnika acylującego powstał produkt niskowrzący, który byłby łatwy do usunięcia ze środowiska reakcyjnego pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze, w której prowadzi się daną syntezę.

Tworzące się w reakcji niskowrzące produkty uboczne można również usuwać, prowadząc ciągłą destylację azeotropową [112].

W przeciwieństwie do poprzedniego przykładu wzrost enancjoselektywności reakcji enzymatycznych można również uzyskać przez zwiększanie ciśnienia. Metodę tę stosuje się, gdy proces prowadzony jest w rozpuszczalniku będącym w warunkach normalnych gazem [113]. Szczególnym tego przykładem jest katalizowana przez immobilizowaną lipazę z *Candida antarctica* (Novozym) gliceroliza oleju sojowego w nadkrytycznym dwutlenku węgla [114].

Jak już wspomnieliśmy, wzrost stabilności i aktywności enzymu, a co za tym idzie i szybkości katalizowanej przez niego reakcji można osiągnąć przez zastosowanie immobilizacji. Jednym z przykładów pozytywnego wpływu immobilizacji na selektywność enzymu jest porównanie własności lipazy z *Candida rugosa* (CRL) w formie handlowej i immobilizowanej tzw. metodą *cross-linking* [115] (usieciowanie). Jak się okazuje, lipaza immobilizowana nie tylko zachowuje dłużej aktywność (wzrost stabilności od 300 do 3000 razy [54]), ale również otrzymane produkty mają w większości wypadków znacznie wyższą czystość optyczną. Podobny efekt można osiągnąć, przemyciając handlową CRL wodnym roztworem 2-propanolu [56]. Po tym zabiegu, podobnie jak w poprzednim wypadku, następuje znaczny wzrost aktywności enzymu oraz czystości optycznej produktu. Tak naprawdę nie wiadomo, dlaczego przemycanie roztworem 2-propanolu gwałtownie zmienia własności enzymu. Handlowy enzym zawierał dwie hydrolazy i początkowo myślano, że przemycanie usuwa jedną z nich. Okazało się jednak, że po przemyciu w enzymie nadal znajdowały się dwie hydrolazy w podobnych proporcjach. Kwasy tłuszczowe zawarte w enzymach również mają wpływ na zmniejszenie ich aktywności, lecz nie stwierdzono obecności tych związków w roztworach 2-propanolu.

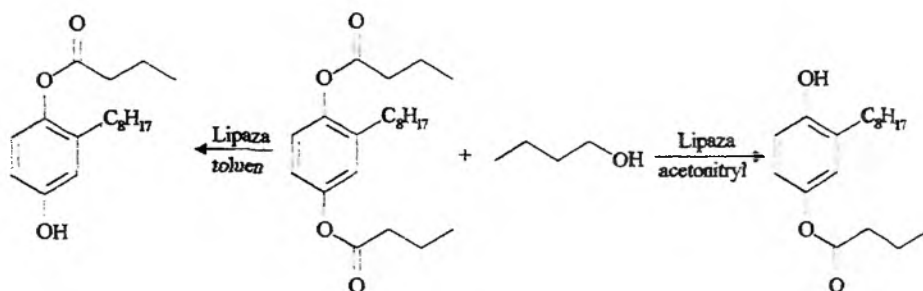
W rozpuszczalniku organicznym enzym tworzy zawiesinę, co utrudnia kontakt z substratem. Problem ten można rozwiązać, otaczając cząsteczki enzymu powłoką z lipidów [116]. Pozwala to na rozpuszczenie enzymu w środo-

wisku organicznym, a co za tym idzie, przyspieszenie reakcji. Jest to również jeden z przykładów immobilizacji.

Wzrost szybkości reakcji może nastąpić po dodaniu do mieszaniny reakcyjnej pewnych ilości soli nieorganicznych [117].

Na aktywność enzymu ma wpływ nie tylko samo jego immobilizowanie, ale również rodzaj podłoża użytego do immobilizacji [55]. Ważne jest, aby jego pH było jak najbliższe pH optymalnemu dla aktywności danego enzymu. W celu uzyskania właściwego pH można również dodawać do rozpuszczalników organicznych, w których prowadzi się reakcje, odpowiednie bufony [118].

Znaczącą rolę ma również stężenie substratu (zbyt duże może hamować reakcję) i rodzaj rozpuszczalnika, w którym prowadzi się reakcję [67, 119, 120]. Lipaza z *Pseudomonas cepacia* w toluenie szybciej katalizowała transestryfikację grupy w pozycji 1 1,4-dipropioksy-2-oktylobenzenu. Po zmianie rozpuszczalnika na acetonitryl proporcje tworzących się produktów uległy odwróceniu [121] (schemat 23).

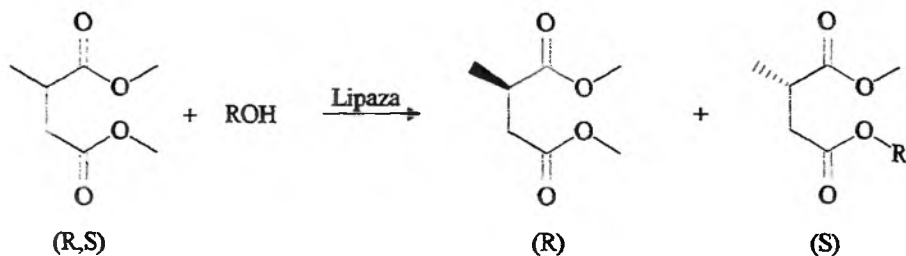


Schemat 23

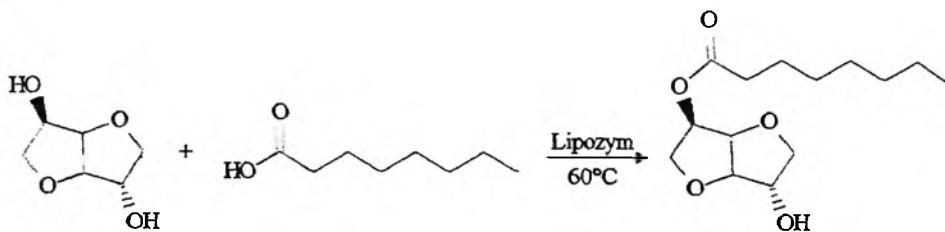
Podobny efekt możemy zaobserwować przy rozdzielaniu racematów. Zmiana rozpuszczalnika może powodować nie tylko zmianę szybkości reakcji, ale również zmianę preferencji enzymu względem poszczególnych enancjomerów [36, 122, 123].

Prowadzenie reakcji enzymatycznych jest również możliwe bez użycia rozpuszczalników, gdy substraty zostały naniesione na immobilizowany enzym. W takich warunkach była prowadzona transestryfikacja estru dwumetylowego kwasu metylobursztynowego [124]. Spośród czterech możliwych produktów w obecności PPL immobilizowanej na florisilu powstawały prawie wyłącznie dwa związki o wysokiej czystości optycznej (schemat 24).

Swój wpływ mogą wyrzucić takie czynniki, jak temperatura [125] lub nawet szybkość mieszania [126] czy ilość użytego w reakcji enzymu [127]. Podczas katalizowanej przez Lipozym estryfikacji izosorbitu kwasem oktano- wym najlepszą regioselektywność i największą szybkość reakcji uzyskano



Schemat 24



Schemat 25

w temperaturze 60 °C (schemat 25). W innych temperaturach reakcja była dużo wolniejsza [128].

Jedną z nowszych metod w syntezie enzymatycznej jest stosowanie reaktorów mikrofalowych [129, 130]. Użycie promieniowania mikrofalowego pozwoliło na przeprowadzenie całkowitego rozdzielenia enancjomerów (*R,S*)-1-fenylloetanolu w ciągu zaledwie 15 minut [129].

W procesach enzymatycznej hydrolizy, estryfikacji i transestryfikacji z udziałem związków chiralnych pożądana wydajność wynosi 50%. Pozostałe 50% to enancjomer, który przeważnie jest nam niepotrzebny. Należy jednak zaznaczyć, że pozornie bezużyteczny enancjomer możemy poddać racemizacji, a następnie powtórnemu rozdzieleniu, stopniowo wykorzystując cały związek do celów syntetycznych [131, 132].

Bogaty zestaw przykładów opisanych typów reakcji oraz innych procesów enzymatycznych można znaleźć w licznych przeglądach literatury [126, 133–142].

PIŚMIENNICTWO

- [1] J. Kączkowski, *Podstawy biochemii*, WNT, wyd. XI, Warszawa 1996.
- [2] S. Kotha, *Tetrahedron*, 1994, **50**, 3639.
- [3] D. Koshland, K. Neet, *Ann. Rev. Biochem.*, 1968, **37**, 359.
- [4] F. Bjorkling, J. Boutelje, S. Gatenbeck, K. Hult, T. Norin, P. Szmulik, *Tetrahedron*, 1985, **41**, 1347.
- [5] L. K. P. Lam, R. A. H. F. Hui, J. B. Jones, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 2047.

- [6] J. Boutelje, M. Hjalmarsson, P. Szmulik, T. Norin, K. Hult. [w:] *Biocatalysis in Organic Media*, C. Laane, J. Tramper, M. D. Lilly (red.), Elsevier, Amsterdam 1987.
- [7] J. Zemlicka, L. E. Craine, M.-J. Heeg, J. P. Oliver, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 937.
- [8] E. J. Toone, M. J. Werth, J. B. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4946.
- [9] J. Uppenberg, M. T. Hansen, S. Patkar, T. A. Jones, *Structure*, 1994, **2**, 293.
- [10] R. J. Kazlauskas, *Tibtech*, 1994, **12**, 464.
- [11] D. Rotticci, C. Orrenius, K. Hult, T. Norin, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1997, **8**, 359.
- [12] J. Crosby, *Tetrahedron*, 1991, **47**, 4789.
- [13] P. Kafarski, B. Lejczak, *Chemia bioorganiczna*, PWN, Warszawa 1994.
- [14] W. Hartmeier, *Immobilized Biocatalysts*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1988.
- [15] P. C. de Jesus, M. C. Rezende, M. da Graça Nascimento, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1995, **6**, 63.
- [16] G. Langrand, M. Secchi, G. Buono, J. Baratti, C. Triantaphylides, *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 1857.
- [17] E. L. A. Macfarlane, S. M. Roberts, N. J. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 569.
- [18] P. W. Fowler, E. L. A. Macfarlane, S. M. Robert, *ibid.*, 1991, 453.
- [19] A. J. M. Janssen, A. J. H. Klunder, B. Zwanenburg, *Tetrahedron*, 1991, **47**, 7645.
- [20] B. Cambou, A. M. Klibanov, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 2687.
- [21] G. Kirchner, M. P. Scollar, A. M. Klibanov, *ibid.*, 1985, **107**, 7072.
- [22] P. D. Theisen, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 2374.
- [23] T. M. Stokes, A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 2091.
- [24] B. Morgan, A. C. Oehlschlager, T. M. Stokes, *Tetrahedron*, 1991, **47**, 1611.
- [25] B. Morgan, A. C. Oehlschlager, T. M. Stokes, *J. Org. Chem.* 1992, **57**, 3231.
- [26] J. Hiratake, M. Inagaki, T. Nishioka, J. Oda, *ibid.*, 1988, **53**, 6130.
- [27] P. E. Sonnet, *ibid.*, 1987, **52**, 3477.
- [28] T. Keumi, Y. Hiraoka, T. Ban, I. Takahashi, H. Kitajima, *Chem. Lett.*, 1991, 1989.
- [29] H. M. Sweers, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 6421.
- [30] M. Degueil-Castaing, B. de Jeso, S. Drouillard, B. Maillard, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 953.
- [31] Y.-F. Wang, C.-H. Wong, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 3127.
- [32] Y.-F. Wang, J. J. Lalonde, M. Momogan, D. E. Bergbreiter, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 7200.
- [33] K. Laumen, D. Breitgoff, M. P. Schneider, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1988, 1459.
- [34] Y.-F. Wang, S.-T. Chen, K. K.-C. Liu, C.-H. Wong, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 1917.
- [35] G. E. Jeromin, A. Scheidt, *ibid.*, 1991, **32**, 7021.
- [36] P. A. Fitzpatrick, A. M. Klibanov, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 3166.
- [37] U. Goergens, M. P. Schneider, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1065.
- [38] H. E. Master, R. V. Newadkar, R. A. Rane, A. Kumar, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 9253.
- [39] J. Faraldos, E. Arroyo, B. Herradón, *Synlett*, 1997, 367.
- [40] Z. Chalecki, E. Guibé-Jampel, J. Plenkiewicz, *Synth. Commun.*, 1997, **27**, 1217.
- [41] B. Berger, K. Faber, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1198.
- [42] G. E. Jeronim, V. Welsch, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 6663.
- [43] K. Suginaka, Y. Hayashi, Y. Yamamoto, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1996, **7**, 1153.
- [44] A. Payne, C. G. Rabiller, K. Faber, rezultaty nie opublikowane.
- [45] H. S. Bevinakatti, R. V. Newadkar, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1993, **4**, 773.
- [46] D. Bianchi, P. Cesti, E. Batistel, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 5531.
- [47] A. L. Gutman, D. Brenner, A. Boltanski, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1993, **4**, 839.

- [48] G. Ottolina, G. Carrera, S. Riva, *Biocatalysis*, 1991, **5**, 131.
- [49] B. Berger, C. G. Rabiller, K. Königsberger, K. Faber, H. Griengl, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1990, **1**, 541.
- [50] A. Ghogare, G. S. Kumar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1533.
- [51] M. Mischitz, U. Poschl, K. Faber, *Biotechnol. Lett.*, 1991, **13**, 653.
- [52] Q.-M. Gu, C.-S. Chen, C. J. Sih, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 1763.
- [53] M. A. Ahmad, C. Girard, R. Bloch, *ibid.*, 1989, **30**, 7053.
- [54] J. J. Lalonde, C. Govardhan, N. Khalaf, A. G. Martinez, K. Visuri, A. L. Margolin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6845.
- [55] J. M. Moreno, J. V. Sinisterra, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 1995, **98**, 171.
- [56] I. J. Colton, S. N. Ahmed, R. J. Kazlauskas, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 212.
- [57] H. Kitaguchi, I. Itoh, M. Ono, *Chem. Lett.*, 1990, 1203.
- [58] S.-H. Pan, T. Kawamoto, T. Fukui, K. Sonomoto, A. Tanaka, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1990, **34**, 47.
- [59] T. Fukui, T. Kawamoto, K. Sonomoto, A. Tanaka, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1990, **34**, 330.
- [60] P. W. Fowler, E. L. A. Macfarlane, S. M. Roberts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 453.
- [61] S. Parida, J. S. Dordick, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 2253.
- [62] S.-H. Wu, F.-Y. Chu, K.-T. Wang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1991, **1**, 339.
- [63] E. Holmberg, M. Holmquist, E. Hedenström, P. Berglund, T. Norin, H.-E. Högborg, K. Hult, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1991, **35**, 572.
- [64] K. H. Engel, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1991, **2**, 165.
- [65] K. H. Engel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1992, **69**, 146.
- [66] E. Holmberg, K. Hult, *Biocatalysis*, 1992, **5**, 289.
- [67] S. Parida, J. S. Dordick, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 3238.
- [68] C.-S. Chen, S.-H. Wu, G. Girdaukas, C. J. Sih, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 2812.
- [69] B. Cambou, A. M. Klibanov, *Biotechnol. Bioeng.*, 1984, **26**, 1449.
- [70] M. C. R. Franssen, H. Jongejan, H. Kooijman, A. L. Spek, N. L. F. L. Camacho Mondril, P. M. A. C. Boavida dos Santos, A. de Groot, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1996, **7**, 497.
- [71] E. Guibé-Jampel, M. Bassir, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 421.
- [72] E. Guibé-Jampel, Z. Chalecki, M. Bassir, M. Gelo-Pujic, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 4397.
- [73] Y. Yamamoto, K. Yamamoto, T. Nishioka, J. Oda, *Agric. Biol. Chem.*, 1988, **52**, 3087.
- [74] K. Yamamoto, T. Nishioka, J. Oda, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, 1988, **29**, 1717.
- [75] J. Hiratake, K. Yamamoto, Y. Yamamoto, J. Oda, *ibid.*, 1989, **30**, 1555.
- [76] Y. Yamamoto, M. Iwasa, S. Sawada, J. Oda, *Agric. Biol. Chem.*, 1990, **54**, 3269.
- [77] S. Takano, K. Tanigawa, K. Ogasawara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 189.
- [78] T. Tanaka, S. Kurozumi, T. Toru, S. Miura, M. Kobayashi, S. Ishimoto, *Tetrahedron*, 1976, **32**, 1713.
- [79] S. Miura, S. Kurozumi, T. Toru, T. Tanaka, M. Kobayashi, S. Matsubara, S. Ishimoto, *ibid.*, 1976, **32**, 1893.
- [80] P. Mohr, N. Waespe-Sarcevic, C. Tamm, K. Gawrońska, J. Gawroński, *Helv. Chim. Acta*, 1983, **66**, 2501.
- [81] W. E. Ladner, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 7250.
- [82] M. Schneider, N. Engel, P. Honicke, G. Heinemann, H. Gorisch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**, 67.
- [83] Y.-F. Wang, C.-S. Chen, G. Girdaukas, C. J. Sih, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 3695.
- [84] G. Sabbioni, M. L. Shea, J. B. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 236.
- [85] K. Laumen, M. Schneider, *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**, 5875.

- [86] K. Laumen, M. Schneider, *ibid.*, 1985, 26, 2073.
- [87] F. Bjorkling, J. Boutelje, S. Gatenbeck, T. Hult, T. Norin, *Appl. Microb. Biotechnol.*, 1985, 21, 16.
- [88] W. Kasel, P. G. Hultin, J. B. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1563.
- [89] H. Hemmerle, H.-J. Gais, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 3471.
- [90] P. G. Hultin, F.-J. Mueseler, J. B. Jones, *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 5375.
- [91] M. Pottie, J. Van der Eycken, M. Vandewalle, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1991, 2, 329.
- [92] H. J. Bestmann, U. C. Philipp, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1991, 30, 86.
- [93] H.-J. Gais, H. Hemmerle, S. Kossek, *Synthesis*, 1992, 169.
- [94] P. Ferraboschi, P. Grisenti, A. Manzocchi, E. Santaniello, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1994, 5, 691.
- [95] G. Nicolosi, A. Patti, M. Piattelli, C. Sanfilippo, *Tetrahedron Lett.*, 1995, 36, 6545.
- [96] S. Riva, A. M. Klibanov, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 3291.
- [97] M. Therisod, A. M. Klibanov, *ibid.*, 1986, 108, 5638.
- [98] S. Riva, J. Chopineau, A. P. G. Kieboom, A. M. Klibanow, *ibid.*, 1988, 110, 584.
- [99] S. L. Regen, A. Singh, G. Oehme, M. Singh, *ibid.*, 1982, 104, 791.
- [100] G. M. Ramos Tombo, H.-P. Schär, F. Busquets, O. Ghisalba, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 5707.
- [101] Y. Terao, M. Murata, K. Achiwa, *ibid.*, 1988, 29, 5173.
- [102] K. Tsuji, Y. Terao, K. Achiwa, *ibid.*, 1989, 30, 6189.
- [103] K. Mori, N. Chiba, *Liebigs Ann. Chem.*, 1989, 957.
- [104] S. Atsumi, M. Nakano, Y. Koike, S. Tanaka, M. Ohkubo, *Tetrahedron Lett.*, 1990, 31, 1601.
- [105] E. Santaniello, P. Ferraboschi, P. Grisenti, *ibid.*, 1990, 31, 5657.
- [106] N. Baba, K. Yoneda, S. Tahara, J. Iwase, T. Kaneko, M. Matsuo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1281.
- [107] P. Cresenti, P. Ferraboschi, A. Manzocchi, E. Santaniello, *Tetrahedron*, 1992, 48, 3827.
- [108] G. Guanti, R. Riva, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1995, 6, 2921.
- [109] G. Ottolina, G. Carrea, S. Riva, *J. Org. Chem.*, 1990, 55, 2366.
- [110] N. Öhrner, M. Martinelle, A. Mattson, T. Norin, K. Hult, *Biotechnol. Lett.*, 1992, 14, 263.
- [111] H. Frykman, N. Öhrner, T. Norin, K. Hult, *Tetrahedron Lett.*, 1993, 34, 1367.
- [112] D. Gerlach, P. Schreier, *Biocatalysis*, 1989, 2, 257.
- [113] S. V. Kamat, E. J. Beckman, A. J. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 8845.
- [114] M. A. Jackson, J. W. King, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1997, 74, 103.
- [115] R. A. Persichetti, J. J. Lalonde, C. P. Govardhan, N. K. Khalaf, A. L. Margolin, *Tetrahedron Lett.*, 1996, 37, 6507.
- [116] Y. Okahata, Y. Fujimoto, K. Ijio, *ibid.*, 1988, 29, 5133.
- [117] H.-E. Högberg, H. Edlund, P. Berglund, E. Hedenström, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1993, 4, 2123.
- [118] K. Xu, A. M. Klibanov, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 9815.
- [119] C. Orrenius, T. Norin, K. Hult, G. Carrea, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1995, 66, 3023.
- [120] K. Nakamura, M. Kinoshita, A. Ohno, *Tetrahedron*, 1995, 51, 8799.
- [121] E. Rubio, A. Fernandez-Mayorales, A. M. Klibanov, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 695.
- [122] S. Tawaki, A. M. Klibanov, *ibid.*, 1992, 114, 1882.
- [123] C. R. Wescott, H. Noritomi, A. M. Klibanov, *ibid.*, 1996, 118, 10365.
- [124] E. Guibé-Jampel, G. Rousseau, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 3563.
- [125] R. S. Phillips, *Tibtech*, 1996, 14, 13.
- [126] A. M. Klibanov, *Acc. Chem. Res.*, 1990, 23, 114.

- [127] M. Arroyo, J. V. Sinisterra, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 4410.
- [128] Z. Chalecki, E. Guibé-Jampel, *Synth. Commun.*, 1997, **27**, 3847.
- [129] J.-R. Carrillo-Munoz, D. Bouvet, E. Guibé-Jampel, A. Loupy, A. Petit, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 7746.
- [130] M. Gelo-Pujic, E. Guibé-Jampel, A. Loupy, S. A. Galema, D. Mathé, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1996, 2777.
- [131] H. T. Huang, C. Niemann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 475.
- [132] A. Chmiel, *Biotechnologia: podstawy mikrobiologiczne i biochemiczne*, PWN, Warszawa 1991.
- [133] G. M. Whitesides, C.-H. Wong, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 617.
- [134] J. B. Jones, *Tetrahedron*, 1986, **42**, 3351.
- [135] H. Yamada, S. Shimizu, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 622.
- [136] C.-H. Wong, *Science*, 1989, **244**, 1145.
- [137] R. Csuk, B. I. Glänzer, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 49.
- [138] E. Santaniello, P. Ferraboschi, P. Grisenti, A. Manzocchi, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1071.
- [139] K. Faber, S. Riva, *Synthesis*, 1992, 895.
- [140] J. Otera, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1449.
- [141] C.-H. Wong, G. M. Whitesides, *Enzymes in Synthetic Organic Chemistry*, Elsevier, Oxford 1994.
- [142] R. Azerad, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1995, **132**, 17.

Praca wpłynęła do Redakcji 20 stycznia 1998

**MODELOWANIE
HETEROGENICZNYCH REAKCJI
ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH W ATMOSFERZE**

**MODELLING
OF HETEROGENEOUS REACTIONS
OF ORGANIC COMPOUNDS
IN THE ATMOSPHERE**

Valery Isidorov, Jadwiga Jaroszyńska

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

Abstract

Wstęp

1. Atmosfera jako układ koloidalny
 2. Skład i właściwości aerozolu atmosferycznego
 3. Modelowanie laboratoryjne
 - 3.1. Węglowodory
 - 3.2. Halogenowe i inne pochodne węglowodorów
 4. Modelowanie heterogenicznego spływu związków organicznych z atmosfery
- Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

Any organic substances emitted from various sources into the oxygen-containing atmosphere are subjected to oxidation in sunlight-initiated reactions. The role of various processes in the sinks is different and inconstant because it depends not only on the physico-chemical properties of specific compounds but also on varying environmental conditions, solar radiation level, the content of anthropogenic pollutants and dust in the atmosphere, aerosol particles composition, etc. [1-3].

A fundamental property of the Earth's atmosphere is its heterogeneity. Billions of tons of continuously renewed, finely dispersed material of tremendous surface and excess free energy are annually emitted into it. Aerosol particles formed during weathering of the Earth's crust mainly consist of minerals based on silica (pyroxene, epidote, mica, quartz, etc.) as well as apatite, magnetite, ilmenite, etc. [13-15]. The particles of NaCl and KCl in the sea aerosol contain as inclusion in the crystalline lattice the atoms of many metals (Fe, Mn, Cr, Cu, Ti, Zn, etc.) [9]. This composition of the main components of natural aerosol ensures the appearance of impurity conductivity upon irradiation with light in the near UV or even in the visible spectral regions (Tab. 3).

As a result of irradiation, various active centres (free radicals and ions) are formed on the particles, thus ensuring the possibility of photochemosorption of volatile components [16-21]. Therefore, there is no doubt that the surface of solid particles of atmospheric aerosol should serve as an arena on which various chemical transformations with the participation of sorbed components take place (Tab. 5).

The results of laboratory investigations of the oxidation of isoprene, monoterpenes [43-45, 47], aromatic hydrocarbons [36, 44-46, 48, 50-52] and halocarbons [27, 28, 30] on particles of metal oxides, desert sand, volcanic ash, sea salt, and calcium carbonate are reported. The only gaseous oxidation product was CO₂, however, a broad spectrum of intermediates is detected on the particle surface. The values of rate constants for heterogeneous oxidation of different organic compounds indicate that these reactions can compete with gas-phase oxidation and, hence, deserve attention as a possible sink of C_{org} in the atmosphere [48, 58-60].

WSTĘP

W ostatnim dziesięcioleciu dokonano odkrycia, które rozszerza pojęcie ekologii jako nauki. Stwierdzono mianowicie, że atmosfera jest *interaktywna*. To znaczy, że hydrosfera, pedosfera, litosfera oraz organizmy żywe wpływają na skład chemiczny powietrza, a jednocześnie atmosfera wpływa na skład i procesy zachodzące we wszystkich geosferach i biosferze. Poznanie roli związków organicznych obecnych w atmosferze jest trudne właśnie z powodu sprzężeń zwrotnych, istniejących między atmosferą a pozostałymi geosferami. Niestety, bez zrozumienia tych zależności niemożliwe jest bezkonfliktowe trwanie ludzkości w środowisku przyrodniczym. Badania powinny iść w trzech kierunkach:

poznania składu chemicznego atmosfery;

inwentaryzacji wszystkich źródeł związków organicznych dla atmosfery;

badania przemian tych związków i ich spływów z atmosfery.

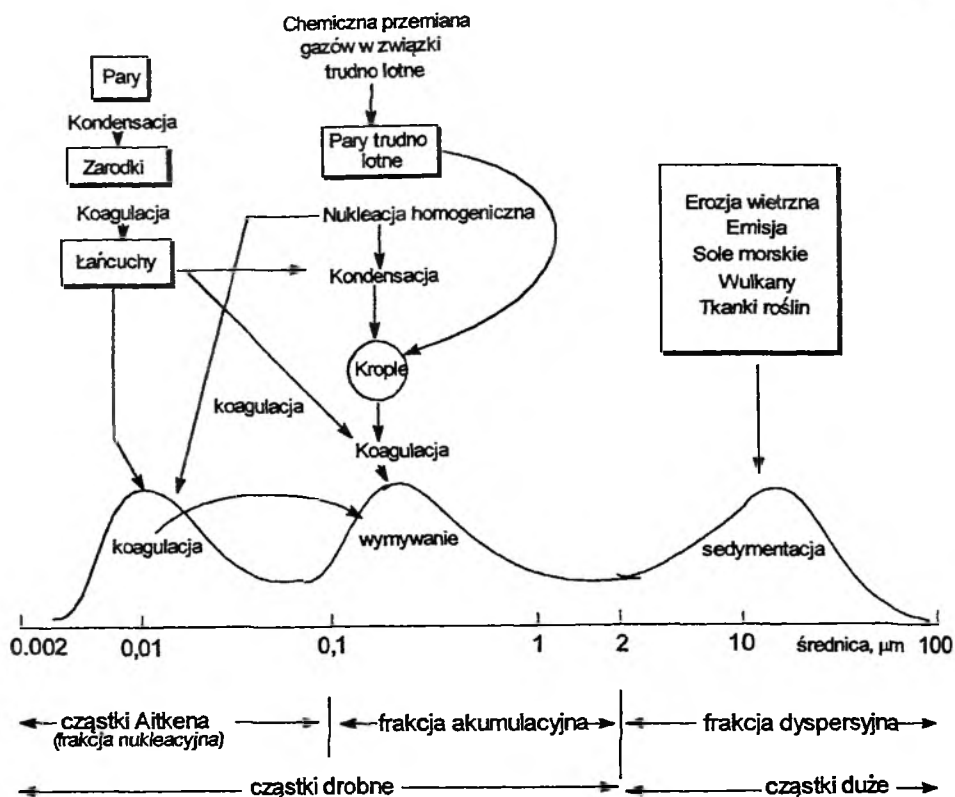
Dotychczasowe badania poświęcano głównie rozwojowi ekoanalitiky i inwentaryzacji antropogenicznych źródeł związków organicznych. Dość dobrze poznano problemy związane z transportem samochodowym. Zwrócono również uwagę na biologiczne źródła węgla organicznego i obecnie szybko poszerza się zbiór informacji na ten temat. Niestety, nadal poza zainteresowaniem naukowców pozostają geologiczne źródła węgla organicznego. Nie bada się także spływu niefotochemicznego, takiego jak np. sorpcja związków organicznych przez aerozole z następczą sedimentacją czy sorpcja przez różnorodne powierzchnie ziemi. W chemii związków nieorganicznych spływ taki jest badany, ale jest on pomijany w wypadku związków organicznych.

Wyjątkową cechą atmosfery ziemskiej jest jej heterogeniczność [1]. Drobinny aerozolu zawieszony w atmosferze wpływają na dystrybucję promieniowania pochodzącego od Słońca, możliwe zatem, że aerozol będzie wywierał wpływ na reakcje chemiczne zachodzące w atmosferze. Pojawiają się również dowody, że materia zawarta w aerozolach nie jest bierna chemicznie.

Badanie reakcji na aerozolach atmosferycznych jest bardzo trudne, gdyż aerozol naturalny jest niejednorodny, a jego skład ciągle się zmienia. Tym niemniej należy podejmować takie badania, ponieważ bez nich dalszy rozwój chemii atmosfery nie jest możliwy. Prezentowana tutaj praca jest próbą uogólnienia wiadomości o modelowaniu reakcji heterogenicznych, jakim związki organiczne mogą ulegać w atmosferze. Niektóre aspekty tego problemu przedstawiono wcześniej w monografii [2] i w pracach przeglądowych [3].

1. ATMOSFERA JAKO UKŁAD KOLOIDALNY

W niniejszym przeglądzie ograniczymy się do procesów zachodzących na powierzchni aerozoli stałych. Cząstki takiego aerozolu są niejednorodne, gdyż różne jest ich pochodzenie, skład i właściwości fizykochemiczne. Na rys. 1



Rys. 1. Powstawanie i sypywanie aerozolu atmosferycznego

przedstawiono sposoby powstawania i sypywania aerozoli z atmosfery, a w tab. 1 podział cząstek w zależności od ich rozmiarów i masy.

Bezwzględne zawartości aerozolu wynoszą od 10^3 drobin w 1 cm^3 (10^3 cm^{-3}) powietrza w rejonach tła, do 10^6 – 10^8 cm^{-3} w powietrzu miast. W powietrzu nad oceanami jego masa wynosi 20 – $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a w miastach niekiedy przekracza nawet $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [1]. Do znacznego przekroczenia tego poziomu dochodzi po burzach piaskowych, które w rejonach pustynnych i bezwodnych są normalnym zjawiskiem. Unoszone przez wiatr cząstki mogą prze-

Tabela 1. Zawartość poszczególnych aerozoli w zależności od ich promienia

Promień [μm]	Liczba [%]	Masa [%]
< 0,1	90–93	< 20
0,1–1,0	7–10	< 30
> 1,0	0,1–1,0	< 49–90

nosić się na odległość tysięcy kilometrów. Opad pyłów Sahary obserwowano np. na terenach Europy Środkowej i u wybrzeży Ameryki Południowej [4–7], to znaczy w odległości 4000 km od źródła ich powstania.

O skali powstawania aerozoli w rejonach suchych informują badania w Kazachstanie, w rejonie morza Aralskiego [8]. Pojedyncze burze trwają tam 2–5 dob. Zdjęcia wykonane z kosmosu przedstawiają chmurę pyłów rozciągniętą na kilkaset kilometrów długości, a jej szerokość dochodzi do 120 km. Chmura średniej wielkości zajmuje powierzchnię do 14 tys. km². Pyły ułożone są warstwowo. Dwie wyraźne warstwy występują na wysokości 200–1000 m oraz 2800–4000 m. Podczas jednej burzy podnosi się około 2 Tg (1 Tg = 1 mln ton) pyłu, a sumaryczna ilość pyłu wynoszącego rocznie z tego jedynie regionu wynosi 45 Tg.

Każdy koloid (aerozol) ma charakterystyczną dla niego *międzyfazową powierzchnię rozdziału*. Z badań za pomocą mikroskopu elektronowego wynika, że powierzchnia aerozoli atmosferycznych jest niekiedy bardzo rozwinięta. Według szacunków wielkość powierzchni właściwej dochodzi do 1000 m²/g [9]. Badania próbek pochodzących z aerozolu utworzonego wskutek erupcji wulkanu Karymskiego na Kamczatce wykazały, że dla drobin o średnicy ponad 50 μm powierzchnia wynosi 5–25 m²/g, z porometrii rtęciowej wynikało natomiast, że w takich cząstkach sumaryczna objętość porów stanowi 25–33% objętości cząstek. W rzeczywistości aerozol wulkaniczny jest raczej drobnodyspersyjny, a średnica cząstek nie przekracza 0,01 μm. Przy takim rozmiarze cząstek całkowita powierzchnia popiołu wulkanicznego przedostającego się do atmosfery podczas pojedynczej erupcji może dochodzić do 10¹⁶ m², to znaczy jest ona około 20 razy większa od powierzchni naszej planety [10]. Ta ogromna powierzchnia podlega ciąglemu odnawianiu się. Zgodnie z pracą [9] wymiana powierzchni zachodzi ok. 100 razy w roku.

Zwróćmy jeszcze uwagę, że badania ostatnich lat wykazały, iż powierzchnia najdrobniejszych cząstek jest sucha. Cząstki o średnicy nie przekraczającej 0,4 μm uwodnione są w ok. 2% [11], a dobrze uwodnione są tylko stosunkowo duże cząstki. Odkrycie faktu, że aerozole atmosferyczne są raczej suche, jest pewnym zaskoczeniem, ponieważ sądzono pierwotnie, że aerozole zawsze są uwodnione, gdyż pełnią rolę jąder kondensacji pary wodnej. Okazało się jednak, że kondensacja wody na cząstkach o dużej krzywiznie wymaga tak dużego przesylenia parą wodną, że nie jest ono osiągalne w rzeczywistych warunkach atmosfery [12].

2. SKŁAD I WŁAŚCIWOŚCI AEROZOLU ATMOSFERYCZNEGO

Rzeczywisty skład chemiczny aerozolu zależy od jego pochodzenia oraz od przemian, jakim drobinę aerozolu ulegają pod wpływem światła, pary wodnej itp. W modelach teoretycznych przyjęto, że skład cząstek jest następujący:

do wysokości 3 km przeważają siarczany (założono, że 50% aerozolu to siarczany amonu), 35% stanowią cząstki pochodzenia glebowego, zawierające SiO_2 (53%), Al_2O_3 (17%), Fe_2O_3 (7%) i inne składniki (23%), a 15% stanowią sole występujące w wodzie morskiej. Powyżej 3 km 60% cząstek stanowią siarczany, 40% zaś to cząstki pochodzenia glebowego.

Teoretycznie, pionowe rozmieszczenie w atmosferze cząstek aerozoli jest zależnością eksponencjalną:

$$N_z = N_0 \cdot \exp(-z/H_0),$$

gdzie N_z oznacza stężenie cząstek na wysokości z , N_0 – stężenie przy powierzchni ziemi, H_0 – współczynnik empiryczny zależny zarówno od natury cząstek aerozolu, jak i od warunków atmosferycznych, takich jak np. turbulencja atmosfery. Wielkość emisji aerozoli z poszczególnych źródeł podano w tab. 2.

Tabela 2. Źródła aerozoli dla atmosfery [9, 13]

Źródło	Strumień Tg/rok
Oceany	1500
Wywiewanie gleb i minerałów	750
Erupeje wulkaniczne	50
Spalanie meteorytów	1
Spalanie biomasy	140
Zrzuty antropogeniczne	296
Ogółem	~ 2740

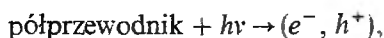
Głównym źródłem aerozoli są oceany. Aerozole pochodzenia morskiego powstają podczas pęknięcia pęcherzyków powietrza na grzywach fal. Skład chemiczny tego aerozolu nie odzwierciedla składu wody morskiej. Cząstki aerozolu morskiego są wzbogacone w związki takich pierwiastków, jak Zn, Fe, Cu, Mn, Cr, Ni, Pb. Na przykład, współczynnik wzbogacenia aerozolu w metale ciężkie (liczony w stosunku do zawartości sodu) wynosi 800 dla miedzi, 4000 dla ołowiu, 10^4 dla żelaza oraz $2 \cdot 10^4$ dla cynku [9]. Wzbogacone w metale ciężkie są również drobne frakcje aerozolu, powstającego podczas odgazowania magmy wulkanicznej [13].

Aerozol powstający podczas wywiewania gleby i minerałów ma w przybliżeniu taki sam skład chemiczny, jak skład skorupy ziemskiej. W takich aerozolach jednakże występują pewne osobliwości, dotyczące zawartości pierwiastków w poszczególnych frakcjach. Frakcje złożone z cząstek o średnicy poniżej $0,4 \mu\text{m}$ z reguły zawierają duże ilości Zn, Mn, Cu i Cr [14].

Popioły wulkaniczne składają się głównie z plagioklazów $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ i ortokrzemianów grupy oliwinu $(\text{Fe}, \text{Mg})_2[\text{SiO}_4]$, $(\text{Fe}, \text{Mn})[\text{SiO}_4]$ itp. Dużo jest tam również magnetytu Fe_3O_4 , apatyty $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3[\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}]$ i tytanitu. W drobnych frakcjach zawarte jest do 0,4% V, 0,14–0,21% Cu, 0,03–0,1% Co [15]. Aerozole lądowe utworzone są z kwarcu SiO_2 , szpatu polnego $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, ilmenitu FeTiO_2 , hematytu, apatyty i kalcyty (CaCO_3). Mine-

rały te mają właściwości półprzewodników lub dielektryków szerokopasmowych i z tego powodu na powierzchni drobin inicjowanych jest wiele reakcji chemicznych.

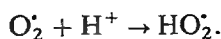
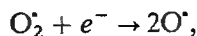
W tab. 3 podano wartość energii progowej (ΔE_g), niezbędnej do wywołania przewodności w czystych materiałach. Do wzbudzenia w czystych materiałach, takich jak NaCl, SiO₂, potrzebne jest promieniowanie z zakresu dalekiego UV, czyli takie, które nie dociera do troposfery. Jednakże obecność domieszek oraz defekty sieci krystalicznej umożliwiają wzbudzenie przewodnictwa pod wpływem światła z bliskiego UV oraz VIS. Pod wpływem promieniowania słonecznego na drobinach aerozoli wzbudzane są fotolektrony (e^-) i fotodziury (h^+), to z kolei ułatwia adsorbowanie się cząsteczek gazów (jest to tak zwana *fotosorpcja*). Następnym etapem jest przeniesienie ładunku od powierzchni cząstki do substancji zaadsorbowanej lub na odwrót:



lub



Przebieg reakcji fotokatalitycznych przedstawiono w pracach [16–19], a niektóre szczegóły wyjaśniono w pracach przeglądowych [20, 21]. Jeżeli fotosorpcji ulega cząsteczka tlenu, to powstaje anion rodnikowy O₂^{•-}, który następnie może ulegać reakcjom:



W ten sposób na powierzchniach oświetlanych światłem słonecznym powstają rodniki oraz ujemnie i dodatnio naładowane centra aktywne. Dlatego na cząstkach aerozolu mogą zachodzić reakcje nawet z takimi substancjami, które wydają się zupełnie bierne w warunkach troposfery (N₂O, freony). Aerozol oświetlany światłem słonecznym adsorbuje i utlenia te związki, tym samym umożliwiając ich spływ z atmosfery.

3. MODELOWANIE LABORATORYJNE

W badaniach reakcji fotokatalitycznych stosuje się różne metody fizykochemiczne, takie jak spektroskopia UV i IR, EPR, NMR, spektrometria masowa i różne warianty chromatografii. Początek badań przypada na lata sześć-

Tabela 3. Energie progowe (ΔE_g) i odpowiadająca im długość fali światła

Związek	ΔE_g [eV]	λ_{\min} [nm]
Fe ₂ O ₃	2,3	539,4
TiO ₂	3,1	399,9
ZnO	3,2	387,4
γ -Al ₂ O ₃	7,3	169,8
SiO ₂	8,0	155,0
NaCl	8,5	145,8

dziesiąte. W pracy [22] dowiedziono utleniania metanu na powierzchni ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 i SiO_2 . Badania prowadzono pod zmniejszonym ciśnieniem, w kuletach do spektroskopii IR. Niedługo potem zaczęto wykorzystywać reaktory pracujące pod ciśnieniem atmosferycznym i oświetlane światłem imitującym światło słoneczne. W ten sposób Formenti i współaut. udowodnili utlenianie izobutanu na powierzchni TiO_2 [23, 24].

Za tymi pionierskimi pracami, w ciągu dekady lat 1970–1980, pojawił się szereg doniesień na temat reakcji związków organicznych na powierzchni różnych materiałów [25–36]. Stwierdzono np. że trudno lotne związki organiczne rozkładają się w reakcjach fotokatalitycznych [27]. Poznajmy dokładniej niektóre z tych badań.

3.1. WĘGLOWODORY

Badania tlenków o właściwościach półprzewodnikowych oraz dielektryków szerokopasmowych rozpoczęto w latach siedemdziesiątych [23–26]. Stosując metodę kinetyki chemicznej, Formenti ze wsp. badał reakcje nienasyconych węglowodorów na powierzchni oświetlanego TiO_2 . Mieszanina reakcyjna zawierała nadmiar węgłowoduru (stosunek $\text{WW}:\text{O}_2 = 1,5:1$). W wypadku izobutenu produktami reakcji były aceton i CO_2 . Próby powtórzenia doświadczenia z innymi tlenkami (ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_5 , MgO , $\text{MgO} + \text{ZnO}$, Al_2O_3 , SiO_2) dały wyniki negatywne.

W analogicznych warunkach badano przebieg fotokatalitycznego utleniania alkanów $\text{C}_2\text{--C}_8$ na TiO_2 [26] i stwierdzono, że w tej reakcji powstaje znaczna liczba produktów. Zidentyfikowano m.in. aceton, butanon-2 i aldehydy: octowy, propionowy i masłowy. Wydajność ketonów wynosiła 40–50%, a aldehydów 15–20%.

Lyashenko i współaut. [37–39] badali reakcje alkanów i alkenów podczas naświetlania światłem o długości fali $\lambda > 310$ nm. Używano 1% mieszaniny węgłowodoru w powietrzu oraz tlenków metali o szerokości pasma wzbronionego $\Delta E_g = 2\text{--}3$ eV. W warunkach reakcji wyraźną aktywność fotokatalityczną przejawiały tylko ZnO i TiO_2 .

Wyprowadzono zależność szybkości reakcji od temperatury, z której wynika, że pod wpływem światła utlenianie węglowodorów $\text{C}_3\text{--C}_4$ zachodzi w niższych temperaturach i wymaga mniejszych energii aktywacji niż w wypadku reakcji bez światła. Głównymi produktami utleniania propanu, *n*-butanu, etylenu i propylenu na TiO_2 są CO_2 i H_2O . Produktów częściowego utlenienia było niewiele. Porównując to do wyników otrzymanych przez Djeghri i współaut. [26], sugerowano, że przy nadmiarze węgłowoduru, jaki stosowali, możliwa jest dezaktywacja fotokatalizatora. Jeżeli węgłowoduru jest niewiele (jak w pracach [37–39]) katalizator dłużej zachowuje swoje właściwości i utlenianie przebiega pełniej, do CO_2 i H_2O .

Na potwierdzenie tej tezy można przytoczyć pracę [40], w której doniesiono o dużej liczbie produktów niepełnego fotoutlenienia ($\lambda = 365$ nm, temperatura 320 K) mieszaniny propylenu, tlenu i helu o stosunku objętościowym 2:3:3. W doświadczeniach z TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , V_2O_5 , SnO_2 , CeO_2 oraz WO_3 z propylenu powstawały aceton, aldehyd octowy i propionowy, akroleina i tlenek propylenu. Celem przytaczanych tutaj badań [23–26, 37–40] było albo poznanie kinetyki, albo sprawdzenie możliwości zastosowania tych reakcji do utleniania węglowodorów. Badania prowadzono w warunkach dalekich od tych, jakie panują w atmosferze, jednakże po jakimś czasie przyciągnęły one uwagę również chemików atmosfery.

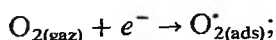
Jedną z pierwszych prac, poświęconych heterogenicznym reakcjom zachodzącym pod wpływem światła w atmosferze, było zbadanie układu $\text{C}_4\text{H}_8\text{-NO}_2\text{-powietrze-ZnO}$, imitującego zapyloną atmosferę miasta [34, 35]. Doświadczenia prowadzono w reaktorach przepływowych, składających się z dwóch współosiowo umieszczonych cylindrów pyreksowych, z naniesioną na ściankach warstwą ZnO . Pomiędzy cylindrami cyrkulowało powietrze zawierające NO_2 i jeden z izomerów butenu. Reaktor oświetlano lampami umieszczonymi wokół reaktora. LAMPY emitowały światło z zakresu 300–400 nm. Fazę gazową analizowano różnymi wariantami chromatografii (GC-FID, GC-TID, GC-MS).

W wyniku doświadczeń stwierdzono, że nie oświetlony ZnO zupełnie nie wpływa na przebieg reakcji. Pod wpływem światła natomiast, wobec ZnO , powstawały wcześniej nie identyfikowane cyjanidy, HCN i CH_3CN , a ilość tych związków, które w warunkach homogenicznego utlenienia powstawały w znacznych ilościach, zmalała o 30–70%. Pod wpływem oświetlanego ZnO wzrosła wydajność CO_2 (3–5 razy) oraz alkiloazotanów (1,5–2 razy). Co ciekawsze, stwierdzono [35] powstawanie dużych ilości metylo- i etyloazotanów, których wydajność w reakcjach homogenicznych jest znikomo mała [1].

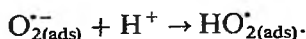
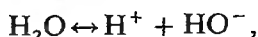
Ponieważ szybkość zaniku butenów w obecności ZnO i przy jego braku jest prawie taka sama, autorzy [35] stwierdzili, że ZnO nie uczestniczy w pierwszym etapie utlenienia, bierze udział natomiast w dalszych przekształceniach produktów (epoksydów i karbonyli), które, zauważmy, łatwo się absorbują na wzbudzonej światłem powierzchni ZnO (na tzw. *S*-centrach, gdzie zlokalizowane są fotoelektrony).

Autorzy pracy [36], którzy również badali utlenianie związków organicznych (*n*-alkanów $\text{C}_4\text{-C}_9$, cykloalkanów $\text{C}_6\text{-C}_8$, benzenu oraz chlorobenzenu i dwuchlorobenzenu), doszli do wniosku, że szybsze i łatwiejsze utlenianie się węglowodorów spowodowane jest nie tyle bezpośrednim wpływem drobin półprzewodników, ile rodników hydroksylowych HO^\bullet , które na tych półprzewodnikach powstają, po czym wступują w reakcję homogenicznego utlenienia w fazie gazowej. Doświadczenia te przeprowadzono w reaktorze z pyreksu, zawierającym powietrze i po 100 ppb NO , NO_2 oraz odpowiedniego węglowodoru. Do reaktora wprowadzano również SiO_2 i TiO_2 , w postaci aerozolu (średnica

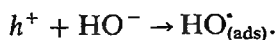
drobin 0,5 μm). Stwierdzono, że czysty SiO_2 , nawet oświetlony, nie katalizuje reakcji, przyspieszenie degradacji związków organicznych obserwowano jedynie wobec oświetlanego TiO_2 . Szybkość utleniania *n*-alkanów wzrastała wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego. Przebieg utleniania autorzy przedstawili następującym schematem [36]: pierwszym etapem jest sorpcja tlenu na powierzchni wzbudzonego światłem TiO_2



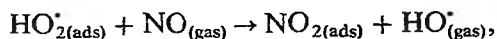
powstający rodnik anionowy $\text{O}_2^{\bullet -}$ przekształca się do HO_2^{\bullet}



Podczas reakcji jonu hydroksylowego z fotodziurami powstaje również rodnik HO^{\bullet} :



Autorzy [36] sądzą, że część tych rodników przechodzi z powierzchni aerozolu do fazy gazowej:



gdzie zachodzi utlenianie węglowodorów i to jest przyczyną obserwowanego wzrostu szybkości utlenienia związków organicznych.

Sądzimy jednakże, że jest to błędne przypuszczenie. Z zaproponowanego schematu wynika, że do utworzenia rodników HO_2^{\bullet} i HO^{\bullet} potrzebne są cząsteczki wody, ale gdy powierzchnię aerozolu zwilżono wodą [36], szybkość degradacji związków organicznych spadła. Wyjaśnić to można jedynie pogorszeniem warunków sorpcji związków organicznych na wilgotnych drobinach aerozolu.

W innej pracy, poświęconej utlenianiu węglowodorów w warunkach imitujących atmosferę miasta, w roli katalizatora zastosowano popiół z elektrociepłowni [41]. Oświetlano mieszaninę $\text{C}_3\text{H}_6\text{-NO}_2$ -powietrze. W obecności popiołu wydajność CO_2 wzrastała, co autorzy powiązali z obecnością półprzewodnikowych tlenków w składzie popiołu. W powietrzu atmosferycznym zawsze obecne są popiół i sadza, w jeszcze większych ilościach są tam sól morską i piasek pustyni (tab. 2), dlatego badania roli tych substancji w fotokatalitycznym utlenianiu węglowodorów mają duże znaczenie [42–48].

Autorzy pracy [42], stosując metodę manometryczną, jako pierwsi wykazali, że podczas oświetlania halogenków metali alkalicznych (główny składnik w aerozolu morskim), zachodzi fotosorpcja i utlenianie H_2 i CO . Utlenianie węglowodorów nienasyconych, np. izoprenu i monoterpenów, będących składnikami wydzielin roślinnych, zachodzi w takich warunkach jeszcze łatwiej [43–45, 47]. W pracy [49] zacytowano dane o szybkości utleniania tych fitogenicznych składników atmosfery, zarówno na powierzchni tlenków metali (TiO_2 ,

ZnO, Fe₂O₃), jak i cząstek pochodzenia naturalnego (sól morską, piasek pustynny, popiół wulkaniczny). Wykazano, że w wypadku fitogenicznych związków organicznych spływ heterogeniczny pod wpływem światła jest tak samo możliwy, jak homogeniczne utlenianie w fazie gazowej. Aktywność fotokatalityczna soli morskiej i piasku wywołana jest obecnością defektów sieci krystalicznej NaCl i SiO₂, z powodu obecności m.in. Fe, Ti, Zn, Cu, Cr.

W piśmiennictwie jest niewiele prac z chemii heterogenicznej tak ważnych składników powietrza miejskiego, jak węglowodory aromatyczne [36, 44, 46, 50–52]. Podczas utleniania toluenu [50, 51] i *m*-ksylenu [52] w reaktorach przepływowych fotokatalizatorem był TiO₂. Głównymi produktami tych reakcji były CO₂ i aldehyd benzoesowy. Jeżeli do reaktora wprowadzono jeszcze NO₂, to powstawały niewielkie ilości HCN i nitrotoluenu [50]. Stwierdzono ponadto, że wzrost wilgotności względnej od 0 do 60% powoduje szybsze i pełniejsze (z powstaniem CO₂) utlenianie toluenu [50]. Degradacja *m*-ksylenu również była przyspieszana w obecności śladów wilgoci, jednak szybkość reakcji spadała po nasyceniu fazy gazowej wodą [52].

W pracach [45, 48] badano szybkość utleniania węglowodorów aromatycznych w obecności tlenków metali lub składników aerozoli naturalnych. Reakcje prowadzono w urządzeniach dwóch typów. W pierwszym fotokatalizator naniesiony był na wewnętrznych ściankach reaktora. Lampa oświetlająca fotokatalizator znajdowała się również wewnątrz reaktora. W drugim wypadku oświetlanie odbywało się przez kwarcowe okienko znajdujące się na szczycie reaktora, a fotokatalizator mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego. Kontrolę ubytku węglowodorów aromatycznych z fazy gazowej prowadzono metodą GC-FID. Zmierzone szybkości reakcji przedstawia tab. 4. Gazowym

Tabela 4. Warunki i wyniki fotokatalicznego utleniania węglowodorów aromatycznych

Substrat	Stężenie [μMol]	Katalizator*	Powierzchnia [m ² /g]	K _{wewn} [·10 ⁻⁵ , s ⁻¹]	K _{zewn} [·10 ⁻⁵ , s ⁻¹]
Benzen	110	TiO ₂	35	1,41 ± 0,94	2,37 ± 0,52
Benzen	110	ZnO	6,5	—	6,09 ± 0,71
Toluen	94	TiO ₂	35	4,01 ± 0,48	—
Toluen	94	ZnO	6,5	3,99 ± 0,83	6,78 ± 1,89
Toluen	94	CaCO ₃ (kreda)	4,0	0,59 ± 0,14	—
Toluen	94	Popiół wulkaniczny	6,0	—	2,14 ± 0,27
Toluen	94	Sól morską	—	—	1,45 ± 0,45
Toluen	94	Fe ₂ O ₃	17	—	1,39 ± 0,45
Toluen	94	Piasek pustynny	20	—	2,12 ± 0,30
Etylobenzen	82	TiO ₂	35	3,95 ± 2,47	—
Kumen	72	TiO ₂	35	4,51 ± 0,75	—
<i>o</i> -Ksylen	82	TiO ₂	35	51,6 ± 9,4	—
Mezytylen	72	TiO ₂	35	96,4 ± 9,8	—

* Masa katalizatora wynosi 3 g; K_{wewn}, K_{zewn} — stałe szybkości reakcji obliczone dla warunków, w których lampa znajdowała się odpowiednio wewnątrz i na zewnątrz reaktora.

produktem utleniania wszystkich węglowodorów był jedynie CO_2 . Inne produkty reakcji po doświadczeniu ekstrahowano eterem z powierzchni cząstek fotokatalizatora i analizowano metodą GC-MS.

W ekstraktach, w każdym wypadku, stwierdzono aldehyd octowy, aceton, butanon-2 i etanol. Produktami utlenienia homologów benzenu były również aldehyd benzoesowy, toluilowy i alkilofurany. W doświadczeniach z ZnO stwierdzono obecność fenolu.

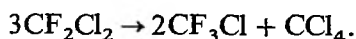
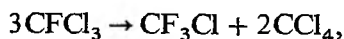
3.2. HALOGENOWE I INNE POCHODNE WĘGLOWODORÓW

Halogenowęglowodory zaliczane są do związków szklarniowych i niszczących ozon. Ich czas życia w atmosferze wynosić może nawet dziesięciolecia [1]. Halogenowęglowodory bardzo powoli reagują z rodnikami HO^\bullet , a halogenowęgle (oznaczane symbolem CFC), w ogóle nie zawierające atomów wodoru (np. CCl_4 lub freony CFCl_3 i CF_2Cl_2), zupełnie nie reagują z rodnikiem hydroksylowym. Jednakże, dzięki wysokiemu powinowactwu elektronowemu atomów halogenu, możliwa jest fotosorpcja tych związków na powierzchni drobiny aerozolu atmosferycznego, co jest przyczyną ich rozkładu.

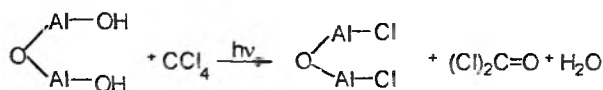
Pierwsze próby fotokatalitycznego rozkładu halogenometanów przeprowadzono dwadzieścia lat temu [27, 28]. Możliwe, iż były one zainspirowane doniesieniem J. Lovelocka o zaobserwowanym podczas badań nad środkowym Atlantykiem (w pasie 20° – 10° szer. płn) zmniejszeniu stężenia CCl_4 ([54] cytowany za [31]). To lokalne minimum zawartości CCl_4 Lovelock powiązał z jego rozpadem na powierzchni drobnego pyłu, przywianego w ogromnych ilościach znad Sahary.

Możliwość takiego spływu CFC potwierdzono doświadczalnie [27, 28]. W pracy [28] np. badano rozkład CFCl_3 , CF_2Cl_2 i CCl_4 na krzemionce SiO_2 oświetlanej światłem o długości 365–405 nm. Doświadczenia prowadzono w obecności etanu, a pojawienie się w gazowej fazie $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ świadczyło o fotokatalitycznym rozkładzie CFC.

Badano również rozkład tych samych związków na Al_2O_3 , SiO_2 i naturalnych glinokrzemianach [30]. Na powierzchni Al_2O_3 halogenowęgle dysproporcjonują z utworzeniem CF_3Cl i CCl_4 :

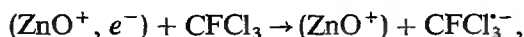
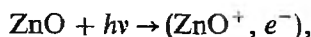


Metodą spektroskopii IR stwierdzono, że powierzchnia Al_2O_3 uległa chlorowaniu, a w fazie gazowej pojawiły się fosgen, CO_2 i HCl [30]:

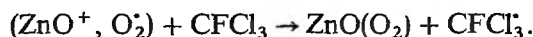
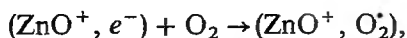


Chlorowanie powierzchni fotokatalizatora (ZnO), pod wpływem CFCl_3 lub CF_2Cl_2 stwierdzili również Filby i wsp. [30]. Reakcje na ZnO zachodzą pod wpływem światła o długości 400 nm; światło o dłuższej fali, nawet przy długotrwałym oświetlaniu, nie wywołuje takiego efektu. Ułatwienie rozkładu freonów, z natury bardzo trwałych, wyjaśniono tym, że powierzchnia wychwyty dla elektronów jest 10^4 razy większa niż dla wychwyty kwantu UV [55]. Teoretyczne obliczenia potwierdziły, że krzywa energii potencjalnej cząsteczki CFCl_3 po wychwycie elektronu stawała się dysocjatywna.

Przejsięcie elektronu na cząsteczkę freonu zachodzi albo w sposób bezpośredni, z walencyjnego pasma fotokatalizatora:



albo pośrednio, z centrów anionowych [31]:



Powstający anion CFCl_3^- ulega dysocjacji:



Zarówno wyniki empiryczne [27, 28, 30, 31], obliczenia teoretyczne [55, 56], jak i obserwacje polowe [54] sugerują, że fotokatalityczny spływ związków niszczących ozon (CCl_4 i freonów) powinien nadal wzbudzać zainteresowanie. Jednakże, z nieznanych przyczyn, badania w tym kierunku przzerwano na całe 10 lat. Podjęły je dopiero w końcu lat osiemdziesiątych inne grupy badaczy.

W pracach [44, 57] potwierdzono powstawanie chlorków i węglanów na ZnO oświetlanym światłem ($\lambda > 320$ nm) wobec CCl_4 . Stwierdzono przy tym że powierzchnia ZnO stopniowo traciła aktywność fotokatalityczną. Na takich substancjach jak piasek pustynny, popiół wulkaniczny, sól morska i kreda (CaCO_3) szybkość rozkładu CCl_4 jest wprawdzie 2,5–17 razy mniejsza niż w wypadku ZnO, jednakże nie obserwuje się tutaj zatrucia fotokatalizatora węglanami i chlorkami. W tab. 5 przedstawiono szybkości fotokatalitycznego rozkładu pochodnych węglowodorów na ZnO, Fe_2O_3 i substancjach pochodzenia naturalnego [48, 58].

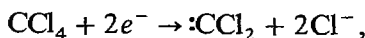
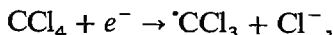
Tabela 5. Stałe szybkości rozkładu halogenopochodnych na powierzchni różnych materiałów

Związek	Stężenie [10^{-4} M]	Katalizator	Czas oświetlenia [h]	k [$\cdot 10^{-6}$ s $^{-1}$]
CCl ₄	50	ZnO	240	26
CCl ₄	0,12	ZnO	240	29
C ₂ F ₄ Br ₂	3,0	ZnO	300	16
CCl ₄	2,0	Fe ₂ O ₃	540	6,0
CCl ₄	3,0	popiół wulkaniczny	1080	1,5
CCl ₄	2,0	CaCO ₃ (kreda)	600	2,0
CCl ₄	2,0	piasek pustynny	240	10,0
CHCl ₃	1,2	piasek pustynny	360	4,4
CF ₂ Cl ₂	2,5	piasek pustynny	960	1,3
C ₂ F ₃ Cl ₃	2,2	piasek pustynny	510	4,4
CHCl ₃	3,8	piasek pustynny	240	6,0
CH ₃ CCl ₃	2,2	piasek pustynny	360	15,0

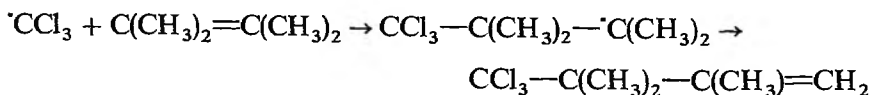
Podobne wartości stałych szybkości rozkładu CFCl₃ i CH₃CCl₃ ($\lambda > 310$ nm) otrzymano w doświadczeniu z tlenkami metali (ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, różnymi typami gleb i gliny oraz pyłami powstającymi podczas spalania węgla [59, 60]. Można zatem sądzić, że heterogeniczne reakcje mogą być drogą splotu związków organicznych z atmosfery.

Zastanówmy się jeszcze nad rolą wody obecnej w aerozolu atmosferycznym. Czy woda w jakiś sposób uczestniczy w fotokatalizie? Najwięcej reakcji rozkładu węglowodorów przeprowadzano właśnie dla roztworów wodnych [61, 62]. Związane to było z poszukiwaniem nowych metod oczyszczania ścieków. W badaniach tych dowiedziono, że skuteczność rozkładu takich persystentnych związków, jak halogenometany, pestycydy polichlorowane i fenole, w obecności fotokatalizatorów jest bardzo duża. Dla rozpadu CCl₄ w fazie wodnej zaproponowano nawet mechanizm, w którym zachodzi przeniesienie jednego lub pary elektronów od powierzchni drobiny TiO₂ [63, 64].

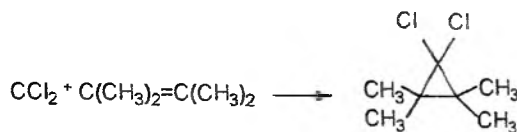
Potwierdzeniem takiego mechanizmu były wyniki doświadczenia z cztero-metyloetenem (pułapką \cdot CCl₃ i dichlorokarbenu \cdot CCl₂). W wyniku przeniesienia elektronu z pasma przewodzenia TiO₂ powstają rodniki [63]:



które prowadzą do odpowiednich adduktów, jak 4,4,4-trichloro-2,3,3-trimetylo-1-buten:



oraz 1,1-dichloro-2,2,3,3-tetrametylocyklopropan:



Otoczka wodna na cząstce aerozolu sama w sobie nie przeszkadza fotokatalitycznemu rozkładowi związków organicznych. Obecność cząsteczek wody może nawet sprzyjać związkom zdolnym do reakcji z rodnikiem hydroksylowym, ale, z drugiej strony, będzie utrudniała przeniesienie związków hydrofobowych z fazy gazowej do katalizatora. Woda nie ma żadnego znaczenia w wypadku związków polarnych i hydrofilowych, gdyż fotokatalityczny rozkład takich związków zachodzi w znikomym stopniu.

W pracach [47, 65] przedstawiono badania fotokatalitycznego utleniania dwumetylosiarczynu, metanolu, formaldehydu i kwasu mrówkowego na drobinach soli morskiej, piasku pustynnego oraz na ZnO i Al_2O_3 . We wszystkich wypadkach jedynym produktem gazowym jest CO_2 , na powierzchni fotokatalizatorów natomiast stwierdzono (metodą chromatografii jonowymiennej ekstraktów wodnych), że z dimetylosiarczynu powstały siarczany i jeszcze dwa inne składniki, przypuszczalnie mrówczan i anion kwasu metanosiarzanowego.

W ekstraktach z piasku, po reakcji w układzie metan-powietrze, stwierdzono obecność etanolu i formaldehydu. Produktem utlenienia samego formaldehydu był kwas mrówkowy. Stałe szybkości ubytku metanolu, formaldehydu i kwasu mrówkowego z fazy gazowej, w doświadczeniach z piaskiem, wynoszą odpowiednio $13,4 \cdot 10^{-5}$, $2,6 \cdot 10^{-5}$ i ponad $100 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ [65]. Fotokatalityczne utlenianie metanu (oraz niektórych węglowodorów aromatycznych [46]) prowadzi do związków zawierających większą liczbę atomów węgla niż w wyjściowej cząsteczce. To sugeruje, że utlenianie fotokatalityczne nie jest zwykłą destrukcją zaadsorbowanej molekuly.

4. MODELOWANIE HETEROGENICZNEGO SPŁYWU ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z ATMOSFERĄ

W modelach ściśle fizycznych przyjęto następującą konstrukcję [12]: strumień cząsteczek gazu, o masie cząsteczkowej M_i oraz stężeniu w atmosferze C_i , na jednostkę powierzchni aerozolu można zapisać równaniem

$$F = 1/4 C_i V_i, \quad (1)$$

gdzie $V_i = [8RT/(\pi M_i)]^{1/2}$ jest średnią szybkością przemieszczania się cząstek. Liczba zderzeń efektywnych Q w jednostce czasu $Q = F\gamma$, gdzie γ oznacza prawdopodobieństwo zajścia reakcji przy zderzeniu. Zatem szybkość spły-

wu gazu na jednostkę powierzchni S_w , można zapisać w uproszczonej postaci:

$$-dC_i/dt = QS_w = 1/4 [8RT/(\pi M_i)]^{1/2} S_w (\sum_k \gamma_k n_j) C_i. \quad (2)$$

Tutaj n_j oznacza względną zawartość cząstek typu j w całkowitej masie aerozolu, k – liczbę możliwych frakcji chemicznych w składzie aerozolu. Wyrażenie to jest słuszne dla swobodnego ruchu cząsteczek, typowego dla górnych warstw troposfery i stratosfery, kiedy liczba Knudsen (stosunek średniej drogi swobodnej do promienia cząstek l/r) jest dużo większa od jedynki. Dla małych liczb Knudsen ($K_n \leq 1$), strumień cząstek na jednostkę powierzchni należy zapisać w postaci ogólnej:

$$F = \frac{DC}{r [1 + \lambda_0(\gamma)] \lambda/r}, \quad (3)$$

gdzie $D = 1/3(v \cdot l)$ jest współczynnikiem dyfuzji, a $\lambda_0(\lambda) = \lambda_0(l) + 4(1 + \gamma)/3\gamma$ przy czym $\lambda_0(l)$ jednostajnie zmienia się od 1,3 dla $K_n \rightarrow \infty$ do 0,7 dla $K_n = 0$. Gdy $K_n > 1$ i $\gamma \ll 1$ równanie (3) przechodzi w równanie (1).

Prawdopodobieństwo γ reakcji zależy od parametrów atmosfery (temperatury, ciśnienia, wilgotności, dystrybucji światła), a skład chemiczny drobin aerozolu zależy od składu atmosfery. To bardzo utrudnia matematyczne opisy spływów, więc stosuje się szereg uproszczeń. Aerozol opisywany jest parametrami: średnim promieniem drobin r , stężeniem N , powierzchnią właściwą S_w oraz prawdopodobieństwem reakcji γ . Parametry r , N oraz S_w pochodzą z badań aerozolu naturalnego, a wartość γ z badań eksperymentalnych. Na przykład wielkość S_w w przyziemnej atmosferze łą przyjmuje się równą $100 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, a w powietrzu miast i przylegających do nich obszarów do $10\,000 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Przy tak wysokiej zawartości aerozolu, na powierzchni Al_2O_3 i Fe_2O_3 utleniany może być nawet metan (na podstawie badań laboratoryjnych prawdopodobieństwo γ dla tych reakcji szacuje się na 10^{-9} – 10^{-7}).

W pracy [66] zaproponowano prosty model do oceny rozkładu CCl_4 na powierzchni aerozolu. Model ten pozwala oszacować spływ CCl_4 nad równikiem i roczny spływ w całej troposferze. Obliczenia wykazały, że w wyniku fotokatalitycznego rozkładu całkowity spływ z troposfery dochodzi do $2 \cdot 10^8$ Mol, co stanowi około 30% rocznej antropogennej emisji tego związku.

Ulepszony model do oceny heterogenicznego spływu węglowodorów opublikowano w pracy [48].

Pracę przygotowano w ramach realizacji projektu nr 6 P04G 08810 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] V. A. Isidorov, *Organic Chemistry of the Earth's Atmosphere*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1990.
- [2] *Heterogeneous Atmospheric Chemistry*, Schryer D. R. (red.) American Geophysical Union, Washington, DC, 1982.
- [3] K. I. Zamarayev, M. J. Kramov, V. N. Parmon, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1994, **36**, 617.
- [4] A. Berner, G. Reischel, W. Winkelmayr, *Sci. Total Environ.*, 1983, **31**, 277.
- [5] G. Conde-Gaussen, P. Rognon, G. Bergametti, *J. Geoph. Res.*, 1987, **92D**, 9753.
- [6] G. Conde-Gaussen, E. Desive, R. Regrain, *Hommes et Terres Nord.*, 1988, **4**, 246.
- [7] F. Roda, J. Bellot, A. Avila, *Water, Air and Soil Pollut.*, 1993, **66**, 277.
- [8] L. S. Ivlev, V. A. Ivanov, V. M. Žukov, V. I. Koldriašov, N. Yu. Terekhin, *J. Ecol. Chem.* 1994, **3**, 91.
- [9] P. Brimblecombe, *Air Composition and Chemistry*. Cambridge Univ. Press, Cambridge 1986.
- [10] A. N. Zemtsov, *Issledovaniya nad tverдой dispersnoy fazoy vulkaničeskogo oboloka*. Institut Litosfery AN ZSSR, Moskva, 1986.
- [11] A. C. Aikin, J. P. Herman, *Planet Space Sci.*, 1983, **31**, 1075.
- [12] Yu. M. Gershenzon, S. G. Zvenigorodski, V. B. Rozenstein, *Usp. Khimii.*, 1990, **59**, (10), 1601.
- [13] L. S. Ivlev, *Khimičeskij sostav i struktura atmosferičeskikh aerorozolej*, Leningrad, LGU, 1982.
- [14] R. A. Kulmatov, V. S. Savenko, N. O. Dalonov, *Geokhimiya*, 1991, **10**, 1501.
- [15] E. F. Marchinin, *Vulkanizm*, Nedva, Moskva 1985.
- [16] V. F. Kiselev, *Kinetika i Katal.*, 1978, **19**, 1146.
- [17] A. N. Terenin, *Izbrannye trudy*, T. 3., Nauka, Leningrad 1975.
- [18] V. G. Baru, F. F. Volkenstein, *Vliyanie oblučeniya na povierkhnostnye svojstva poluprovodnikov*, Nauka, Moskva 1978.
- [19] V. F. Kiselev, O. V. Krylov, *Elektronnye javleniya v adsorbtsii i katalize na poluprovodnikakh i dielektrikakh*, Nauka, Moskva 1979.
- [20] R. J. Bickley, *Catalysis*, 1982, **5**, 308.
- [21] M. A. Fox, *Account Chem. Res.*, 1983, **16**, 314.
- [22] V. N. Filimonov, *Dokl. AN SSSR*, 1964, **158**, 1408.
- [23] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S. J. Teichner, *Chem. Techn.*, 1971, **1N**, 11.
- [24] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, **1N**, 69.
- [25] M. Formenti, F. Juillet, S. J. Teichner, *ibid.*, 1976, **9-10 Pt. 1**, 1315.
- [26] N. Djeghri, M. Formenti, F. Juillet, S. J. Teichner, *Farad. Disc. Soc.*, 1974, **58**, 72.
- [27] S. Gab, J. Schmitzer, H. W. Thamm, H. Parlar, F. Korte, *Nature*, 1977, **270**, 331.
- [28] P. Ausloos, R. E. Rebbert, L. Glasgow, *J. Res. NBS.*, 1977, **82**, 1.
- [29] T. Ibuzuki, *Chem. Lett.*, 1979, 913.
- [30] D. V. Pozdnyakov, V. N. Filimonov, K. Ya. Kondratev, *Dokl. AN SSSR*, 1980, **252**, 1097.
- [31] W. G. Filby, M. Mintas, H. Gusten, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 189.
- [32] K. M. Sancier, H. Wise, *Atmos. Environ.*, 1981, **15**, 639.
- [33] P. L. Child, D. F. Ollis, *J. Catal.*, 1981, **67**, 35.
- [34] T. Ibuzuki, N. Izawa, K. Takeuchi, *Chem. Lett.*, 1982, **7**, 629.
- [35] K. Takeuchi, Ya. Takenori, T. Ibusuki, *Atmos. Environ.*, 1983, **17**, 2253.
- [36] W. Behnke, F. Nolting, C. Zetzsch, *J. Aerosol Sci.*, 1987, **18**, 65.
- [37] L. V. Lyašenko, Ya. B. Gorokhovatskaya, V. I. Stepanenko, F. A. Yampolskaya, *Teoret. Eksp. Khim.*, 1977, **13**, 13.
- [38] L. V. Lyašenko, *Fotokatalitičeskiye okisleniya uglevodorodov na povierchnosti oksidov metallov [w:] Kataliz i Katalizatory*, 1979, Tom 17. Kijev.

- [39] L. V. Lyašenko, Ya. B. Gorokhovatskaya, V. I. Stepanenko, F. A. Yampolskaya, *Catal. Lett.*, 1986, **10**, 1.
- [40] P. Pichat, J.-M. Herrmann, J. Desdier, M.-N. Mozzanega, *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 3122.
- [41] K. Takeuchi, T. Ibuzuki, *Atmos. Environ.*, 1986, **20** (6), 1711.
- [42] V. K. Rjabchuk, L. L. Basov, Yu. P. Solonicyyn, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1986, **36**, 119.
- [43] V. A. Isidorov, *Ecol. Bull. (Copenhagen)*, 1990, **42**, 71.
- [44] V. A. Isidorov, E. M. Klokova, S. G. Kozubenko, A. R. Ivanov, *J. Ecological Chem.*, 1992, **1**, 65.
- [45] V. A. Isidorov, E. M. Klokova, E. B. Prilepskiy, *Photostimulated heterogeneous sink of volatile phytogetic VOC*, [w:] *Proc. IV Europ. Symp. Phys.-Chem. Behav. Atmos. Pollut., Varese, Italy, October 1993*, Brussels, Luxemburg, p. 41.
- [46] E. M. Klokova, V. Povarov, S. G. Kozubenko, A. R. Ivanov, V. A. Isidorov, *Photocatalytic oxidation of aromatic hydrocarbons on the natural aerosol surface*, [w:] *Tropospheric Oxidation Mechanisms. Joint EC/EUROTRAC/GDCh Workshop, September 1994*, Leipzig, Germany, p. 467.
- [47] E. M. Klokova, A. R. Ivanov, V. A. Isidorov, *Photostimulated tropospheric oxidation of VOCs on the surface of sea salt particles*, [w:] *Proc. of EUROTRAC'96*, Southampton, UK, p. 329.
- [48] V. Isidorov, E. Klokova, V. Povarov, S. Kolkova, *Catal. Today*, 1997, **39**, 233.
- [49] V. Isidorov, J. Jaroszyńska, T. Sacharewicz, J. Jakubczak, *Rola związków fitogennych w tworzeniu „klimatu chemicznego”*, [w:] *Mat. Symp. Związki Organiczne w Środowisku i Metody ich Oznaczania, Jachranka, 20–24 maja 1996*, Warszawa, s. 109.
- [50] T. Ibuzuki, K. Takeuchi, *Atmos. Environ.*, 1986, **20**, 1711.
- [51] K. Suzuki, S. Satch, T. Yoshida, Denki Kagaki, 1991, **59**, 521.
- [52] J. Peral, D. F. Ollis, *J. Catal.*, 1992, **136**, 554.
- [53] A. Alebic-Juretic, T. Cvitas, L. Klasnic, *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**, 62.
- [54] J. E. Lovelock, [w:] *Third Europ. Geophys. Soc. Meet.*, 1976, Amsterdam, September 10.
- [55] E. Illenberger, H.-U. Scheunemann, H. Baumgartel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 1154.
- [56] S. D. Peyerminhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.*, 1979, **65**, 434.
- [57] V. A. Isidorov, E. M. Klokova, P. V. Zgonnik, *Issledovaniya nad fotokatalitičeskoj degradatsioj nekotorykh sledovykh komponentov atmosfery*, [w:] *Metody selektivnogo vydeleniya i identifikatsii organičeskikh veščestv v obektakh okružajuščej sredy*, Obninsk, 1989, p. 18.
- [58] V. A. Isidorov, E. M. Klokova, P. V. Zgonnik, *Vestnik LGU*, 199, ser. 4. N 1, 71.
- [59] S. Kutzuna, K. Takeuchi, T. Ibuzuki, *J. Atm. Chem.*, 1992, **14**, 1.
- [60] S. Kutzuna, T. Ibuzuki, *Heterogeneous degradation of 1,1,1-trichloro-ethane on particulate matters*, [w:] *Abstr. AGU West. Pacif. Geophys. Meet. Hong Kong, July 25–29, 1994* (EOS, 1994, Suppl., p. 25).
- [61] *Photocatalysis – Fundamentals and Application*, N. Seprone, E. Pelizzetti (red.), New York, Wiley, 1989.
- [62] *Aquatic and Surface Photochemistry*, G. R. Helz, R. G. Zepp, D. G. Crosby (red.) Boca Raton, Lewis Publ., 1994.
- [63] W. Choi, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 1646.
- [64] W. Choi, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 2161.
- [65] V. Isidorov, V. Povarov, E. Klokova, V. Nikitin, A. Ivanov, [w:] *Homogeneous and Heterogeneous Chemical Processes in the Troposphere*, 1996, Brussels, Luxemburg, p. 161.
- [66] V. Isidorov, V. Povarov, E. Klokova, *J. Ecol. Chem.*, 1993, **2–3**, 209.

**ZNACZENIE POJĘCIA „SPECJACJA”
W CHEMII ŚRODOWISKA**
MEANING OF THE TERM “SPECIATION”
IN ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Ryszard Świetlik

*Katedra Ochrony Środowiska, Politechnika Radomska
ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom*

ABSTRACT

Speciation is a typical example of a term that has various meanings. Studying scientific environmental chemistry literature published in English we can come across different meanings of the term. The terms *specjacja* (speciation) and *analiza specjacyjna* (speciation analysis) have been gradually appearing in the Polish scientific and technical literature for some time. The development of precise definitions of the two terms will help us avoid terminological confusion.

Rozwój nowych działów nauki i techniki pociąga za sobą konieczność tworzenia nowych nazw. Chemia środowiska i analiza chemiczna środowiska nie są więc wyjątkiem. Do języka polskiego, podobnie jak do większości języków europejskich, nowe słownictwo jest przenoszone z języka angielskiego, niekoniecznie w dosłownym znaczeniu.

W tej pracy pragnę zwrócić uwagę na problem zamieszania terminologicznego wokół pojęcia *specjacja*, używanego szeroko w chemii środowiska i analizie środowiskowej. Wiele spotykanych w literaturze określeń specjacji powstało niezależnie i spontanicznie. Ponadto specjacja jest klasycznym przykładem pojęcia o zmieniającym się zakresie znaczeniowym. Proces ten zapewne nie został zakończony, dlatego zaproponowane definicje należy traktować jako jeden z głosów w dyskusji.

Termin specjacja można spotkać w anglojęzycznej literaturze naukowej chemii środowiska w kilku znaczeniach. Irgolid [1], w podsumowaniu do materiałów konferencyjnych *Metal Speciation in the Environment*, następująco precyzuje trzy podstawowe zastosowania tego terminu do nazwania:

- zbioru związków pierwiastków śladowych w próbce,
- procesu przekształcania określonych związków pierwiastków śladowych w inne,
- operacji analitycznych umożliwiających identyfikację lub oznaczenie związków pierwiastków śladowych.

W późniejszych pracach specjacja jest wiązana rzadziej z przekształcaniem jednych form pierwiastka występujących w środowisku w inne.

Forstner [2] podaje, że „...the term speciation is used in the meaning of describing the distribution and transformation of metal species in various media”, a ostatnio także „...in the second meaning of operational procedures for determining typical metal species in environmental samples”. To drugie określenie występuje także w innych pracach tego autora [3, 4]. W pracy Tack i Verloo [5] znajdujemy stwierdzenie, że „...speciation can broadly be defined as the identification and quantification of the different, defined species, forms and phases in which an element occurs”. Autorzy zwracają również uwagę na często zamienne używanie terminów specjacja i frakcjonowanie; podkreślają jednak, że frakcjonowanie dotyczy podziału na różnie zdefiniowane formy całkowitej zawartości pierwiastka. W innej pracy [6] można przeczytać: „...the term speciation comprises a wide variety of compounds or chemical forms of elements; it refers to the element occurring in a specific form (monoatomic or molecular) or configuration or to a distinct group of atoms consistently present in different matrices”. Jej autorzy próbują również wprowadzić pewne ograniczenia w używaniu pojęcia specjacja, pisząc: „the determination of extractable trace metals in soil or sediment is also often referred to as speciation, although, strictly speaking, this term should not be applied”. Ten punkt widzenia jest także obecny w pracy [7], gdzie czytamy: „the term speciation is generally used although group determinations being operationally defined, this wording strictly

speaking cannot be applied". W tym miejscu może należałoby przypomnieć tytuł pracy Tessiera [8], fundamentalnej dla omawianej tematyki: *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*.

Uzupełnieniem podanych określeń niech będą jeszcze dwie definicje, jedna zamieszczona w glosariuszu monografii *Metals and their compounds in the environment, occurrence, analysis and biological relevance* [9], gdzie znajdujemy: „speciation – specifying the type of bond, compound or oxidation state of metal ions”; druga z kolei jest propozycją Komitetu IUPAC: „speciation is the process yielding evidence of the atomic and molecular form of an analyte”.

Poza definicjami i określeniami, pewne informacje o znaczeniu terminu specjacja mogą wynikać z kontekstu, w jakim to słowo jest używane. I tak w pracy [10] autorzy zrealizowali „...determination of the speciation of chromium with an automated two-column ion-exchange system”; Beaublen i wsp. [11] natomiast opisują „...the first systematic investigation of the distribution and speciation of chromium in the Great Lakes using the ultraclean laboratory method”. W innej pracy [12] też preferowane jest utożsamianie specjacji z „podziałem”: „...the possibility of Cr(III)-Cr(IV) speciation has been demonstrated using a convenient method of reducing chromium(VI) to chromium(III), to allow determination of the total dissolved ionic chromium concentration”. Ure i wsp. [13] mają na myśli podział chromu na łatwo i trudno dostępny, gdy piszą „...the use of ammonium acetate extraction of soils and sediments for the speciation of metal ions is discussed”. W publikacji przeglądowej [14] natomiast natrafiamy na specjację w następującym kontekście: „...the prediction of speciation on the basis of thermodynamic calculations provides some insights, but that it cannot give a precise description of speciation in given water sample”. Z kolei w publikacji [15] można przeczytać: „...a sensitive technique for speciation and quantification of Cr(III), Cr(VI)...”.

W literaturze polskiej specjacja nie jest terminem tak szeroko rozpowszechnionym. Dojłido w monografii *Chemia wody* [16] podaje, że specjacja to występowanie substancji w różnych postaciach jako uwodnione wolne jony, jako kompleksy i pary jonowe, jako związki organiczne i inne. Ten sam autor w innej książce *Chemia wód powierzchniowych* [17] ujmuje znaczenie specjacji w nieco bardziej syntetycznej formie, pisząc, że „...występowanie substancji w różnych postaciach (formach) określa się jako specjację”. Ta sama definicja jest zamieszczona w wersji angielskiej w monografii Dojłido i Besta [18]. Hulanicki definiuje specjację „jako występowanie tego samego pierwiastka w różnych formach fizycznych i chemicznych” [19]. W późniejszej pracy tegoż autora znajdujemy, że „...występowanie tych zróżnicowanych chemicznych, a także fizycznych form danego pierwiastka zostało określone jako specjacja” [20]. Z kolei w monografii Namieśnika i in. [21] można przeczytać tłumaczenie definicji IUPAC: „specjacja to proces mający na celu dostarczenie dowodów na fakt istnienia atomowych i molekularnych postaci analitów”. Tę samą wersję można znaleźć w pracy Siepaka [22]. Autor pisze również, że „...pod poję-

ciem specjacyjnych form danego pierwiastka należy rozumieć wszystkie fizyczne i chemiczne formy jego występowania w danej matrycy środowiskowej”. Z polskich słowników jedynie *Słownik wyrazów obcych* [28] podaje znaczenie terminu specjacja w chemii: „występowanie pierwiastka w różnych postaciach w tym samym środowisku”.

Tak więc, pomimo upływu czasu, nic nie straciła na aktualności żartobliwa opinia, że nawet pobieżne przejrzenie literatury z zakresu związków pierwiastków śladowych ujawnia, iż specjacja jest niezawodnie słowem-kameleonem [1].

Równolegle do specjacji, lecz ze znacznie mniejszą częstotliwością, używany jest termin analiza specjacyjna. Autorzy pracy [23] są zdania, że „...the complete determination of chemical species, often defined as speciation analysis, is difficult or impossible”. Z kolei w pracy [24] znajdujemy znacznie obszerniejsze określenie tego terminu: „...speciation analysis of trace heavy metals in environmental samples concerns their presence in various oxidation states, in different protonated and polymerized forms, in complexes with various ligands and various degrees of homogeneous and heterogeneous association with constituents of natural samples”. Podobna myśl została ujęta w zdaniu: „...z analitycznego i medycznego punktu widzenia równie ważnym... jest uzyskiwanie jakościowych i ilościowych informacji na temat jonów lub związków chemicznych, w postaci których dany pierwiastek występuje w badanej próbce, a więc analiza specjacyjna” [25]. W tym duchu to pojęcie jest zwykle spotykane w literaturze, np. „...the speciation analysis is carried out via the AAS method using two techniques: microsampling and multiple injection” [19]. W monografii [21] są używane dwa pojęcia: analiza specjacyjna i analityka specjacyjna. Czytamy tam m.in. „...istnieje zatem zawsze konieczność określenia korelacji, bądź jej braku, pomiędzy postacią badanej substancji a jej właściwościami fizjologicznymi... musimy więc, jednoznacznie, metodami analitycznymi określić postać chemiczną badanego związku, czyli dokonać analizy specjacyjnej”. Z kolei w innym miejscu autor podaje, że „...analityka specjacyjna sprowadza się zatem do stosowania takiej zasady pomiaru, która w stopniu najwyższym z możliwych spełnia warunki specyficzności w stosunku do postaci analitu. Analiza specjacyjna może być uznana za szczególny rodzaj procesu analitycznego frakcjonowania”. Z kolei Hulaniński [19] podaje, że „...analiza specjacyjna dała narzędzia do badania specjacji”, a w pracy poświęconej analizie specjacyjnej próbek biologicznych [20], pisze: „...proces prowadzący do ilościowej oceny zawartości różnych form pierwiastka należy określić jako analizę specjacyjną”.

Specjacja jest terminem niewątpliwie zapożyczonym z biologii, gdzie oznacza proces powstawania gatunków [27, 28]. To właśnie ta definicja jest zapewne źródłem spotykanych w literaturze prób przenoszenia specjacji w tym znaczeniu do chemii środowiska [1, 2]. Jednakże problem transformacji związków chemicznych w środowisku, pomimo ścisłego powiązania z określaniem cykli biogeochemicznych pierwiastków w przyrodzie, nie okazał się tak fundamen-

talny jak ewolucja w biologii. Termin specjacja w zmienionym więc znaczeniu zaistniał w pracach o bardziej aplikacyjnym charakterze, wynikającym z wymagań toksykologii i ochrony środowiska. Ważniejszy okazał się problem występowania wielości form określonego pierwiastka ze względu na ich różne właściwości, a tym samym odmienne oddziaływanie na środowisko [1, 6, 9, 16, 19–21].

Przyjęcie na wstępie, za Hulanickim [20], że proces prowadzący do ilościowej oceny zawartości różnych form pierwiastka należy określić jako analizę specjacyjną, zdecydowanie porządkuje pojęciowe otoczenie specjacji. Wydaje się, że wówczas traci sens utożsamianie specjacji z postępowaniem analitycznym, jak to proponowano w pracach [1, 3–5].

W kilku pracach o tej tematyce autorzy starali się ograniczyć specjację jedynie do sprecyzowanych połączeń chemicznych i ich form fizycznych, eliminując formy zdefiniowane operacyjnie i funkcjonalnie [6, 9]. A przecież analiza specjacyjna tak ważnej grupy pierwiastków, jak metale śladowe, jedynie w wodach i ściekach umożliwia oznaczanie indywidualów chemicznych lub jedynie grup połączeń chemicznych i to tylko w odniesieniu do form rozpuszczonych. Analiza specjacyjna metali śladowych w fazach stałych (osady denne, gleby, odpady stałe, osady ściekowe itp.) ma natomiast charakter typowo operacyjno-funkcjonalny. Proponowane wyłączenia prowadzą zatem do nieuzasadnionego zawężenia pojęcia specjacja.

Część proponowanych definicji specjacji skonstruowano na zjawisku występowania. Występowanie, w rozumieniu istnienia określonych form pierwiastka (przez analogię do takich pojęć, jak alotropia czy izomeria), chyba nie musi być istotą nowego pojęcia specjacji. Czy występowanie w przyrodzie natomiast, w znaczeniu obecności, całego bogactwa na ogół znanych połączeń chemicznych wybranego pierwiastka zasługuje na odrębną nazwę?

I jeszcze jedna uwaga. W odniesieniu do rodzajów chemicznych można zawsze mówić o ich występowaniu, ale w wypadku form biodostępnych, łatwo wymywanych, toksycznych, czynnych fizjologicznie, ekstrahowalnych kwasem octowym o określonym stężeniu, czyli gdy podstawą podziału nie są znane bądź nieznanne połączenia chemiczne, tylko ich cechy, właściwsze jest mówienie o udziale tak operacyjnie lub funkcjonalnie zdefiniowanych form w całkowitej zawartości danego pierwiastka.

Czy zatem nie byłoby słuszniejsze powiązanie specjacji z wiedzą o wybranym układzie rzeczywistym (np. próbką środowiskową), na który składają się zróżnicowane (lecz na ogół dobrze znane) formy określonego pierwiastka, charakteryzujące się odmiennymi właściwościami ważnymi z punktu widzenia chemii środowiska? Przykładowo, prosta specjacja chromu w próbce wody może dotyczyć podziału na chrom występujący w formie rozpuszczonej i w formie zawiesiny albo też podziału na związki chromu(III) i związki chromu(VI). Pełniejszy obraz specjacji chromu będący koniunkcją obu tych podziałów prostych jest szczególnie ważny z punktu widzenia ochrony środowiska, dostarcza

bowiem informacji o udziale w całkowitej zawartości chromu, rozpuszczonego chromu(VI) (silnie toksycznego i przenikającego przez błony komórkowe). Specjacja, w tym znaczeniu, jest więc podziałem zawartości określonego pierwiastka na formy fizyczne i/lub chemiczne lub inne, np. zdefiniowane operacyjnie lub funkcjonalnie, w których dany pierwiastek występuje w próbce. Proponowane określenie obejmuje wszystkie dowolnie zdefiniowane formy. Położono w nim nacisk nie tylko na występowanie zróżnicowanych form, lecz także na ilościowe ujęcie wiedzy o nich lub ich charakterze. W tym znaczeniu jakże komunikatywne stają się często spotykane terminy, takie jak: specjacja form jonowych, specjacja stanów walencyjnych, specjacja form zdefiniowanych funkcjonalnie lub operacyjnie. Specjacja równowagowa dyskutowana w pracy [14] w tym wypadku oznacza, że specjacja określonego pierwiastka dotyczy układu, w którym jego formy pozostają ze sobą w równowadze. Zachowanie pierwotnego obrazu specjacji natomiast podniesione jako problem analizy specjacyjnej w pracy [20], oznaczałoby, że stwierdzony w próbce podział na obecne w niej formy jest zgodny z podziałem istniejącym w rozpatrywanym obiekcie badań.

Niektórzy autorzy proponują zarezerwowanie dla podziału, odnoszącego się do całkowitej zawartości pierwiastka, terminu frakcjonowanie [5]. Nie wydaje się to uzasadnione, albowiem analiza specjacyjna będąca niewątpliwie formą chemicznego frakcjonowania może prowadzić również do podziału całkowitej zawartości pierwiastka, czyli do jego „pełnej” specjacji.

Wracając do pozostałych pojęć, a mianowicie analityki specjacyjnej i analizy specjacyjnej, chciałbym zasugerować nadanie ich określeniom kształtu typowego dla terminologii analitycznej, oczywiście bez zmiany zakresu znaczeniowego tych terminów. Zadanie nie wydaje się trudne, ponieważ w tym zakresie panuje dość duża zgodność. Zauważone różnice w rozpatrywanych określeniach polegają na nieakcentowaniu identyfikacji przez część autorów [6, 20]. Wzorując się na bliskiej znaczeniowo terminologii ujętej w *Słowniku chemii analitycznej* [29], gdzie znajdujemy takie terminy, jak analityka składu i analiza pierwiastkowa, można przyjąć, że analityka specjacyjna to dział analityki obejmujący uzyskiwanie informacji o rodzaju i zawartości różnie zdefiniowanych form określonego pierwiastka w próbce; analiza specjacyjna natomiast to analiza polegająca na oznaczaniu różnie zdefiniowanych form określonego pierwiastka w próbce.

PODSUMOWANIE

Specjacja, analiza specjacyjna i analityka specjacyjna to pojęcia, które dopiero wchodzą do naukowej i technicznej literatury polskiej, sądzę zatem, że wypracowanie i uporządkowanie polskiej terminologii ułatwi korzystanie z niej większej grupie osób zajmujących się tematyką ochrony środowiska. Autor proponuje do dyskusji następujące definicje:

Specjacja – podział zawartości określonego pierwiastka na formy fizyczne i/lub chemiczne lub inne, np. zdefiniowane operacyjnie lub funkcjonalnie, w których dany pierwiastek występuje w próbce.

Analityka specjacyjna – dział analityki obejmujący uzyskiwanie informacji o rodzaju i zawartości różnie zdefiniowanych form określonego pierwiastka w próbce.

Analiza specjacyjna – analiza polegająca na oznaczaniu różnie zdefiniowanych form określonego pierwiastka w próbce.

Podziękowanie

Panu prof. dr. hab. inż. Janowi R. Dojlido serdecznie dziękuję za inspirację do podjęcia tematu oraz krytyczne przedyskutowanie problemu.

Pracę wykonano w ramach grantu KBN Nr 6P04G03409.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] *Metal Speciation in the Environment*, J. K. C. Broekaert, S. Gucer, F. Adams (red.), Springer Verlag, Berlin 1990, s. 641.
- [2] U. Forstner, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1993, **51**, 2.
- [3] *Metal Speciation in the Environment*, J. K. C. Broekaert, S. Gucer, F. Adams (red.), Springer Verlag, Berlin 1990, s. 1.
- [4] K. M. Wallmann, J. Gruber, U. Foestner, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1993, **51**, 187.
- [5] F. M. G. Tack, M. G. Verloo, *ibid.*, 1995, **59**, 225.
- [6] Ph. Quevauviller, E. A. Maier, B. Griepik, Fresenius J. Anal. Chem., 1993, **345**, 282.
- [7] Ph. Quevauviller, G. Raurent, B. Griepink, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1993, **51**, 231.
- [8] A. Tessier, P. G. G. Campbell, M. Bisson, Anal. Chem., 1979, **51**, 844.
- [9] *Metals and Their Compounds in the Environment, Occurrence, Analysis and Biological Relevance*, E. Merian (red.), VCH, Weinheim 1991, s. 1369.
- [10] P. A. Sule, J. D. Ingle, Anal. Chim. Acta, 1996, **326**, 85.
- [11] S. Beaublen, J. Nriagu, D. Blowes, G. Lawson, Environ. Sci. Technol., 1994, **28**, 730.
- [12] B. Pasullean, Ch. M. Davidson, D. Littlejohn, J. Anal. At. Spectrom., 1995, **10**, 241.
- [13] M. Ure, R. Thomas, D. Littlejohn, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1993, **51**, 65.
- [14] *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives*, G. Bidoglio, W. Stumm (red.), ECSC, EEC, EAEC, Brussels 1994, s. 153.
- [15] M. J. Powell, D. W. Boomer, D. R. Wiederin, Anal. Chem., 1995, **67**, 2474.
- [16] J. R. Dojlido, *Chemia wody*, Arkady, Warszawa 1987, s. 19.
- [17] J. R. Dojlido, *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995, s. 19.
- [18] J. R. Dojlido, G. A. Best, *Chemistry of Water and Water Pollution*, Ellis Horwood, London 1993, s. 11.
- [19] A. Hulanicki, *Analityka chemiczna w badaniach środowiska naturalnego*, Mat. Konf. SGGW Warszawa 1997, s. 7.
- [20] A. Hulanicki, Wiad. Chem., 1997, **51**, 189.
- [21] J. Namieśnik, J. Łukasik, Z. Jamrógiewicz, *Pobieranie próbek środowiskowych do analizy*, PWN Warszawa 1995.

- [22] J. Siepak, *Nowoczesne metody analizy i aparatura analityczna*, Radom 1995, s. 19.
- [23] E. Beceiro-Gonzales, P. Bermejo-Barrera, A. Bermejo-Barrera, J. Barciela-Garcia, C. Barciela-Alonso, *J. Anal. At. Spectrom.* 1993, 8, 649.
- [24] A. M. Naghmush, K. Pyrżyńska, M. Trojanowicz, *Anal. Chim. Acta* 1994, 288, 247.
- [25] M. Balcerzak, *Wiad. Chem.*, 1995, 49, 137.
- [26] J. Siepak, M. Kabaciński, D. Barańkiewicz, *Polish Journal of Environmental Studies*. 1996, 5, 41.
- [27] *Leksykon biologiczny*, C. Jura, H. Krzanowska (red.), Wiedza Powszechna Warszawa 1992, s. 634.
- [28] *Słownik wyrazów obcych*, E. Sobol (red.), PWN Warszawa 1995, s. 1030.
- [29] *Słownik chemii analitycznej*, WNT, Warszawa 1984.

Praca wpłynęła do Redakcji 3 marca 1998

**„EKSTRAKCJA” WYKORZYSTUJĄCA
ZJAWISKO ZMĘTNIENIA ROZTWORÓW
ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH**

**„EXTRACTION” UTILIZING
CLOUD POINT PHENOMENON
OF SURFACTANT SOLUTIONS**

Jan Szymanowski

*Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej,
pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań*

Abstract

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

Nonionic surfactants containing a polyoxyethylene chain **1** and **2** dissolve well in aqueous solutions due to the hydration of the hydrophilic chains. All parameters, e.g. temperature and electrolyte content, which affect the hydration change the solubility of nonionic surfactants in water. As a result, clouding of surfactant solutions is observed after heating them. The process is reversible and nonionic surfactants dissolve after cooling. Aqueous solutions of zwitterionic surfactants (**3** and **4**) also exhibit the cloud point phenomenon but in this case after cooling.

The cloud point temperature depends on several parameters, including the hydrophobicity and polydispersity of surfactants, the presence of additional organic compounds, e.g. alcohols, fatty acids, etc., and type and content of electrolytes. Therefore, the cloud point can be easily modified to cause the clouding at a temperature suitable for a separation process. The phases can be then separated, e.g. by centrifugation. However, only the knowledge of the surfactant-water phase diagrams (Figs 1 and 2) permits the design of optimal conditions at which the surfactant-rich-phase is in equilibrium with almost pure water. Aqueous solutions of some β -cyclodextrine derivatives (Fig. 3) also exhibit the clouding phenomenon caused, however, by crystallisation.

Nonionic surfactants dissolved in organic solvents complex small amounts of ion pairs. As a result, they are considered as open analogs of crown ethers. Aqueous solutions containing surfactants at concentrations above the critical micelle concentration solubilize various organic and inorganic substances, including chelating agents and chelates. Ions can be also sorbed by charged micelles. The spherical micelles of nonionic surfactants (Fig. 4) can be thus considered as dynamic analogs of crown ethers.

Typical hydrophobic extractants/chelating agents used in hydrometallurgical processes are exceedingly large and scarcely soluble in aqueous solutions, including micellar solutions, to obtain high enough extractant concentrations. Because of that, hydrophilic complexing agents such as oxine, PAP, PAMP, etc. are used. Special reagents exhibiting both amphiphilic and chelating properties (**5** and **6**) can be also used. In this case they act simultaneously as surfactants and chelating agents.

The distributions coefficients of chelating agents (Tabs 1 and 2) and their metal complexes (Tab. 3) between the surfactant-rich phase and the aqueous phase are comparable to those observed in classical extraction systems. These are, however, lower in comparison to those obtained for hydrophobic industrial extractants.

The recovery of metal ions from diluted aqueous solutions can be near 100% (Tab. 4). The system is also useful to recover various organic substances from aqueous solutions (Tab. 5) and from contaminated soil (Tab. 6). The technique has found already application for sample preconcentration, recovery of toxic substances from solutions and soils and for separation of expensive biological materials.

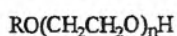
Klasyczna ekstrakcja jonów metali za pomocą hydrofobowych ekstrahentów ma wiele zastosowań w przemyśle i była przedmiotem kilku wcześniejszych opracowań autora [1–4]. Ekstrahenty metali, zawierające chemicznie czynne ugrupowania hydrofilowe, wykazują strukturę amfifilową i adsorbują się na granicy faz ciecz-ciecz, obniżając napięcie międzyfazowe, w niektórych szczególnych wypadkach nawet do wartości bliskich zeru, z wytworzeniem mikroemulsji typu W/O.

W ostatnich latach rozwinęły się nowe koncepcje „ekstrakcji”, w których wykorzystuje się właściwości związków powierzchniowo czynnych, w tym ich zdolność do micelowania oraz sorpcji substancji jonowych i niejonowych. We wcześniejszym przeglądzie [5] przedstawiono stan wiedzy w zakresie tzw. „ekstrakcji micelarnej”, w której jony metali sorbuje się na micelach przeciwnego znaku lub kompleksuje substancjami chelatującymi solubilizowanymi w micelach, po czym pseudofazę wodną oddziela się od pseudofazy micelarnej metodą ultrafiltracji.

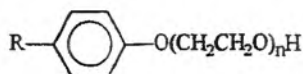
Celem tej pracy jest przedstawienie możliwości separacji i koncentracji substancji jonowych i niejonowych rozpuszczonych w roztworze wodnym z wykorzystaniem zjawiska temperatury zmętnienia roztworów związków powierzchniowo czynnych.

Chemia i technologia związków powierzchniowo czynnych była przedmiotem wielu wcześniejszych opracowań polskich autorów [6–21], dlatego zagadnienie to nie wymaga rozwinięcia.

Niejonowe związki powierzchniowo czynne z ugrupowaniem oligooksyetylenowym, np. monoalkilowe **1** i monoalkilofenyłowe etery **2** glikoli oligooksyetylenowych,



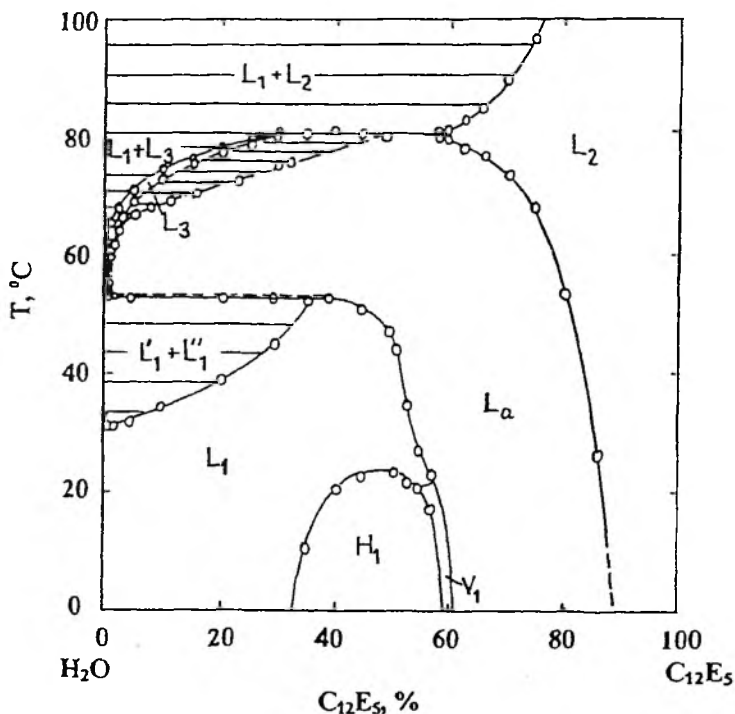
1



2

rozpuszczają się w wodzie w wyniku hydratacji łańcucha oligooksyetylenowego. Wszelkie czynniki wpływające na hydratację, np. temperatura oraz stężenie elektrolitu, zmieniają rozpuszczalność tych związków w wodzie. W efekcie podwyższenie temperatury roztworu niejonowego związku powierzchniowo czynnego prowadzi do dehydratacji łańcuchów oligooksyetylenowych, a przy stężeniu powyżej krytycznego stężenia micelowania do stopniowej dehydratacji miceli, zwiększenia stopnia agregacji w micelach, a w dalszej konsekwencji do zmętnienia fazy wodnej i wydzielenia substancji powierzchniowo czynnej jako odrębnej fazy. Fazę tę można oddzielić przez odwirowanie. Analogiczne zjawisko można uzyskać przez dodatek elektrolitu. Korzystniejsze jest wykorzystanie efektu termicznego ze względu na możliwość zarówno odwrócenia procesu, jak i przeprowadzenia każdego układu jednofazowego w układ dwufazowy. Konieczny jest jednak dobór odpowiedniej substancji powierzchniowo czynnej, a raczej odpowiedniej mieszaniny, aby wydzielenie fazy następowało przy niewielkiej zmianie temperatury roztworu wyjściowego.

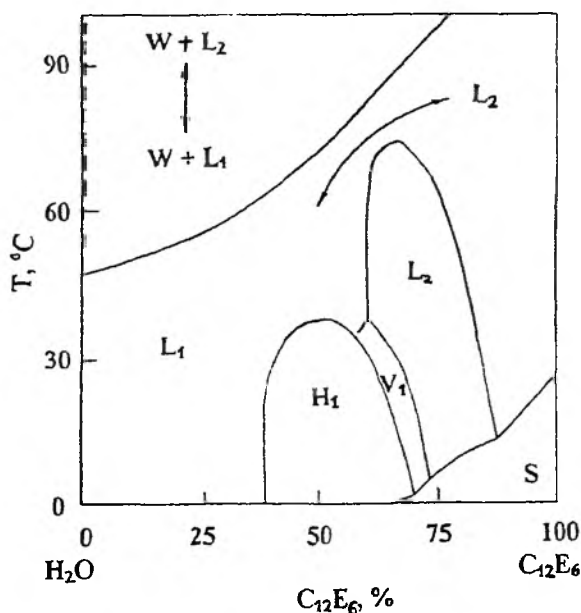
Temperatura zmętnienia roztworów niejonowych związków powierzchniowo czynnych zmienia się w szerokich granicach i zależy od hydrofilowości i stężenia związku powierzchniowo czynnego, obecności innych substancji organicznych oraz obecności elektrolitów [22–46]. Wzrostowi hydrofilowości, np. długości ugrupowania oligooksyetylenowego, towarzyszy znaczny wzrost temperatury zmętnienia. Wpływ stężenia substancji niejonowej jest istotny, lecz mniejszy od wpływu hydrofilowości związku powierzchniowo czynnego. Wzrostowi stężenia towarzyszy wzrost temperatury zmętnienia roztworu. Roztwory zawierające dwie substancje powierzchniowo czynne o różnej hydrofilowości wykazują pośrednie temperatury zmętnienia, przy czym niejednokrotnie uzyskiwano liniowe obniżenie temperatury zmętnienia ze wzrostem stężenia drugiej, mniej hydrofilowej substancji powierzchniowo czynnej. Polarne związki organiczne, takie jak alifatyczne alkohole, kwasy karboksylowe i alkilofenole (wyjściowe substraty) oraz glikole polioksyetylenowe silnie obniżają temperaturę zmętnienia; anionowe związki powierzchniowo czynne natomiast ją podwyższają. Mocznik i jego pochodne wywierają duży wpływ i podwyższają temperaturę zmętnienia. Wpływ elektrolitów jest również silny. Obojętne, wysalające elektrolity, takie jak chlorki, siarczany i węglany, silnie i proporcjonalnie do stężenia obniżają temperatury zmętnienia. Elektrolity wsalające natomiast,



Rys. 1. Wykres fazowy dla monododecylowego eteru glikolu pentaoksyetylenowego (L_1 , L_2 i L_3 — roztwory izotropowe, L_a , H_1 i V_1 — izotropowe fazy ciekłokrystaliczne, odpowiednio, lamelowa, heksagonalna i lepka) [45]

np. azotany, jodki i tiocyjaniany, niszczące strukturę wody, powodują wzrost temperatury zmętnienia. Praktycznie więc istnieje możliwość uzyskania dowolnej temperatury zmętnienia, korzystnej dla rozważanego przypadku wydzielenia czy wstępnego zateżenia substancji.

W rzeczywistości sytuacja jest bardziej złożona, gdyż należy rozpatrywać wykresy fazowe niejonowy związek powierzchniowo czynny – woda. Te zaś zależą silnie od hydrofobowości surfaktantu, dystrybucji homologów, zawartości substancji hydrofobowych, w tym nieprzereagowanego alkoholu, a także zawartości elektrolitów. Na rys. 1 i 2 przedstawiono wykresy fazowe dla zdefiniowanych monodecyłowych eterów glikolu penta- oraz heksaoksyetylenowego [45, 46]. Wykresy różnią się przede wszystkim obszarem występowania lamelowej fazy ciekłokrystalicznej L_a oraz warstwowej fazy L_3 o strukturze gąbczastej. Ogrzanie izotropowego roztworu L_1 monododecyłowego eteru glikolu pentaoksyetylenowego do temperatury około 30°C powoduje przekroczenie temperatury zmętnienia i przejście do układu dwufazowego. Dalsze podniesienie temperatury, nieco powyżej 50°C , powoduje przejście do fazy ciekłokrystalicznej L_a , po czym, przy stosunkowo niewielkim wzroście temperatury (około 10°C) następuje przejście do wąskiego obszaru izotropowej fazy L_3 , by wreszcie uzyskać układ dwufazowy, w którym woda znajduje się w równowadze z fazą L_2 bogatą w surfaktant. Obszar ten spełnia warunki odpowiedniego rozdziału, gdyż już tylko w wyniku uzyskania małej objętości fazy L_2 pozwala na znaczne zagęszczenie substancji solubilizowanej w tej fazie.



Rys. 2. Wykres fazowy dla monododecyłowego eteru glikolu heksaoksyetylenowego (S – faza stała, pozostałe oznaczenia jak na rys. 1) [45]

W wypadku bardziej hydrofilowego monododecyłowego eteru glikolu heksaoksyetylenowego ogrzanie nawet dość stężonego roztworu nie prowadzi do wydzielenia faz L_a i L_3 , a temperatura zmętnienia występuje powyżej 50°C . W równowadze występują fazy L_1 i L_2 oraz woda.

Substancje powierzchniowo czynne, zawierające w cząsteczce zasadowy atom azotu oraz ugrupowanie anionowe (np. grupę siarczanową 3, sulfonową 4) wykazują również charakterystyczne zmętnienie w roztworze [47–54], lecz zwykle pod wpływem obniżenia temperatury.

Przykładowe wzory takich związków powierzchniowo czynnych przedstawiają się następująco:



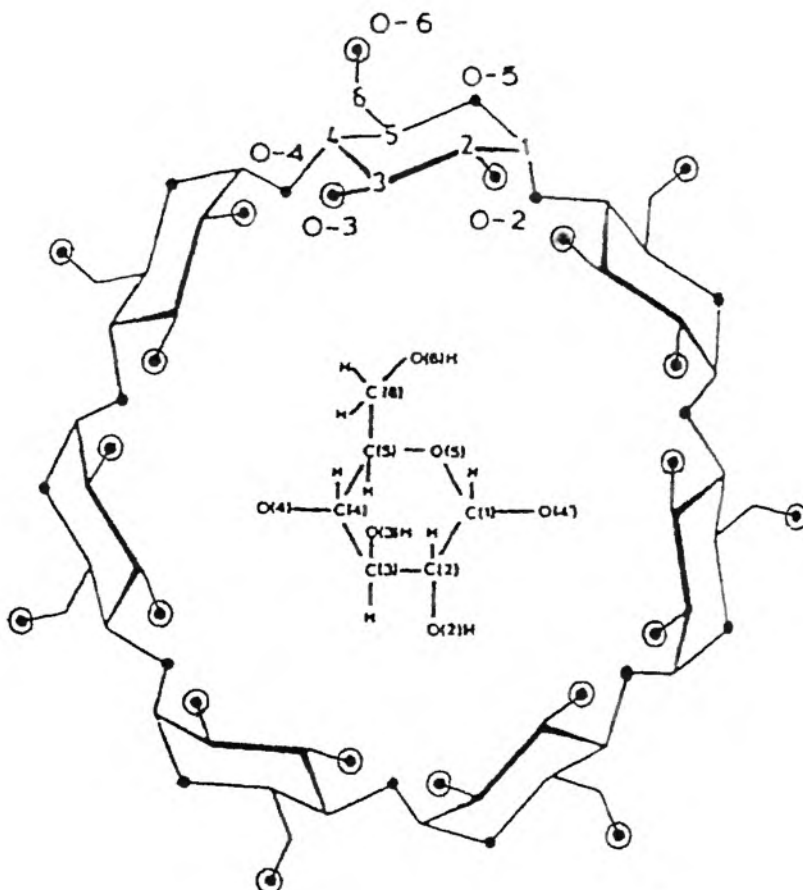
Temperatury zmętnienia roztworów tych związków można modyfikować przez wprowadzenie różnych dodatkowych substancji, przy czym ich efekt jest zasadniczo odwrotny do omawianego wcześniej dla niejonowych związków powierzchniowo czynnych.

Interesujące właściwości zmiany rozpuszczalności wykazują również alkiłowe pochodne β -cyklodekstryny, które ulegają zmętnieniu przy wzroście temperatury [55, 56]. Zmętnienie to spowodowane jest krystalizacją.

Cyklodekstryny są cyklicznymi oligosacharydami zawierającymi pierścienie glukopiranozowe połączone wiązaniami eterowymi 1,4 (rys. 3). Mają one strukturę stożkową ze średnią przestrzeni wewnątrzcząsteczkowej równą 0,57, 0,78 i 0,95 nm dla α -, β -, γ -cyklodekstryn zawierających odpowiednio 6, 7 i 8 ugrupowań glukopiranozowych. Mając taką strukturę przestrzenną oraz donorowe atomy tlenu i nie związane grupy hydroksylowe, substancje te mogą kompleksować zarówno związki organiczne, jak i nieorganiczne o odpowiednich wymiarach. Jednakże tylko niektóre pochodne cyklodekstryn, a zwłaszcza 2,6-di-O-metylo- β -cyklodekstryna, krystalizują w wyniku ogrzania roztworu, np.: w 48 i 93°C przy stężeniu 0,20 M i 1 mM. Proces ten można odwrócić, przy czym obserwuje się pewną pętlę histerezy (7 – 12°C).

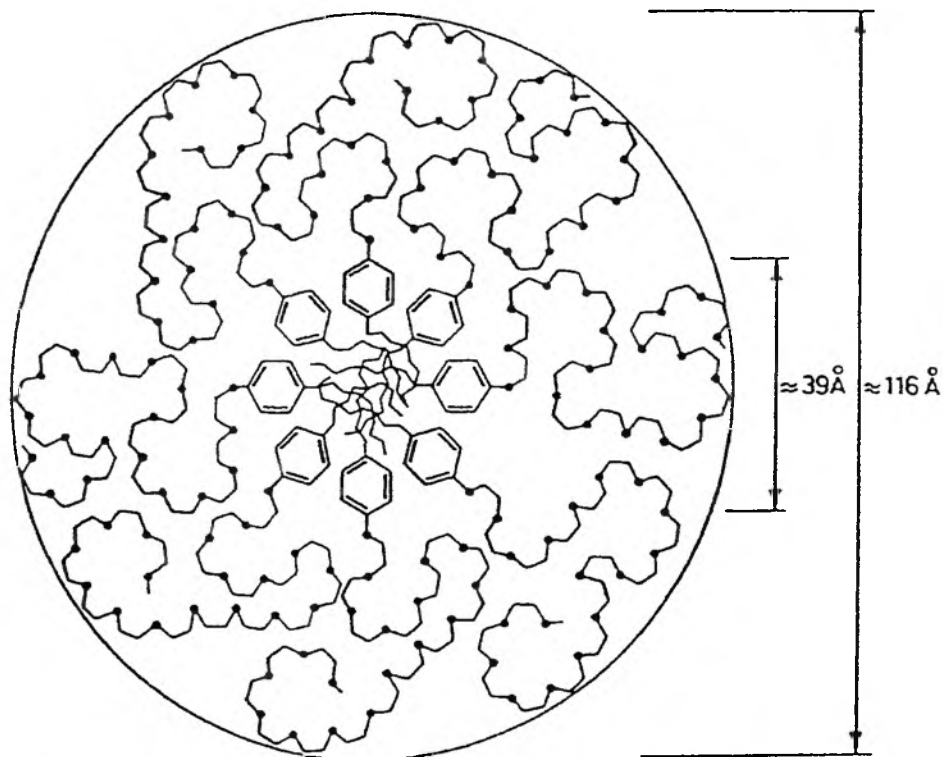
Krystalizacja cyklodekstryn łącznie z inkludowaną substancją stwarza więc perspektywę opracowania nowych procesów wydzielenia i zateżnienia różnych związków występujących w roztworach wodnych.

Niejonowe związki powierzchniowo czynne i analogiczne substancje modelowe rozpuszczone w rozpuszczalniku organicznym wykazują niewielkie zdolności kompleksowania różnych metali [57] i często zwane są w literaturze otwartymi analogami eterów koronowych [58–67]. Jako substancje niejonowe mogą one przenosić do fazy organicznej odpowiednie pary jonowe, przy czym ekstrakcji sprzyja obecność przestrzennie dużych anionów, np. pikrynianów. Jest oczywiste, że układy takie nie mają praktycznego znaczenia, ze względu na niską efektywność ekstrakcji.



Rys. 3. Schemat struktury β -cyklodekstryry (● — oznacza atom tlenu, a ⊕ — grupę hydroksylową)

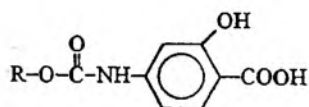
Znacznie ciekawsze są układy zawierające związki powierzchniowo czynne przy stężeniu powyżej krytycznego stężenia micelowania [5]. Micela kulista niejonowego związku powierzchniowo czynnego (rys. 4) [68] ma obszary utworzone przez łańcuchy oligooksyetylenowane, zbliżone do struktury eterów koronowych i wykazujące zdolność kompleksowania jonów metali oraz różnych substancji hydrofilowych. Micela wykazuje ponadto zdolność solubilizowania substancji kompleksujących, które w zależności od ich stopnia hydrofilowości oraz struktury przestrzennej dążą do lokowania się w rdzeniu miceli (niezbyt przestrzennie rozbudowane substancje hydrofobowe), na pograniczu części hydrofobowej i hydrofilowej (hydrofobowe substancje z hydrofilowymi, niejonowymi grupami funkcyjnymi, a więc typowe hydrofobowe substancje chelatujące) lub też między łańcuchami ugrupowań oligooksyetylenowych (hydrofilowe substancje chelatujące). Tak więc micela niejonowego związku powierzchniowo czynnego może sorbować pewne ilości substancji znajdują-

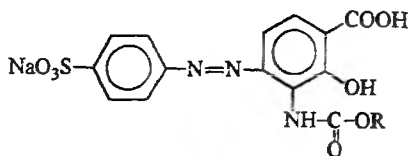


Rys. 4. Schemat miceli monoalkilofenyłowego eteru glikolu oksyetylenowego

cych się w roztworze, a także stanowić rezerwuar dla substancji kompleksujących oraz powstających produktów hydrofobowych. Micele wykazują stosunkowo niewielką zdolność sorpcji, a szczególnie substancji jonowych. Można ją tylko nieznacznie zwiększyć przez solubilizację substancji kompleksujących, zwłaszcza hydrofobowych. Zatem zastosowanie omawianej metody separacji i zateżniania jonów metali musi być ograniczone do układów rozcieńczonych.

W układzie można solubilizować typowe ligandy kompleksujące stosowane w chemii organicznej, ekstrahenty przemysłowe stosowane w hydrometalurgii i omawiane we wcześniejszych pracach autora [1–5], a także specyficzne związki dwufunkcyjne, które z jednej strony wykazują zdolność kompleksowania jonów metali, a z drugiej – same są powierzchniowo czynne i wykazują zdolność do agregacji z wytworzeniem mieszanych micel, np. następujące pochodne kwasu salicylowego **5** i **6** zdolne do kompleksowania Fe(III) [69]:





6

Po zmieszaniu roztworu zawierającego rozpuszczoną substancję poddawaną wydzielaniu lub zateżaniu z roztworem związku powierzchniowo czynnego, nie zawierającego lub zawierającego substancję chelatującą, następuje bardzo szybkie związanie tej substancji w miceli. Mechanizm i kinetyka takiego procesu omawiane były we wcześniejszych pracach [5, 72] oraz w kilku oryginalnych pracach Tondrego i wsp. [73–79]. Po zmianie temperatury układu i wydzieleniu drugiej fazy, fazę bogatą w związek powierzchniowo czynny, nie wnikając w jej strukturę [29, 35], można rozpatrywać jako rozpuszczalnik organiczny, do którego następuje przeniesienie ekstrahowanej substancji. W fazie wodnej pozostają tylko niewielkie ilości związku powierzchniowo czynnego.

Ekstrakcja w takim układzie dwufazowym może być charakteryzowana poprzez wartości współczynnika podziału liganda oraz ekstrahowanego kompleksu.

Współczynniki podziału dla hydrofilowej 8-hidroksychinoliny są niskie (tab. 1). Dla bardziej hydrofilowych form jonowych są porównywalne dla układów zawierających związek powierzchniowo czynny lub chloroform jako fazę organiczną. Dla formy niejonowej są o rząd wielkości niższe w układach ze związkiem powierzchniowo czynnym. Wynika to z różnic hydrofilowości niejonowych związków powierzchniowo czynnych w porównaniu z chloroformem. Dla bardziej hydrofobowej 5,7-dichloro-2-metylo-8-hidroksy-

Tabela 1. Współczynniki podziału dla 8-hidroksychinoliny (I) i 5,7-dichloro-2-metylo-8-hidroksychinoliny (II) w 20 °C (siła jonowa fazy wodnej 0,1 M) [80, 81]

Ligand	Forma	Rozpuszczalnik organiczny			
		CHCl ₃	PONPh ^a	Triton X-100 ^b	Brij 35 ^c
I	HL	436	28	51,3	—
	H ₂ L ⁺	0,54 ^d	1,95	1,1	—
	L ⁻	2,80 ^d	7,08	2,6	—
II	HL	—	—	—	4365 ^c
	L ⁻	—	—	—	588 ^e

^a eter monononylofenylowy glikolu oligooksyetylenowego o średnim stopniu oksyetylenowania równym 7,5; ^b eter mono-*t*-oktylofenylowy glikolu oligooksyetylenowego o średnim stopniu oksyetylenowania równym 9,1; ^c eter monododecylowy glikolu oligooksyetylenowego o średnim stopniu oksyetylenowania równym 23; ^d [82]; ^e [83].

Tabela 2. Logarytmy (log) współczynników podziału dla różnych substancji chelatujących w formie obojętnej HL i w formach jonowych H_2L^+ i L^- w układach zawierających monononylofenylowy eter glikolu oligooksyetylenowego o średnim stopniu oksyetylenowania równym 7,5 (293 K, $\mu = 0,1$) [84]

Reagent HL	H_2L^+	HL	L^-
PAP	0,60	2,01	0,83
PAMP	0,48	2,27	1,13
TAC	—	3,11	1,14
TAMP	—	2,24	0,95
TAEP	—	2,50	0,05
TAPP	—	3,63	2,05

PAP — 2-(2-pirydylazo)fenol; PAMP — 2-(2-pirydylazo)-5-metylofenol; TAC — 2-(2-tiazolylazo)-4-metylofenol; TAMP — 2-(2-tiazolylazo)-4-metoksyfenol; TAEP — 2-(2-tiazolylazo)-4-etoksyfenol; TAPP — 2-(2-tiazolylazo)-4-fenylfenol.

chinoliny współczynniki podziału są wysokie, rzędu 10^2 – 10^3 i przyjmują wartości typowe dla układów ekstrakcyjnych. Dotyczy to również innych związków kompleksujących (tab. 2). W związku ze zmianą współczynników podziału formy obojętnej i form zjonizowanych, separację jonów metali należy prowadzić z roztworów o kwasowości zapewniającej występowanie związku kompleksującego w formie niejonowej. Uzyskuje się wówczas wysokie wartości współczynników podziału chelatów ML_2 (tab. 3), porównywalne do typowych procesów ekstrakcyjnych. Przy tak wysokich wartościach współczynników podziału ($\log P > 2$) możliwe jest niemal 100% wydzielenie jonów metali z wyjściowego roztworu wodnego (tab. 4). Uzyskuje się przy tym 10–100-krotne wzbogacenie, co wynika ze stosunku objętości rozdzielonych faz; objętość wydzielonej fazy związku powierzchniowo czynnego wynosi 1–10% wyjściowej objętości roztworu.

Omówiona metoda jest więc wygodną techniką do wstępnego wydzielenia i zateżenia niewielkich koncentracji metali, przy czym może być realizowana w mikroskali.

Tabela 3. Logarytmy (log) współczynników podziału dla chelatów ML_2 (293 K, $\mu = 0,1$) [84]

Reagent*	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)	Ca(II)
PAP	1,54	2,10	2,56	2,31
PAMP	2,16	2,69	—	—
TAC	4,03	3,08	3,29	—
TAMP	2,71	2,95	3,14	—
TAEP	3,21	3,06	3,25	—
TAPP	3,77	3,19	2,71	—

* Oznaczenia reagentów jak w tab. 2.

O ile wydzielenie substancji jonowych wymaga zasadniczo stosowania hydrofilowej substancji kompleksującej, o tyle zdolność solubilizacyjna micel jest wystarczająca do wydzielenia niejonowych substancji organicznych, w tym również hydrofilowych. Najwyższą zdolność solubilizacyjną wykazują micelle niejonowych, a najmniejszą anionowych ZPC. Zdolność sorpcyjna micel niejonowych rośnie ze wzrostem temperatury, w miarę wzrostu ich objętości. W efekcie współczynniki podziału substancji organicznych między wydzieloną

Tabela 4. Ekstrakcja jonów metali wykorzystująca zjawisko zmętnienia roztworów związków powierzchniowo czynnych [85]

Ekstrahowany metal	ZPC	Ligand	% Odzysku
Zn(II)	PONPh	PAN	~ 100
Zn(II), Ni(II), Cd(II), Ca(II)	PONPh	PAMP	~ 100
Fe(II), Ni(II),	Triton X-100	TAC	—
U(V)	Triton X-114	PAN	98
Fe(III), Cu(II), Zn(II)	PONPh	SCN ⁻	72-97
Fe(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II)	PONPh	TAC	~ 100
Fe(III)	Triton X-100	PAS-C ₂	30
	C ₁₂ EO _{4,2}	PAS-C ₄	55
		PAS-C ₈	95
		PAS-C ₁₀	~ 100

PAN – 1-(2-pirydyłazo)-2-naftol; Triton X-114 – eter monoalkylofenyloxy glikolu oligooksyetylenowego o średnim stopniu oksyetylenowania równym 7-8; C₁₂EO_{4,2} – eter monododecyloxy glikolu oligooksyetylenowego o średnim stopniu oksyetylenowania równym 4,2

fazę surfaktantu a fazę wodną są wysokie (tab. 5), a procent wydzielania porównywalny do klasycznej ekstrakcji. Stosowanie tej techniki wydzielania substancji z próbek środowiskowych zabezpiecza przed stratami wynikającymi z adsorpcji śladowych ilości substancji na ściankach naczyń, zarówno szklanych, jak i teflonowych [90].

Roztwory związków powierzchniowo czynnych można również zastosować do ługowania ziemi zanieczyszczonej różnymi substancjami, zwłaszcza organicznymi (tab. 6). Uzyskuje się usunięcie zanieczyszczeń w granicach 80–95%. Wykorzystanie zjawiska temperatury zmętnienia pozwala z kolei na ich wydzielenie z roztworu wodnego i zateżenie o 1–2 rzędy wielkości.

Omawiane metody stosuje się dość powszechnie do wydzielania specyficznych substancji biologicznych, przede wszystkim do selektywnego oddzielania białek hydrofobowych od hydrofilowych, a także do ekstrakcji antybiotyków z brzezki pofermentacyjnej. Przez dobór odpowiednich surfaktantów, zawierających dodatkowo ugrupowanie oligooksypropylenowe, likwidowany jest równocześnie niepożądany efekt pienienia. Związki takie są nietoksyczne w stosunku do mikroorganizmów występujących w procesach fermentacyjnych. Tak więc, metoda ta rokuje również nadzieję na aplikację technologiczną i w przyszłości może znaleźć szersze zastosowanie do wydzielania substancji powstających w bioprocessach.

Przedstawiona praca wskazuje na kolejne możliwości wykorzystania związków powierzchniowo czynnych w dziedzinach bardzo odległych od ich pierwotnych zastosowań. Omawiana technika „ekstrakcji” z separacją faz, wykorzystująca zjawisko zmętnienia związków powierzchniowo czynnych, już ma wiele praktycznych zastosowań, głównie w analityce (np. [86, 95, 96]) i do rozdzielania substancji biologicznych (np. [97–100]). Rokuje ona również nadzieję na możliwość zastosowania w procesach technologicznych.

Tabela 5. Logarytmy współczynników podziału wybranych substancji organicznych między wydzieloną fazę związku powierzchniowo czynnego i fazę wodną

Związek	ZPC	log P	Lit.
Alkohol benzylowy Benzaldehyd Acetofenon Benzoesan metylu Benzen Tereftalan dimetylu	Brij 35	2,603 2,809 2,911 3,139 3,298 3,508	[86]
Fenol 4-Chlorofenol 3,5-Dichlorofenol 2,4-D Kwas 2,4,5-T kwas	C ₁₂ EO _{4,2} C ₁₂ EO ₈	1,740 2,415 3,021 2,845 3,204	[87]
4-Nitrofenol 2,4-Dinitrofenol 2-Nitrofenol 4,6-Dinitro-2-metylofenol	Triton X-100	0,297 0,127 0,210 0,350	[87]
1,1-Bis(p-chlorofenylo)-2,2,2-trichloroetan (p,p'-DDT)	Brij 35 Triton X-100 Triton X-114	0,760 0,789 0,791	[88]
1,2,3-Trichlorobenzen	Brij 35 Triton X-100 Triton X-124	3,31* 3,82* 3,95*	[89]
Piren	Brij 30 Igepol CA 720 Triton X-100	6,53* 6,01* 6,03*	[90]

* Jako stosunki ułamków molowych. Brij 35 i Brij 30 – eter monododecylowy glikolu oligooksyetylenowego o średnim stopniu oksyetylenowania równym, odpowiednio, 23 i 4. Igepol CA 720 – eter monooktylofenylowy glikolu oligooksyetylenowego o średnim stopniu oksyetylenowania równym 12.

Tabela 6. Odzysk substancji organicznych z zanieczyszczonych próbek ziemi

Usuwana substancja	ZPC	% Odzysku	Lit.
Antracen	Brij 30	60	[91]
Fenantren	Brij 30	82	[92]
Fenantren	Triton X-100	88	[92]
Piren	Brij 30	65	[91]
Piren	Triton X-100	78	[91]
Piren	Igepal CA 720	83	[91]
Ropa naftowa	Surfynol 485	83	[93]
Trichloroetan	Triton X-100	80–95	[94]

Podziękowanie

Pracę wykonano w ramach badań własnych Politechniki Poznańskiej BW nr 32/285.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Szymanowski, *Ekstrakcja miedzi hydroksyoksymami*, PWN, Warszawa 1990.
- [2] J. Szymanowski, *Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy*, CRC Press, Boca Raton, USA 1993.
- [3] J. Szymanowski, *Wiad. Chem.*, 1984, **38**, 371.
- [4] J. Szymanowski, *ibid.*, 1991, **45**, 347.
- [5] J. Szymanowski, *ibid.*, 1994, **48**, 221.
- [6] S. Ropuszyński, J. Perka, *ibid.*, 1969, **23**, 297.
- [7] J. Broniarz, J. Szymanowski, *ibid.*, 1970, **24**, 473.
- [8] S. Ropuszyński, J. Perka, *ibid.*, 1970, **24**, 257.
- [9] S. Kucharski, *ibid.*, 1971, **25**, 579.
- [10] S. Kucharski, *ibid.*, 1971, **25**, 641.
- [11] J. Broniarz, J. Szymanowski, *ibid.*, 1973, **27**, 327.
- [12] B. Burczyk, *ibid.*, 1975, **29**, 807.
- [13] R. K. Podgórski, J. Pluciński, *ibid.*, 1989, **43**, 191.
- [14] A. Voelkel, *ibid.*, 1987, **41**, 671.
- [15] B. Burczyk, *Chem. Stos.*, 1988, **32**, 349.
- [16] J. Szymanowski, *Wiad. Chem.*, 1989, **43**, 135.
- [17] J. Szymanowski, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1990, **21**, 407.
- [18] K. Wilk, *Wiad. Chem.*, 1989, **43**, 229.
- [19] J. Rodakiewicz-Nowak, J. Steczko, *ibid.*, 1992, **46**, 715.
- [20] W. Miszkiewicz, J. Szymanowski, *ibid.*, 1995, **49**, 415.
- [21] W. Miszkiewicz, J. Szymanowski, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1996, **25**, 203.
- [22] M. Donbrow, E. A z a y, *J. Colloid Interface Sci.*, 1976, **57**, 20.
- [23] L. Marszall, *Colloids Surfaces*, 1987, **25**, 279.
- [24] A. R. Aveyard, B. P. Binks, S. Clark, P. D. I. Fletcher, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1990, **48**, 161.
- [25] M. Watanabe, [w:] *Solution Behavior of Surfactants*, K. L. Mittel, E. I. Fendler (red.), Plenum Press, New York 1982, s. 1305.
- [26] P. Firman, D. Haase, J. Jen, M. Kahlweit, R. Strey, *Langmuir*, 1985, **1**, 718.
- [27] K. Shinoda, S. Freiberg, *Emulsions and Solubilization*, Wiley Interscience, New York 1980, s. 22.
- [28] L. Cantu, M. Corti, V. De Giorgio, H. Huffmann, W. Ulbricht, *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, **116**, 384.
- [29] P. G. Cummins, J. B. Hayter, J. Penfold, E. Staples, *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **138**, 436.
- [30] V. De Giorgio, [w:] *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions*, V. De Giorgio, M. Corti (red.) North Holland, Amsterdam 1988, s. 303.
- [31] L. A. M. Rupert, *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, **133**, 92.
- [32] S. K. Han, S. M. Lee, H. Schott, *ibid.*, 1989, **132**, 444.
- [33] C. Manokar, V. V. K. Kellar, *ibid.*, 1990, **137**, 604.
- [34] N. I. Nishikdo, *ibid.*, 1990, **136**, 401.
- [35] B. Lindman, H. Wennerstrom, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 6053.
- [36] K. V. Schubert, R. Strey, M. I. Kahlweit, *J. Colloid Interface Sci.*, 1991, **141**, 22.
- [37] T. R. Gu, J. Sioblon, *Colloids Surfaces*, 1992, **64**, 39.

- [38] A. Saraiva, P. Persson, A. Fredensland, *Fluid Phase Eq.*, 1993, **91**, 291.
- [39] C. C. Rucz, F. G. Sanchez, *J. Colloid Interface Sci.*, 1994, **165**, 110.
- [40] T. Gu, P. A. Galeragomez, *Colloids Surfaces, A. Physicochem. Eng. Asp.*, 1995, **104**, 307.
- [41] G. Komaromyhiller, R. Vonwandruszka, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 1436.
- [42] P. A. Galeragomez, T. Gu, *Langmuir*, 1996, **12**, 2602.
- [43] G. Karoghiller, N. Calkins, R. Vonwandruszka, *ibid.*, 1996, **12**, 916.
- [44] L. Koshy, A. H. Saiyal, A. K. Rashit, *Colloid Polym. Sci.*, 1996, **274**, 582.
- [45] R. Strey, R. Schomacker, D. Roux, F. Nallet, U. Olson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1990, **86**, 2253.
- [46] D. J. Mitchel, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M. P. McDonald, *ibid.*, 1983, **79**, 975.
- [47] P. G. Nilson, B. Lindman, R. G. Laughlen, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 6357.
- [48] T. Imae, S. Ikedu, *J. Colloid Interface Sci.*, 1986, **115**, 449.
- [49] Y. Chevalier, L. Germanaud, P. Le Perchec, *Colloid Polym. Sci.*, 1988, **226**, 441.
- [50] O. Soderman, G. Carlstrom, M. Monduzi, U. Olson, *Langmuir*, 1988, **4**, 1039.
- [51] D. Blankschtein, G. M. Thurston, M. R. Fisch, G. B. Bedenek, [w:] *Micellar Solutions and Microemulsions*, S. H. Chem, R. Rajogopalan (red.), Springer Verlag, New York 1990, s. 187.
- [52] T. Saitoh, W. L. Hinze, *Anal. Chem.*, 1991, **63**, 2520.
- [53] D. Blankschtein, Y. X. Huang, G. M. Thurston, G. B. Bedenek, *Langmuir*, 1991, **7**, 896.
- [54] Y. Chevalier, F. Melis, J. P. Dalbiez, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 8614.
- [55] D. J. Shejtl, *J. Inclusion Phenom.*, 1983, **1**, 135.
- [56] D. Warner-Schmid, S. Hoshi, D. W. Armstrong, *Sep. Sci. Technol.*, 1993, **28**, 1009.
- [57] J. Cross, [w:] *Nonionic Surfactants. Chemical Analysis*, J. Cross (red.), Marcel Dekker, New York 1987, s. 31 (rozdz. 2).
- [58] H. Schiefer, K. Gloe, P. Muehl, M. Quaisser, J. Beger, *Z. Chem.*, 1982, **22**, 426.
- [59] J. Beger, R. Jacobi, H. Merkwitz, K. Gloe, P. Muehl, *ibid.*, 1984, **24**, 230.
- [60] K. Gloe, P. Muehl, J. Beger, R. Jacobi, A. Urban, *ibid.*, 1985, **25**, 99.
- [61] H. Merkwitz, R. Jacobi, J. Beger, K. Gloe, P. Muehl, *ibid.*, 1985, **25**, 231.
- [62] K. Gloe, H. Merkwitz, P. Muehl, J. Beger, *ibid.*, 1987, **23**, 1987.
- [63] K. Gloe, H. Ruestig, P. Muehl, J. Beger, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1988, **6**, 417.
- [64] F. Dietze, K. Gloe, R. Jacobi, P. Muehl, J. Beger, R. Hoyer, *ibid.*, 1989, **7**, 223.
- [65] H. Stephan, K. Gloe, J. Beger, P. Muehl, *ibid.*, 1991, **9**, 459.
- [66] K. Gloe, O. Heitzsch, H. Stephan, H. J. Buschmann, R. Truelzsch, R. Jacobi, J. Beger, *Solvent Extr. Res. Dev.*, 1994, **1**, 30.
- [67] K. Gloe, H. Stephan, R. Jacobi, J. Beger, *ibid.*, 1995, **2**, 18.
- [68] U. Pfuller, *Mizellen. Vesikel, Mikroemulsionen*, VEB Verlag, Springer Verlag, Berlin 1986, s. 58.
- [69] G. E. Pelizzetti, E. Pramauro, E. Barni, P. Savarino, M. Corti, V. De Giorgio, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 529.
- [70] P. Savarino, G. Viscardi, E. Barni, E. Pelizzetti, C. Minero, *Ann. Chim. (Rome)*, 1987, **77**, 285.
- [71] E. Pramauro, C. Minero, E. Pelizzetti, [w:] *Ordered Media in Chemical Separations*, ACS Symp. Ser. 342, W. L. Hinze, D. W. Armstrong (red.), Am. Chem. Soc., Washington, 1987, s. 152.
- [72] J. Szymanowski, C. Tondre, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1994, **12**, 873.
- [73] H. S. Kim, C. Tondre, *Langmuir*, 1989, **5**, 395.
- [74] S. Muralidharan, W. Yu, S. Tagashira, H. Freiser, *Langmuir*, 1990, **6**, 1190.
- [75] C. Tondre, B. Claude-Montigny, M. Ismael, P. Scrimin, P. Tecila, *Polyhedron*, 1991, **10**, 1791.

- [76] M. Hebrant, S. G. Son, C. Tondre, P. Tecilla, P. Scrimin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, **88**, 209.
- [77] S. G. Son, M. Hebrant, P. Tecila, P. Scrimin, C. Tondre, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 11072.
- [78] C. Tondre, M. Hebrant, *ibid.*, 1992, **96**, 11079.
- [79] C. Tondre, M. Hebrant, *J. Colloid Interface Sci.*, 1992, **154**, 378.
- [80] T. Saitoh, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi, *Proc. Symp. Solvent Extr., Jpn.*, 1984, 81.
- [81] H. Hoshino, T. Saitoh, M. Taketomi, T. Yotsuyanagi, *Anal. Chim. Acta*, 1993, **147**, 339.
- [82] K. L. Cheng, K. Ueno, T. Imamura, *Handbook of Organic Analytical Reagents*, CRC Press, Boca Raton, USA 1982, 253.
- [83] J. L. Beltran, R. Codony, M. Grandados, A. Izquierdo, M. D. Prat, *Talanta*, 1993, **40**, 157.
- [84] M. Watanabe, T. Saitoh, T. Kamidate, K. Haraguchi, *Microchim. Acta*, 1992, **106**, 83.
- [85] E. Pramauro, A. B. Prevot, *Pure Appl. Chem.*, 1995, **67**, 551.
- [86] M. F. Borgerding, W. L. Hinze, *Anal. Chem.*, 1985, **57**, 2183.
- [87] E. Pramauro, *Ann. Chim. (Rome)*, 1990, **80**, 101.
- [88] D. E. Kile, C. T. Chiou, *Environ. Sci., Technol.*, 1989, **23**, 832.
- [89] D. A. Edwards, R. G. Luthy, Z. Liu, *ibid.*, 1991, **25**, 127.
- [90] A. L. Garcia, E. B. Gonzales, J. L. Alonzo, A. Sanz-Medel, *Anal. Chim. Acta*, 1992, **264**, 241.
- [91] S. Laha, Z. Liu, D. Edwards, R. G. Luthy, [w:] *Gas, Coal and Environmental Biotechnology*, Proc. 3rd IGT Int. Symp., C. Akin (red.), Institute of Gas Technology, Chicago, 1990, s. 279.
- [92] S. Laha, R. G. Luthy, *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25**, 1920.
- [93] W. Peters, L. Shem, C. D. Montemagno, B. A. Lewis, [w:] *Gas, Oil, Coal and Environmental Biotechnology*, Proc. 3rd IGT Int. Symp. C. Akin (red.), Institute of Gas Technology, Chicago, 1990, s. 121.
- [94] R. C. Chawla, C. Porzucek, J. N. Cannon, J. H. Johnson, *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management II*, ACS Symp. Ser. 468, Am. Chem. Soc., Washington, 1991, 1920.
- [95] A. Bockelen, R. Niessner, J. Fresenius, *Anal. Chem.*, 1993, **346**, 435.
- [96] W. L. Hinze, H. N. Singh, Z. F. Fu, R. W. Williams, D. J. Kippenberger, M. D. Morris, F. S. Sadek, [w:] *Chemical Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds*, T. Vo-Dinh (red.), Wiley, New York, 1989, s. 151.
- [97] G. Alcaraz, J. P. Kinet, N. Kumar, S. A. Wank, H. Metzger, *J. Biol. Chem.*, 1984, **259**, 14922.
- [98] A. Sanchez-Ferrer, R. Bru, F. Garcia-Carmona, *Anal. Biochem.*, 1990, **184**, 279.
- [99] Y. J. Nikas, C. L. Liu, N. L. Abbott, D. Blakshtein, *Macromolecules*, 1992, **25**, 4797.
- [100] N. L. Abbott, D. Blakshtein, T. A. Hatton, *ibid.*, 1991, **25**, 4334.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 lutego 1998

ZAPOWIEDŹ WYDAWNICZA

W pierwszą rocznicę śmierci prof. Zdzisława Ruziewicza, staraniem Instytutu Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, w którym zmarły uczony pracował, wykładał i tworzył w latach 1946–1986, ukaze się jego książka pt.:

Zdzisław Ruziewicz

ŁUDZIE I DZIEŁA

Studia nad historią chemii na ziemiach polskich

Zawiera ona Jego artykuły o tematyce historycznej, które były drukowane w latach 1975–1997, głównie w „Wiadomościach Chemicznych”, a także biografię Autora, pióra Krzysztofa Pigionia i Andrzeja Olszowskiego. Książka zostanie wydana w oficynie „Tinta” Sp. z o.o. we Wrocławiu, będzie zawierać ok. 350 stron druku, z licznymi zdjęciami i ilustracjami oraz skorowidzem nazwisk.

Zamówienia na dowolną liczbę egzemplarzy książki można kierować pod adresem:

Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej

Politechniki Wrocławskiej

Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27

50-370 WROCLAW

Książka będzie również dostępna w księgarni Politechniki Wrocławskiej w cenie ok. 20 zł.

Z przedmowy pióra Krzysztofa Pigionia:

W dniu 22 grudnia 1997 roku zmarł nagle Zdzisław Ruziewicz, wybitny fizykochemik, emerytowany profesor Politechniki Wrocławskiej. Swymi pracami z zakresu spektroskopii molekularnej związków organicznych zdobył nie kwestionowaną pozycję i autorytet wśród specjalistów tej dziedziny, był świetnym wykładowcą i autorem publikacji podręcznikowych, a przy tym człowiekiem rozległych zainteresowań intelektualnych, wielkiej kultury, otwartym na problemy filozofii i humanistyki. Te właśnie cechy Jego umysłowości sprawiły, że prócz licznych prac z zakresu spektroskopii pozostawił znaczny i wartościowy dorobek, będący owocem Jego zainteresowań historią nauki, rozwojem poglądów na charakter zjawisk chemicznych, jak też losami polskich uczonych, dzisiaj niejednokrotnie zapomnianych lub niedocenianych.

Pochodząc ze Lwowa, był Ruziewicz szczególnie uczulony na znaczenie tego miasta dla kultury polskiej i na Jego tragiczne losy. Stąd też tak wiele uwagi poświęcił przedstawicielom tamtego kręgu, poczynając od uczonych czynnych na przełomie wieku, aż po ostatnich – jak on sam – ekspulsantów związanych ze Lwowem latami swej młodości.

Jedną z charakterystycznych cech Autora jako uczonego była, posunięta do perfekcjonizmu, dbałość o ścisłość i kompletność wypowiedzi. Cechuje ona również Jego prace historyczne. Informacje o pracach chemików polskich są prezentowane na tle szczegółowo omówionych ówczesnych poglądów naukowych, co umożliwiła zarówno imponująca erudycja Autora, jak i Jego szeroko zakreślone studia literaturowe. Pisząc w latach, gdy cenzura przestała fałszować obraz historii, mógł poruszyć otwarcie wiele spraw skazanych wcześniej na przemilczenie i znanych jedynie w wąskim kręgu rodziny lub najbliższych przyjaciół uczonego, ocalając w ten sposób od zapomnienia fragmenty najnowszej historii naszego kraju.

NOWE WYDAWNICTWA



Henryk Buchowski, *Elementy termodynamiki statystycznej*, WNT, Warszawa 1998, 156 s., okładka plastikowa

Dzięki prof. dr. hab. Henrykowi Buchowskiemu – Autorowi – oraz Wydawnictwu Naukowo-Technicznemu otrzymaliśmy kolejny tom *Wykładów z chemii fizycznej*, pracę pt. *Elementy termodynamiki statystycznej*. Publikacja ta jest adresowana do studentów i doktorantów wydziałów chemicznych oraz pokrewnych, a także do naukowców pragnących uzupełnić lub odświeżyć swoje wiadomości z zakresu termodynamiki statystycznej.

Autor zaznajaamia czytelników z podstawami teoretycznymi termodynamiki statystycznej oraz z niektórymi osiągnięciami tej dziedziny wiedzy. W kolejnych rozdziałach poznajemy sposoby opisu własności różnych kryształów, gazów doskonałych i ich mieszanin, układów spinów jądrowych i elektronowych. Wydaje się, że o wyborze omawianych zagadnień decydowały kryteria dwojakiego rodzaju: znaczenie w chemii oraz kompletność opisu metodami termodynamiki statystycznej. Dzięki temu czytelnik uzyskuje pogłębioną wiedzę o równowagach chemicznych w fazie gazowej, o niektórych zagadnieniach spektroskopowych, o własnościach termodynamicznych wybranych układów atomowych i molekularnych w fazie gazowej i krystalicznej.

Dużym osiągnięciem Autora jest przejrzystość i zwięzłość pracy. Ma ona rozmiary odpowiadające semestralnemu wykładowi i dlatego może być traktowana na dwa sposoby – jako bardzo pomocne uzupełnienie innych, obszernych opracowań na temat termodynamiki i fizyki statystycznej, a także jako samodzielny wykład ukazujący, na wysokim poziomie, minimum wiedzy o zasadach, metodach i zastosowaniach termodynamiki statystycznej.

Inną zaletą książki są bardzo liczne przykłady obliczeń ilustrujących wykład. Pogłębia to wiedzę o przedmiocie oraz ukazuje sposoby rozwiązywania wielu zagadnień fizykochemicznych. Mam nadzieję, że ten element wykładu prof. Buchowskiego przyczyni się do przełamania niechęci wielu studentów do matematyki i jej stosowania w chemii.

Na koniec pragnę podkreślić, że dziedzina wiedzy, stworzona i często wykładana przez fizyków, została przybliżona przez Autora „czującego” chemię. Jest to dodatkowy powód, dla którego gorąco zachęcam do korzystania z *Elementów termodynamiki statystycznej* prof. Buchowskiego.

Marek Ilcyszyn

Henryk Buchowski, Waldemar Ufnalski, *Podstawy termodynamiki*, WNT, Warszawa 1998, 250 s.

W podręczniku zawarto materiał wykładów z termodynamiki chemicznej wydziałów chemicznych wyższych uczelni. Książka składa się z 10 rozdziałów: Zmienne i funkcje stanu, Pierwsza

zasada termodynamiki (wprowadzenie, zastosowania i termochemia), Druga zasada (wprowadzenie i zastosowania), Elementy teorii maszyn cieplnych, Potencjały termodynamiczne (wprowadzenie i zastosowania), Właściwości ciał w niskich temperaturach (trzecia zasada termodynamiki). Dodatki dotyczą: relacji matematycznych ważnych w termodynamice, metod wyznaczania pochodnych cząstkowych funkcji termodynamicznych oraz jednostki i stałe. Układ graficzny książki jest przejrzysty. Podręcznik napisany jest precyzyjnym, zwięzłym językiem. Starannie przemyślana jest kolejność wprowadzania nowych zagadnień. Omawiane problemy ilustrowane są przykładami obliczeniowymi z odpowiednim komentarzem. Wiele przykładów wiąże teorię z zastosowaniami praktycznymi. Stosowany jest układ SI jednostek oraz nomenklatura zgodna z zaleceniami IUPAC. Wprowadzono np. pojęcie współrzędnej reakcji zamiast liczby postępu reakcji oraz funkcje resztkowe zamiast nadmiarowe. Dyskusyjną sprawą jest korzystanie z pojęcia źródła entropii nazywanej w podręczniku „entropią tworzącą w układzie”. Reasumując, uważam podręcznik za bardzo dobry i godny polecenia studentom i wykładowcom.

Kazimierz Gatner

Henryk Buchowski, Waldemar Ufnalski, **Fizykochemia gazów i cieczy**, WNT Warszawa 1998, 174 s.

Książka *Fizykochemia gazów i cieczy* jest podręcznikiem akademickim, kontynuacją wykładu z chemii fizycznej. Omówiono w niej właściwości i przemiany fazowe układów jednoskładnikowych, właściwości termoelastyczne cieczy, napięcie powierzchniowe i lepkość. Książka składa się z siedmiu rozdziałów: Podstawowe prawa i relacje termodynamiczne, Warunki równowagi, Gazy, Ciecze, Płyny, Równowagi fazowe i Diagramy fazowe. Przedstawiane problemy zilustrowano dobrze dobranymi zadaniami, uwzględniając wymiar każdej podstawianej wielkości. Rozwiązanie problemu zaopatrzone w krytyczny komentarz. Autorzy stosują konsekwentnie terminologię zgodną z zaleceniami IUPAC oraz układ jednostek SI. Na uwagę zasługują liczne odnośniki do zbiorów danych fizykochemicznych i prac źródłowych z ich krytyczną analizą, co nadaje oryginalny charakter tej książce.

Książka napisana jest zwięźle, językiem naukowym, ułatwia to szybkie zrozumienie i przyswojenie przedstawianych zagadnień. Moim zdaniem, pierwszy rozdział dotyczący podstaw termodynamiki mógłby być pominięty, wobec możliwości korzystania z książki *Podstawy termodynamiki*. Recenzowany podręcznik uważam za starannie przemyślany, bardzo dobry i godny polecenia studentom i wykładowcom chemii fizycznej.

Kazimierz Gatner

Sigmund F. Zakrzewski, **Podstawy toksykologii środowiska**, przekład z języka angielskiego W. Bocoźń i H. Korniak, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997, 281 s., cena 12 zł

W niniejszej recenzji pragnę zaanonsować drugą po dwóch latach edycję książki Zakrzewskiego *Podstawy toksykologii środowiska*, która ukazała się w 1997 r. nakładem PWN. Pierwsze jej wydanie ukazało się w 1995 r. i było przedmiotem recenzji opublikowanej w „Wiadomościach Chemicznych” (patrz *Wiad. Chem.*, 1994, 48, 828).

Pierwszy nakład książki rozszedł się bardzo szybko i brakuje jej przede wszystkim studentom tych kierunków, gdzie jest ona obowiązkowym podręcznikiem. Książka ta jest również źródłem informacji dla ludzi studiujących dowolną dziedzinę nauk o środowisku, wypełniając wyraźną lukę istniejącą na rynku wydawniczym.

Książka *Podstawy toksykologii środowiska* składa się z 11 rozdziałów poświęconych wszystkim istotnym dla toksykologii środowiska zagadnieniom. Pierwsze cztery rozdziały poświęcone są

podstawom farmakologii, takim jak: relacja między dawką a reakcją, sposoby wchłaniania trucizn oraz transport ksenobiotyków. Autor przedstawił zwięźle metabolizm ksenobiotyków w organizmie oraz czynniki wpływające na toksyczność ksenobiotyków. W rozdziale piątym autor w sposób interesujący i przystępny przedstawił kancerogenezę chemiczną i mutagenezę. W rozdziałach szóstym i siódmym przedstawiono zanieczyszczenia atmosfery, wody i ładu, wymieniając źródła i rodzaje zanieczyszczeń oraz ich działanie biologiczne. Autor omawia również metody kontroli zanieczyszczeń. W rozdziale dziewiątym omówiono skażenie radioaktywne, w którym określono źródła promieniowania oraz efekty biologiczne i wpływ promieniowania na zdrowie. Omawiając energię jądrową, autor wskazał główne problemy przemysłu energetyki jądrowej. W rozdziale „Toksykologia zawodowa” autor wymienia substancje toksyczne i ich działanie biologiczne wobec układu oddechowego, krwiotwórczego, wątroby i nerek oraz reakcje alergiczne. W formie załącznika autor dołączył opis fizjologii nerek i wątroby celem zrozumienia uszkodzeń tych narządów przez różne ksenobiotyki.

Książkę kończy rozdział o unormowaniach prawnych ochrony środowiska istniejących w Stanach Zjednoczonych. Tłumacze dodali do polskiego tłumaczenia niektóre aktualne polskie normy prawne dotyczące spraw związanych ze środowiskiem naturalnym. W wydaniu drugim zaktualizowano i dodano 81 nowych norm prawnych. Przedstawienie unormowań prawnych ochrony środowiska w Stanach Zjednoczonych i w Polsce stwarza możliwość porównań i może być ciekawym zajęciem dla studentów oraz specjalistów w tej dziedzinie.

Książka zawiera również dwa dodatkowe załączniki, w których autor proponuje tematy, jakie mogą przygotować studenci na zajęcia seminaryjne, oraz omawia przebieg badań toksyczności na zwierzętach.

Nowe, drugie wydanie książki *Podstawy toksykologii środowiska* jest wzbogacone o dodatek poświęcony zagadnieniom zaludnienia na świecie. Autor omawia relację wzrost zaludnienia a światowe zasoby żywności oraz wpływ przeludnienia na środowisko naturalne. Jest to dodatkowy rozdział zaczerpnięty z nowego amerykańskiego wydania tej książki, która dociera właśnie do księgarń w Stanach Zjednoczonych. Przepuszczalnie następne wydanie polskie będzie tłumaczeniem najnowszej wersji amerykańskiej.

Publikacja przedstawia w sposób zwięzły i jasny podstawy wiedzy z zakresu toksykologii środowiska. Wyczerpująco są opisane problemy toksykologiczne, z jakimi spotyka się współcześnie żyjący człowiek.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że w książce zawarte są liczne odsyłacze do prac przeglądowych lub artykułów oryginalnych, umożliwiając szybkie dotarcie do danych literaturowych.

Omawiana pozycja jest godna polecenia jako podręcznik dla studentów kierunków ścisłych i przyrodniczych, a materiał w niej zawarty jest wystarczający do przeprowadzenia 30-godzinnego wykładu.

Teresa Kowalik-Jankowska

Do Autorów i Czytelników

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

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

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

Redakcja zastrzega sobie prawo ostatecznej akceptacji rozpraw do druku.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

REGULAMIN DLA AUTORÓW

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

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

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

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

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

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuł.

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

O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny. **Maszynopisy nie 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 nadbittek.

**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

Wiesław Z. ANTKOWIAK: Wspomnienia o Profesorze Jerzym Suszce i szkic jego dokonań naukowych	473
Marek ILCZYŚZYN: Jak kosmologia tłumaczy powstanie pierwiastków chemicznych?	511
Rafał WYSOKIŃSKI: Poszukiwanie nowych leków na bazie cisplatyny	529
Zbigniew CHALECKI, Jan PLENKIEWICZ: Zastosowanie lipaz w syntezie organicznej w środowisku bezwodnym	545
Valery ISIDOROV, Jadwiga JAROSZYŃSKA: Modelowanie heterogenicznych reakcji związków organicznych w atmosferze	569
Ryszard ŚWIETLIK: Znaczenie pojęcia „specjacja” w chemii środowiska	587
Jan SZYMANOWSKI: „Ekstrakcja” wykorzystująca zjawisko zmętnienia roztworów związków powierzchniowo czynnych	597
Nowe wydawnictwa	613

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

- Krzysztof PIGOŃ, Andrzej OLSZOWSKI: Zdzisław Ruziewicz (1925–1997)
Przemysław MASTALERZ: Biogenne związki halogenoorganiczne
Hanna KRAWCZYK: Zjawisko homokoniugacji
Piotr WOJCIECHOWSKI, Roman GANCARZ: Alicja po drugiej stronie lustra
Marcin MOLSKI: Jakie własności cząsteczek dwuatomowych można wyznaczyć z widm wibracyjno-rotacyjnych?
Alina PYKA: Indeksy topologiczne i ich znaczenie w badaniach chromatograficznych. Część II.
- Felieton naukowy**
Ignacy Z. Siemion: Notatki chaotyczne. XVIII. Przestroga Dedala
- Kronika**
- Nowe wydawnictwa