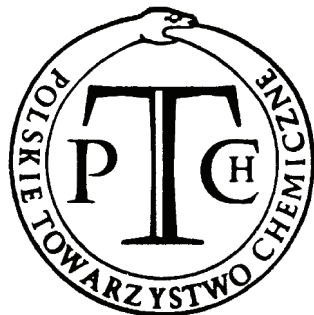
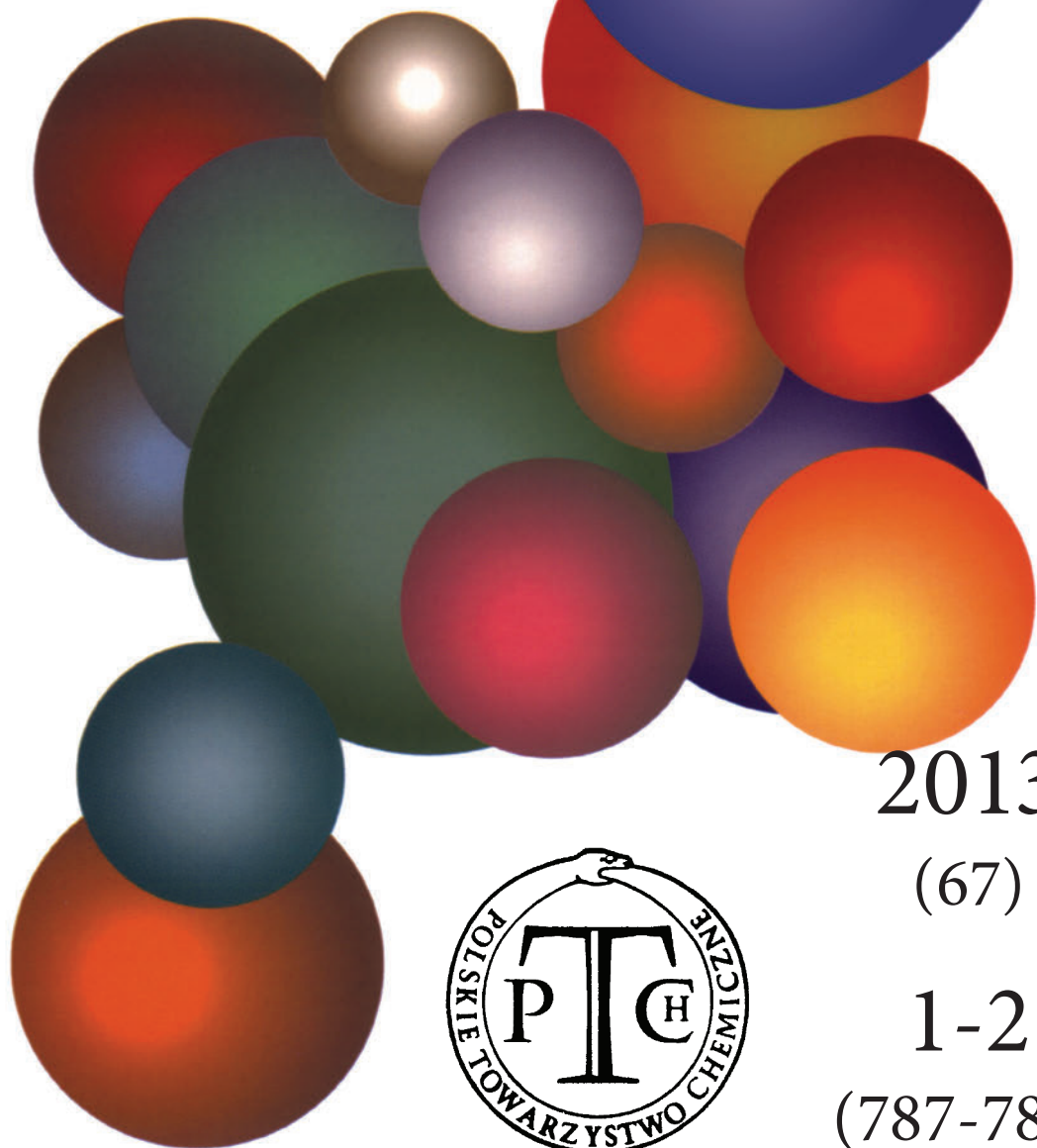


WIADOMOŚCI *chemiczne*



2013

(67)

1-2

(787-788)

CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez PTChem

RADA REDAKCYJNA

RYSZARD ADAMIAK, IRENA BARANOWSKA, ANDRZEJ BARAŃSKI,
JERZY BŁAŻEJOWSKI, ANATOL KOJŁO, TADEUSZ M. KRYGOWSKI, ANDRZEJ KUTNER,
PIOTR PANETH (PRZEWODNICZĄCY), K. MICHAŁ PIETRUSIEWICZ, DARIUSZ POGOCKI,
MAREK POTRZEBOWSKI, GRZEGORZ SCHROEDER, ANDRZEJ SOKALSKI, ARTUR P. TERZYK

KOMITET REDAKCYJNY

JERZY P. HAWRANEK, ADAM JEZIEFSKI, LUDWIK KOMOROWSKI, MIROSŁAW SOROKA,
MARIA SUSZYŃSKA, SŁAWOMIR SZAFERT, ANDRZEJ TROCHIMCZUK

REDAKTOR NACZELNY

ZDZISŁAW LATAJKA

SEKRETARZ REDAKCJI

BEATA ŚWIĄTEK-TRAN

BARBARA LATKO (FINANSE)

KAZIMIERA LUKJAN (KOLPORTAŻ)

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

tel.: 71 375 73 89, tel./fax: 71 322 14 06

e-mail: wchem@wchuwr.pl

INTERNET

<http://www.wchuwr.pl/wiadchem.htm> (English abstracts)

<http://www.dbc.wroc.pl> (pełne teksty publikacji od roku 2006)

„Wiadomości Chemiczne” są wydawane w ramach serii *Acta Universitatis Wratislaviensis*

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2013

pISSN 0043-5104

eISSN 2300-0295

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w styczniu 2013

Przygotowanie do druku i druk:

Firma Wydawnicza K2, al. Stanów Zjednoczonych 51, 04-026 Warszawa

tel. 22 517 78 12, fax 22 517 78 11, e-mail: k2@druk-k2.pl

DITLENEK WĘGLA W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

CARBON DIOXIDE IN ORGANIC SYNTHESIS

Bogdan Burczyk

*Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
e-mai: bogdan.burczyk@pwr.wroc.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Reaktywność ditlenku węgla
2. Synteza kwasów karboksylowych
 - 2.1. Karboksylowanie wybranych związków metaloorganicznych
 - 2.2. Oksydacyjne sprzęganie CO₂ z węglowodorami nienasyconymi
 - 2.3. Inne reakcje
3. Synteza laktonów
4. Synteza mocznika i karbaminianów
5. Synteza węglanów organicznych
 - 5.1. Węglany liniowe
 - 5.2. Węglany cykliczne
6. Syntezy wybranych polimerów
7. Reakcje redukcji

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Prof. zw. dr hab. inż. Bogdan Burczyk (ur. 1930) ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, na której podjął pracę i przeszedł wszystkie szczeble kariery akademickiej. Obiektem jego badań była synteza, właściwości i zastosowania przyjaznych środowisku naturalnemu związków powierzchniowo czynnych (surfaktantów): pochodnych acetalu i eterów oraz surfaktantów cukrowych i biosurfaktantów o strukturze cyklicznych lipopeptydów z grupy surfaktyn. Jest autorem i współautorem ponad 110 prac badawczych, 45 patentów oraz autorem licznych prac przeglądowych, w tym rozdziałów w książkach: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, A.T. Hubbard (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York – Basel 2002; Second Edition: P. Somasundaran (Ed.), CRC Press, Taylor & Francis Group, New York 2006; *Novel Surfactants: Preparation, Applications, and Biodegradability*, K. Holmberg (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York – Basel 2003 oraz monografii: *Zielona chemia. Zarys*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006 i: *Biomasa. Surowiec do syntez chemicznych i produkcji paliw*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2011.

ABSTRACT

Carbon dioxide is an abundant, cheap, almost nontoxic, thermodynamically stable, inert electrophile. Exploitation of CO₂ as a chemical feedstock, although will almost certainly not reduce its atmospheric concentration significantly, aims to generate high-value products and more-efficient processes. In recent years efficient transition-metal complexes have been used to perform homogeneously catalyzed transformations of CO₂. This paper presents an overview of available catalytic routes for the synthesis of carboxylic acids, lactones, urea and carbamates, linear and cyclic carbonates as well as polycarbonates. Reduction processes of CO₂ are shortly mentioned as well.

Carboxylic acids have been synthesized *via*: (i) carboxylation of organolithium, organomagnesium (Scheme 2 [35]), organoboron (Scheme 3 [40–42]), organozinc (Scheme 4 [43, 44]) and organotin (Scheme 5 [45, 46]) compounds; (ii) oxidative cycloaddition of CO₂ to olefins and alkynes (Scheme 6–10 [47–50, 57]) catalyzed by Ni(0)-complexes; (iii) transition-metal catalyzed reductive hydrocarboxylation of unsaturated compounds (Scheme 11, 12 [64–67]); (iv) carboxylation of C-H bond (Scheme 13 [69–71]). Telomerization of dienes, for instance 1,3-butadiene, and CO₂ in the presence of Ni(II) and Pd(II) complexes leads to lactones and esters of carboxylic acids (Scheme 14, 15 [73–79]). Nucleophilic ammonia, primary and secondary amines react with CO₂ to give, respectively, urea and carbamic acid esters – carbamates and isocyanates (Scheme 16–18 [94, 95]), thus eliminating the use of phosgene in their synthesis. CO₂ reacts with alcohols, diols and epoxides in the presence of transition-metal complexes (Fig. 2) and the reaction products are: linear carbonates (Scheme 20, 21 [110–118]), cyclic carbonates (Scheme 22–24 [153–170]) and polycarbonates (Scheme 25, 26, Fig. 3, Tab. 1 [179–186]). Finally, hydrogenation of CO₂, leading to the formation of CO, HCOOH, CH₃OH, CH₄, C₂H₆ and C₂H₄ (Scheme 27), as well as electrochemical and photochemical reductions in the presence of homogeneous and heterogeneous catalysts have been shortly reviewed.

Keywords: carbon dioxide fixation, renewable resources, organic synthesis, catalysis, transition-metal complexes

Słowa kluczowe: wiązanie ditlenku węgla, surowce odnawialne, synteza organiczna, kataliza, kompleksy metali przejściowych

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

acac	– acetyloacetonian (ang. <i>acetylacetonate</i>)
AcO	– grupa acetylowa
bipy	– 2,2'-bipirydyna (ang. <i>2,2'-bipyridine</i>)
Bu	– grupa butylowa
cod	– <i>cis,cis</i> -1,5-cyklooktadien (ang. <i>cis,cis</i> -1,5-cyclooctadiene)
Cy	– grupa cykloheksylowa (ang. <i>cyclohexyl</i>)
dbu	– 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en (ang. <i>1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-ene</i>)
dcpe	– 1,2-bis(dicykloheksylofosfino)etan (ang. <i>1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane</i>)
DEC	– węglan dietylu (ang. <i>diethyl carbonate</i>)
DMC	– węglan dimetylu (ang. <i>dimethyl carbonate</i>)
DMF	– <i>N,N</i> -dimetyloformamid (ang. <i>dimethylformamide</i>)
DMSO	– dimetylosulfotlenek (ang. <i>dimethylsulfoxide</i>)
dppb	– 1,4-bis(difenylofosfino)butan (ang. <i>1,4-bis(diphenyl phosphino)butane</i>)
dppp	– 1,3-bis(difenylofosfino)propan (ang. <i>1,3-bis(diphenyl phosphino)propane</i>)
EC	– węglan etylenu (ang. <i>ethylene carbonate</i>)
Et	– grupa etylowa
GyC	– węglan gliceryny (ang. <i>glycerol carbonate</i>)
IPr	– 1,3-bis(2,6-diizopropyl)fenyloimidazol-2-ylid (ang. <i>1,3-bis(2,6-diisopropyl) phenylimidazol-2-ylidene</i>)
L	– ligand
Me	– grupa metylowa
MeCN	– acetonitryl
OTf	– trifluorometanosulfonian (ang. <i>triflate</i>)
PC	– węglan propylenu (ang. <i>propylene carbonate</i>)
PCy ₃	– tricykloheksylofosfina (ang. <i>tricyclohexylphosphine</i>)
Ph	– grupa fenyłowa (ang. <i>phenyl</i>)
PPh ₃	– trifenylfosfina (ang. <i>triphenylphosphine</i>)
Pr	– grupa izopropylowa
PSiP	– bis(<i>o</i> -(difenylofosfino)fenylo)metylosilan (ang. <i>SiPSi pincer</i>)
THF	– tetrahydrofuran
tmeda	– tetrametyloetylenodiamina (ang. <i>tetramethylethylene diamine</i>)
TOF	– liczba moli przereagowanego reagenta na mol katalizatora w ciągu 1 h (ang. <i>turnover frequency</i>)
TSA	– kwas <i>p</i> -toluenosulfonowy (ang. <i>p-toluenesulfonic acid</i>)

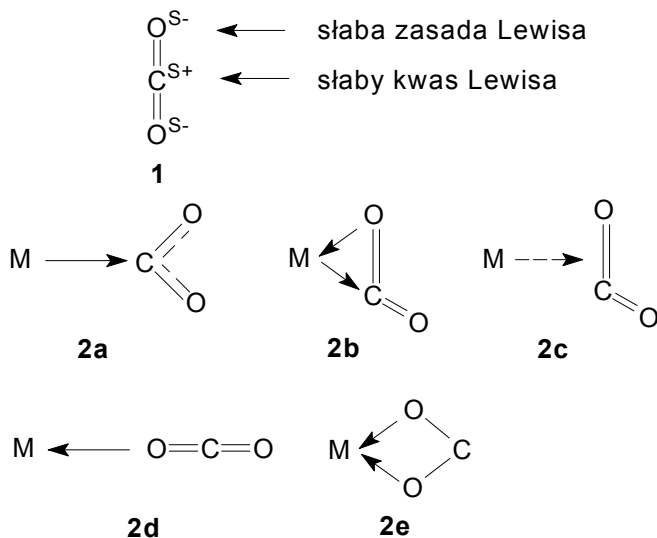
WPROWADZENIE

Zainteresowanie ditlenkiem węgla w ostatnich czasach znacznie wzrosło, ponieważ jest on uznawany za jeden z tzw. gazów cieplarnianych. Szacuje się, że emisja CO₂ wynosi obecnie ok. 30 Gt/r [1]. Duże ilości CO₂, wynoszące $1,4 \times 10^{14}$ t, są także zawarte w wodach mórz i oceanów w postaci węglanów, wodorowęglanów, kwasu węglowego i rozpuszczonego CO₂ [2]; powoduje to wzrost temperatury wód, a co za tym idzie – objętości. Wynikające z tego skutki dla życia na naszej planecie są trudne do przewidzenia, gdyż zachodzące zmiany są powolne i mogą się objawiać w ciągu kilkuset lat [3]. Problematyka związana z obecnością ditlenku węgla w środowisku naturalnym i jego wpływu na zmiany klimatu wykracza poza ramy niniejszego opracowania – jest ona szeroko omawiana w fachowym piśmiennictwie naukowo-technicznym oraz licznych doniesieniach prasowych.

Ditlenek węgla, ze względu na jego obieg w przyrodzie (jest usuwany z atmosfery w procesie fotosyntezy i wydzielany do atmosfery w procesach biodegradacji substancji organicznej biomasy oraz oddychania ludzi i zwierząt), może być uznawany za surowiec odnawialny, spełniający wymagania zielonej chemii [4, 5]. Jest to bowiem związek dostępny – jako produkt uboczny, między innymi w syntezie amoniaku i wodoru, a także w procesach rafineryjnych i w procesach spalania – w nieograniczonych praktycznie ilościach, nietoksyczny i obojętny dla środowiska naturalnego. Jak dotąd jego wykorzystanie w przemysłowej syntezie jest jednak niewielkie: ocenia się, że nie przekracza ono 0,5% dostępnej ilości. Jest stosowany w syntezie mocznika w ilości ok. 110 Mt/r oraz metanolu – jako dodatek do gazu syntezowego (CO + H₂) – w ilości ok. 6 Mt/r [6], zaś produkcje: kwasu salicylowego (90 tys. t/r), cyklicznych węglanów (80 tys. t/r) i poli(węglanu propylenu) (70 tys. t/r) [7] zużywają niewielkie jego ilości. Tak nieduże wykorzystanie CO₂ w syntezie wynika z jego małej reaktywności i nie może się przyczyniać, w żadnej mierze, do zmniejszenia jego zawartości w atmosferze. Mimo to wiele zespołów badawczych prowadzi ożywione badania nad wykorzystaniem tego surowca, o czym świadczy duża i stale rosnąca liczba doniesień, zebranych w kilkunastu monografiach i pracach przeglądowych opublikowanych w ostatnim 10-leciu [6, 8–20]. Panuje bowiem opinia, że po wyczerpaniu kopalnych surowców węglowych jedynym źródłem pierwiastka węgla, bez którego istnienie przemysłu chemicznego straci rację bytu, będą: biomasa i ditlenek węgla [21]. Ten ostatni może się ponadto przyczynić do oszczędności kopalnych surowców węglowodorowych, kiedy stanie się bardziej dostępny po wdrożeniu nowych technologii tzw. sekwestracji CO₂, przez co rozumie się jego wychwytywanie, oczyszczanie i magazynowanie (ang. *carbon capture and storage*, CCS) [22]. Zwięzłemu omówieniu jego wykorzystania w syntezie organicznej jest poświęcona niniejsza praca. Nie będą tu jednak omawiane reakcje, prowadzone w ciekłym i nadkrytyczny ditlenku węgla – zainteresowany nimi Czytelnik znajdzie informacje w monografiach [5, 14].

1. REAKTYWNOŚĆ DITLENKU WĘGLA

Ditlenek węgla jest związkiem termodynamicznie trwałym, w którym atom węgla występuje na najwyższym stopniu utlenienia. Jak pokazuje wzór **1** na Rysunku 1, węgiel ten ma charakter słabego kwasu Lewisa a atomy tlenu słabej zasady Lewisa, stąd CO_2 może reagować z silnymi odczynnikami nukleofilowymi.



Rysunek 1. Sposoby koordynowania CO_2 przez atom metalu przejściowego

Figure 1. Coordination modes of CO_2 to a transition metal atom

Wymaga to jednak – ze względu na jego niską energię wewnętrzną – zwiększenia jego reaktywności, co osiąga się poprzez stosowanie następujących strategii prowadzenia reakcji [17]:

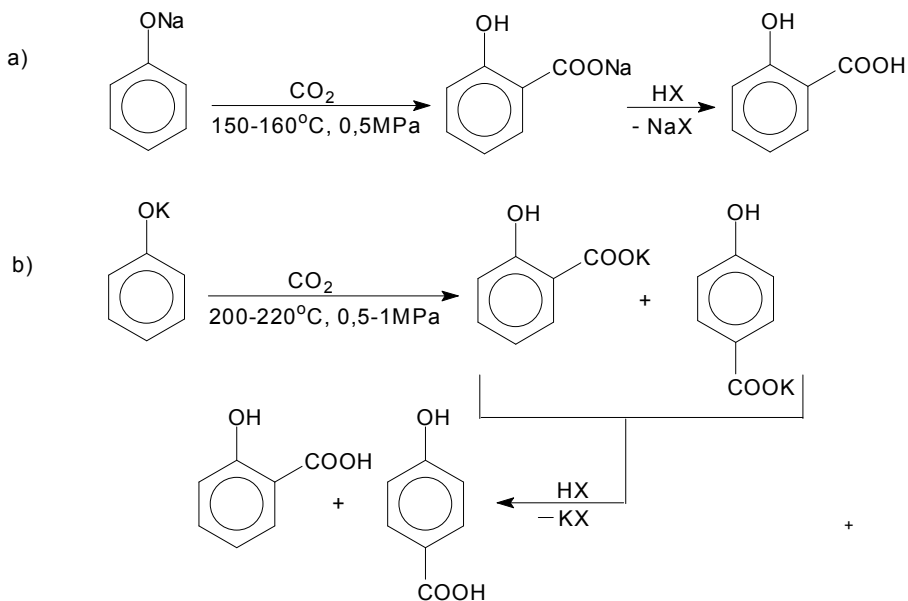
- dobór wysokoenergetycznych partnerów reakcji: wodoru, alkenów, dienów, alkinów, małowcząsteczkowych związków heterocyklicznych (oksyirany, azirydiny);
- syntezę związków o małej energii wewnętrznej: kwasów karboksylowych, karboksylanów, karbaminianów i in.;
- przesunięcie równowagi reakcji w kierunku pożądanego produktu poprzez usuwanie produktów ubocznych;
- stosowanie odnawialnych („zielonych”) źródeł energii: światła słonecznego, energii elektrycznej, a także użycie efektywnych katalizatorów, aktywujących CO_2 i zwiększających szybkość oraz selektywność reakcji.

W reakcjach, w których cząsteczka CO_2 zostaje wbudowana w cząsteczkę reagującego partnera, szczególnie aktywnymi katalizatorami okazały się kompleksy metali przejściowych bogatych w elektrony, o właściwościach zasadowych. Mogą one koordynować CO_2 na kilka sposobów, przedstawionych na Rysunku 1 wzorami **2a–2e** [23]. Spośród nich, najbardziej przydatnymi, z punktu widzenia przemian CO_2 , okazały się kompleksy: **2a** z wiązaniem σ metal–węgiel oraz **2b** z wiązaniem π metal–tlen; kompleks **2c** rzadziej uczestniczy w reakcjach ditlenku węgla, zaś kompleksy **2d** i **2e** są trwałymi związkami, nie uczestniczącymi w omawianych reakcjach. Strukturę kompleksu **2a** posiada opisany po raz pierwszy przez Herskowitz'a i in. kompleks $[\text{Rh}(\eta^1\text{-CO}_2)\text{Cl}(\text{diars})_2]$ (diars: 1,2-bis(dimetyloarsino)benzen) [24, 25], natomiast strukturę **2b** Aresta i in. przypisali zsyntezowanemu (także po raz pierwszy) kompleksowi $[\text{Ni}(\text{CO}_2)(\text{PCy}_3)_2]$ (Cy: cykloheksyl) [26]. Z udziałem kompleksów metali przejściowych przebiegają reakcje: oksydatywnej addycji (też ang. *oxidative coupling* lub *oxidative cycloaddition*), reduktywnej eliminacji, insercji i karbometalowania (ang. *transmetalation*). Opisy struktur elektronowych metali zawartych w tych kompleksach oraz mechanizmów wymienionych reakcji można znaleźć we współczesnych podręcznikach chemii organicznej [27]; uczestniczą one w reakcjach ditlenku węgla z odpowiednio dobranymi reagentami. Reakcje te przebiegają w warunkach katalizy homogenicznej: biegają one zazwyczaj w łagodnych temperaturach i pod ciśnieniem CO_2 nie przekraczającym 1 atmosfery. Na Rysunku 1 wymieniono najczęściej stosowane metale.

Odrębną grupę stanowią reakcje redukcji CO_2 . Są one, z termodynamicznego punktu widzenia, trudniejsze do realizacji i wymagają odrębnych katalizatorów oraz stosowania ostrzejszych warunków reakcji. W niniejszej pracy zostaną one jedynie naszkicowane.

2. SYNTEZA KWASÓW KARBOKSYLOWYCH

Najstarszym, udokumentowanym procesem, w którym wykorzystuje się ditlenek węgla do syntez kwasów karboksylowych, wydaje się być tzw. reakcja Kolbego [28, 29] i Schmitta [30] otrzymywania aromatycznych hydroksykwasów. Spośród nich w skali przemysłowej (o czym podano we wstępie) produkuje się kwas 2-hydroksybenzoesowy – tzw. kwas salicylowy (Schemat 1a) [31].



Schemat 1. Reakcja Kolbego-Schmitta: a) synteza kwasu 2-hydroksybenzoesowego; b) synteza kwasu 4-hydroksybenzoesowego

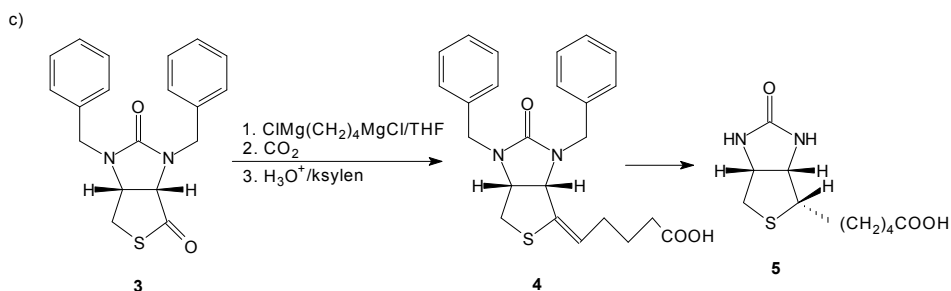
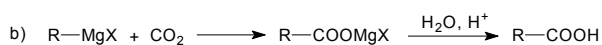
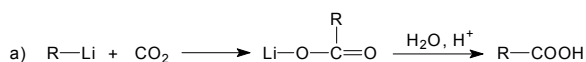
Scheme 1. Kolbe-Schmitt reaction: a) synthesis of 2-hydroxybenzoic acid; b) synthesis of 4-hydroxybenzoic acid

Substratem jest fenolan sodu, który pozwala na otrzymywanie, w znacznej przewadze, kwasu 2-hydroksybenzoesowego. Jeśli się stosuje fenolan potasu, wówczas otrzymuje się mieszaninę hydroksykwasów, zawierającą do 80% wydajności teoretycznej kwasu 4-hydroksybenzoesowego przy stopniu konwersji fenolanu równym 60% (Schemat 1b) [32]. Mechanizm reakcji Kolbego-Schmitta nie został do końca rozpoznany mimo licznych badań. Wynika z nich, że zawartość izomeru *para* w produkcie reakcji rośnie z wielkością promienia jonu metalu alkalicznego w fenolanie w szeregu: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$. Prowadzi się nadal teoretyczne studia nad mechanizmem omawianej reakcji – przewidują one udział trzech stanów przejściowych w trakcie jej przebiegu. Zainteresowany tym zagadnieniem Czytelnik znajdzie informacje w pracach [33].

Kwas salicylowy służy do produkcji kwasu acetylosalicylowego, znanego (od końca XIX w.) środka przeciwbólowego i przeciwgorączkowego; występuje on na rynku pod wieloma nazwami, spośród których wymienić należy lek aspirynę. Kwas 4-hydroksybenzoesowy znajduje zastosowanie jako półprodukt do produkcji barwników, farmaceutyków, pestycydów i polimerów: poliestrów i poliwęglanów [32]. Produkowane są również kwasy hydroksynaftoesowe; bogatą literaturę patentową poświęconą syntezie aromatycznych hydroksykwasów i ich zastosowaniom zawiera praca przeglądowa [34].

2.1. KARBOKSYLOWANIE WYBRANYCH ZWIĄZKÓW METALOORGANICZNYCH

Reakcje ditlenku węgla ze związkami metaloorganicznymi zawierającymi nukleofilowy atom węgla są znane od początku XX wieku. Reaguje on ze związkami litoorganicznymi i *związkami Grignarda*, w wyniku czego tworzy się nowe wiązanie C-C, a z powstałych produktów, pod działaniem wody w środowisku kwaśnym, powstają kwasy karboksylowe (Schemat 2a,b) [35]. Reakcje te są trudne do realizacji w skali wielkoprzemysłowej, gdyż muszą być prowadzone w atmosferze beztlenowej i bezwodnej. Mogą natomiast służyć do otrzymywania, w niewielkich ilościach, związków o wysokim stopniu przetworzenia (ang. *fine chemicals*).



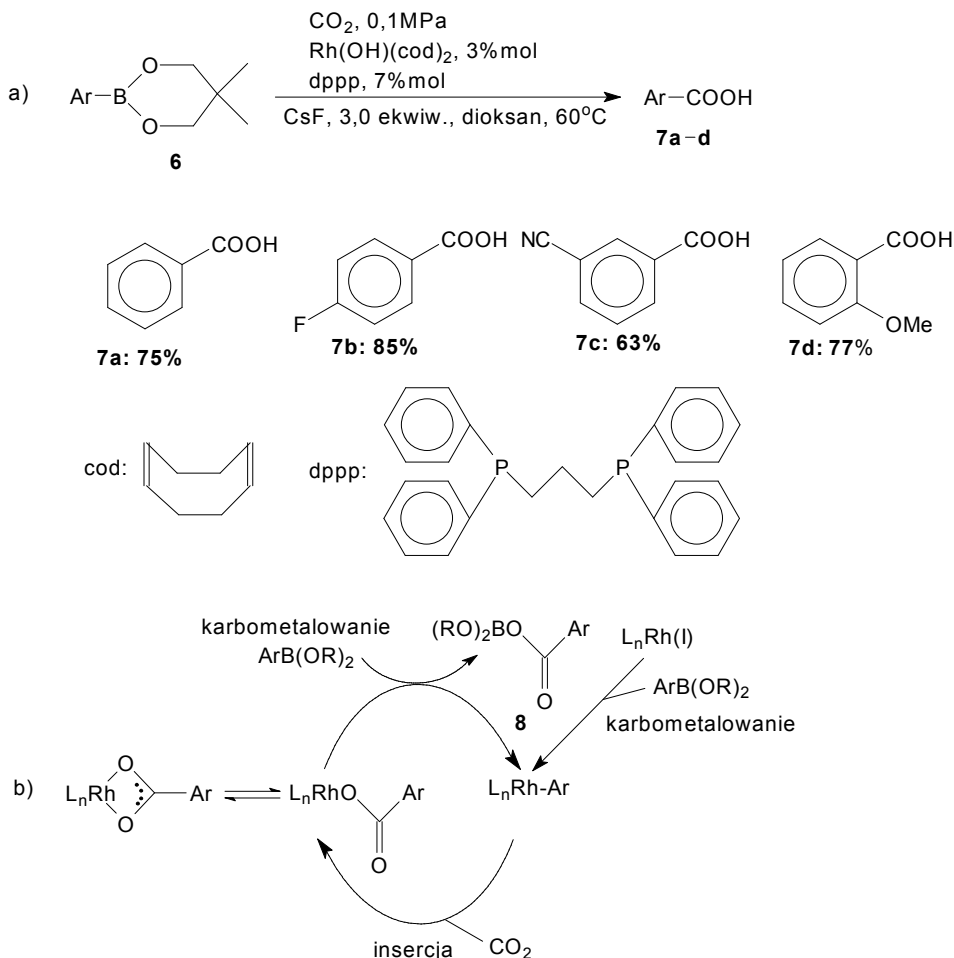
Schemat 2. Reakcje CO₂ z: a) związkami alkylitowymi; b) związkami Grignarda; c) półproduktem syntezy biotyny

Scheme 2. Reactions of CO₂ with: a) alkyl lithium reagents; b) Grignard reagents; c) biotin intermediate

Jednym z przykładów jest synteza półproduktu 4 (Schemat 2c), służącego do otrzymywania biotyny (witaminy H) 5. Tiolakton ((+)-*cis*-1,3-dibenzylheksahydro-1H-tieno[3,4-d]-imidazol-2,4-dion) 3 poddaje się reakcji z 1,4-(dichloromagnezo)-butanem, na powstały związek działa ditlenkiem węgla, a uzyskany produkt hydrolizuje wodnym roztworem kwasu siarkowego(VI) [36, 37]. Z otrzymanego związku 4 uzyskuje się biotynę w reakcji uwodornienia wiązania podwójnego i odszczepienia grup benzylowych, zabezpieczających atomy azotu. Biotyna jest ważnym związkiem uczestniczącym, w połączeniu z lizyną, w przenoszeniu grupy karboksylowej w niektórych przemianach metabolicznych [38].

Spśród związków o mniejszej nukleofilowości aniżeli wyżej wymienione, zastosowanie znalazły organiczne związki boru, cynku i cyny. Charakteryzują się one większą odpornością na działanie tlenu i wody oraz większą toleran-

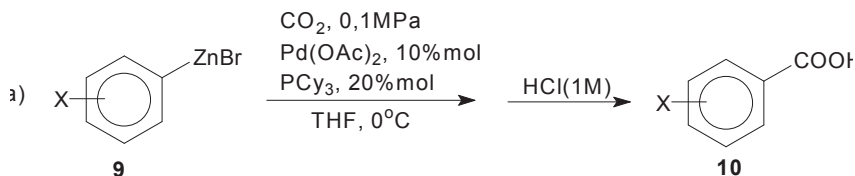
cją obecnych w nich grup funkcyjnych w reakcjach z CO_2 . Przydatnymi okazały się zwłaszcza funkcjonalizowane estry alkilo- i arylo-podstawionych kwasów boronowych z powodu łatwości ich syntezy, a tym samym dostępności [39]. Przykładem może być opisana przez Iwasawę i wsp. reakcja karboksylowania estrów kwasów aryloboronowych i 2,2-dimetylopropano-1,3-diolu (5,5-dimetylo-2-arylo-1,3,2-dioksaborinanu) **6** (Schemat 3a) [40]. Reagują one łatwo z CO_2 w obecności kompleksu $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod})_2]$, ligandu dppp i CsF w środowisku dioksanu w temp. 60°C i pod ciśnieniem CO_2 równym 1 atm (101,325 kPa), a produktami reakcji są aromatyczne kwasy karboksylowe **7a-d**.



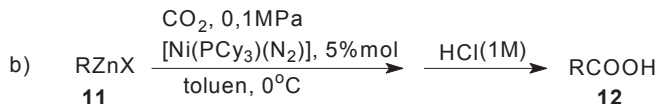
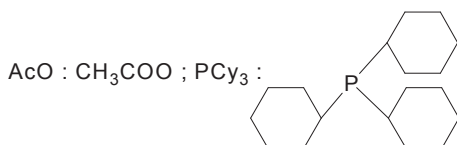
Schemat 3. Synteza kwasów karboksylowych: a) w reakcji karboksylowania estrów kwasów boronowych; b) proponowany mechanizm reakcji (adaptowano z pracy [40])

Scheme 3. Synthesis of carboxylic acids: a) *via* carboxylation of boronic esters; b) postulated reaction mechanism (adapted from Ref. [40])

Zaproponowany przez autorów mechanizm tej reakcji przedstawiono na Schemacie 3b. Uczestniczą w nim, kolejno, reakcje karbometalowania, insercji, i ponownie metalowania, a produktem jest prekursor kwasu karboksylowego **8**. W kolejnych pracach pokazano, że zastąpienie katalizatora rodowego tańszym katalizatorem CuI z ligandem bis(2-oksazoliną) [41a] oraz CuCl z ligandem IPr [41b] pozwala na stosowanie szerszej palety pochodnych kwasów boronowych i uzyskiwanie większych wydajności funkcjonalizowanych kwasów karboksylowych. Również katalizator AgOAc/PPh₃ pozwala na uzyskiwanie, z estrów kwasów boronowych z różnymi grupami funkcyjnymi, kwasów karboksylowych z dużą wydajnością [42].

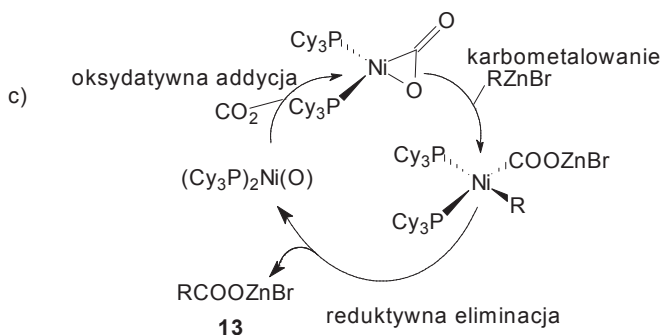


X = OH, *p*-MeO, *o*-MeO, *m*-MeO, *p*-AcO, *p*-Ac, *p*-CN, *p*-Cl, *p*-F, *p*-CF₃



R = *n*-C₅H₁₁, AcO(CH₂)₄, Cl(CH₂)₄, Cl(CH₂)₃, EtO(CH₂)₄

X = Br, B• LiCl



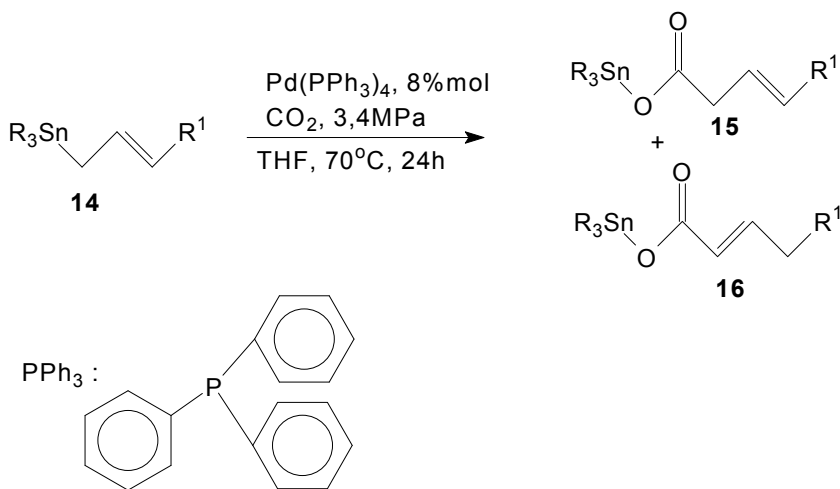
Schemat 4. Synteza kwasów karboksylowych: a,b) w reakcji karboksylowania związków cynkoorganicznych; c) proponowany mechanizm reakcji (adaptowano z pracy [43])

Scheme 4. Synthesis of carboxylic acids: a,b) *via* carboxylation of organozinc reagents; c) postulated reaction mechanism (adapted from Ref. [43])

Większą nukleofilowością od kwasów boronoorganicznych, ale mniejszą od związków lito- i magnezooorganicznych, charakteryzują się związki cynkoorganiczne. Ich użycie w reakcjach z ditlenkiem węgla wymaga stosowania katalizatorów. Niedawno ukazała się praca opisująca reakcje związków arylocynkowych **9** z CO₂ w obecności układu katalitycznego Pd(OAc)₂ i PCy₃, prowadzone w warunkach podanych na Schemacie 4a [43].

Wydajności otrzymanych monopodstawionych kwasu benzoesowego **10** zawierały się – w zależności od podstawnika X – w granicach od 73% (X = CN) do 97% (X = OMe, OAc). Autorzy tej pracy stosowali także tańszy katalizator niklowy w reakcjach pochodnych alkilocynkowych zawierających grupy funkcyjne (**11** na Schemacie 4b); produktami były funkcjonalizowane kwasy karboksylowe **12**. Zaproponowany mechanizm tej reakcji obejmuje: oksydatywną cykloaddycję CO₂ do katalizatora niklowego, karbometalowanie powstałego kompleksu związkami cynku i reduktywną eliminację utworzonego, nowego kompleksu przejściowego, prowadzącą do prekursora kwasów karboksylowych **13** (Schemat 4c). W reakcjach związków R-ZnI stosowano także układ katalityczny Ni(acac)₂ + PCy₃ oraz chlorek litu (LiCl), którego obecność w środowisku reakcji znacznie zwiększała wydajność kwasów karboksylowych [44].

Najsłabszy charakter nukleofilowy – spośród omawianych – wykazuje węgiel w wiązaniu C–Sn. Shi i Nicolas pokazali jednak, że w reakcji allilocynianów **14** z CO₂ w obecności Pd(PPh₃)₄ lub Pd(Bu)₄ powstaje mieszanina karboksylanów **15** i **16** (Schemat 5) z wydajnością teoretyczną [45].



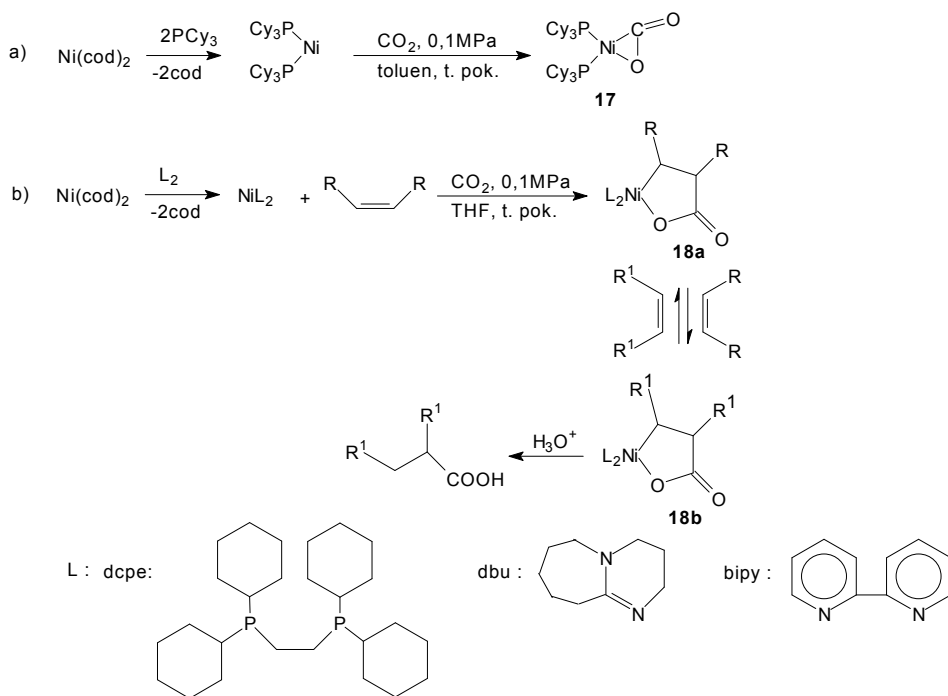
Schemat 5. Karboksylowanie związków cynoorganicznych
Scheme 5. Carboxylation of organotin reagents

Reakcję tę badali też inni autorzy [46], stosując katalizator palladowy z ligandem bis(*o*-(difenylfosfino)fenylo)metylosilanem (ang. *PSiP pincer*); uzyskiwane wydaj-

ności karboksylowanych cynianów wahały się w granicach 75–80%. Według autorów reakcje te przebiegają z udziałem mechanizmów karbometalowania i insercji.

2.2. OKSYDATYWNE SPRZĘGANIE CO₂ Z WĘGLOWODORAMI NIENASYCONYMI

Otrzymany przez Arestę i in. [26] trwałe kompleksy nikielu(0) **17** (jego syntezę przedstawiono na Schemacie 6a) okazał się bardzo przydatny w reakcjach oksydacyjnej cykloaddycji CO₂ do węglowodorów nienasyconych. Pierwszym sygnałem takich syntez była praca Inoue i in. [47] opisująca reakcję CO₂ a 1-heksynem (będzie o niej mowa niżej).

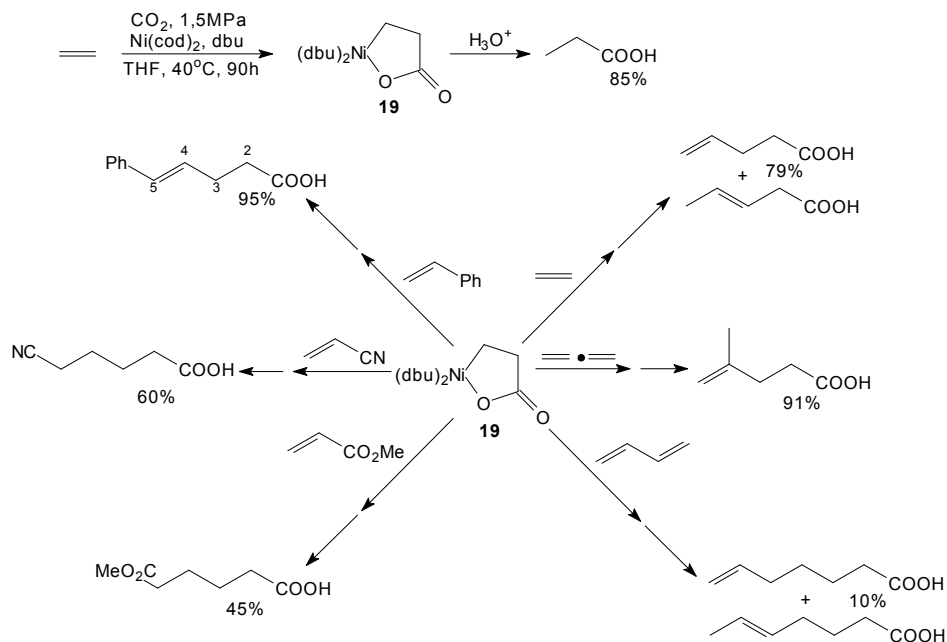


Schemat 6. Synteza: a) oksaniklokompleksu **17** Aresty (adaptowano z pracy [26]); b) nikelolaktonów w oksydacyjnej cykloaddycji CO₂ do olefin z udziałem kompleksów Ni(0)

Scheme 6. Synthesis of: a) Aresta oxanickelacompex **17** (adapted from Ref. [26]); b) nickelalactones *via* oxidative cycloaddition of CO₂ to unsaturated hydrocarbons catalyzed by Ni(0) complexes

Prace zespołu Hoberga [48–50] pokazały, że produktami reakcji olefin z CO₂ w obecności kompleksu [Ni(0)L₂] są stabilne 5-członowe nikelolaktony **18a** (Schemat 6b). Reakcje te są odwracalne: tworząca pierścień olefina może być zastąpiona inną olefiną, dającą nowy lakton **18b** [51]. Hydroliza kwasowa nikelolaktonów prowadzi do pożądaných kwasów karboksylowych. Ten sam zespół pokazał, że pomiędzy wiązanie Ni–C w utworzonym z etylenu, CO₂ i Ni(0)dbu₂ 5-członowym

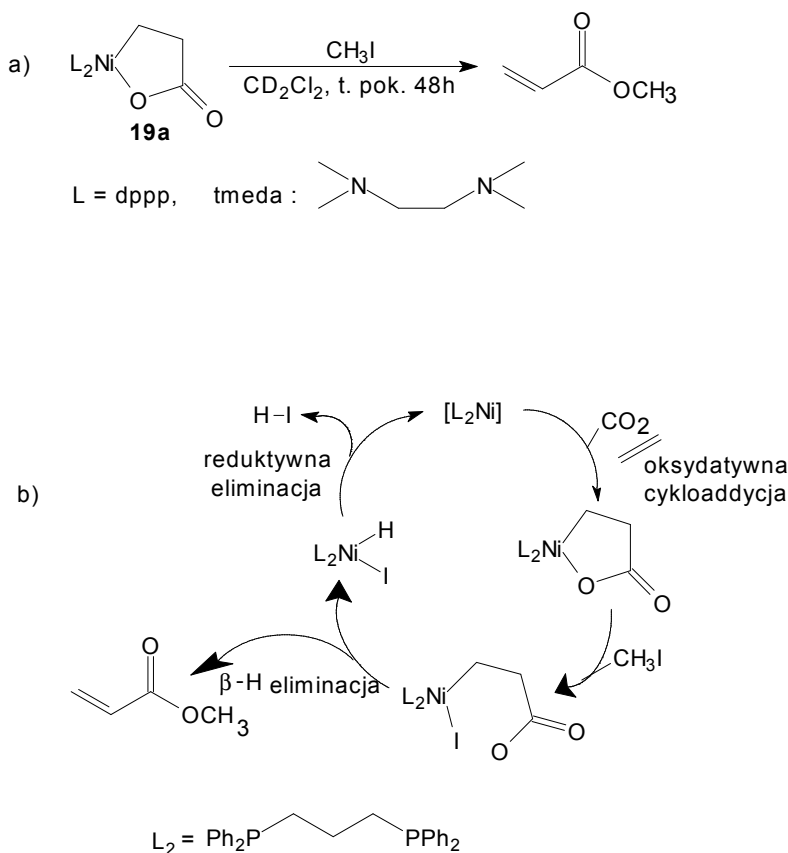
niklolaktonie **19** (Schemat 7) może nastąpić insercja następnej cząsteczki związku, zawierającego wiązanie podwójne i z powstałych nikloheterocyklu, po hydrolizie wodnymi roztworami kwasów mineralnych, uzyskuje się odpowiednie kwasy karboksylowe [52].



Schemat 7. Synteza oksanickolalaktonu z etylenu i CO_2 i jego przemiany w reakcjach z wybranymi związkami nienasyconymi (adaptowano z pracy [52])

Scheme 7. Synthesis of oxanickelalactone from ethylene and CO_2 and its reactions with some unsaturated compounds (adapted from Ref. [52])

Autorzy zwracają uwagę, że obecność wiązania podwójnego w kwasach, otrzymanych po hydrolizie produktów uzyskanych w reakcjach etylenu i styrenu z laktonem **19**, wskazuje na inny przebieg reakcji, aniżeli w pozostałych przykładach. Nie jest to jednak proces katalityczny, lecz rozkład hydrolityczny innego, tworzącego się ubocznie, nikloheterocyklu.

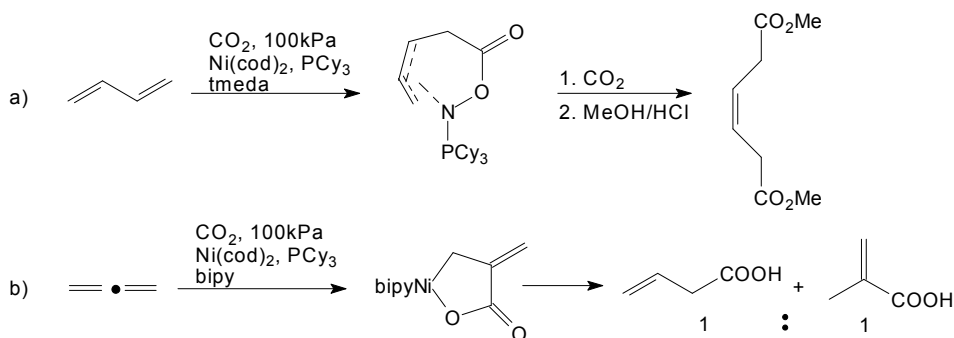


Schemat 8. Synteza: a) akrylanu metylu z CO_2 i etylenu i b) proponowany mechanizm reakcji (adaptowano z pracy [55])

Scheme 8. Synthesis of methyl acrylate from CO_2 and ethylene (a) and postulated reaction mechanism (b) (adapted from Ref. [55])

Podjęto próby otrzymania z niklolaktonu **19** kwasu akrylowego. Taki proces byłby bardziej ekonomiczny od dotychczas stosowanego, polegającego na katalitycznym utlenianiu propyleny do akroleiny, a tej do kwasu. Kwas akrylowy i jego pochodne są ważnymi monomerami winylowymi, produkowanymi w dużych ilościach. Aby taka synteza była możliwa, należałoby wygenerować kompleks niklu z ligandem akrylanowym, utworzonym w wyniku β -H eliminacji, z przeniesieniem atomu wodoru do atomu niklu. Nie jest to możliwe w kompleksie **19** ze względu na sztywność 5-członowego pierścienia niklolaktonu. Badania teoretyczne wykazały jednak, że po spełnieniu określonych warunków, sprzyjających rozerwaniu wiązania Ni-O, byłoby możliwe utworzenie ligandu akrylanowego [53, 54]. Zostały one potwierdzone eksperymentalnie przez Riegera i in. (Schemat 8) [55]. Działając na niklolakton **19a** jodkiem metylu uzyskano akrylan metylu z wydajnością 33% Zaproponowany przez autorów mechanizm tej reakcji (Schemat 8b) obejmuje:

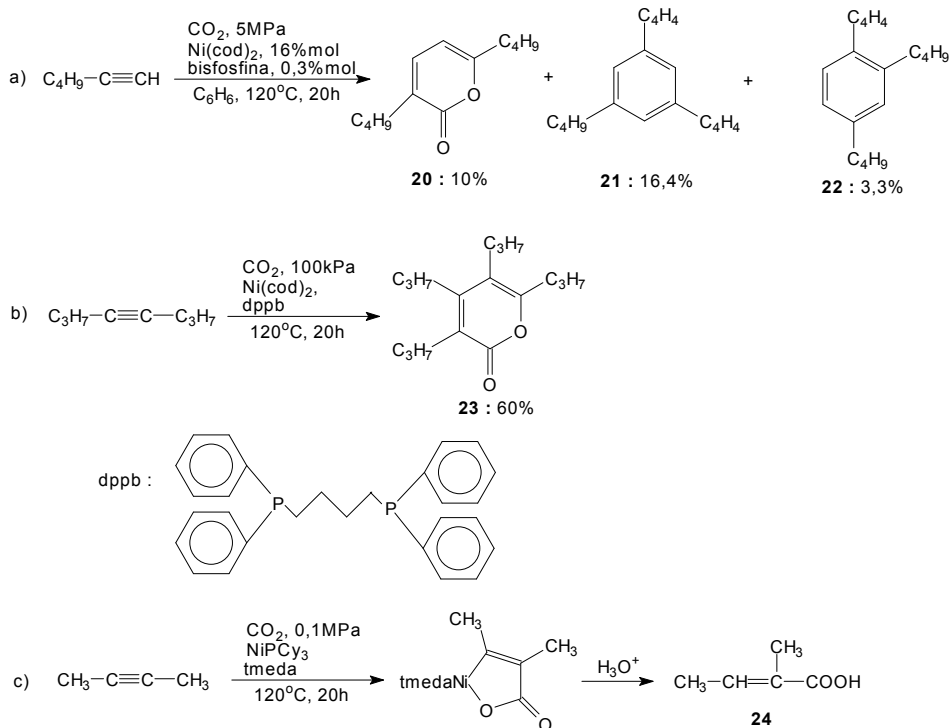
oksydatywną addycję CO_2 do etylenu, działanie CH_3I na utworzony niklolakton powodujące otwarcie pierścienia i wygenerowanie ligandu akrylanowego, który w wyniku β -H eliminacji ulega uwolnieniu; powstały kompleks $(\text{dppp})\text{Ni}(\text{I})\text{H}$ podlega reduktywnej eliminacji, regenerując kompleks **19a**. Inni badacze, zmieniając ligand dppp na tmeda , otrzymali ester metylowy kwasu akrylowego z wydajnością 56% [56]. Wyniki te zachęcają do dalszych poszukiwań wydajnej syntezy tego kwasu z etylenu i CO_2 .



Schemat 9. Synteza kwasów karboksylowych z CO_2 : (a) 1,3-butadienu, b) allenu

Scheme 9. Synthesis of carboxylic acids from CO_2 and: a) 1,3-butadiene, b) allene

Reakcjom oksydatywnej cykloaddycji podlegają także dieny sprzężone i skumulowane oraz alkiny. Prowadzono reakcje między innymi z 1,3-butadienem [57, 58] oraz 1,2-propadienem (allenem) [59], stosując odpowiednie ligandy. Po hydrolizie nikloheterocykli uzyskiwano oczekiwane kwasy, odpowiednio, 2-buteno-1,4-dikarboksylowy i metakrylowy (Schemat 9). Prowadzono reakcję CO_2 z kompleksem $\text{Fe}(\eta^4\text{-butadien}(\text{PMe}_3))$ w temperaturze 35°C , pod ciśnieniem 3 MPa, w środowisku THF. Hydroliza powstałego żelazolaktonu w obecności FeCl_3 prowadziła do nienasyconego kwasu α,ω -dikarboksylowego [60]. Podobnie w reakcji kompleksu $(\text{PEt}_3)\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ z CO_2 powstawały żelazolaktyny o strukturze zależnej od ligandu obecnego w środowisku reakcji [61]. W obecności dcpe otrzymywano, po metanolizie, diester metylowy kwasu bursztynowego, zaś w obecności PMe_3 diester metylowy kwasu metylomalonowego.



Schemat 10. Reakcje karboksylowania: a,b) terminalnych alkinów, c) wewnętrznych alkinów

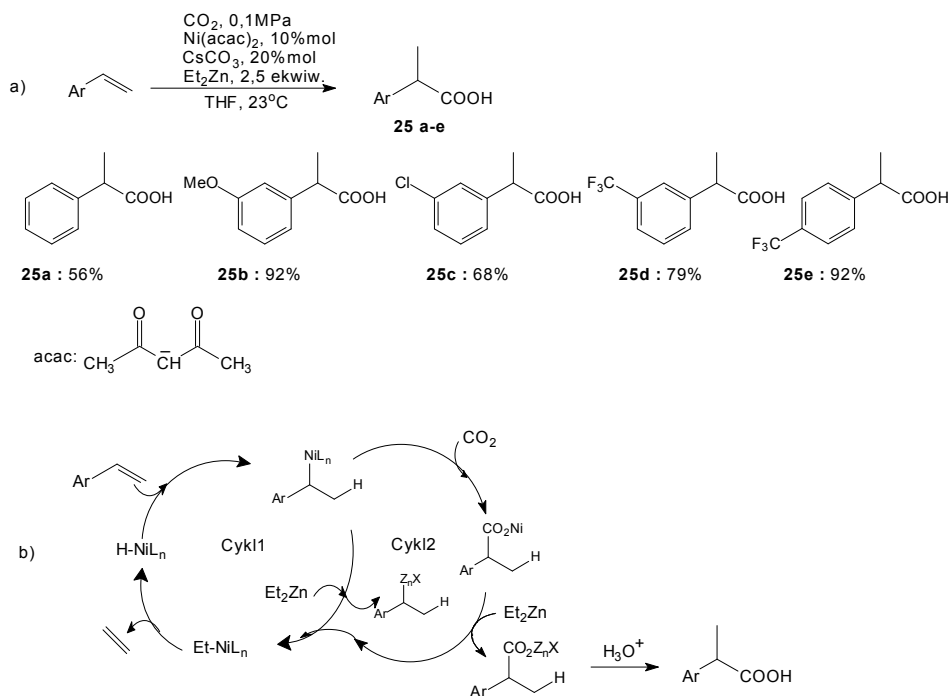
Scheme 10. Carboxylation reactions of: a, b) terminal alkynes, c) internal alkynes

Odmienne, zależnie od stosowanych ligandów, przebiega cykloaddycja CO_2 do alkinów. Wspomniany wcześniej zespół Inoue [47] poddawał reakcji 1-heksyn z CO_2 w warunkach pokazanych na Schemacie 10a. Produktami reakcji były: 3,6-di(*n*-butylo)-2H-piran-2-on **20**, 1,3,5-tributylobenzen **21** oraz 1,2,4-tributylobenzen **22**. Wydajność produktu cykloaddycji (**20**) jest w tych warunkach nieduża. Zmieniając ligand na 1,4-bis(difenylofosfino)butan (dppb), zdołano otrzymać związek **23** z wydajnością 60% (Schemat 10b) [62]. Otrzymano też nienasycone kwasy z alkinów, czego przykładem może być reakcja 2-butyne z CO_2 z udziałem ligandu: tetrametyloetylenodiaminy (tmeda), prowadząca do kwasu 2-metylokrotonowego **24** (Schemat 10c) [63]. Reakjom ditlenku węgla z alkinami poświęcono wiele badań; zainteresowany nimi Czytelnik znajdzie ich omówienie w pracy przeglądowej [12].

Opisane dotąd reakcje oksydatywnej addycji, przebiegające z udziałem kompleksów niklu i żelaza, są reakcjami stechiometrycznymi. Hydroliza utworzonych metalocykli prowadzi do kwasów karboksylowych, ale jednocześnie do rozkładu kompleksów, uniemożliwiając ich ponowne użycie, co – zważywszy na trudności związane nierzadko z ich otrzymywaniem – jest niekorzystne. Mimo to po opisane reakcje sięga się często w syntezie organicznej.

2.3. INNE REAKCJE

Spśród ostatnio opracowanych syntez kwasów karboksylowych uwagę zwracają reakcje wodorokarboksylowania (ang. *hydrocarboxylation* lub *reductive carboxylation*) alkenów i alkinów ditlenkiem węgla oraz insercji CO₂ pomiędzy wiązanie węgiel-wodór. Przebiegają one z udziałem kompleksów metali przejściowych jako katalizatorów. Ravis i in. byli pierwszymi, którzy przeprowadzili wodorokarboksylowanie styrenu i jego pochodnych, stosując katalizator niklowy, etylocynk, zasadę oraz warunki reakcji, pokazane na Schemacie 11a [64]. Osiągnięto dużą wydajność produktów **25a-e**, zależną od charakteru podstawnika w pierścieniu benzenowym. Zaproponowany przez autorów mechanizm reakcji przedstawia Schemat 11b.



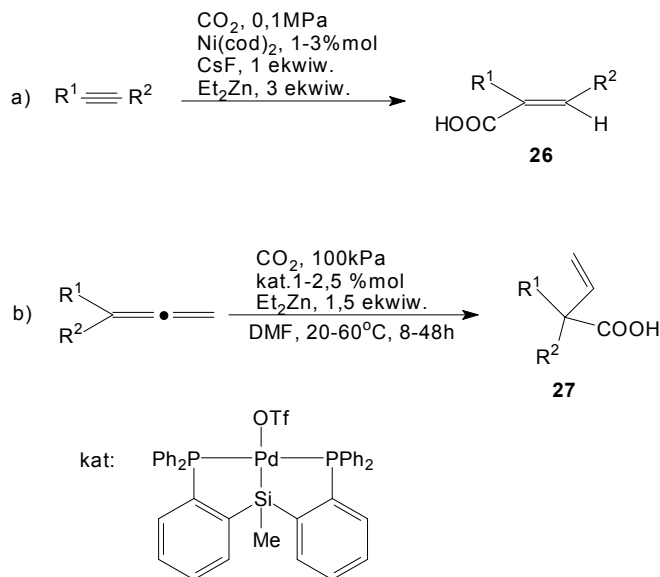
Schemat 11. Wodorokarboksylowanie: a) styrenu, b) proponowany mechanizm reakcji (adaptowano z pracy [64])

Scheme 11. Hydrocarboxylation of: a) styrene, b) proposed reaction mechanism (adapted from Ref. [64])

Wyróżniają oni dwa cykle reakcji. W cyklu 1 następuje insercja styrenu pomiędzy wiązanie Ni–H skutkująca powstaniem pochodnej benzylovej niklu. Jej karbometalowanie etylocynkiem daje pochodną cynku oraz kompleks niklu z ligandem etylo- wym, z którego, w wyniku β -H eliminacji, następuje odszczepienie etyleni i zregenerowanie aktywnej formy katalizatora. W oddzielnym cyklu 2 następuje insercja CO₂ pomiędzy wiązanie Ni-pochodna benzylovej, prowadząca do nowej pochodnej niklu,

a jej karbometalowanie etylcyntykiem daje związek, którego hydroliza prowadzi do kwasów **25**, o dużym stopniu regioselektywności.

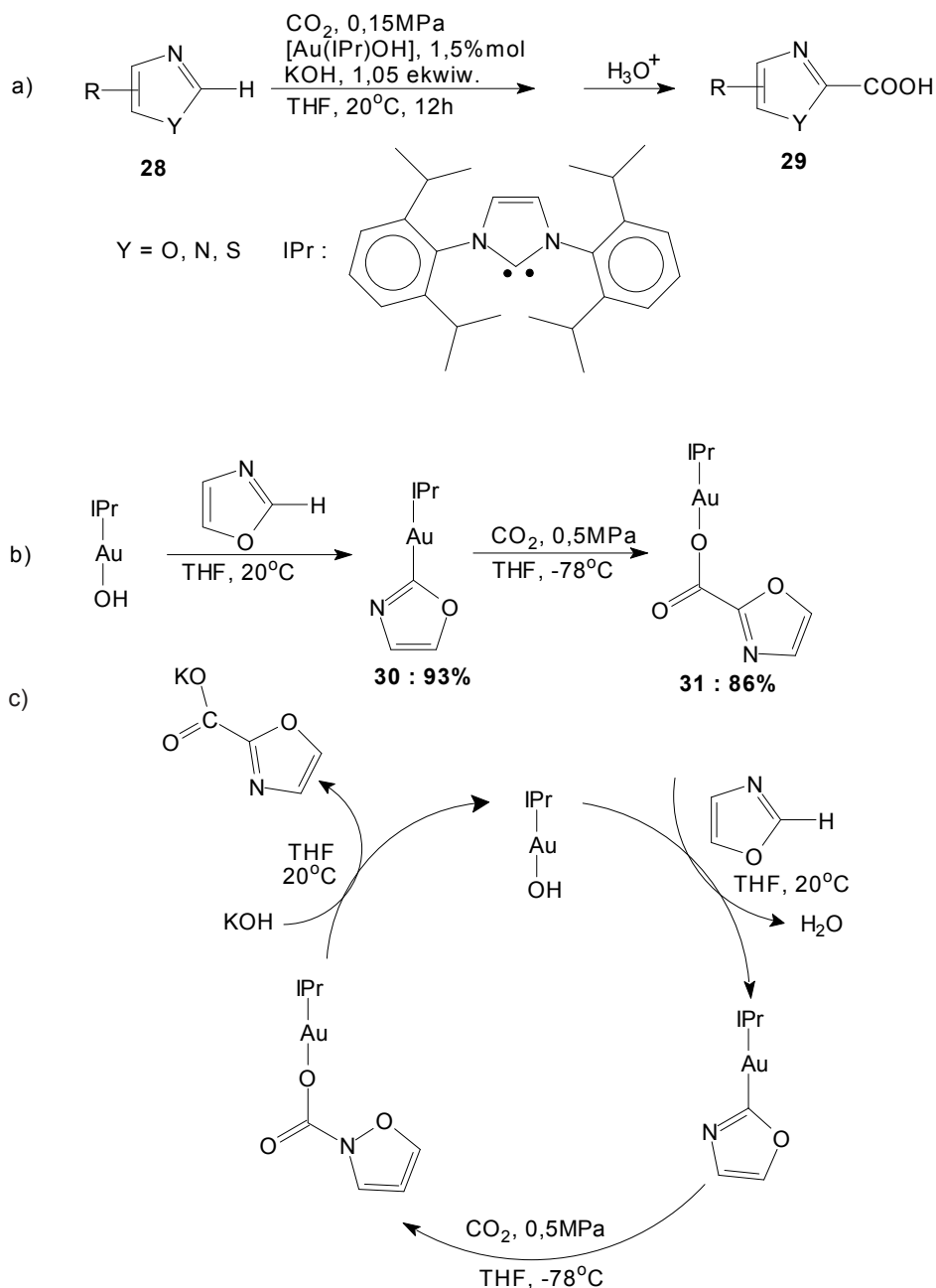
W ślad za tą pracą ukazało się doniesienie o wodorokarboksylowaniu alkinów z udziałem katalizatora niklowego; stosowane warunki reakcji pokazuje Schemat 12a [65].



Schemat 12. Wodorokarboksylowanie: a) alkinów, b) allenów (adaptowano z pracy [65])

Scheme 12. Hydrocarboxylation of: alkynes, b) allenes (adapted from Ref. [65])

Używając alkinów z wewnętrznym wiązaniem potrójnym uzyskiwano E-2,3-dipodstawione pochodne kwasu akrylowego **26**. W innej pracy doniesiono o zastosowaniu katalizatora miedziowego z ligandem IPr i wodorosilanów jako związków pośredniczących w omawianej reakcji; również w tym przypadku aktywną formą katalizatora jest wodorek miedzi(I), wygenerowany przez wodorosilan [66]. Prowadzono wodorokarboksylowanie terminalnych allenów w obecności katalizatora paladowego i w warunkach reakcji, przedstawionych na Schemacie 12b [67]. Jej produktami są β,γ -nienasycone kwasy karboksylowe **27**. We wszystkich tych reakcjach formą aktywną katalizatora jest wodorek metalu; mechanizmy tych reakcji różnią się od mechanizmu reakcji oksydatywnej cykloaddycji, polegającej na tworzeniu metalocykli jako produktów pośrednich. Omawiane reakcje rozszerzają spektrum przemian z użyciem ditlenku węgla jako reagenta [68].



Schemat 13. Karboksylowanie wiązania C-H: a) synteza kwasów karboksylowych, b) synteza produktów pośrednich reakcji, c) proponowany mechanizm reakcji (adaptowano z pracy [69])

Scheme 13. Carboxylation of C-H bond: a) synthesis of carboxylic acids, b) synthesis of intermediate products, c) proposed reaction mechanism (adapted from Ref. [69])

W nurcie badań nad aktywacją wiązania C–H leżą prace, dotyczące jego bezpośredniego karboksylowania do kwasów. Najwcześniejszym przykładem reakcji insercji CO₂ pomiędzy wiązanie C–H jest synteza Kolbego i Schmitta. Przebiega ona w obecności zasad w dosyć ostrych warunkach temperatury i ciśnienia. Zastosowanie kompleksu złota(I) z ligandem: *N*-heterocyklicznym karbenem (ang. akronim *NHC*) pozwoliło na bezpośrednie karboksylowanie związków heteroaromatycznych **28** i aromatycznych o umiarkowanie kwasowym charakterze wiązania C–H, w znacznie łagodniejszych warunkach, przedstawionych na Schemacie 13a [69].

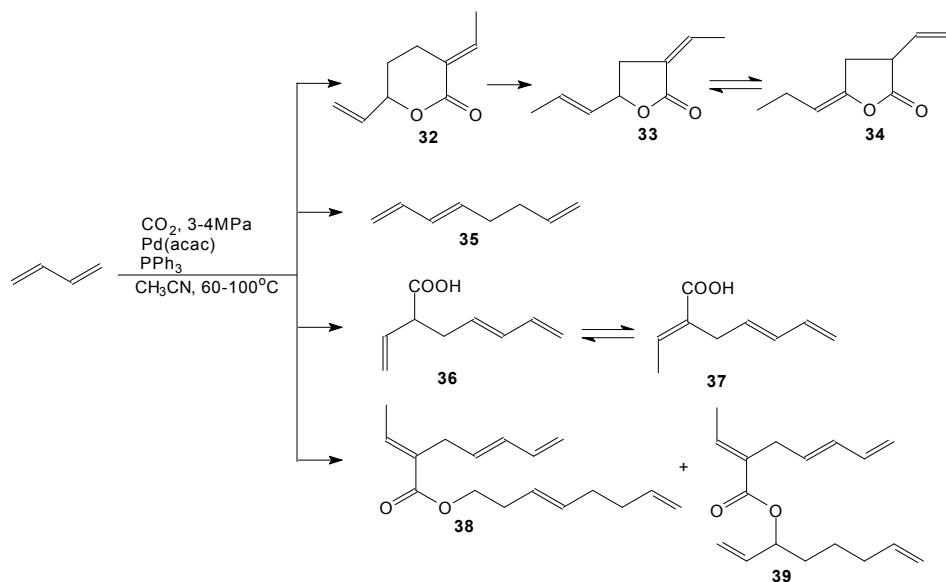
Autorzy tej pracy podali 20 przykładów otrzymywania kwasów karboksylowych **29**, pochodnych oksazolu (Y=O), diazolu (Y=N) i tiazolu (Y=S); uzyskane wydajności wynosiły 69–96%. Dla prześledzenia mechanizmu tej reakcji zsyntezowano oddzielnie związki **30** i **31** i z ich udziałem przeprowadzono cykl reakcji pokazanej na Schemacie 13a, potwierdzając jej gładki przebieg. W oparciu o te doświadczenia autorzy zaproponowali mechanizm karboksylowania wiązania C–H, przedstawiony na Schemacie 13b [69]. W tym samym roku zespoły Hou i Nolana opublikowały, niezależnie od siebie, doniesienia o zastosowaniu znacznie tańszego katalizatora miedziowego: [Cu(I)(IPr)Cl] [70] i [Cu(I)(IPr)OH] [71]. W pracy [70] karboksylowaniu poddano 11 pochodnych benzoksazolu w obecności zasady *t*-BuOK i jodku *n*-heksylu, uzyskując estry heksylowe kwasów karboksylowych z wydajnością w granicach 50–89%. Z innych heteroarenów (benzofuran, benzotiazol) otrzymano kwasy ze znacznie mniejszą wydajnością. W pracy [71] stosowano zasadę CsOH oraz pozostałe warunki jak na Schemacie 13a. Zaobserwowano, że wydajność kwasów karboksylowych zależy od kwasowości wodoru w wiązaniu C–H. Związki o wartości pK_a mniejszej od 27,7 okazały się podatnymi na insercję CO₂; z benzoksazolu otrzymano kwas z wydajnością 90%, z oksazolu – 77%, z benzotiazolu – 82%, a z tetrafluorobenzenu – 93%.

Cytowane prace stanowią zaczątek badań nad bezpośrednim karboksylowaniem ditlenkiem węgla wiązania C–H z udziałem kompleksów metali przejściowych. Budzą one duże zainteresowanie i nadzieje na syntezę kwasów heteroaromatycznych i aromatycznych, często spotykanych wśród biologicznie aktywnych produktów naturalnych [72].

3. SYNTEZA LAKTONÓW

Reakcje dienów z CO₂ w obecności kompleksów Ni(0) i Fe(0) prowadzą, jak pokazano w poprzednim rozdziale, do kwasów karboksylowych poprzez metalolaktony, przy czym są to reakcje stechiometryczne. Inaczej przebiegają reakcje pomiędzy wymienionymi reagentami, jeśli stosować kompleksy palladu. Zespół Inoue [73] prowadził telomeryzację butadienu z ditlenkiem węgla pod ciśnieniem 5 MPa, w temperaturze 120°C w ciągu 20 h w obecności Pd(0)(PPh₃)₄ jako katalizatora. W produktach reakcji był obecny, obok dimerów butadienu, γ -lakton: 3-etylideno-5-(propen-1-yl)odihydrofuran-2(3H)-on (**33**). Podobną reakcję prowadzili Musco

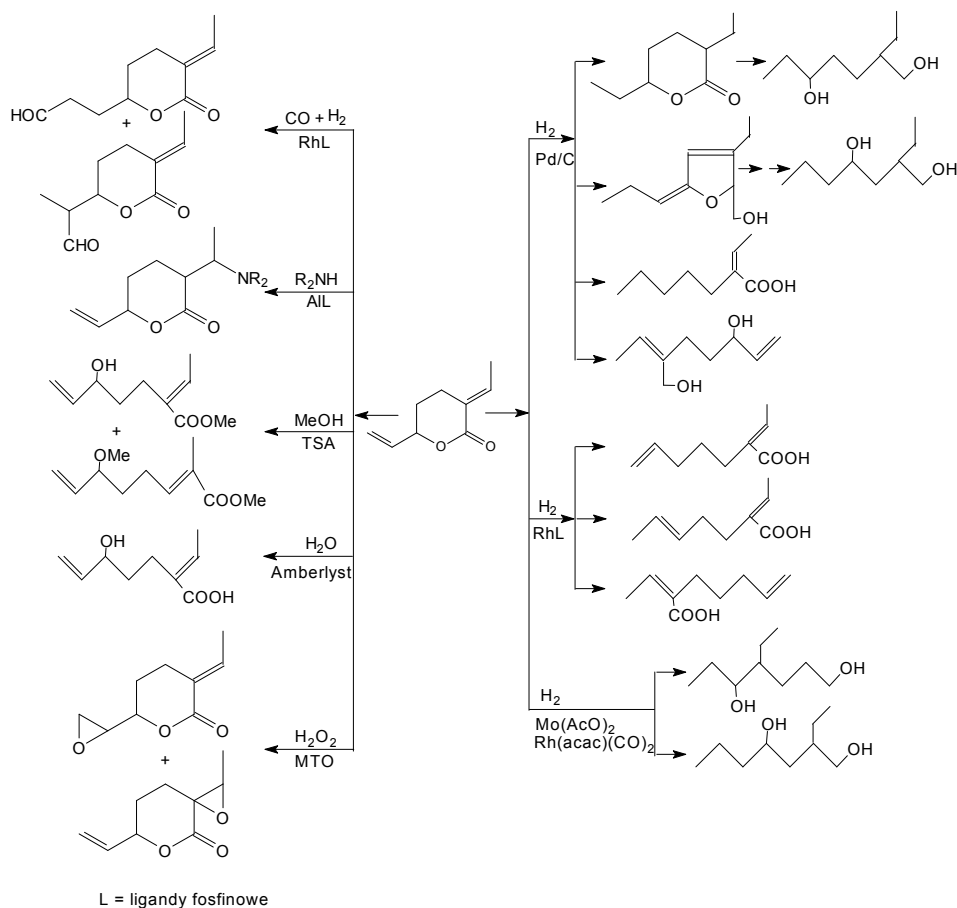
i in. [74], uzyskując δ -lakton: 3-etylideno-6-winylotetrahydropiran-2-on (**32**) oraz estry oktadienyłowe kwasu 2-etylidenohepta-4,6-dienowego. Reakcje te badał szczególnie zespół Behra, prowadząc reakcje w warunkach podanych na Schemacie 14 w obecności Pd(II)(acac) i fosfin jako katalizatora i ligandu [75].



Schemat 14. Synteza laktonów i kwasów karboksylowych w reakcji telomeryzacji 1,3-butadienu i CO₂ (adaptowano z pracy [75])

Scheme 14. Synthesis of lactones and carboxylic acids in telomerization reaction of 1,3-butadiene and CO₂ (adapted from Ref. [75])

W produktach reakcji znajdowały się: laktony **32**, **33** i będący z tym ostatnim w równowadze lakton **34** (5-propyldeno-3-winyldihydrofuran-2(3H)-on), 1,3,7-oktatrien **35**, nienasycone kwasy karboksylowe **36** i **37** oraz estry **38** i **39**. Testowano wpływ ligandów fosfinowych (PCy₃, PPh₃, Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) oraz polarnych rozpuszczalników aprotycznych (DMF, DMSO, CH₃CN, toluen) i tzw. „rozpuszczalników zielonych”: węglanów liniowych i węglanów cyklicznych, na wydajność δ -laktonu. Zaproponowano mechanizm przebiegających reakcji [76] oraz podjęto prace nad optymalizacją procesu [77, 78], prowadzonego w warunkach wielko-laboratoryjnych. Pozwolił on na uzyskiwanie δ -laktonu **32** z selektywnością 95% przy stopniu konwersji butadienu równym 45% [79]. Autorzy uważają, że opracowany proces jest gotowy do wdrożenia w skali technicznej. Lakton **32** jest interesującym związkiem, zawierającym kilka reaktywnych grup funkcyjnych. Może on stanowić związek wyjściowy (ang. *platform chemical*) dla syntez wielu technicznie ważnych związków, co obrazuje Schemat 15 [78, 79].

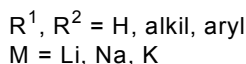
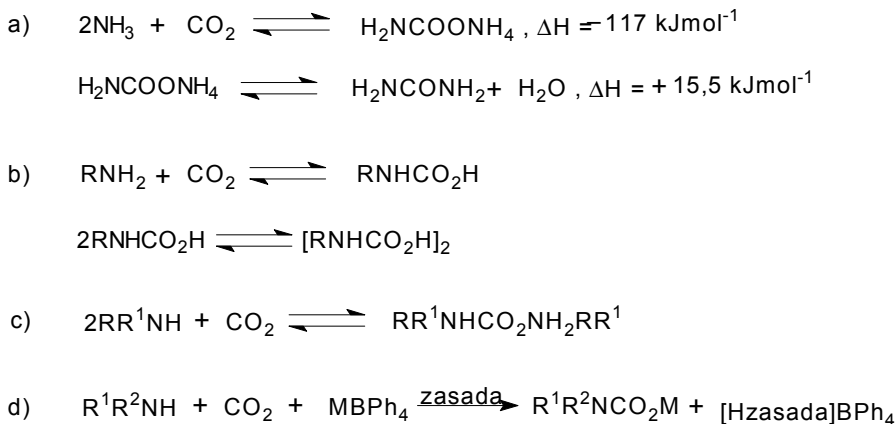
Schemat 15. Proponowane syntezy z δ -laktonu **32** (adaptowano z pracy [79])Scheme 15. Proposed syntheses from δ -lactone **32** as platform chemical (adapted from [79])

Podejmowano próby stosowania kompleksów Ni(0) w reakcjach dienów z CO_2 w celu otrzymania laktonów. Poddawano reakcji 2,3-dimetylo-1,3-butadien z CO_2 w obecności $[\text{Ni}(0)(\text{tmeda})]$ [80] oraz 1,3,7-oktatrien w obecności $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{cod})]$ [81], jednak produktami reakcji nie były laktony.

4. SYNTEZA MOCZNIKA I KARBAMINIANÓW

Łatwo z CO_2 reagują amoniak i aminy. Na Schemacie 16a przedstawiono syntezę mocznika z NH_3 i CO_2 ; Proces ten, rozpoznany w 1870 r. [82a], doczekał się technicznej realizacji dopiero po uruchomieniu przemysłowej syntezy amoniaku, kiedy potrzebny w tym procesie wodór zaczęto uzyskiwać w reakcji konwersji gazu syntezowego (lub metanu) parą wodną; produktem ubocznym tego procesu jest

niezbędny w syntezie mocznika CO_2 [82b]. Produkcja mocznika zużywa, jak już wspomniano, największe ilości ditlenku węgla jako surowca chemicznego. Mocznik jest związkiem o wielorakich zastosowaniach, głównie jako nawóz w rolnictwie i w produkcji żywic mocznikowo-formaldehydowych; również melamina, służąca do otrzymywania żywic melaminowo-formaldehydowych, jest otrzymywana z mocznika. Duże znaczenie mają mono- do tetrapodstawione pochodne mocznika: stanowią one półprodukty do syntez farmaceutyków, pestycydów i barwników, są też stosowane jako antyoksydanty w paliwach motorowych. Obszerne omówienie metod ich syntezy i zastosowań zawierają prace [82b, 83a,b].

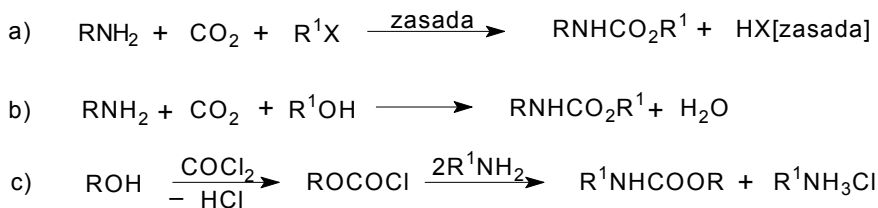


Schemat 16. Reakcje CO_2 z: a) amoniakiem, b) aminami I-rzęd., c, d) aminami II-rzęd.

Scheme 16. Reactions of CO_2 with: a) ammonia, b) primary amines, c, d) secondary amines

Aminy I- i II-rzęd. ulegają reakcjom z ditlenkiem węgla, w wyniku czego powstają kwasy karbaminowe (Schemat 16b). Sam kwas karbaminowy H_2NCOOH , będący formalnie monoamidem kwasu węglowego, nie został wydzielony w stanie wolnym, jednak badania widm IR w niskich temperaturach wskazują, że istnieje on w formie jonu obojnego (*zwitterion*) $\text{H}_3\text{N}^+\text{CO}_2^-$ w fazie stałej [84]. W roztworze wodnym kwasy karbaminowe ulegają łatwo rozkładowi do amin i CO_2 lub tworzą dimery [85]. (Reakcja ta jest wykorzystywana w absorpcyjnych metodach wychwytywania ditlenku węgla, wykorzystujących wodne roztwory amin lub etanoloamin). W omawianych reakcjach łatwo powstają także sole amoniowe kwasów karbaminowych (Schemat 16c). Nieliczne z nich uzyskano w postaci stałej w atmosferze bezwodnej; w roztworze wodnym, w atmosferze gazu obojętnego (np. azotu) i w temperaturze otoczenia, trwale są karbaminiany benzyloamoniowe, cykloheksyloamoniowe, alliloamoniowe. Syntezowano także *N*-arylokarbaminiany metali alkalicznych: powstają one, jeśli w roztworze znaj-

duje się odpowiednia sól metalu oraz silna zasada (Schemat 16d) [86]. Duże znaczenie posiadają estry kwasów karbaminowych – karbaminiany (potoczna nazwa: uretany). Można je uzyskać w reakcjach fluorowców alkilowych (Schemat 17a) lub alkoholi (Schemat 17b) z powstającymi *in situ* kwasami karbaminowymi. W reakcjach z udziałem fluorowców stosowano zarówno katalizatory homogeniczne [87] jak i heterogeniczne [88]. Korzystniejsze wydaje się być stosowanie alkoholi, ponieważ produktem ubocznym tej reakcji jest (ekologicznie nieszkodliwa) woda [89]. Jak dotąd, w skali przemysłowej karbaminiany otrzymuje się w reakcji fosgenu z alkoholami, a otrzymane chloromrówczały poddaje działaniu amin (Schemat 17c) [90, 91].

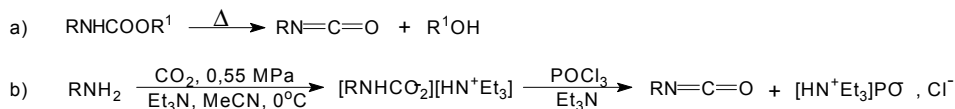


Schemat 17. Synteza estrów kwasu karbamidowego

Scheme 17. Synthesis of carbamic acid esters

Syntezy te trzeba realizować w hermetycznej aparaturze, wyposażonej w automatyczne zabezpieczenia przepływów oraz aparaturę do ciągłej analizy powietrza w halach produkcyjnych; ponadto traci się chlor w postaci odpadowego, korodującego chlorowodoru. Znane są procesy otrzymywania karbaminianów w reakcjach aromatycznych nitrozwiązków z tlenkiem węgla i alkoholami (najczęściej metanolem), w obecności katalizatorów palladowych, rodowych lub rutenowych [92]. Można ponadto otrzymywać te związki z amin alifatycznych i aromatycznych w reakcjach z tlenkiem węgla i alkoholem z udziałem tlenu, w obecności katalizatora palladowego i jodków metali alkalicznych jako promotorów [93]. Wyeliminowanie fosgenu i tlenku węgla oraz użycie w ich miejsce ditlenku węgla jest jedną z przyczyn kontynuowania badań nad syntezą karbaminianów z CO_2 i amin [94, 95].

Karbaminiany stanowią ważną grupę związków. Znajdują zastosowanie jako farmaceutyki oraz półprodukty do syntez leków, a także jako środki ochrony roślin: insektycydy, herbicydy, fungicydy [90]. Służą ponadto do otrzymywania innych związków, w tym izocyjanianów (Schemat 18), ważnych półproduktów w syntezie poliuretanów – polimerów o wielorakich zastosowaniach. Izocyjaniany powstają, jako produkty pośrednie, w reakcji degradacji amidów do amin (degradacja Hofmanna). W skali przemysłowej otrzymuje się je najczęściej w wyniku pirolitycznego rozkładu karbaminianów (Schemat 18a).



Schemat 18. Synteza izocyjanianów

Scheme 18. Synthesis of isocyanates

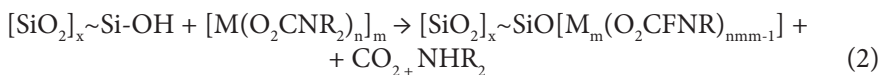
Odnotować wypada opracowaną w laboratoriach firmy Monsanto Comp. metodę syntezy izocyjanianów w reakcji I-rzęd. amin z ditlenkiem węgla w obecności zasad (np. Et_3N , Schemat 18b). Z otrzymanej soli kwasu karbaminowego, działaniem odczynnika odciągającego zasadę, powstaje izocyjanian oraz (jako produkt uboczny) odpowiednia sól amoniowa [96, 97].

Odrębną grupę karbaminianów stanowią karbaminiany metali, należących do grup 4–12 układu okresowego [94]. Otrzymuje się je w reakcji wyczerpującego karboksylowania amidków metali ditlenkiem węgla (Równanie 1):

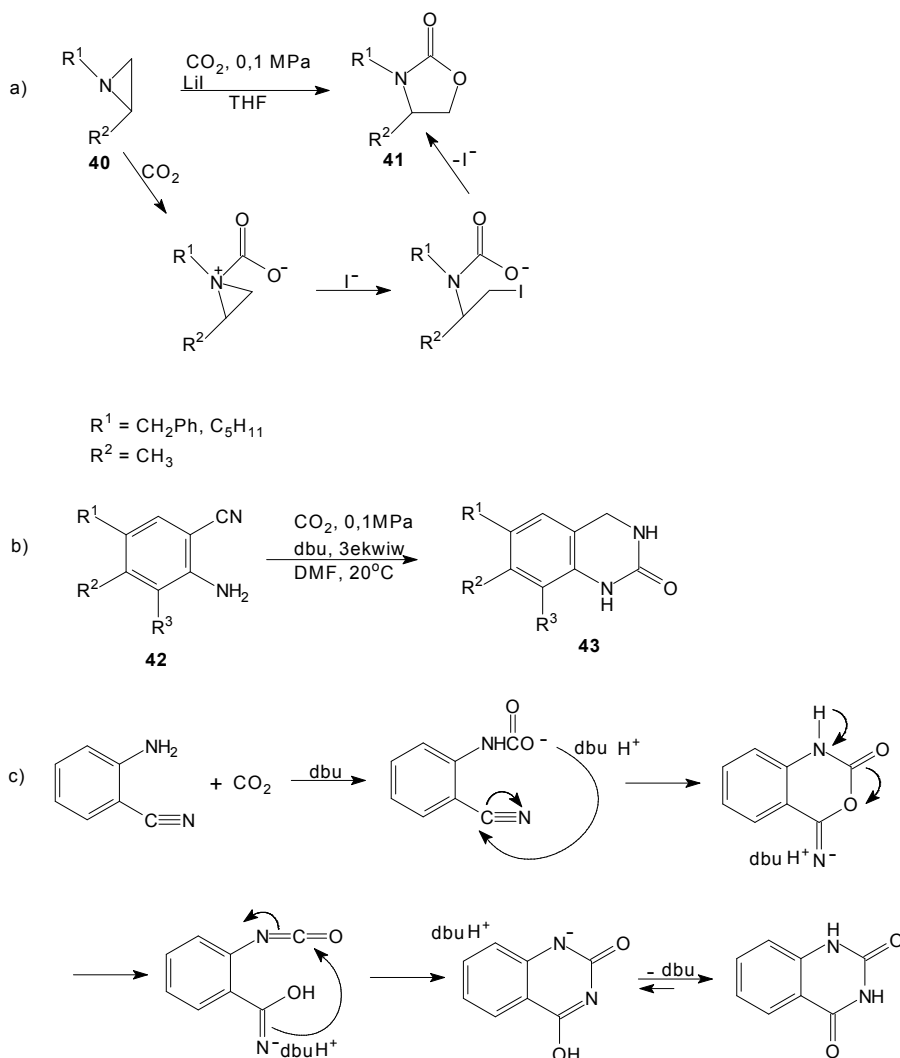


Reakcje te są przykładem insercji ditlenku węgla pomiędzy wiązanie metal-azot. Jednym z najwcześniej opisanych kompleksów metali z ligandami karbaminianowymi $[\text{O}_2\text{CNR}_2]^-$ jest kompleks tytanu: $\text{Ti}[\text{O}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_4$ (tetrakis(*N,N*-dimetylokarbaminio)tytan(IV) [98]. Stanowi on przykład kompleksów, zawierających takie same ligandy w cząsteczce; syntezowano także kompleksy, zawierające inne ligandy obok karbaminowych. Spośród wielu badanych kompleksów tego typu, szczególną uwagę wydają się skupiać karbaminiany magnezu [99, 100]. Powodem tego jest między innymi fakt, że enzym – karboksylaza/oksygenaza rybulozo-1,5-bisfosforanu jest związany z jodem Mg^{2+} zawierającym ligand karbaminianowy. Przypuszcza się, że badania kompleksów magnezu ($[\text{Mg}_n(\text{O}_2\text{CNR}_2)_{2n}]$) mogą się przyczynić do lepszego poznania mechanizmu wiązania CO_2 [100].

Omawiane kompleksy budzą zainteresowanie w obszarze chemii powierzchni jako związki, modyfikujące powierzchnie krzemionki (ale też tlenków glinu i tytanu) zgodnie z równaniem (2):



Reakcje te, dzięki wydzielaniu się gazowego CO_2 , przebiegają ilościowo i stanowią dogodną metodę szczepienia tlenków karbaminianami różnych metali. Czytelnik zainteresowany tą grupą kompleksów metali z ligandami karbaminowymi znajdzie wiele odnośników do prac oryginalnych w publikacjach [23, 94].



Schemat 19. Synteza: a) pochodnych oksazolidynonów, b) pochodnych chinazoliny, c) proponowany mechanizm reakcji b) (adaptowano z pracy [109])

Scheme 19. Synthesis of: a) derivatives of oxazolidinones, b) derivatives of quinazoline, c) proposed mechanism of reaction b) (adapted from Ref. [109])

Reakcje ditlenku węgla z odpowiednio dobranymi aminami prowadzą również do związków heterocyklicznych: pochodnych oksazolu i chinazoliny. Na Schemacie 19a przedstawiono syntezę podstawionych oksazolidynonów **41** w reakcji pochodnych azirydiny (etylenoiminy) **40** z ditlenkiem węgla, w obecności jodku litu jako katalizatora [101], a także proponowany mechanizm tej reakcji [102]. Pochodne te można również otrzymywać w reakcji CO_2 z aminoalkoholami [103], alkiyloaminami [104] oraz w reakcji mieszaniny alkoholu propargilowego i aminy z CO_2

[105]. Znajdują one zastosowania w syntezie farmaceutyków i środków ochrony roślin [106]. Podobne zastosowania mają pochodne chinazoliny [107]. W reakcji aminobenzonitryli **42** z ditlenkiem węgla w obecności dbu jako katalizatora, w DMF i w temperaturze pokojowej, powstają chinazolino-2,4(1H,3H)-diony **43** (schemat 19b) [108]. Zwiększenie temp. reakcji do 80°C i ciśnienia CO₂ do 1 MPa, umożliwia znaczne zmniejszenie obecności dbu (do 0,05 ekwiw.) [109]. Postulowany mechanizm tej reakcji przedstawia Schemat 19c [109].

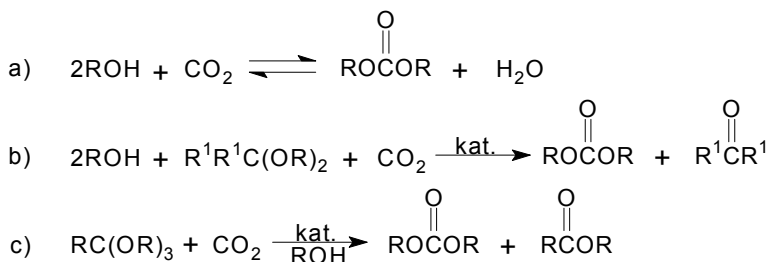
Omawiane w tym rozdziale reakcje prowadzą do powstania nowego wiązania C–N, co ma również miejsce w procesach absorpcyjnego wychwytywania CO₂ z pomocą roztworów amin lub adsorpcyjnego wiązania z udziałem adsorbentów, zawierających grupy aminowe. W związku z tym rodzi się nowe podejście, w którym zaleca się wychwytywanie i utylizację CO₂ (ang. *carbon capture and utilization*, CCU): procesy te stanowią alternatywę dla procesów CCS, zużywających znaczne ilości energii w operacjach desorpcji i sprężania ditlenku węgla [83b].

5. SYNTEZA WĘGLANÓW ORGANICZNYCH

Reakcje ditlenku węgla z alkoholami, diolami/poliolami i epoksydami prowadzą do trzech ważnych grup związków: węglanów liniowych, węglanów cyklicznych oraz poliwęglanów; wszystkie one są produkowane w skali przemysłowej i znajdują wielorakie zastosowania.

5.1. WĘGLANY LINIOWE

Alkohole, słabsze reagenty nukleofilowe aniżeli nukleofile węglowe i aminowe, reagują z ditlenkiem węgla tworząc liniowe węglany organiczne. Reakcja alkoholi z CO₂ (Schemat 20a) jest odwracalna i jej równowaga jest silnie przesunięta w lewą stronę równania. Dla zwiększenia wydajności węglanu należy usuwać ze środowiska reakcji tworzącą się wodę, co nie jest łatwe wobec stosowanego nadmiaru alkoholu i zwiększonego ciśnienia CO₂ w układzie reakcyjnym. Jednym ze sposobów jest prowadzenie reakcji w obecności ketali [110] lub ortoestrów [111]. Tworząca się woda reaguje z wymienionymi związkami dając, odpowiednio, ketony i estry, tak więc sumaryczne reakcje mogą być przedstawione równaniami b,c (Schemat 20). Stosowano także nieorganiczne substancje suszące.

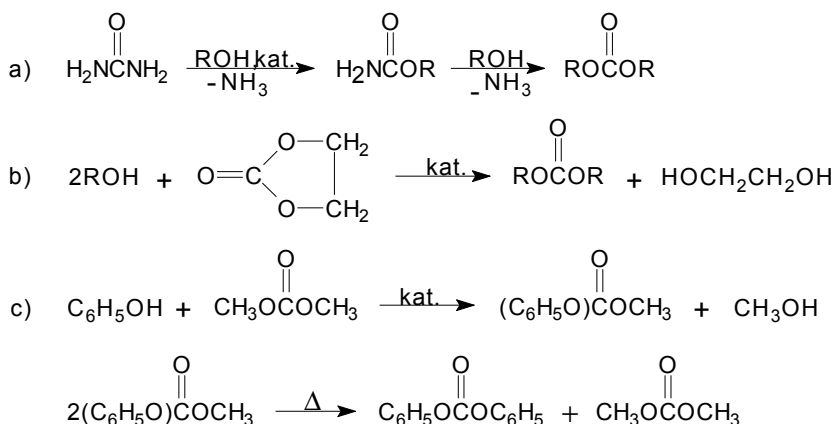


Schemat 20. Synteza węglanów liniowych z CO_2 i: a) alkoholi, b) alkoholi w obecności acetalu, c) alkoholi i ortoestrów

Scheme 20. Synthesis of linear carbonates from CO_2 and: a) alcohols, b) alcohols in the presence of acetals, c) alcohols and orthoesters

Na uwagę zasługuje proces otrzymywania węglanu dimetylu (DMC) z użyciem zeolitu 3A: przestrzeń reakcyjna, w której panuje wysoka temperatura jest oddzielona od przestrzeni, w której następuje odwodnienie mieszaniny reakcyjnej w temperaturze pokojowej, dzięki czemu uzyskano wydajność węglanu dochodzącą do 50% [112]. Omawiane syntezy wymagają stosowania odpowiednich katalizatorów, posiadających centra kwasowe i zasadowe Lewisa, z udziałem których pomiędzy tworzące się *in situ* wiązanie metal-tlen następuje insercja ditlenku węgla. Szczególną uwagę poświęcono reakcji ditlenku węgla z metanolem z zastosowaniem katalizatorów homogenicznych: $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5$ [113], $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ [114], $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ [115] i $n\text{-Bu}_2\text{Sn}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ [116]; badano mechanizmy tych reakcji. Testowano również katalizatory heterogeniczne; spośród nich ZrO_2 [117] i $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZrO}_2$ [118] zwiększały wydajność węglanu dimetylu. We wszystkich tych reakcjach tworzy się, jako produkt uboczny woda, która obniża aktywność katalizatora. Zwraca się też uwagę, że związki cyny, jakkolwiek uzyskiwane z ich udziałem wydajności są znaczne, to ich toksyczność ogranicza ich stosowanie.

Wymienić należy procesy dwustopniowego otrzymywania węglanów liniowych: alkoholizację mocznika (Schemat 21a) i transestryfikację cyklicznych węglanów alkoholami (Schemat 21b). Alkoholizacja mocznika przebiega poprzez stadium karbaminianów; ten etap redukcji jest egzotermiczny, podczas gdy reakcja karbaminianów z alkoholem – procesem endotermicznym. Dla przesunięcia równowagi reakcji w kierunku tworzenia węglanu, należy usuwać amoniak ze środowiska reakcji. Dokonać tego można prowadząc proces, katalizowany tlenkiem cynku, w warunkach reaktywnej destylacji [119]. Przewiduje się, że ten sposób otrzymywania węglanów liniowych będzie mógł być zintegrowany z przemysłową syntezą mocznika i wykorzystaniem odpadowego w omawianej reakcji amoniaku.



Schemat 21. Synteza węglanów liniowych w reakcji: a) alkoholi z mocznikiem, b) transestryfikacji węglanu etylenu alkoholami, c) transestryfikacji węglanu dimetylu fenolem

Scheme 21. Synthesis of linear carbonates from: a) alcohols and urea, b) *via* transesterification of ethylene carbonate with alcohols, c) *via* transesterification of dimethyl carbonate with phenol

Reakcjom transestryfikacji węglanu etylenu (EC) alkoholami, a zwłaszcza metanolem, poświęcono wiele uwagi. Prowadzi się je zazwyczaj w obecności katalizatorów zasadowych, zarówno homogenicznych, jak i heterogenicznych [120, 121], a obok czystego DMC powstaje także glikol etylenowy (Schemat 21b), który trzeba zagospodarować. Ten sposób syntezy DMC realizuje firma Asahi Kasei (Japonia) i używa go do syntezy węglanu difenyłu (Schemat 21c) [122, 123]. Jest to proces dwustopniowy; w pierwszym etapie następuje transestryfikacja DMC fenolem z udziałem $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ jako katalizatora, a utworzony węglan fenylowo-etylowy poddaje termicznemu dysproporcjonowaniu w procesie reaktywnej destylacji. Węglan difenyłu jest stosowany przez wymienioną firmę do produkcji poliwęglanów w reakcji z bisfenolem-A (zob. niżej).

Aktualnie w skali przemysłowej otrzymuje się węglany dimetylu i difenyłu, przy czym skala produkcji DMC jest znacznie większa aniżeli węglanu difenyłu. Tradycyjna metoda syntezy DMC z udziałem fosgeny jest zastępowana procesem EniChem [124, 125]; polega on na oksydatywnym karbonylowaniu metanolu w obecności chlorku miedziawego jako katalizatora. Węglan dimetylu ma wiele zastosowań – używa się go jako czynnik metylujący w syntezie organicznej [126], do otrzymywania farmaceutyków i agrochemikaliów [127], jako nietoksyczny i biodegradowalny rozpuszczalnik farb i lakierów [128, 129], w bateriach litowych [130] oraz jako dodatek do paliw motorowych [131, 132]. Przewiduje się, że produkcja węglanu dimetylu będzie rosła.

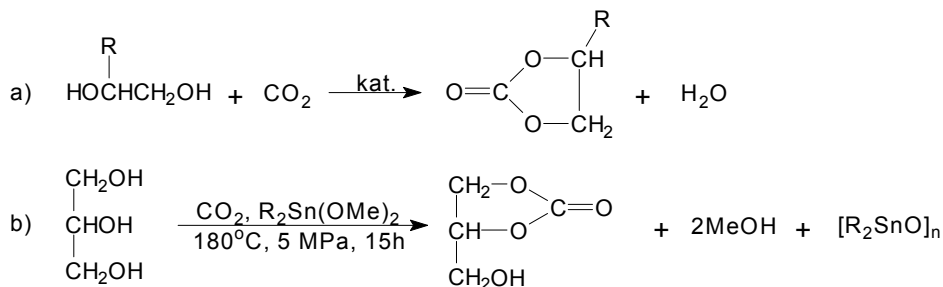
Podejmowano także udane próby otrzymywania liniowych węglanów w reakcji fluorowców alkilowych z węglanami metali alkalicznych i ziem alkalicznych w warunkach katalizy przeniesienia fazowego [133]. Szczególnie duże wydajności uzyskiwano prowadząc reakcje w cieczech jonowych (zwłaszcza solach imidazolio-

wych) [134]; ich omówienie wykracza poza ramy niniejszego opracowania. Doniesiono także o zastosowaniu cieczy jonowych z ugrupowaniem zasadowym jako katalizatorów w reakcjach transestryfikacji węglanu dimetylu długołańcuchowymi alkoholami [135]; węglany długołańcuchowe znajdują zastosowanie jako syntetyczne oleje smarowe [136, 137].

Węglany nieorganiczne – sole kwasu węglowego, występują jako minerały (kalcyty, kreda, dolomity) oraz są produkowane w skali technicznej (np. soda, węglany wapnia i magnezu); omawia się je w podręcznikach technologii nieorganicznej [138].

5.1. WĘGLANY CYKLICZNE

Węglany cykliczne stanowią ważną grupę związków. Są to polarne, aprotyczne, tzw. „zielone rozpuszczalniki”, ulegające łatwo biodegradacji. Ich właściwości fizyczne i liczne zastosowania w syntezie organicznej (jako *platform chemicals*), w reakcjach polimeryzacji, w bateriach litowych, w przemysłach: farb i lakierów, kosmetycznym i środków czystości, omawia praca [139]. Synteza z dioli i ditlenku węgla nie służy do otrzymywania, w skali przemysłowej, węglanu etylenu (EC) i propylenu (PC), najpopularniejszych przedstawicieli omawianej grupy. Tworząca się woda dezaktywuje badany w reakcji glikolu etylenowego z CO₂ (Schemat 22a) katalizator: CeO₂-ZrO₂ [140], zmniejszając stopień konwersji diolu.



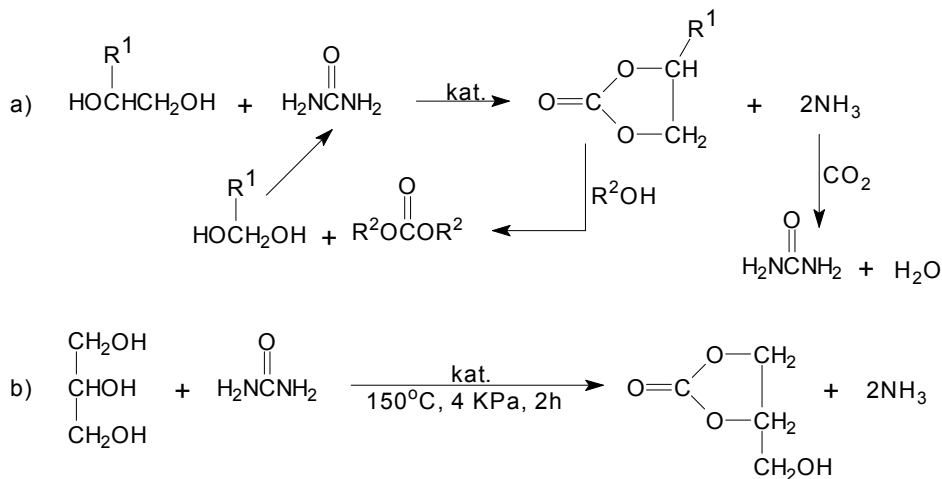
Schemat 22. Synteza węglanów cyklicznych z: a) CO₂ i dioli, b) CO₂ i gliceryny

Scheme 22. Synthesis of cyclic carbonates from: a) CO₂ and diols, b) CO₂ and glycerol

Znacznie lepsze wyniki, wyrażające się stopniem konwersji dochodzącym do 100%, uzyskiwano, poddając reakcji z CO₂ glikol etylenowy lub fenylowo-etylenowy w obecności Mg lub MgO jako katalizatorów [141]. Stosowano także związki cyny: *n*-Bu₂SnO i *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ i prowadzono reakcje w nadkrytycznym CO₂ w temp. 180°C w ciągu 12 h; dodatek cyklicznych ketali (pochodnych 1,3-dioksolanu), reagujących z tworzącą się wodą, zwiększał wydajność procesu [142]. Reakcja gliceryny z CO₂, przedstawiona na Schemacie 22b, pozwalała na uzyskanie węglanu z wydajnością 5,7% przy stopniu konwersji gliceryny równym 6,86%, w obecności *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ jako najaktywniejszego, spośród badanych, katalizatora [143].

Reakcję transestryfikacji polioliami węglanów liniowych, jako drogę otrzymywania węglanów cyklicznych, wykorzystywano w syntezie węglanu gliceryny (GyC), związku o podobnych zastosowaniach jak EC i PC [139]. Stosowano węglan dietylu (DEC) i K_2CO_3 [144], a także DMC i DEC oraz 1,3-dichloro-1,1,3,3-tetraalkilocynooksany [145] jako katalizatory, otrzymując duże wydajności (GyC). Reakcja ta jest jednym ze sposobów otrzymywania tego węglanu w skali technicznej. Użycie lipazy z *Candida antarctica* (CALB Novozyme 435) oraz DMC i prowadzenie reakcji w temp. 60°C przy stosunku równoważnikowym gliceryny do węglanu równym 1:1 dało produkt, zawierający enancjomer o konfiguracji R z 13% nadmiarem enancjomerycznym [146].

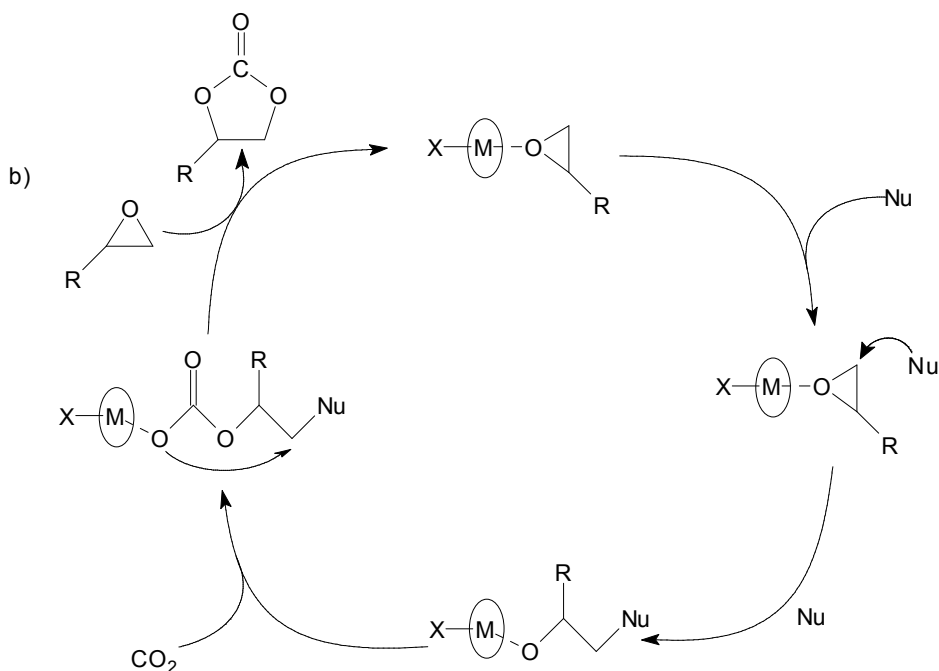
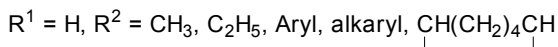
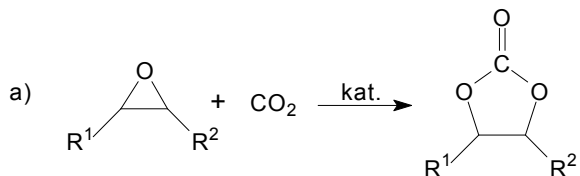
Lepsze rezultaty otrzymuje się w reakcjach polioli z mocznikiem. Jak wcześniej wspomniano, w reakcjach tych produktem ubocznym jest amoniak, który może służyć ponownie do syntezy mocznika. Utworzony węglan, poddany reakcji transestryfikacji alkoholami, pozwala na otrzymanie węglanów liniowych, a powstały diol może ponownie służyć do syntezy węglanu cyklicznego; obrazuje to Schemat 23a [147].



Schemat 23. Synteza węglanów cyklicznych w reakcjach polioli z mocznikiem
Scheme 23. Synthesis of cyclic carbonates in reactions of polyols with urea

Opisano otrzymywanie EC z glikolu etylenowego i mocznika w obecności ZnO, pod zmniejszonym ciśnieniem [148]. W podobnej reakcji uzyskiwano PC, stosując dilaurynian dibutylocyny, temp. 150–200°C i ciśnienie 0,1 MPa; w tych warunkach stopień konwersji glikolu wynosił 95%, a wydajność węglanu 96% [149]. Podobnie duże wydajności EC, PC, BC (węglanu butylenu) uzyskiwano z odpowiednich glikoli i mocznika, stosując jako katalizatory tlenki, octany i chlorki Pb, Zn, Mg, i Ca, a także azotan cynku i sproszkowany cynk [150]. W reakcji gliceryny z mocznikiem uzyskuje się odpowiedni węglan. Wprawdzie wystarczy ogrzać mieszaninę reagentów aby reakcja przebiegła, jednakże dla zwiększenia stopnia konwersji gliceryny

stosuje się heterogeniczne katalizatory: kationy Zn, Mn, Mg, Fe i Co związane z grupami sulfonowymi matrycy polimerowej [151] lub tlenki: TiO_2 , CeO_1 i ZnO [152].

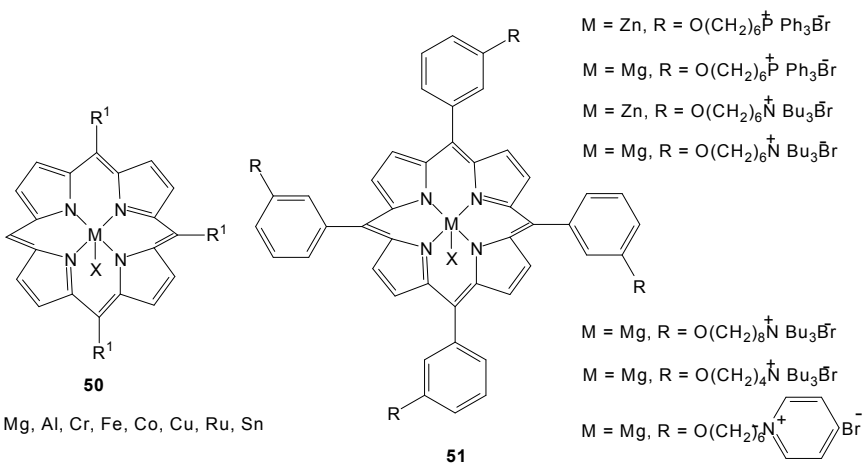
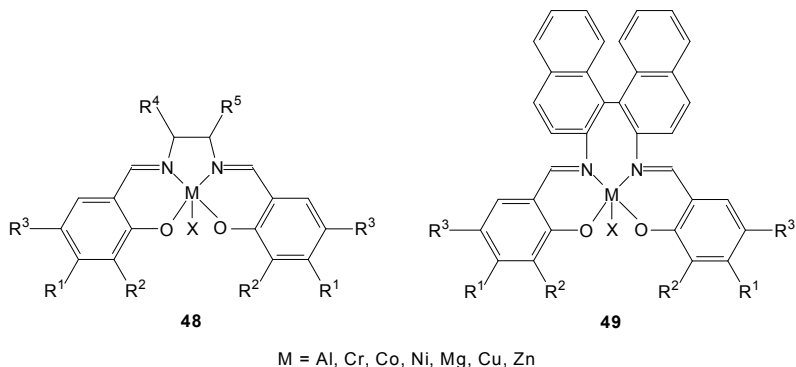
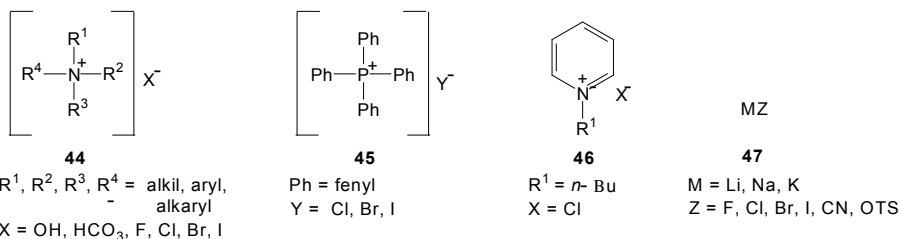


(M) : kompleks metal - salen; M = Co, Cr, Al

Nu : $n\text{-Bu}_4\text{NX}$; X = Br, Cl, I

Schemat 24. Synteza: a) cyklicznych węglanów z CO_2 i epoksydów katalizowana kompleksami metali przejściowych, b) proponowany mechanizm reakcji (adaptowano z pracy [169])

Scheme 24. Synthesis of cyclic carbonates: a) from CO_2 and epoxides catalysed by transition metal complexes, b) proposed reaction mechanism (adapted from Ref. [169])



Rysunek 2. Katalizatory stosowane w syntezie węglanów cyklicznych: **44** – sole amoniowe; **45** – sole fosfonowe; **46** – sole pirydynowe; **47** – sole metali alkalicznych; **48** – kompleksy metal–salen; **49** – kompleksy metal–binaftylodiaminosalen; **50** – kompleksy metal–porfiryny; **51** – kompleksy metal–difunkcjonalizowane porfiryny

Figure 2. Catalyst used in cyclic carbonates synthesis: **44** – ammonium salts; **45** – phosphonium salts; **46** – pyridinium salts; **47** – alkali metal salts; **48** – metal–salen complexes; **49** – metal – binaftylodiamino salen complexes; **50** – metal porphyrin complexes; **51** – metal-bifunctional porphyrin complexes

W przemyśle węglany cykliczne: ECiPC uzyskuje się w reakcji ditlenku węgla, odpowiednio, z oksiranem i metylooksiranem [153]. Ich synteza, zapoczątkowana w latach 50. XX wieku, przebiega w równaniu przedstawionego na Schemacie 24a, w obecności różnorodnych katalizatorów (Rys. 2). Stosowano chlorki, bromki i jodki [154] oraz wodorotlenki, wodorowęglany i węglany amoniowe **44**, **46** [155]. Aktywne okazały się również sole metali alkalicznych **47** [156, 157], spośród których zastosowanie przemysłowe znalazł jodek potasu (KI); prace nad wyjaśnieniem mechanizmu jego działania trwają do dziś [158]. Reakcje z użyciem wymienionych katalizatorów przebiegają w środowisku rozpuszczalnika organicznego w zakresie temperatury 100–250°C i pod ciśnieniem CO₂ równym 5 MPa. Prowadzono badania z użyciem soli amoniowych **44** [159] i fosfoniowych **45** [160] osadzonych na krzemionce, a także na tlenkach Mg, Mg-Al i zeolitach [161]. Podejmowane są badania nad stosowaniem cieczy jonowych jako medium reakcyjnego. Ditlenek węgla rozpuszcza się łatwo w tym medium, a obecność wody w środowisku reakcji zwiększa aktywność katalityczną układu. Pokazano, że ciecze jonowe osadzone na nanorurkach węglowych [162] oraz funkcjonalizowane, zawierające grupę hydroksylową [163] lub karboksylową i szczepione na matrycy polimerowej [164], a także sole 1-etylo-3-metyloimidazoliowe szczepione na chitosanie [165], zwiększają selektywność reakcji i wydajność węglanu. Prowadzone są reakcje w nadkrytycznym ditlenku węgla (scCO₂): spełnia on rolę reagenta i medium reakcyjnego. Jego stosowanie ma zalety – nie wymaga użycia rozpuszczalników organicznych i pozwala na łatwe wydzielenie produktu i oddzielenie heterogenicznego katalizatora [159]. Stosowanie DMF jako ko-rozpuszczalnika pozwoliło na znaczne zwiększenie wydajności węglanów [166, 167].

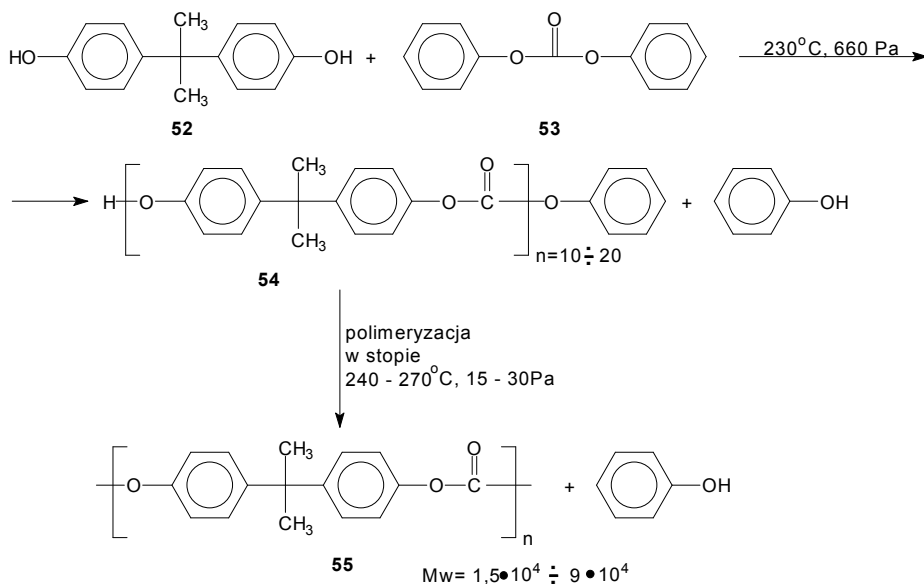
W ostatniej dekadzie zaczęto wprowadzać kompleksy metali przejściowych jako katalizatory reakcji cykloadycji CO₂ do oksiranów (epoksydów). Są to kompleksy metal-salen **48**, **49** i metal-porfiryny **50** (Rys. 2) [12] o zdefiniowanych strukturach (ang. *single-site homogeneous catalysts*) oraz dwufunkcyjne kompleksy metal-porfiryny **51** [168]. Łatwość ich syntezy, możliwość uzyskiwania z ich udziałem wysokiej chemoselektywności, oraz węglanów o znacznej czystości enancjomerycznej, powodują duże zainteresowanie tą grupą katalizatorów i nadzieje na ich zastosowanie w procesach przemysłowych. Wyróżnia się dwa układy katalityczne: dwuskładnikowy układ metal Al(III), Co(II), Co(III), Cr(III)-salen (porfiryna) i jako ko-katalizator odczynnik nukleofilowy, oraz wymienione kompleksy, zawierające dwie funkcje aktywne w cząsteczce (np. związki **51**). Na Schemacie 24b przedstawiono zaproponowany przez zespół Lu [169] mechanizm reakcji CO₂ z epoksydami, katalizowanej dwuskładnikowym układem Co(II)-salen/*n*-B₄NBr. Inni autorzy [170] proponują mechanizm, w którym uczestniczą dwa aktywne centra metaliczne: jedno aktywuje pierścień oksiranowy, a drugie ditlenek węgla. Ukazało się – i nadal ukazuje – wiele prac poświęconych syntezie cyklicznych węglanów z udziałem omawianych kompleksów metali; okazało się przy tym, że katalizują one również reakcje kopolimeryzacji CO₂ i epoksydów. Od metalu, ligandu i jego struktury, struktury

ko-katalizatora oraz warunków prowadzenia reakcji (temperatury i ciśnienia CO₂) zależy, jaki się uzyska produkt: węglan cykliczny czy kopolimer. Ramy niniejszej pracy nie pozwalają na szczegółowe omówienie reakcji, prowadzących do węglanów cyklicznych – zainteresowany tą tematyką Czytelnik znajdzie wiele odnośników do publikacji oryginalnych w pracach przeglądowych [12, 17, 18a,b, 171, 172].

Znane są reakcje oksydacyjnego karboksylowania terminalnych olefin, prowadzące do węglanów cyklicznych. W reakcji styrenu z tlenem i ditlenkiem węgla w obecności Nb₂O₅ jako katalizatora i w środowisku DMF, uzyskano węglan z podstawnikiem fenylowym z wydajnością 1,9% [173]. W innej pracy, w jedno-etapowym procesie, otrzymywano węglany z olefin stosując układ katalityczny MoO₂(acac)₂/(CH₃)₃C-OOH/*n*-Bu₄NBr [174]. Odkryto możliwość otrzymywania α -metylenowych węglanów cyklicznych w reakcji alkoholu propargilowego z CO₂ w obecności węglanów metali: K, Cs, Cu, Co i eterów koronowych [175], a także w środowisku cieczy jonowych [176]. Reakcje te nie wydają się mieć większego znaczenia w syntezie węglanów cyklicznych.

6. SYNTEZA WYBRANYCH POLIMERÓW

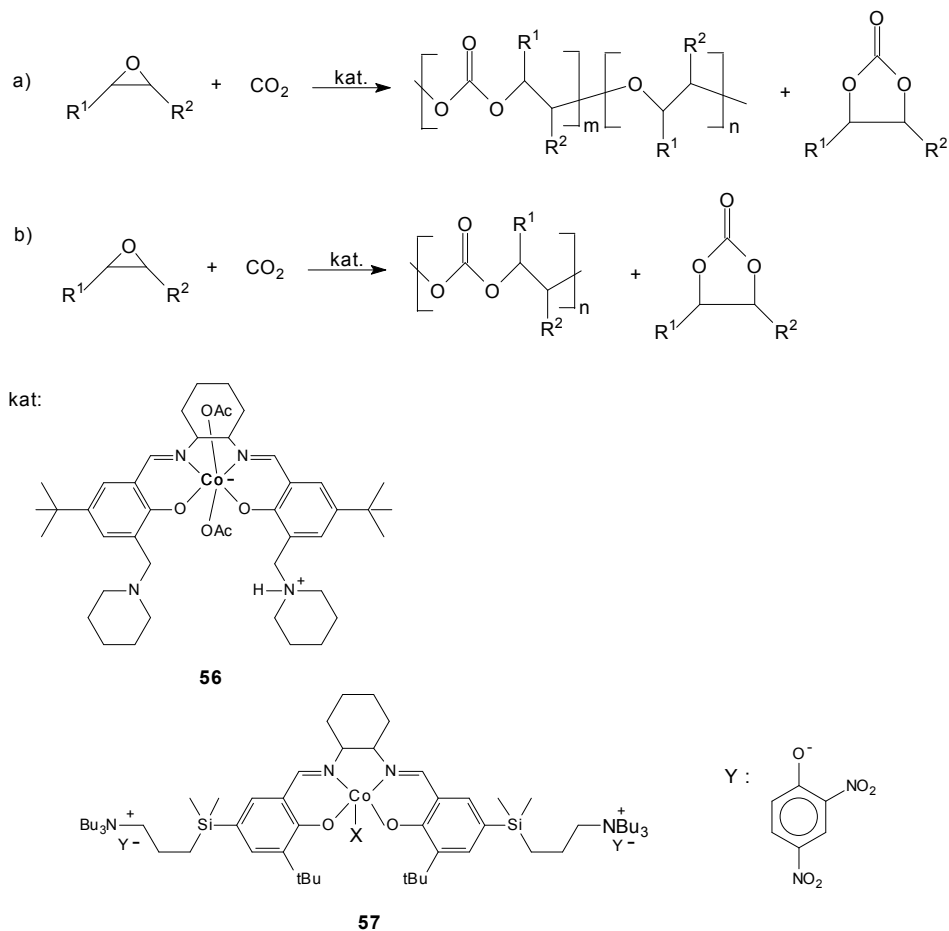
Ditlenek węgla okazał się użytecznym surowcem do syntezy niektórych polimerów, głównie poliwęglanów. Stanowią one oddzielną grupę poliestrów kwasu węglowego [177]. Ich przedstawicielami są poliwęglany aromatyczne, otrzymywane w reakcji polikondensacji fenoli dihydroksylowych, głównie bisfenolu-A (2,2-bis(*p*-hydroksyfenilo)propanu – polska nazwa techniczna: *dian*) z fosgenem. Są to tworzywa termoplastyczne, przezroczyste, biodegradowalne, wytrzymałe mechanicznie, o doskonałych właściwościach dielektrycznych, co powoduje ich liczne zastosowania w przemyśle samochodowym, w elektronice (m.in. płyty kompaktowe), w medycynie i innych przemysłach [178]. Nowy, dwuetapowy proces otrzymywania poliwęglanów w oparciu o bisfenol-A opracowała i wdrożyła wspomniana wyżej firma Asahi Kasei [123, 179]. Polega on na reakcji bisfenolu-A **52** z węglanem difenyłu **53** (Schemat 25), prowadzącej do prepolimeru **54**, który, w następnym etapie, jest poddawany polimeryzacji w stopie do produktu końcowego – poliwęglanu **55**. Zaletą tego procesu jest wyeliminowanie fosgeny i wykorzystanie – poprzez uprzednią syntezę węglanu difenyłu – ditlenku węgla.



Schemat 25. Synteza poliwęglanu z bisfenolu-A i węglanu difenyłu

Scheme 25. Synthesis of polycarbonate from bisphenol-A and diphenyl carbonate

Wspomniane przy okazji syntezy węglanów cyklicznych reakcje kopolimeryzacji CO_2 z epoksydami prowadzą do naprzemiennych poliwęglanów alkenowych. Epoksydy (ale też azirydyny, tiirany i inne heterocykle) o dużym naprężeniu pierścienia ulegają – jak wiadomo – polimeryzacji jonowej z otwarciem pierścienia (ang. *Ring Opening Polymerisation*, ROP), tworząc polimery liniowe. O zdolności do kopolimeryzacji CO_2 z EO i PO doniósł zespół Inoue [180, 181], prowadząc reakcje w obecności heterogenicznego układu katalitycznego $\text{Et}_2\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}$ a także PhCOO-Zn i RNHCOO-Zn . W reakcji tej, przedstawionej na Schemacie 26a, powstawał kopolimer zawierający łańcuch poliwęglanowy i polieterowy oraz, jako produkt uboczny, odpowiedni węglan cykliczny. Poszukiwaniom zdefiniowanych katalizatorów heterogenicznych były poświęcone prace zespołu Kurana; badał on wpływ układów: $\text{Et}_2\text{Zn}/\text{pirogallol}$, $\text{Et}_2\text{Zn}/\text{rezorcyna}$ [182, 183], R_nM ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Al}$)/pirogallol [184] oraz mechanizm przebiegających z ich udziałem reakcji [185]. Katalizatory te okazały się bardziej aktywne aniżeli układ Inoue [186]. Badano aktywność układów cynk/kwasy dikarboksyłowe [187, 188], spośród których kompleks cynku z kwasem glutarowym $[\text{Zn}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{COO})]_n$ okazał się układem o zdefiniowanej strukturze krystalicznej [189, 190]. Katalizator ten, z powodu dostępności wyjściowych związków oraz łatwości jego syntezy [191], znalazł zastosowanie w przemysłowej syntezie poliwęglanów etylenu i propylenu.


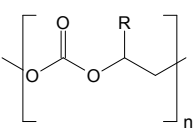
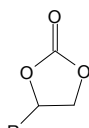

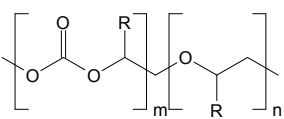
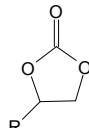
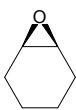
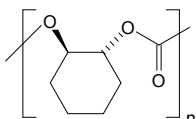
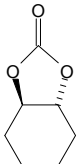
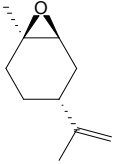
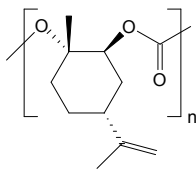
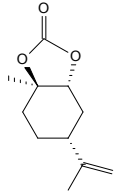

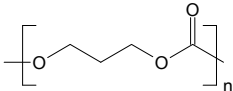
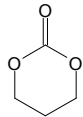

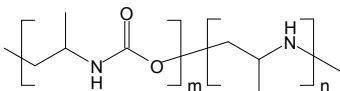

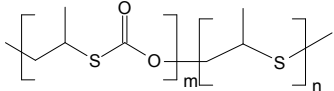


Schemat 26. Synteza poli(węglanów alkilenowych)

Scheme 26. Synthesis of poly(alkylene carbonates)

Inoue i Takata jako pierwsi dokonali także syntezy kopolimeru z CO₂ i PO w obecności katalizatora homogenicznego: kompleksu $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetrafenyloporfinito-(etylo)glinu [192]. Od tej pory datuje się wzrost doniesień, informujących o coraz to nowych kompleksach metali przejściowych jako katalizatorów omawianych reakcji. Ich celem było znalezienie zdefiniowanych układów, które pozwoliłyby na uniknięcie zarówno homopolimeryzacji związków epoksydowych, skutkującej powstawaniem łańcuchów polieterowych, jak i zminimalizowanie powstawania węglanów cyklicznych (Schemat 26a). Te ostatnie tworzą się w wewnątrzcząsteczkowej reakcji końcowej grupy rosnącego łańcucha polimerowego z grupą w tym samym łańcuchu (ang. *backbiting reaction*) [18b]. Dla zobrazowania dokonanego postępu, na Schemacie 26b przedstawiono dwa – spośród wielu kompleksów Cr(III)-salen i Co(III)-salen – szczególnie aktywne katalizatory.

Tabela 1. Kopolimeryzacja ditlenku węgla z wybranymi związkami heterocyklicznymi
 Table 1. Copolymerization of carbon dioxide and selected heterocyclic compounds

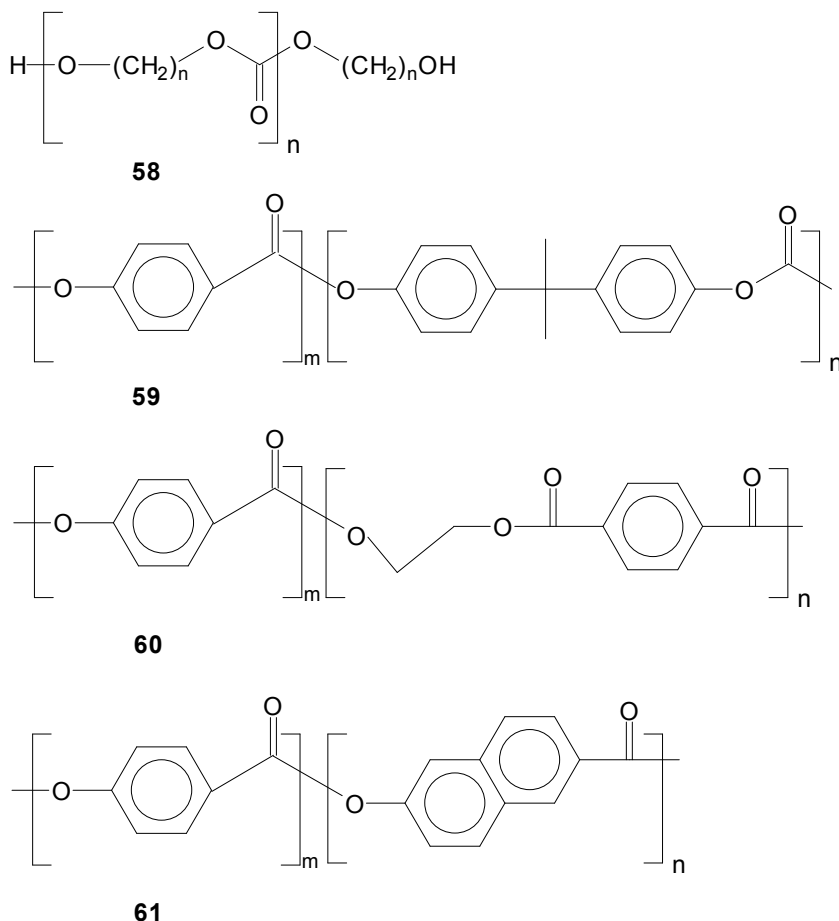
Komonomer	Struktura łańcucha polimeru	Węglan cykliczny	Literatura
 R = H CH ₃ C ₂ H ₅ CH ₂ Cl			180, 181, 195 180, 196, 197 198 199
 R = CH ₃ CH ₂ Cl			196, 200 199, 201
a) 			202, 203, 204
b) 			205
			206, 207
			208, 209
			210

a) tlenek cykloheksenu, b) tlenek limonenu

Związek **56** pozwolił zespołowi Nozaki na uzyskanie poliwęglanu propylenu z konwersją PO równą 99% i selektywnością 97% [193]. Również katalizator **57**, opracowany przez zespół Lee [194], okazał się bardzo aktywny w temp. do 90°C,

pozwalając na użycie bardzo małych ilości (epoksyd : katalizator = 50000:1), przy wartości TOF równej 3500 h^{-1} . Nie jest celem niniejszego artykułu omówienie wszystkich prac poświęconych tej tematyce. W tabeli przedstawiono najczęściej stosowane komonomery ditlenku węgla oraz struktury łańcucha polimerowego, a także tworzące się węglany cykliczne; szczegółowy opis syntez i właściwości kopolimerów Czytelnik znajdzie w ostatnio opublikowanych pracach przeglądowych [12, 18a,b, 211–215]. Jak dotąd w skali przemysłowej węglan etylenu i węglan propylenu produkują w USA firmy Novomer [216] i Empower Materials [217]. Największe zastosowania znajduje poliwęglan propylenu mimoniskiej – w porównaniu z poliwęglanem z bisfenolu-A – temp. zeszklenia: 44°C przy masach cząsteczkowych 114000; ma jednak wyróżniające go cechy: bardzo dobre właściwości mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie 7–30 MPa, moduł Younga 700–1400 MPa [197]), łagodnie spala się w powietrzu, jest biodegradowalny i zawiera 44% związanego CO_2 .

Spśród innych poliwęglanów, nadzieję na praktyczne zastosowanie mają oligowęglany polioli **58** (Rys. 3) o masach cząsteczkowych 500–5000. Otrzymuje się je w reakcji węglanów liniowych, zazwyczaj DMC, z liniowymi lub rozgałęzionymi polioli, zawierającymi co najmniej dwie I-rzęd. grupy OH, w obecności acetyloacetonianów metali (głównie itru) jako katalizatorów [218]. Związki te mogą służyć do otrzymywania prepolimerów poliuretanów. Doniesiono, że konsorcjum utworzone przez firmę Bayer AG uruchomiło w 2011 r. instalację pilotową do produkcji wymienionych polioli z nadzieją, że w 2015 r. na rynku ukażą się otrzymywane z nich poliuretany [219]. Inną grupę stanowią polimery, otrzymywane w reakcji transestryfikacji poliwęglanów **55** (Schemat 25) kwasem *p*-hydroksybenzoesowym, otrzymywanym w syntezie Kolbego i Schmitta (zob. Schemat 1). Otrzymane poliestry–poliwęglany **59** badano pod kątem ich udziału w mieszaninach z kopolimerami kwasu *p*-hydroksybenzoesowego i poli(tereftalanu etylenu) **60** [220,221]. Te ostatnie są przykładem termotropowych polimerów ciekłokrystalicznych o wielu znanych zastosowaniach [222]. Syntezę kopolimerów **60** opracowali Kuhfuss i Jackson [223, 224]; badaniem ich właściwości zajmowano się w wielu laboratoriach [220, 221, 225]. Również kwas 7-hydroksy-3-naftoesowy (produkt reakcji Kolbego i Schmidta), poddany polikondensacji z kwasem *p*-hydroksybenzoesowym tworzy poliester **61** o właściwościach ciekłokrystalicznych [226, 227].



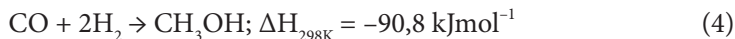
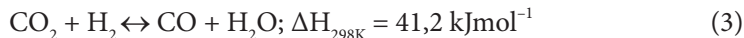
Rysunek 3. Struktury kopolimerów: **58** – poliwęglany z alifatycznych dioli; **59** – poliwęglan poli(4-hydroksybenzoesowy kwas)-b-poli(2,2-bis(4-hydroksyfenylo)propan); **60** – poli(4-hydroksybenzoesowy kwas)-b-poli(tereftalan glikolu etylenowego); **61** – poli(4-hydroksybenzoesowy kwas)-b-(7-hydroksy-3-naftoesowy kwas)

Figure 3. Structures of copolymers: **58** – oligocarbonates from aliphatic diols; **59** – poly(4-hydroxybenzoic acid)-b-poly(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane); **60** – poly(4-hydroxybenzoic acid)-b-poly(ethylene terephthalate); **61** – poly(4-hydroxybenzoic acid)-b-poly(7-hydroxy-3-naphthoic acid)

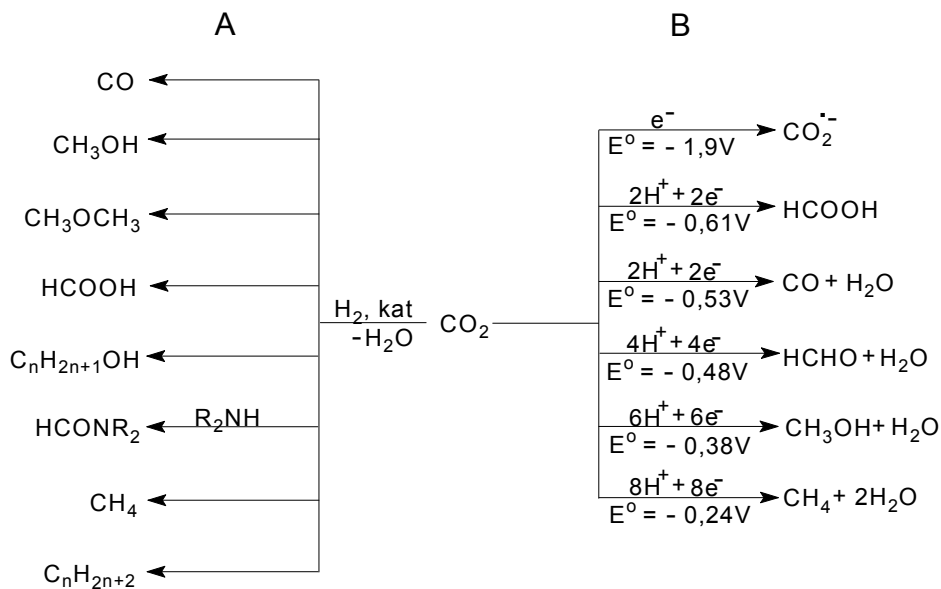
7. REAKCJE REDUKCJI

Redukcję ditlenku węgla można przeprowadzić bogatym w energię wodorem oraz na drodze elektrochemicznej i fotochemicznej, co obrazuje Schemat 27. Największe znaczenie posiadają reakcje redukcji wodorem, a spośród nich szeroko stosowane procesy przemysłowe: otrzymywanie tlenku węgla i metanolu. Redukcja do CO

przebiega w reakcji odwracalnej konwersji gazu wodnego (ang. *reverse water gas shift*, RWGS), zgodnie z równaniem 3 [228, 229].



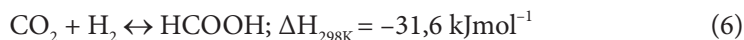
W syntezie metanolu (równania 4,5), do gazu syntezowego ($\text{CO} + \text{H}_2$) dodaje się niewielkie ilości CO_2 , który – jako szybciej reagujący od CO na powierzchni katalizatorów: tlenków metali (Cu , Zn)– zwiększa całkowitą szybkość reakcji, a ponadto koryguje stosunek molowy CO do H_2 do stechiometrii reakcji (równanie 4) [230]. Podejmuje się próby bezpośredniego uwodornienia CO_2 do metanolu z udziałem różnych katalizatorów [231], również w skali pilotowej [232]. Ostatnio doniesiono o konwersji CO_2 do CH_3OH w obecności dostępnego w handlu katalizatora: $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [233]. Wprawdzie uzyskane wydajności były mniejsze aniżeli w powszechnie stosowanym procesie, jednak reakcja jest mniej egzotermiczna, a otrzymany metanol jest mniej zanieczyszczony związkami ubocznymi. Omawiany katalizator pozwala także na jednoetapową syntezę eteru dimetylowego.



Schemat 27. Reakcje redukcji CO_2 : A – wodorem, B – elektrochemicznie
 Scheme 27. Reduction of CO_2 : A – with hydrogen, B – electrochemical

Dużą uwagę przywiązuje się do selektywnego uwodornienia CO_2 do kwasu mrówkowego. Tradycyjnie otrzymuje się go w reakcji CO z NaOH i rozkładu powsta-

łego mrówczanu kwasem siarkowym(VI), lub w reakcji CO z CH₃OH i hydrolizie utworzonego mrówczanu metylu [234]. Reakcja selektywnej redukcji CO₂ przebiega według równania 6:

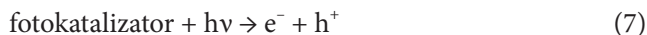


Jest to wprawdzie reakcja egzotermiczna, lecz jednocześnie endergoniczna ($\Delta G_{298\text{K}} = 32,9 \text{ kJmol}^{-1}$) i w braku odpowiedniego stabilizatora jej równowaga jest przesunięta w kierunku substratów [235]. Zaleca się jej prowadzenie w środowisku wody lub amin [236], jednak problemem jest też wydzielenie kwasu ze środowiska reakcji. Opracowano wiele katalizatorów tej przemiany [237, 238]. Omówieniu badań nad redukcją CO₂ do zestawionych w Schemacie 27A związków są poświęcone prace przeglądowe [6, 7, 239].

Reakcje elektrochemicznej redukcji można prowadzić w środowisku wodnym lub innych rozpuszczalnikach protonowych. W środowisku wodnym produktami reakcji są związki wyszczególnione na Schemacie 27B [240], przy czym trzeba stosować zwiększone ciśnienia ze względu na słabą rozpuszczalność CO₂ w wodzie. Stosowano inne rozpuszczalniki (dimetyloformamid, metanol), znacznie zwiększające rozpuszczalność tego gazu. Przydatnym medium reakcyjnym okazały się ciecze jonowe, w których rozpuszczalność CO₂ jest duża. W środowisku tym CO₂ ulega redukcji do bardziej stabilnego, niż w środowisku wodnym, anionorodnika CO₂⁻, który w reakcji z wodorem daje kwas mrówkowy [241]. Cechą charakterystyczną przedstawionych reakcji (Schemat 27B) jest, że nadpotencjały E⁰ redukcji CO₂ (względem standardowej elektrody wodorowej) przesuwają się w kierunku wartości dodatnich wraz ze wzrostem liczby elektronów, biorących udział w reakcji, co oznacza, że są one bardziej preferowane od reakcji, przebiegających z udziałem jednego lub dwóch elektronów. Procesy elektroredukcji są prowadzone z udziałem katalizatorów homogenicznych, które wpływają na obniżenie wartości nadpotencjałów E⁰ oraz pozwalają na otrzymywanie pożądanego produktu [242]; z tych względów często się mówi o elektrokatalitycznej redukcji CO₂. Bardziej szczegółowe omówienie reakcji elektroredukcji ditlenku węgla Czytelnik znajdzie w pracach przeglądowych [8, 243].

Redukcji fotochemicznej ditlenku węgla poświęca się wiele prac, upatrując w tym procesie możliwość wykorzystania „ekologicznie czystej” energii światła słonecznego. Reakcje te trzeba prowadzić z udziałem katalizatorów heterogenicznych lub homogenicznych. Rolę katalizatorów heterogenicznych spełniają półprzewodniki. Inoue i in. jako pierwsi opisali proces redukcji CO₂ w środowisku wody, naświetlając zawieszoną TiO₂ lampą rtęciową lub ksenonową; produktami reakcji były: aldehyd mrówkowy, kwas mrówkowy i metanol oraz śladowe ilości metanu [244]. Spośród wielu przebadanych półprzewodników największe znaczenie zyskał TiO₂, a zwłaszcza jego polimorficzna odmiana: anataz, ponieważ posiada on pasmo wzbronione o dużej energii (3,2 eV) i pozwala połączyć proces fotoredukcji CO₂ z fotolizą wody dostarczającej elektrony. Proponuje się następujący przebieg reakcji

w środowisku rozpuszczalnika protonowego: generowanie elektronów o dużej energii w paśmie przewodnictwa dzięki absorpcji fotonu o energii większej od energii pasma wzbronionego (równanie 7), a następnie wytworzenie cząstek aktywnych z udziałem elektronu (równania 8 i 9) [245]:



Z reakcjami tymi współzawodniczą reakcje wieloelektronowe, przedstawione na Schemacie 27B. Możliwa reakcja elektronu z dziurą h^+ skutkuje wydzieleniem ciepła. Prowadzono wiele reakcji redukcji CO_2 w obecności TiO_2 w różnych warunkach. Badano wpływ ziaren anatazu na przebieg reakcji w temperaturze pokojowej i pod niewielkim ciśnieniem w świetle UV [246]; produktami reakcji były głównie metan i metanol. W reakcjach prowadzonych w fazie gazowej w obecności TiO_2 osadzonego na zeolicie Y, głównymi produktami były metanol i metan, obok niewielkich ilości tlenku węgla, etanu i etylenu [247]. Doniesiono o reakcjach przebiegających w obecności Pd- TiO_2 [248] i mezoporowatego TiO_2 domieszkowanego metalami szlachetnymi (głównie Pt) [249]; produktami reakcji były, odpowiednio, kwas mrówkowy/wodór, oraz metan i etylen. W reakcji prowadzonej w fazie gazowej w obecności TiO_2 domieszkowanego jonami Cu i Fe, powstawał głównie metan i etylen [250]. Poszukuje się innych, efektywnych katalizatorów półprzewodnikowych. Przykładem może być ostatnio opublikowana praca, w której stosowano nanolamelarne związki niobu: HNb_3O_8 i KNb_3O_8 [251]; okazały się one znacznie aktywniejszymi katalizatorami od TiO_2 , redukującymi CO_2 do CH_4 .

Do katalizatorów homogenicznych uczestniczących w omawianych reakcjach należą kompleksy metali przejściowych, a wśród nich głównie kompleksy renu i rutenu, zawierające ligandy chromoforowe. Posiadają one zdolność absorpcji dużej części widma światła słonecznego, stosunkowo duży czas życia stanu wzbudzonego, oraz zdolność aktywowania małych cząsteczek. Pierwszym doniesieniem była praca zespołu Lehna, który zastosował kompleks $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ jako sensybilizator (uczulacz), $CoCl_2$ jako katalizator koordynujący CO_2 oraz rozpuszczalnik protonowy – trietanolaminę jako donor wodoru [252]. Wadą tego układu katalizacyjnego była mała selektywność przemiany do CO, tworzenie wodoru jako głównego produktu reakcji oraz mała wydajność kwantowa ($\Phi = 0,012$). Zastosowanie kompleksu $[Re(bipy)(CO)_3X]$ ($X = Cl, Br$), działającego jednocześnie jako katalizator i sensybilizator, pozwoliło na osiągnięcie wydajności kwantowej 0,14 [253, 254]. Reakjom fotochemicznej redukcji CO_2 z udziałem kompleksów metali przejściowych poświęcono kilka prac przeglądowych [255–257]; w omawianych reakcjach uczestniczą zazwyczaj dwa elektrony, a produktami reakcji są: tlenek węgla i kwas mrówkowy/mrówczany. Poszukuje się coraz to nowych kompleksów, głównie renu, uczestniczących w selektywnej redukcji CO_2 do CO [258–260].

UWAGI KOŃCOWE

Znaczenie ditlenku węgla jako syntonu C1 w syntezie organicznej wydaje się ciągle rosnać dzięki rozwojowi katalizy homo- i heterogenicznej. Jednakże coraz szersze wdrażanie procesów opartych o ten dostępny w nieograniczonych ilościach, odnawialny surowiec, będzie możliwe po spełnieniu kilku warunków, które sformułował Aresta – jeden z pionierów chemii ditlenku węgla [3]. Muszą się one przyczynić do redukcji CO₂ w atmosferze; być bardziej energo – i materiałooszczędne od procesów, które mają zastąpić; muszą być realizowane w bezpiecznych, ekoprzyjaznych warunkach i ekonomicznie uzasadnione. Wdrożone dotąd procesy wydają się spełniać powyższe warunki. Duże zainteresowanie budzą reakcje redukcji CO₂ do metanolu i eteru dimetylowego oraz do kwasu mrówkowego. Produkty te mają istotne znaczenie w przemysłowej syntezie organicznej oraz wielorakie zastosowania (m.in. jako paliwa motorowe) – mówi się nawet o wdrażaniu tzw. „gospodarki metanolowej” [261]. Reakcje te wprawdzie zużywają wodór, który w ok. 61% jest uzyskiwany w procesach reformowania parą wodną paliw węglowodorowych (głównie metanu), generujących ditlenek węgla jako produkt uboczny, jednak tworzy się on w znacznie mniejszych ilościach aniżeli ilości, związane w powstałych produktach [13]. Uzyskiwanie wodoru z neutralnego, z punktu widzenia emisji CO₂, zgazowania biomasy oraz z elektrolizy H₂O z pomocą taniego, nie opartego na paliwach węglowych prądu wytwarzanego w instalacjach jądrowych, hydroelektrowniach i elektrowniach wiatrowych, przyczyni się do zintensyfikowania procesów redukcji CO₂ do wymienionych związków. Podkreśla się, że procesy te będą mogły być realizowane w małej skali w sprzyjających warunkach lokalnych, stanowiąc przykład wdrażanych ostatnio biorafinerii [262].

Wymienia się jeszcze inny, obok podanych przez Arestę, warunek skutecznego wiązania CO₂. Dotyczy on ilości i okresu wiązania CO₂ w produkcie finalnym [13]. Z tego punktu widzenia produkcja paliw, na które jest duże zapotrzebowanie, jest jednak mniej korzystna, gdyż związany w nich ditlenek węgla szybko trafia ponownie do atmosfery. Znacznie bardziej celowa jest synteza polimerów, w tym poliwęglanów; ich produkcja będzie rosła, a czas ich użytkowania jest znacznie dłuższy, aniżeli paliw. Skuteczne zmierzenie się z problemami, związanymi z utylizacją ditlenku węgla jako surowca chemicznego, stanowi jedno z wyzwań, przed jakim stoi współczesna i przyszła chemia.

PODZIĘKOWANIA

Pani prof. dr hab. inż. Bożena Kolarz przybliżyła mi nomenklaturę obowiązującą w chemii polimerów, a Pan prof. dr hab. inż. Artur Mucha przeczytał niniejszą pracę i podzielił się ze mną swoimi uwagami, za co Obojgu Państwu składam serdeczne podziękowania.

PIŚMIENNICWO CYTOWANE

- [1] *International Energy Agency (IEA)*, http://www.iea.org/index_info.asp?id=1959 [2011].
- [2] S. Tophan, [w:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Completely Revised Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003, Vol. 6, s. 393–411.
- [3] M. Aresta, [w:] *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, M. Aresta (red.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2010, s. 1.
- [4] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford – New York 1998.
- [5] B. Burczyk, *Zielona chemia. Zarys*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006, rozdz. 2.
- [6] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3703.
- [7] C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 6254.
- [8] C. Finn, S. Schnittger, L.J. Yellowlees, J.B. Love, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 1392.
- [9] J. Schneider, H. Jia, J.T. Muckerman, E. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2036.
- [10] K. Huang, C.-L. Sun, Z.-J. Shi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 2435.
- [11] A. Behr, *Angewandte Homogene Katalyse*, Wiley – VCH Verlag, GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2008.
- [12] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 8510.
- [13] M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T.E. Müller, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1216.
- [14] *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, M. Aresta (red.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2010.
- [15] S.N. Riduan, Y. Zhang, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 3347.
- [16] T. Sakakura, K. Kohno, *Chem. Commun.*, 2009, 1312.
- [17] T. Sakakura, C.-J. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2365.
- [18] a) D.J. Darensbourg, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2388;
b) X.-B. Lu, D.J. Darensbourg, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1462.
- [19] C. Song, *Catal. Today*, 2006, **115**, 2.
- [20] G.W. Coates, D.R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 6618.
- [21] B. Kamm, C.H. Christensen, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 1059.
- [22] A.J. Hunt, E.H.K. Sin, R. Marriott, J.H. Clark, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 306.
- [23] A. Behr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1988, **27**, 661.
- [24] J.C. Calabrese, T. Herskovitz, J.B. Kinney *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 5914.
- [25] T. Herskovitz, *Inorg. Synth.*, 1982, **21**, 99.
- [26] M. Aresta, C.F. Nobile, V.G. Albano, E. Forni, M. Manassero, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1975, 636.
- [27] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wathers, *Chemia Organiczna Cz. IV*, WNT, Warszawa 2011, rozdział 7.
- [28] H. Kolbe, E. Lautemann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1860, **113**, 125; **115**, 157.
- [29] H. Kolbe, *J. Prakt. Chem.*, 1874, **10**, 89.
- [30] R. Schmitt, *J. Prakt. Chem.*, 1885, **31**, 397.
- [31] O. Boullard, H. Leblanc, B. Besson, [w:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Completely Revised Edition, Wiley – VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003, Vol. 31, s. 721.
- [32] E. Ritzer, R. Sundermann, [w:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Completely Revised Edition, Wiley – VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003, Vol. 17, s. 327.

- [33] a) Z. Markovic, S. Markovic, N. Begovic, *J. Chem. Inf. Model.*, 2006, **46**(5), 1957;
b) Z. Markovic, S. Markovic, N. Manojlovic, J. Predojevic-Simovic, *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, **47**(4), 1520;
c) Z. Markovic, S. Markovic, *J. Chem. Inf. Model.*, 2008, **48**(1), 143.
- [34] A.S. Lindsey, H. Jeskey, *Chem. Rev.*, 1957, **57**, 583.
- [35] a) A. Correa, R. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 6201;
b) P. Mastalerz, *Chemia organiczna*, PWN Warszawa 1984, s. 339.
- [36] J. Eckstein, T. Koppe, M. Schwarz, M. Casutt, Patent DE 4411101 (1995).
- [37] U. Koop, H. Krummradt, M. Schwarz, J. Stoldt, J. Eckstein, S. Zehner, Patent DE 10001317 (2001).
- [38] D. Voet, J.G. Voet, *Biochemistry*, 4-th Edition, Wiley & Sons, New York 2011, s. 873.
- [39] a) N. Miyaura, Y. Yamamoto, [w:] *Comprehensive Organometallic Chemistry*, R.H. Grabtree, D.-M.P. Mingos (red.), Elsevier, Oxford 2007, s. 145;
b) A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 6722.
- [40] K. Ukai, M. Aoki, J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8706.
- [41] a) J. Takaya, S. Tadami, K. Ukai, N. Iwasawa, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 2697.
b) T. Ohishi, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 5792.
- [42] X. Zhang, W.-Z. Zhang, L.-L. Shi, C.-X. Guo, L.-L. Zhang, X.-B. Lu, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 6292.
- [43] C.S. Yeung, V.M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7826.
- [44] H. Ochiai, M. Jang, K. Hirano, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 2681.
- [45] a) M. Shi, M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 5057.
b) R.J. Franks, K.M. Nicholas, *Organometallics*, 2000, **19**, 1458.
- [46] R. Johansson, O.F. Wendt, *Dalton Trans.*, 2007, 488.
- [47] a) Y. Inoue, Y. Itoh, H. Hashimoto, *Chem. Lett.*, 1977, 855.
b) Y. Fukue, S. Oi, Y. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 2091.
- [48] H. Hoberg, S. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **236**, C28.
- [49] H. Hoberg, S. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **251**, C51.
- [50] H. Hoberg, A. Ballestros, A. Sigan, C. Jegat, A. Milchereit, *Synthesis*, 1991, 395.
- [51] H. Hoberg, S. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger, M. J. Romão, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **266**, 203.
- [52] H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.* 1987, **26**, 771.
- [53] D.C. Graham, C. Mitchell, M.I. Bruce, G.F. Metha, J.H. Bowie, M.A. Buntine, *Organometallics*, 2007, **26**, 6784.
- [54] M. Aresta, C. Pastore, P. Giannoccaro, G. Kovács, A. Dibenedetto, I. Pápai, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 9028.
- [55] C. Bruckmeier, M.W. Lehenmeier, R. Reichhardt, S. Vagin, B. Rieger, *Organometallics*, 2010, **29**, 2199.
- [56] S.Y.T. Lee, M. Cokoja, M. Drees, Y. Li, J. Mink, W.A. Herrmann, F.E. Kühn, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1275.
- [57] H. Hoberg, D. Schafer, B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **266**, 313.
- [58] H. Hoberg, S. Gross, A. Milchereit, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 571.
- [59] H. Hoberg, B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **266**, 321.
- [60] H. Hoberg, K. Jenni, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**, 810.
- [61] H. Hoberg, K. Jenni, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 153.
- [62] T. Tsuda, R. Sumiya, T. Saegusa, *Synth. Commun.*, 1987, **17**, 147.
- [63] G. Burkhart, H. Hoberg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, **21**, 76.
- [64] C.M. Williams, J.B. Johnson, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14936.

- [65] S. Li, W. Yuan, S. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 2578.
- [66] T. Fujihara, T. Xu, K. Semba, J. Terao, Y. Tsuji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 523.
- [67] J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15234.
- [68] Y. Zhang, S.N. Riduan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 6210.
- [69] I.I.F. Boogaerts, S.P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 8858.
- [70] L. Zhang, J. Cheng, T. Ohishi, Z. Hou, *An gew. Chem . Int. Ed.*, 2010, **49**, 8670.
- [71] I.I.F. Boogaerts, G.C. Fortman, M.R.L. Furst, J.S.C. Cazin, S.P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 8674.
- [72] L. Ackermann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 3842.
- [73] Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1976, 605.
- [74] A. Musco, C. Perego, V. Tartari, *Inorg. Chim. Acta*, 1978, **28**, L147.
- [75] A. Behr, K.-D. Juszak, W. Keim, *Synthesis*, 1983, 574.
- [76] A. Behr, R. He, K.-D. Juszak, C. Krüger, Y. Tsay, *Chem. Ber.*, 1986, **119**, 991.
- [77] A. Behr, P. Bahke, M. Becker, *Chem. Ing. Tech.*, 2004, **76**, 1828.
- [78] A. Behr, P. Bahke, B. Klinger, M. Becker, *J. Mol. Catal. A: Chemistry*, 2007, **267**, 149.
- [79] A. Behr, G. Henze, *Green Chem.*, 2011, **13**, 25; i piśmiennictwo tam cytowane.
- [80] D. Walther, E. Dinjus, H. Görls, J. Sieler, O. Lindqvist, L. Andersen, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **286**, 103.
- [81] A. Behr, U. Kanne, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **317**, C41.
- [82] a) A.J. Bazarov, *J. Prakt. Chem.*, 1870, **2**(1), 283.
b) J.H. Meessen, H. Petersen, [w:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Completely Revised Edition, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003 , Vol. 37, s. 683.
- [83] a) F. Bigi, R. Maggi, G. Sartori, *Green Chem.*, 2000, **2**, 140.
b) Z.-Z. Yang, L.-N. He, J. Gao, A.-H. Liu, B. Yu, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 6602.
- [84] R.K. Khanna, M.H. Moore, *Spectrochim. Acta Part A*, 1999, **55**, 961.
- [85] M. Aresta, E. Quaranta, *Tetrahedron*, 1992, **48**, 1515.
- [86] M. Aresta, A. Dibenedetto, E. Quaranta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 3359.
- [87] R.N. Salvatore, S.I. Shin, A.S. Nagle, K.W. Jung, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 1035.
- [88] R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.*, 2005, **233**, 1.
- [89] M. Abla, J.-C. Choi, T. Sakakura, *Green Chem.*, 2004, **6**, 524.
- [90] P. Jäger, C.N. Rentzea, H. Kieczka, [w:] *Ullmann's Encyklopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Completely Revised Edition, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003, Vol. 6, s. 207.
- [91] P. Adams, F.A. Baron, *Chem. Rev.*, 1965, **65**, 567.
- [92] A.M. Tafets, J. Weigung, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2035.
- [93] V.L.K. Valli, H. Alper, *Organometallics*, 1995, **14**, 80.
- [94] D.B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, G. Pampaloni, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 3857.
- [95] E. Quaranta, M. Aresta, [w:] *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, M. Aresta (red.), Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2010, s. 121.
- [96] W.D. McGhee, T. E. Waldman, Patent US 5189205 (1993).
- [97] T.E. Waldman, W.D. McGhee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, ,957.
- [98] G. Chandra, M.F. Lappert, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1965, **1**, 83.
- [99] Y. Tang, L.N. Zackarov, A.L. Rheingold, R.A. Kemp, *Organometallics*, 2004, **23**, 4788.
- [100] H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2007, **633**, 2191.
- [101] a) H. Kawanami, Y. Ikushima, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 3841.
b) H. Kawanami, H. Matsumoto, Y. Ikushima, *Chem. Lett.*, 2005, **34**, 60.

- [102] M.T. Hancock, A.R. Pinhas, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 5457.
- [103] a) R. Nomura, M. Yamamoto, H. Matsuda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1097, **26**, 1056;
b) B.M. Bhanage, S.-I. Fujita, Y. Ikushima, M. Arai, *Green Chem.*, 20003, **5**, 340.
- [104] a) T.-A. Mitsudo, Y. Hori, Y. Yamakawa, Y. Watanabe, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 4417;
b) Y. Kayaki, N. Mori, T. Ikariya, *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 6491.
- [105] J. Fournier, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 1721.
- [106] M.R. Barbachyn, C.W. Ford, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 2010.
- [107] S.J. Mohri, *J. Synth. Org. Chem. Jpn*, 2001, **59**, 514.
- [108] T. Mizuno, N. Okamoto, T. Ito, T. Miyata, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 1951.
- [109] T. Mizuno, Y. Ishino, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 3155.
- [110] T. Sakakura, J.-C. Choi, P. Saito, T. Masuda, T. Sako, T. Oryiama, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 4506.
- [111] T. Sakakura, Y. Saito, M. Okamo, J.-C. Choi, T. Sako, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 7095.
- [112] J.-C. Choi, I.N. He, H. Yasuda, T. Sakakura, *Green Chem.*, 2002, **4**, 230.
- [113] a) M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 3256;
b) M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, I. Papai, G. Schubert, *Top. Catal.*, 2006, **40**, 71.
- [114] J.-C. Choi, T. Sakakura, T. Sako, *J. Am., Chem. Soc.*, 1999, **121**, 3793.
- [115] a) D. Ballivet-Tkatchenko, T. Jerphagnon, R. Ligabue, J. L. Plasserant, D. Poinot, *Appl. Catal. A: General*, 2003, **255**, 93;
b) K. Kohno, J.-C. Choi, Y. Ohshima, A. Yili, H. Yasuda, T. Sakakura, *J. Organomet. Chem.*, 2008, **693**, 1389.
- [116] a) D. Ballivet-Tkatchenko, H. Chermette, L. Plasseraud, O. Walter, *Dalton Trans.* 2006, 5167;
b) D. Ballivet-Tkatchenko, S. Chambrey, R. Keiski, R. Ligabue, L. Plasseroud, P. Richard, H. Turunen, *Catal. Today*, 2006, **115**, 80.
- [117] K.T. Jung, A.T. Bell, *J. Catal.*, 2001, **204**, 339.
- [118] Y. Ikeda, T. Sakakura, K. Tomishige, K. Fujimoto, *Catal. Lett.*, 2000, **66**, 59.
- [119] a) M. Wang, N. Zhao, J. Li, W. Zhao, F. Xiao, W. Wei, Y. Sun, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 8972;
b) M. Wang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 7596.
- [120] X.-J. Feng, X.-B. Lu, R. He, *Appl. Catal. A: General*, 2004, **272**, 347; i piśmiennictwo tam cytowane.
- [121] B.M. Bhanage, S.-I. Fujita, Y. Ikushima, K. Torii, M. Arai, *Green Chem.*, 2003, **5**, 71; i piśmiennictwo tam cytowane.
- [122] K. Komiya, S. Fukuoka, M. Aminaka, K. Hasegawa, H. Hachiya, H. Okamoto, T. Watanabe, H. Yoneda, I. Fukawa, T. Dozono, [w:] *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, P.T. Anastas, T.C. Williamson (red.), ACS Symp. Ser. 626, Washington, D.C., 1996, s. 20.
- [123] S. Fukuoka, M. Kuwamura, K. Komiya, M. Toji, H. Hachiya, K. Hasegawa, M. Aminaka, H. Okamoto, I. Fukawa, S. Kono, *Green Chem.*, 2003, **5**, 497.
- [124] U. Romano, F. Rivetti, N. Di Muzio, Patent USA 4318862 (1979).
- [125] a) M. MassiMauri, U. Romano, R. Terei, P. Rebora, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, **19**, 396
b) I.J. Drake, K.L. Furdala, A.T. Bell, T.D. Tilley, *J. Catal.*, 2005, **230**, 14.
- [126] P. Tundo, M. Selva, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 1399.
- [127] A.-A. G. Shaikh, S. Sivaram, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 951.
- [128] J. R. Machac, E. T. Marquis, S. A. Woodrum, Patent US 654438 (2006).
- [129] A. Deswartvaegher, B. Forestier, S. Miard, J. P. Senet, R. S. Thiebaud, D. Cristea, P. De Caro, G. Giacinti, Patent WO 056558 (2006).
- [130] a) D. Guyomard, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, 3071;
b) K. Xu, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4303.

- [131] M.A. Pacheto, L.C. Marshall, *Energy Fuels*, 1997, **11**, 2.
- [132] X. Li, H. Chen, Z. Zhu, H. Zhen, *Energy Conv. Manage.*, 2006, **47**, 1438.
- [133] J.A. Cella, S.W. Bacon, *J. Org. Chem.*, 1984, **49**, 1122.
- [134] Y.R. Jorapur, D.Y. Chi, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 10774.
- [135] S. Han, M. Luo, X. Zhan, Z. He, L. Xiong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 5433.
- [136] P. Koch, U. Romano, Patent EP 0089707 (1983).
- [137] S. Gryglewicz, F.A. Oko, G. Gryglewicz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**, 5007.
- [138] J. Kępiński, *Technologia nieorganiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1984.
- [139] B. Sshäffner, F. Schäffner, S.P. Verevkin, A. Börner, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4554.
- [140] K. Tomishige, H. Yasuda, Y. Yoshida, M. Nurunnabi, B. Li, K. Kunimori, *Green Chem.*, 2004, **6**, 206.
- [141] Y. Du, L. N. He, D. L. Kong, *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 1754.
- [142] Y. Du, D.-L. Kong, H.-Y. Wang, F. Cai, J.-S. Tian, I.-Q. Wang, L.-N. He, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2005, **241**, 233.
- [143] M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Nocito, C. Pastore, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2006, **257**, 149.
- [144] G. Rokicki, P. Rakoczy, P. Parsuchowski, M. Sobiecki, *Green Chem.*, 2005, **7**, 529.
- [145] Y. Patel, J. George, S.M. Pillai, P. Munshi, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1056.
- [146] S.C. Kim, Y.H. Kim, H. Lee, D.Y. Yoon, B.K. Song, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2007, **49**, 75.
- [147] D. Ballivet-Tkatchenko, A. Dibenedetto, [w:] *Carbon Dioxide as Chemical Feedstosk*, M. Aresta (red.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2010, s. 194.
- [148] B.M. Bhanage, S. Fujita, Y. Ikushima, M. Arai, *Green Chem.*, 2003, **5**, 429.
- [149] W.Y., Su, G.P. Speranza, Patent US 5003084 (1991).
- [150] M. Doya, T. Ohkawa, Y. Kanbata, A. Okmota, Patent US 5349077 (1994).
- [151] S. Claude, Z. Mouloungui, J.-W. Yoo, A. Gaset, Patent US 6025504 (2000).
- [152] C. Sylvain, Z. Mouloungui, J.-W. Yoo, A. Gaset, *UE Pat. Appl. EP 0955298B1* (2001).
- [153] J.-H. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Fifth completely revised edition, Wiley-VCH Verlag, GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2010, s. 156.
- [154] M. Lichtenwalter, J. Cooper, Patent US 2773070 (1956).
- [155] P. McClellan, Patent US 2873282 (1959).
- [156] G. Rokicki, W. Kuran, B.P. Marciniak, *Monat. Chem.*, 1984, **115**, 205.
- [157] N. Kichara, N. Hara, T. Endo, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 6198.
- [158] J. Ma, J. Liu, Z. Hang, B. Han, *Green Chem.*, 2012, **14**, 2410.
- [159] J.-Q. Wang, D.-L. Kong, J.-Y. Chen, F. Cai, L.-N. He, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2006, **249**, 143.
- [160] T. Sakai, Y. Tsutsumi, T. Ema, *Green Chem.*, 2008, **10**, 337.
- [161] W. L. Dai, S. L. Lui, S.F. YiN, C.T. Au, *Appl. Catal. A : General*, 2009, **366**, 2.
- [162] L. Han, H. Li, S.-J. Choi, M.-S. Parrk, S.-M. Lee, Y.-J. Kim, D.-W. Park, *Appl. Catal. A: General*, 2012, **429-430**, 67.
- [163] J. Sun, S.J. Zhang, W.G. Cheng, J. Y. Ren, *Tetrahedron Lett.*, 2008 **49**, 3588.
- [164] Y. Zhang, S. Yin, S. Luo, C.T. Au, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 3951.
- [165] J. Sun, J. Wang, W. Cheng, J. Zhang, X. Li, S. Zhang, Y. She, *Green Chem.*, 2012, **14**, 654.
- [166] H. Kawanami, Y. Ikushima, *Chem. Commun.*, 2000, 2089.
- [167] M. Aresta, A. Dibenedetto, L. Gianfrate, C. Pastore, *Appl. Catal. A: General*, 2003, **255**, 5.
- [168] T. Ema, Y. Miyazaki, S. Koyama, Y. Yano, T. Sakai, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 4489; i piśmiennictwo tam cytowane.
- [169] X.-B. Lu, X.-J. Feng, R. He, *Appl. Catal. A: General*, 2002, **234**, 25.
- [170] R.L. Paddock, S.T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11498.
- [171] A. Decortes, A.M. Castilla, A.W. Kleij, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 9822.

- [172] D.J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 10765
- [173] M. Aresta, A. Dibenedetto, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2002, **182-183**, 399.
- [174] F. Chen, T. Dong, T. Xu, X. Li, C. Hu, *Green Chem.*, 2011, **13**, 2518.
- [175] K. Uemura, T. Kawaguchi, H. Takayama, A. Nakamura, Y. Inoue, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1999, **139**, 1.
- [176] Y. Gu, F. Shi, Y. Deng, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 391.
- [177] T. Skwarski, [w:] *Chemia polimerów*, Z. Florjańczyk., S. Pęczek (red.), wydanie drugie poprawione i uzupełnione, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2002, t. II, s. 247-250.
- [178] *Encyklopedia Techniki. Chemia*, wydanie 4, WNT, Warszawa 1993, s. 569.
- [179] K. Komiya, S. Fukuoka, M. Kawamura, Patent US 5840826 (1998).
- [180] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, 1969, **130**, 210.
- [181] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.*, 1969, **7**, 287.
- [182] W. Kuran, S. Pasynkiewicz, J. Skupińska, A. Rokicki, *Makromol. Chem.*, 1976, **177**, 11
- [183] W. Kuran, S. Pasynkiewicz, J. Skupińska, *Macromol. Chem. Phys.*, 1976, **177**, 1283.
- [184] A. Rokicki, W. Kuran, *Makromol. Chem.*, 1979, **180**, 2153.
- [185] W. Kuran, T. Litoś, *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, **195**, 977.
- [186] A. Rokicki, W. Kuran, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, 1981, **C21**, 135.
- [187] M. Kobayashi, S. Inoue, T. Tsuruta (Eds.), *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1973, Ed. II, 2383.
- [188] K. Soga, E. Imai, I. Hattori, *Polym. J.*, 1981, **13**, 407.
- [189] D.J. Darensbourg, M.W. Holtcamp, J.H. Reibenspies, *Polyhedron*, 1996, **15**, 2341.
- [190] Y.-Q. Zheng, J.-L. Liu, H.-L. Zhang, *Z. Kristallogr.* 2000, **215**, 535.
- [191] A. Rokicki, Patent US 4943677 (1990).
- [192] N. Takeda, S. Inoue, *Makromol. Chem.*, 1978, **179**, 1377.
- [193] K. Nakano, T. Kamada, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7274.
- [194] E.K. Noh, S.J. Na, S. Sujith, S.-W. Kim, B. Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8082.
- [195] S.D. Thorat, P.J. Phillips, V. Semenov, A. Gakh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **89**, 1163.
- [196] T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules*, 1982, **15**, 682.
- [197] W.-M. Ren, X. Zhang, Y. Liu, J.-F. Li, H. Wang, X.-B. Lu, *Macromolecules*, 2010, **43**, 1396.
- [198] J.E. Seong, S.J. Na, A. Cyriac, B.-W. Kim, B.Y. Lee, *Macromolecules*, 2010, **43**, 903.
- [199] Z. Shern, X. Chen, Y. Zhang, *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, **195**, 2003.
- [200] W. Kuran, T. Litoś, M. Abramczyk, A. Dawidek, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. A*, 1998, **35**, 427.
- [201] I. Kim, M. J. Yi, S. H. Byun, D. W. Park, B. U. Kim, C. S. Ha, *Macromol. Symp.*, 2005, **224**, 181.
- [202] S. Inoue, H. Koinuma, Y. Yokoo, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, 1971, **143**, 97.
- [203] T. Aida, M. Ishikawa, S. Inoue, *Macromolecules*, 1986, **19**, 8.
- [204] M. Cheng, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 11018.
- [205] C.M. Byrne, S.D. Allen, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 11404.
- [206] A. Baba, H. Meishou, H. Matsuda, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1984, **5**, 665.
- [207] D.J. Darensbourg, P. Ganguly, W. Choi, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3831.
- [208] K. Soga, W.Y. Chiang, S. Ikieda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1974, **12**, 121.
- [209] O. Ihata, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 717.
- [210] W. Kuran, A. Rokicki, W. Wielgopalan, *Makromol. Chem.*, 1978, **179**, 2545.
- [211] W. Kuran, *Prog. Polym. Sci.*, 1998, **23**, 919.
- [212] G.W. Coates, D.R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 6618.
- [213] M.R. Kember, A. Buchard, C.K. Williams, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 141.
- [214] S. Klaus, M.W. Lehenmeier, C.E. Anderson, B. Rieger, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1460.
- [215] D.J. Darensbourg, S. J. Wilson, *Green Chem.*, 2012, **14**, 2665.
- [216] <http://www.novomer.com/?action=CO2> (dostęp 14. 08. 2012).

- [217] <http://www.empovermaterials.com> (dostęp 14. 08. 2012).
- [218] S. Hofacker, Patent EP 1632512 (2006).
- [219] ZS prasy zagranicznej, Przem. Chem., 2012, **91**, 1327.
- [220] W. Brostow, M. Hess, B. L. Lopez, *Macromolecules*, 1994, **27**, 2262.
- [221] H.-E. Carius, A. Schönhals, D. Guigner, T. Sterzynski, W. Brostow, *Macromolecules*, 1996, **29**, 5017.
- [222] J.F. Rabek, *Współczesna wiedza o polimerach*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008, s. 387.
- [223] H.F. Kuhfuss, W.J. Jackson, Patent US 3778410 (1973).
- [224] W.J. Jackson Jr., H.F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci. Phys.*, 1976, **14**, 2043.
- [225] T.-K. Kang, Y. Kim, W.-J. Cho, C.-S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **80**, 1085.
- [226] Y. Kosugi, Y. Imaoka, F. Gotoh, M.A. Rahim, Y. Matsui, K. Sakanishi, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**, 817.
- [227] M.A. Rahim, Y. Matsui, Y. Kosugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 2002, **75**, 619.
- [228] E. Grzywa, J. Molenda, *Technologia podstawowych syntez organicznych*, Wydanie trzecie zmienne, WNT, Warszawa 2000, t. 1, s. 383.
- [229] M. Taniewski, *Przem. Chem.*, 2012, **91**, 492.
- [230] H.-J. Arpe, zob. [153, s. 30–32].
- [231] F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, *J. Catal.*, 2007, **249**, 185.
- [232] B. Doss, C. Ramos, S. Atkins, *Energy Fuel*, 2009, **23**, 4647.
- [233] F. Pontzen, W. Liebner, V. Gromemann, M. Rothaemel, B. Ahlers, *Catal. Today*, 2011, **171**, 242.
- [234] H.-J. Arpe, zob. [153, s. 42].
- [235] P.G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 259.
- [236] W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **34**, 2207.
- [237] F. Hutschka, A. Dedieu, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **34**, 1742.
- [238] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14168.
- [239] G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today*, 2009, **148**, 191.
- [240] K. Tanaka, D. Ooyama, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **226**, 211.
- [241] B.C. M. Martindale, R.G. Compton, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 6487.
- [242] J.P. Collin, J.P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.*, 1989, **93**, 245.
- [243] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, *J. Electroanal. Chem.* 2006, **594**, 1.
- [244] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature*, 1979, **277**, 637.
- [245] P. Usubharatana, G. McMartin, A. Veawab, P. Tontiwachwuthikul, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 2558.
- [246] K. Kočí, L. Obalová, L. Matějová, D. Plachá, Z. Lacný, J. Jirkovský, O. Šalcová, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, **89**, 494.
- [247] M. Anpo, T.-H. Kim, M. Matsuoka, *Catal. Today*, 2009, **142**, 114.
- [248] V. Heleg, I. Willner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 2113.
- [249] X. Li, Z. Zhuang, W. Li, H. Pan, *Appl. Catal. A : General*, 2012, **429-430**, 31.
- [250] T.V. Nguyen, S.C. Jeffrey, *Appl. Catal. A : General*, 2008, **335**, 112.
- [251] X. Li, H. Pan, W. Li, Z. Zhuang, *Appl. Catal. A: General*, 2012, **413-414**, 103.
- [252] M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta*, 1979, **62**, 1345.
- [253] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983, 536.
- [254] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, 1989, **69**, 1990.
- [255] E. Fujita, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **185-186**, 373.
- [256] R.A. Kirgan, B.P. Sullivan, D.P. Rillema, *Top. Curr. Chem.*, 2007, **281**, 45.
- [257] E.B. Cole, A.B. Bocarsly, [w:] *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, M. Aresta (red.), Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 20120, s. 291.

-
- [258] H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2023.
- [259] B. Kumar, J.M. Smieja, C.P. Kubiak, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 14220.
- [260] J. Agarwal, B.C. Sanders, E. Fujita, H.F. Schaefer, T.C. Harrop, J. T. Muckerman, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 6797.
- [261] G.A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 2636.
- [262] B. Burczyk, *Wiad. Chem.*, 2009, **63**, 739.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 listopada 2012

2,2'-DIHYDROKSY-1,1'-BINAFTYL (BINOL) I JEGO POCHODNE. WYBRANE SYNTEZY I ZASTOSOWANIE. CZĘŚĆ II

2,2'-DIHYDROXY-1,1'-BINAPHTHYL (BINOL) AND ITS DERIVATIVES: SELECTED SYNTHESIS METHODS AND APPLICATIONS. PART II

Dorota Krasowska

*Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych w Łodzi,
Polska Akademia Nauk
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź, Poland
e-mail: dkras@cbmm.lodz.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Zastosowanie BINOL-u i jego pochodnych w wybranych reakcjach syntezy asymetrycznej
 - 1.1. Reakcje asymetrycznej redukcji z udziałem optycznie czynnych pochodnych BINOL-u
 - 1.1.1. Redukcja prochiralnych ketonów
 - 1.1.2. Asymetryczna redukcja imin
 - 1.2. Reakcje asymetrycznego utleniania
 - 1.2.1. Epoksydowanie α,β -nienasyconych związków karbonylowych
 - 1.2.2. Enancjoselektywne utlenienie sulfidów
 - 1.2.2.1. Binaftyłowe pochodne jako ligandy w reakcjach utleniania katalizowanych pochodnymi metaloorganicznymi
 - 1.2.2.2. Rozdział kinetyczny sulfotlenków
 - 1.3. Asymetryczna reakcja Dielsa-Aldera
2. Zastosowanie pochodnych binaftyłowych w różnicowaniu chiralnych połączeń organicznych za pomocą spektroskopii NMR
3. Przykłady nieklasycznego rozdziału optycznego z wykorzystaniem pochodnych BINOL-u

Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

mgr Dorota Krasowska urodziła się w 1979 roku w Stalowej Woli. W 2005 roku ukończyła studia chemiczne na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Po ukończeniu studiów rozpoczęła pracę w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi. W 2007 roku rozpoczęła studia doktoranckie w Zakładzie Chemii Heteroorganicznej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych pod kierunkiem prof. Józefa Drabowicza. Głównym profilem jej badań jest synteza związków organicznych zawierających stereogeniczny atom siarki lub fosforu oraz chiralnych układów politiofenowych jako wydajnych komponentów w urządzeniach elektronicznych o wymiarach molekularnych.

ABSTRACT

An invention of new catalytic strategies for stereoselective synthesis is of current *interest to many laboratories worldwide*. Over the past few decades a remarkable progress in the field of stereocontrolled synthesis has been achieved with chiral 1,1'-binaphthyl compounds. Optically active 1,1'-binaphthyl-2,2'-diol (BINOL) and its derivatives due to their axial dissymmetry and molecular flexibility have been widely utilized as chiral ligands and auxiliaries in stoichiometric or catalytic asymmetric reactions, such as metal-catalysed transformations and enantioselective organocatalysis. BINOL and its functionalized analogues have demonstrated remarkable chiral discrimination properties. Extensive studies on molecular recognition provided the successful results in the application of BINOL as a host for an optical resolution of racemic guests and as a chiral NMR shift reagent for the determination of chiral compounds. It has been found that the axial chirality of binaphthyl units in host molecules is crucial contribution to their stereoselective complexation with chiral guests.

Keywords: BINOL, atropoisomers, oxidative coupling, optical resolution, enantioselective synthesis, chiral ligands

Słowa kluczowe: BINOL, atropoizomery, utleniające sprzężanie, enancjoselektywna synteza, chiralne ligandy

WPROWADZENIE

Pionierskie badania nad wykorzystaniem 1,1'-dihydroksy-2,2'-binaftylu i jego pochodnych w stereokontrolowanej syntezie organicznej wykonał Noyori w 1979 r., przeprowadzając enancjoselektywne redukcje ketonów i aldehydów z użyciem BINOL-u jako chiralnego liganda w kompleksach z wodorkiem litowo-glinowym. Od tego odkrycia BINOL i jego zmodyfikowane pochodne znalazły zastosowanie jako chiralne ligandy w szerokiej gamie katalizowanych metalami reakcji asymetrycznych, takich jak asymetryczne uwodornienie ketonów, imin, allilowanie aldehydów i imin, enancjoselektywne epoksydowanie olefin, reakcje aldolowe i nitroaldolowe, przegrupowane Claisena, reakcje (hetero) Dielsa-Aldera, reakcje Baylisa-Hillmana, Michaela, Baeyera-Villigera czy Pudovika. Wraz z rozwojem nowych katalitycznych układów organometalicznych opartych na szkielecie binaftylowym równolegle prowadzono badania nad wykorzystaniem pochodnych BINOL-u jako organokatalizatorów lub chiralnych substancji pomocniczych. Związki o szkielecie 1,1'-binaftylowym posiadają symetrię C₁ lub C₂ w zależności od typu podstawienia ligandów, wykazując chiralność osiową. Występowanie tego typu izomerii optycznej w strukturach związków binaftylowych odpowiada za wysoką indukcję asymetryczną w stereokontrolowanej syntezie związków organicznych. Wykorzystanie BINOL-u i jego pochodnych w dziedzinie chemii supramolekularnej przyniosło nie mniej znaczące korzyści. Makrocycliczne cząsteczki, w tym etery koronowe oparte na szkielecie binaftylowym, zdolne są do tworzenia selektywnych kompleksów typu gość-gospodarz. Tego typu specyficzne oddziaływania cząsteczki receptora molekularnego z chiralnymi cząsteczkami gościa znane pod pojęciem chiralnego rozpoznawania szybko znalazły zastosowanie w rozdziale optycznym mieszanin racemicznych aminokwasów, aminoalkoholi, aminoestrów, amin, cukrów, i wielu innych indywidualów chemicznych. Pochodne BINOL-u, w tym układy makrocycliczne kowalencyjnie związane z różnymi żywicami polimerowymi, wykorzystywane są jako chiralne fazy stacjonarne w chromatografii enancjoselektywnej. Atropoizomeryczne pochodne 1,1'-binaftylu, zarówno BINOL jak i jego podstawione analogi, dzięki zdolności do chiralnego różnicowania z powodzeniem stosowane są do wyznaczania nadmiaru enancjomerycznego związków organicznych za pomocą spektroskopii NMR.

1. ZASTOSOWANIE BINOL-u I JEGO POCHODNYCH W WYBRANYCH REAKCJACH SYNTEZY ASYMETRYCZNEJ

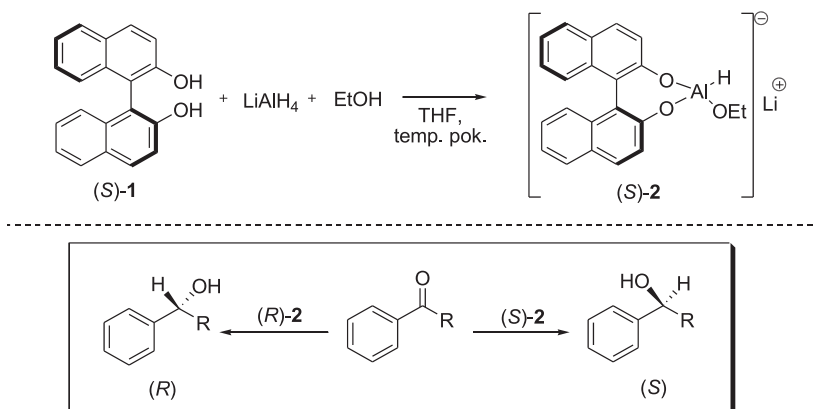
1.1. REAKCJE ASYMETRYCZNEJ REDUKCJI Z UDZIAŁEM OPTYCZNIE CZYNNYCH POCHODNYCH BINOL-u

1.1.1. REDUKCJA PROCHIRALNYCH KETONÓW

Pośród reakcji asymetrycznych jedną z najczęściej badanych jest enancjoselektywna redukcja prochiralnych ketonów oparta na addycji nukleofilowej anionu wodorkowego do karbonylowego atomu węgla. Aby redukcja połączeń karbonylowych miała przebieg asymetryczny konieczne jest wprowadzenie do środowiska reakcji chiralnych ligandów, katalizatorów czy też optycznie czynnych odczynników redukujących w postaci kompleksów.

Wysoką zdolność enancjoróżnicującej redukcji prochiralnych ketonów do alkoholi wykazuje binafitylowy kompleks glinowy BINAL-H otrzymany w 1979 roku przez Noyori [1, 2] z LiAlH_4 , równomolowych ilości BINOL-u i alifatycznego alkoholu (np. etanolu).

Dla wszystkich przebadanych ketonów alkilowo-fenylowych indukcja asymetryczna była wysoka, a konfiguracja finalnego karbinolu zależała od absolutnej konfiguracji atropoizomerycznego ligandu (Schemat 1).



keton	konf. BINAL-H 2	chiralny alkohol		
		wydajność [%]	ee [%]	konf.
PhC(O)Me	R	61	95	R
PhC(O)Et	S	62	98	S
PhC(O) <i>n</i> -Pr	S	92	100	S

keton	konf. BINAL-H 2	chiralny alkohol		
		wydajność [%]	ee [%]	konf.
PhC(O) <i>n</i> -Bu	S	64	100	S
PhC(O) <i>i</i> -Pr	S	68	71	S
PhC(O) <i>t</i> -Bu ^a	R	80	44	R

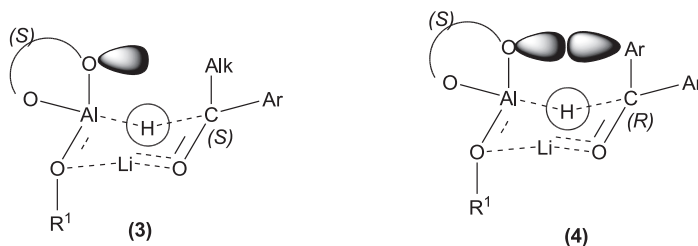
Warunki reakcji: 3 ekwiwalenty molowe BINAL-H, -100°C/3 h -78°C/16 h, THE,

^a temperatura reakcji -100°C - temp. pok./12 h

Schemat 1. Enancjoselektywna redukcja ketonów alkilowo-fenylowych za pomocą BINAL-H (2)

Scheme 1. Enantioselective reduction of alkyl phenyl ketones with BINAL-H (2)

Noyori zaproponował stereochemiczny model reakcji redukcji grupy karbonylowej w oparciu o mechanizm zakładający powstawanie trwalszego energetycznie, cyklicznego sześcioczłonowego stanu przejściowego o strukturze krzesłowej. Relatywnie większa stabilność stanu przejściowego (3) w porównaniu do (4) wynika, w pierwszej kolejności, z oddziaływań pomiędzy auksjalnie rozmieszczonymi podstawnikami: alkoksylowym tlenem binaftyli oraz grupą Alk (alkilową) przy karbonylowym atomie węgla ketonu. Dlatego też stan przejściowy z aksjalnie usytuowanym arylowym (nienasyconym) podstawnikiem (struktura 4) jest destabilizowany poprzez oddziaływanie wolnej pary elektronowej alkoksylowego atomu tlenu z elektronami π pierścienia benzenu. Kierunek i stopień enancjoselektywnej redukcji z (*S*)-BINAL-H jest wymuszony poprzez stabilizację sześcioczłonowego cyklicznego stanu przejściowego, w którym elektronowy wpływ podstawników przy karbonylowym atomie węgla ma zasadnicze znaczenie, natomiast efekty steryczne wydają się odrywać mniejszą rolę (Schemat 2).

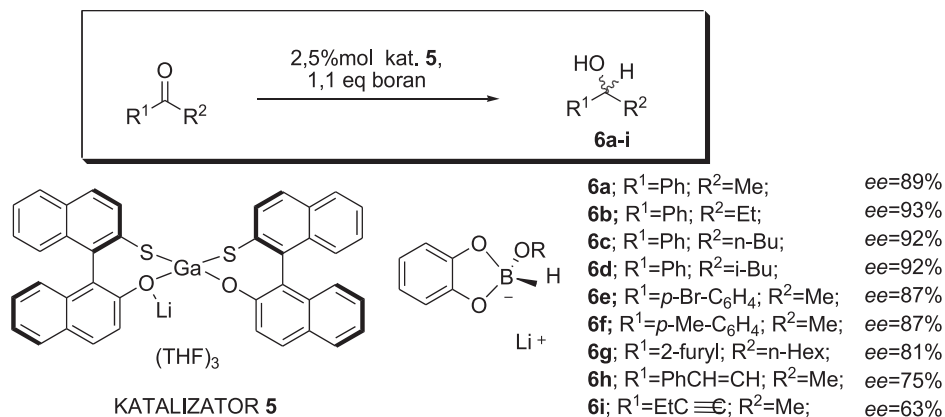


Schemat 2. Model stanu przejściowego reakcji redukcji ketonów z (*S*)-BINAL-H

Scheme 2. Transition-state model for reduction of ketones with (*S*)-BINAL-H

W 1999 roku Ford i Woodward [3] opisali enancjoselektywną redukcję ketonów do alkoholi z zastosowaniem kompleksu galu z 2-hydroksy-2'-merkapto-1,1'-binaftyliem. Mieszanina dwóch moli monotobinaftolu z LiGaH_4 w połączeniu z katecholoboranem jako źródłem anionu wodorkowego dostarczała wysoce enancjoróżnicującego odczynnika 5 do katalitycznej redukcji szerokiej gamy ketonów. Kompleks ten wyizolowany w postaci ciała stałego i scharakteryzowany, okazał

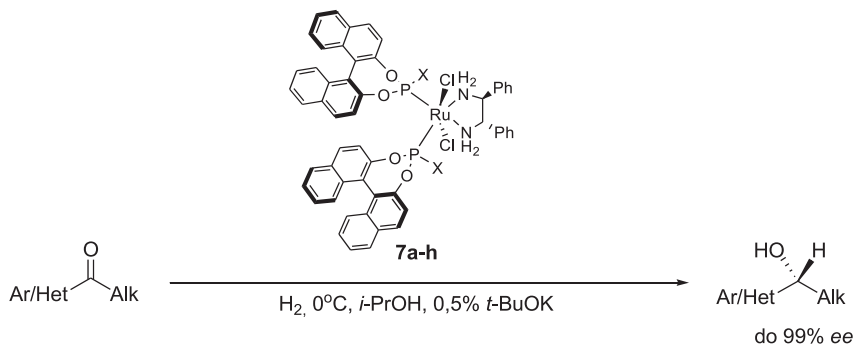
się izostrukuralny z zastosowanym wcześniej przez Shibasakiego połączeniem gal-BINOL. Redukcja ketonów arylo(alkenylo lub alkinylo)alkilowych z użyciem galowego kompleksu prowadziła do utworzenia drugorzędowych alkoholi **6a-i** z wysokimi nadmiarami enancjomerycznym w zakresie od 63 do 93% (Schemat 3).



Schemat 3. Asymetryczna redukcja prochiralnych ketonów z użyciem kompleksu galu zawierającym ligandy binaftyłowe

Scheme 3. Asymmetric reduction of prochiral ketones using gallium complex involving binaphthyl ligands

W późniejszych latach Woodward przeprowadził badania nad asymetrycznym uwodornieniem ketonów katalizowanym kompleksem Ru(II) z fosforoorganicznymi pochodnymi BINOL-u (Schemat 4) [4].

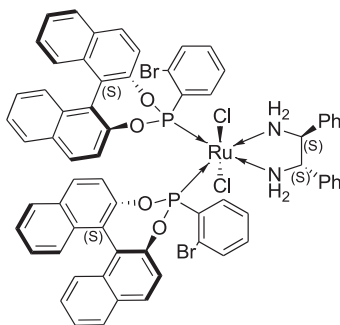


7a-h; X=NMe₂(**a**); O*i*-Pr(**b**); Et(**c**); Ph(**d**); (*o*-Ph)₂C₆H₄(**e**); (*o*-OMe)₂C₆H₄(**f**); (*o*-Br)₂C₆H₄(**g**); (*o*-Me)₂C₆H₄(**h**);

Schemat 4. Asymetryczne uwodornienie ketonów katalizowane chiralnym kompleksem Ru(II)

Scheme 4. Asymmetric hydrogenation of ketones catalyzed by chiral Ru(II) complexes

Wśród otrzymanych kompleksów rutenu(II) najlepsze indukcje asymetryczne zaobserwowano dla związku **7g** zawierającego jako ligandy *o*-bromofenylofosfinian binaftyłowy [BrXuPHOS] (Rys. 1).

((*S,S,S,S*)-**7g**)

Rysunek 1. Kompleks Ru(II) z BrX_uPHOS jako efektywny reagent asymetrycznego uwodornienia ketonów
 Figure 1. Ruthenium(II) complex of *o*-bromo substituted BrX_uPHOS as efficient reagent for asymmetric ketone hydrogenation

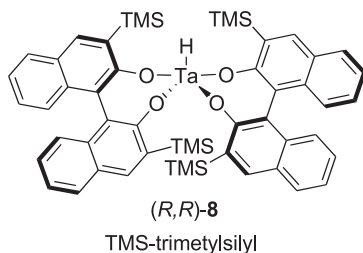
Wyznaczone za pomocą chromatografii gazowej stopień konwersji oraz czystość optyczna powstających alkoholi przedstawione są w Tabeli 1. Wszystkie alkohole arylo(heteroarylo)alkilowe otrzymywane były z przewagą (*R*)-enancjomerów. Natomiast karbinole alifatyczne tworzyły się jako stereoizomery o przeciwnej konfiguracji. (Przykład 23 i 24 w Tabeli 1).

Tabela 1. Asymetryczne uwodornienie ketonów katalizowane kompleksem Ru(II)-(S,S,S,S)-**7g**
 Table 1. Asymmetric hydrogenation of ketones catalyzed by Ruthenium(II) Complex (S,S,S,S)-**7g**

No	Ar	Alk	t [h]	P [bar]	konwersja [%]	ee [%]
1	Ph	Me	4	50	95	93 (<i>R</i>)
2	<i>o</i> -F-C ₆ H ₄	Me	8	50	68	54 (<i>R</i>)
3	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	Me	8	50	99	86 (<i>R</i>)
4	<i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄	Me	8	50	96	88 (<i>R</i>)
5	<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄	Me	8	60	97	95 (<i>R</i>)
6	<i>o</i> -Br-C ₆ H ₄	Me	8	50	93	99 (<i>R</i>)
7	<i>p</i> -I-C ₆ H ₄	Me	8	50	100	89 (<i>R</i>)
8	<i>o</i> -I-C ₆ H ₄	Me	8	60	98	99 (<i>R</i>)
9	<i>o</i> -Me-C ₆ H ₄	Me	8	60	99	95 (<i>R</i>)
10	<i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄	Me	6,5	50	100	83 (<i>R</i>)
11	<i>o,m</i> -F ₂ -C ₆ H ₄	Me	8	80	97	62 (<i>R</i>)
12	<i>o,m</i> -Cl ₂ -C ₆ H ₄	Me	10	80	100	95 (<i>R</i>)
13	1-Nph	Me	8	50	92	99 (<i>R</i>)
14	Ph	Et	7	70	97	90 (<i>R</i>)
15	Ph	<i>i</i> -Pr	10	65	99	75 (<i>R</i>)
16	Ph	CH ₂ Oph	8	70	100	76 (<i>R</i>)

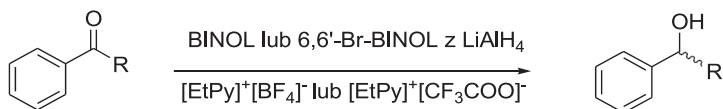
No	Ar	Alk	t [h]	P [bar]	konwersja [%]	ee [%]
17	2-tienyl	Me	8	50	100	52 (<i>R</i>)
18	3-tienyl	Me	8	50	100	91 (<i>R</i>)
19	2,5-Cl ₂ -tienyl	Me	8	80	100	92 (<i>R</i>)
20	2,5-(Me) ₂ -tienyl	Me	8	80	95	97 (<i>R</i>)
21	3-Py	Me	20	50	99	70 (<i>R</i>)
22	4-Py	Me	8	55	100	93 (<i>R</i>)
23	Cy	Me	10	70	99	68 (<i>S</i>)
24	1-Ad	Me	24	50	100	61 (<i>S</i>)

W 2005 roku Weinert do katalitycznej redukcji prochiralnych ketonów oraz acetylenów opisał wykorzystanie wodorku tantalum z modyfikowanym dwiema częściami 3,3'-bis-trimetylosililo-BINOL-u o strukturze pokazanej na Rysunku 2. W obecności optycznie czynnego kompleksu wodorku tantalum przeprowadzona została enancjoselektywna redukcja benzaldehydu- α -*d* do alkoholu benzyłowego- α -*d* o konfiguracji (*R*) z 86% *ee* [5].



Rysunek 2. Kompleks pięciokoordynacyjny wodorku tantalum(V) (*R,R*)-[Ta(O₂C₂₀H₁₀{SiMe₃}₂-3,3')₂(H)]
 Figure 2. Five-coordinate tantalum(V) monohydride complex (*R,R*)-[Ta(O₂C₂₀H₁₀{SiMe₃}₂-3,3')₂(H)]

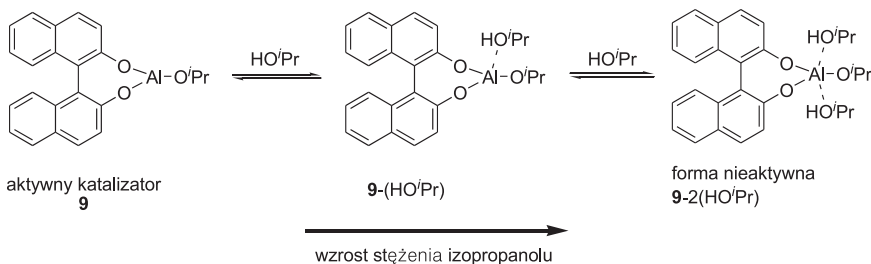
Enancjoselektywną redukcję ketonów do alkoholi w środowisku pirydyniowych cieczy jonowych jako medium reakcji przebadali Malhotra [6]. Dogodnymi odczynnikami redukującymi były generowane *in situ* chiralne kompleksy LiAlH₄ z (*R*)-BINOL-em lub (*R*)-6,6'-dibromo-2,2'-dihydroksi-1,1-binaftylem. W odróżnieniu do kompleksów glinowodorku wcześniej stosowanych przez Noyori'ego, katalizatory te okazały się efektywne również bez dodatku etanolu, jednakże tylko wtedy, gdy środowiskiem reakcji były cieczy jonowe. W przypadku wszystkich przebadanych ketonów fenyloalkilowych wyższą stereoselektywność reakcji redukcji wykazywał ligand z elektronoakceptorowym atomem bromu pozycjach 6,6' binaftylu [(*R*)-BINOL-Br] (Schemat 5).



Keton	Wyd. [%]/ee [%]					
	temp. pok. (4 h)		0°C (24 h)		-30°C (24 h)	
	BINOL-Br	BINOL	BINOL-Br	BINOL	BINOL-Br	BINOL
PhC(O)Me	99/70	99/69	91/79	91/75	86/88	85/84
PhC(O)Et	99/73	99/69	91/83	93/80	90/82	86/85
PhC(O) <i>n</i> -Pr	99/74	98/70	83/90	91/79	82/90	83/84
PhC(O) <i>i</i> -Pr	97/70	97/69	85/80	85/78	80/87	79/82
PhC(O) <i>n</i> -Bu	96/73	96/69	86/82	87/79	78/89	80/84
PhC(O) <i>sec</i> -Bu	96/71	97/68	80/79	82/74	75/81	76/78
PhC(O) <i>t</i> -Bu	93/62	95/59	75/68	79/64	86/74	71/70

Schemat 5. Asymetryczna redukcja ketonów katalizowana przez BINOL-Br lub BINOL—LiAlH₄
 Scheme 5. Asymmetric reduction of ketones catalyzed by BINOL-Br or BINOL—LiAlH₄

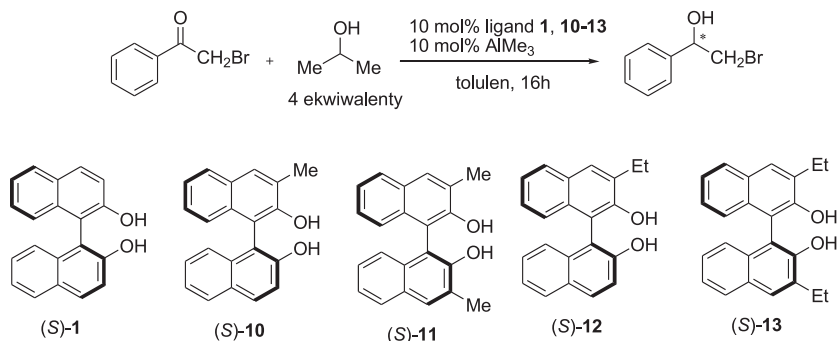
W 2007 roku Nguyen [7] wykorzystał chiralne kompleksy BINOL-u lub jego 3,3'-bispodstawionej pochodnej z AlMe₃ jako katalizatory w asymetrycznej reakcji Meerweina-Schmidta-Ponndorfa-Verley'a opartej na zastosowaniu drugorzędowego alkoholu (np. 2-propanolu) jako łagodnego źródła wodoru w redukcji związków karbonylowych. Przeprowadził on również szczegółowe badania kinetyczne asymetrycznej redukcji acetofenonu lub α -bromoacetofenonu. Zauważył, że użycie dużego nadmiaru molowego 2-propanolu powodowało zahamowanie redukcji MSPV katalizowanej kompleksem glinowym, przypuszczalnie poprzez duże zatłoczenie wokoło metalicznego centrum kompleksu i tworzenie się nieaktywnego pięciokoordynacyjnego związku przejściowego (Schemat 6).



Schemat 6. Równowagi w układzie katalizator 9-izopropanol
 Scheme 6. Chelation equilibrium of aluminum complex with isopropanol

Co ciekawe, w przypadku 3-monoalkilopodstawionych pochodnych BINOL-u, jako chiralnych ligandów w kompleksach glinu, nie obserwowano indukcji asymetrycznej w badanych reakcjach. Produktami były mieszaniny racemiczne alkoholi.

Zastosowany układ katalityczny nie miał natomiast wpływu na obniżenie wydajności chemicznej redukcji (Schemat 7).

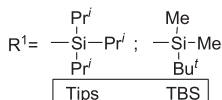
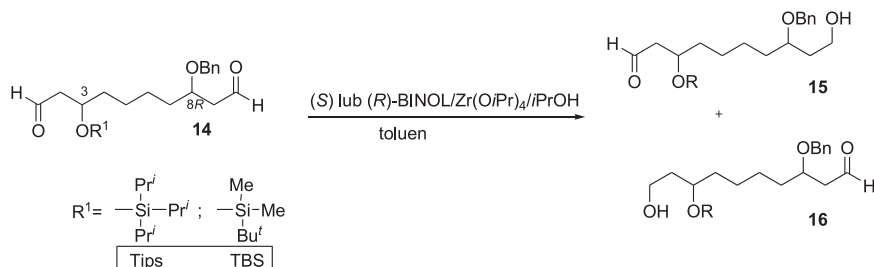


ligand	wydajność [%] (GC)	ee [%]
(S)-BINOL	99	83 (S)
(S)-10	98	0
(S)-11	98	50 (S)
(S)-12	97	0
(S)-13	97	26 (S)

Schemat 7. Redukcja MSVP α -bromoacetofenonu katalizowana otrzymywanym *in situ* kompleksem glinowym zawierającym (S)-BINOL lub jego podstawione analogi

Scheme 7. MSVP reduction of α -bromoacetophenone catalyzed by *in situ* generated aluminum complex bearing (S)-BINOL ligand or its substituted analogues

Kompleksy metaliczne oparte na BINOL-u i jego pochodnych oprócz aktywności katalitycznej w reakcjach stereoselektywnych, charakteryzuje również regio- i chemoselektywność. Interesującym przykładem jest reakcja selektywnej redukcji ketoaldehydów i dialdehydów z wykorzystaniem katalizatora cyrkonowego otrzymanego z trójskładnikowej mieszaniny BINOL-u, $\text{Zr}(i\text{PrO})_4$ i izopropanolu [8]. Katalizator ten jest modyfikacją glinoorganicznego katalizatora stosowanego w asymetrycznej redukcji Meerweina–Pondorfa–Verley'a (MVP) ketonów i aldehydów. Tak zaprojektowany układ katalityczny wykazuje zdolność do chemoselektywnej redukcji ugrupowania aldehydowego w ketoaldehydach. Katalizator cyrkonowy wykazuje również wysoką regioselektywność w reakcji redukcji dialdehydów, prowadząc do utworzenia monoaldehydu jako pojedynczego lub dominującego regioizomeru (Schemat 8).



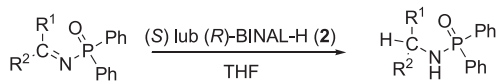
Konfiguracja w pozycji 3 substratu 14	R ¹	Konfiguracja BINOL-u	Selektywność 15:16
(3 <i>R</i>)	TBS	(<i>S</i>)	4,9 : 1
(3 <i>S</i>)	TBS	(<i>R</i>)	6 : 1
(3 <i>R</i>)	Tips	(<i>S</i>)	14 : 1
(3 <i>S</i>)	Tips	(<i>S</i>)	100:0
(3 <i>S</i>)	Tips	(<i>R</i>)	100:0

Schemat 8. Regioselektywna redukcja dialdehydów z użyciem kompleksu BINOL-Zr
 Scheme 8. Regioselective reduction of dialdehydes *via* BINOL-Zr complex

1.1.2. Asymetryczna redukcja imin

W ostatnich trzech dekadach nastąpił okres burzliwego rozwoju badań nad wykorzystaniem 2,2'-bispodstawionych-1,1'-binaftyli jako chiralnych ligandów w katalizowanych metalami przejściowymi reakcjach asymetrycznego uwodornienia. O efektywności katalizatorów w reakcjach enancjoselektywnego uwodornienia stanowi dobór odpowiedniego metalu oraz chiralnego ligandu. Do tej pory ukazały się doniesienia o wykorzystaniu m.in. kompleksów irydu, rutenu, palladu i tytanu w reakcjach redukcji imin, w których wiązanie C=N jest relatywnie bardziej odporne na uwodornienie w porównaniu z wiązaniem C=C olefin. Pomimo znacznego postępu w dziedzinie asymetrycznego uwodornienia imin, poszukiwania nowych efektywnych układów katalitycznych ciągle są wyzwaniem. Asymetryczna redukcja imin z przeniesieniem atomu wodoru stanowi alternatywne, ale i równie cenne podejście w redukcjach imin opartych na wykorzystaniu chiralnych organokatalizatorów. Do tego typu katalizatorów należą chiralne kwasy fosforowe, będące pochodnymi BINOL-u.

W 1987 roku Hutchins zastosował kompleks BINAL-H do asymetrycznej redukcji różnych difenylofosfynylimin, otrzymując chiralne fosfinamidy o nadmiarach enancjomerycznych do 100% (Schemat 9) [9].



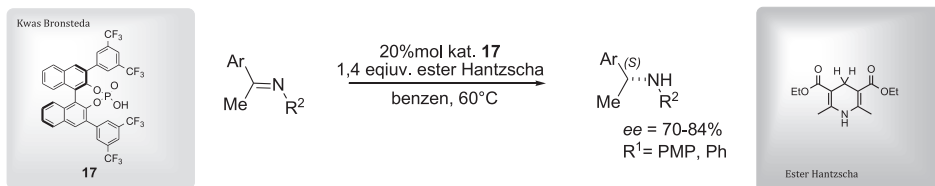
R ¹	R ²	Konfig. BINAL-H (2)	Wyd. [%]	ee [%]
Me	Ph	(S)	84	13(S)
Me	Ph	(R)	20	100(R)
Me	2-Nph	(S)	16	98(S)
Me	1-Nph	(R)	82	77(R)
Me	Et	(S)	63	40(S)
Me	Cy	(R)	56	67(R)

Schemat 9. Asymetryczna redukcja *N*-fosfinoiloketimin za pomocą chiralnego kompleksu glinowego BINAL-H (2)

Scheme 9. Asymmetric reduction of *N*-phosphinoyl ketimines using chiral aluminum complex BINAL-H (2)

W następnych latach Hino opisał asymetryczną redukcję *N*-(1-fenylopropyleno)fenyloaminy, stosując jako chiralny reagent binafityloksyboran w ilości stechiometrycznej. Enancjoselektywność reakcji wynosiła tylko 20% [10].

W 2005 r. Rueping i in. [11] opisał pierwszą enancjoselektywną redukcję *N*-arylowych ketimin z użyciem binafitylowej pochodnej kwasu fosforowego, pełniącego rolę chiralnego katalizatora organicznego. Estry Hantzsch użyte zostały jako efektywne źródło anionu wodorkowego. W oparciu o analizę efektu rozpuszczalnika autorzy wykazali, że najlepszą selektywność uzyskuje się w niepolarnych rozpuszczalnikach (Schemat 10). W zaproponowanym przez Ruepinga mechanizmie reakcji w pierwszym etapie zachodzi protonowanie wyjściowej iminy przez kwas Brønsteda. W tak utworzonej soli iminiowej atak nukleofila na atom węgla układu C=N następuje od strony mniej zawadzonej *Si*.



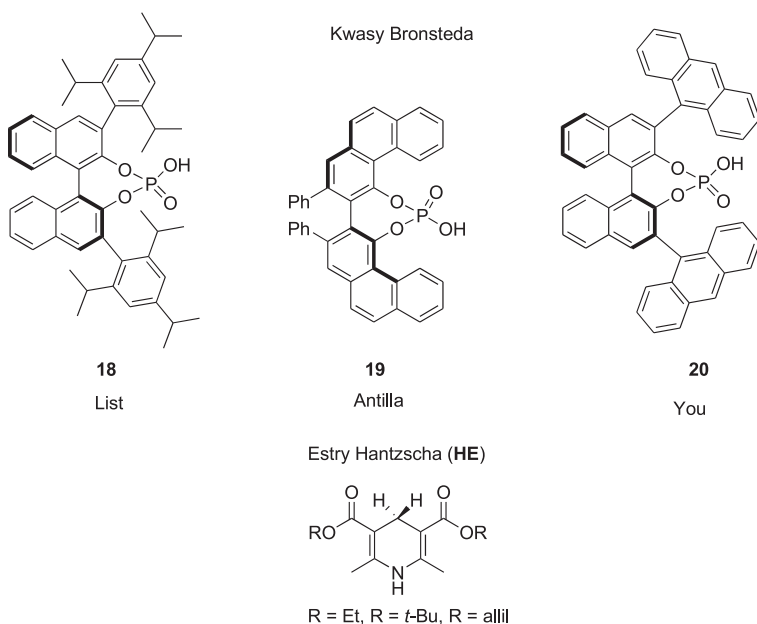
Schemat 10. Enancjoselektywna redukcja *N*-arylowych imin katalizowana pochodną kwasu 2,2'-(1,1'-binafitylo)fosforowego(V) 17

Scheme 10. Enantioselective BINOL-derived phosphoric acid 17 catalyzed reduction of *N*-aryl ketimines

Asymetryczne uwodornienie alifatycznych i aromatycznych imin z przeniesieniem atomu wodoru zbadał również List, stosując „binafitylowy kwas fosforowy” 18 jako organokatalizator oraz donor wodoru – ester Hantzsch, otrzymując optycznie

czynne aminy z wysokimi wydajnościami oraz nadmiarami enancjomerycznymi do 93% [12].

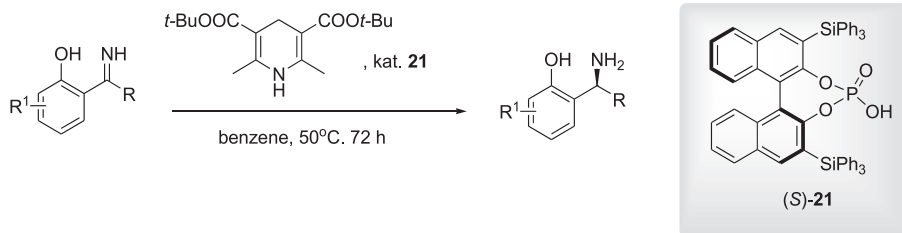
Prace przeprowadzone w zespole Antilly [13], You [14] nad asymetrycznym uwodornieniem *N*-PMP chronionych α -iminoestrów z użyciem chiralnych pochodnych kwasu fosforowego **19**, **20** i estrów Hantzsch (Rys. 3) wskazywały, że wpływ na enancjoselektywność tych reakcji mają efekty steryczne, wynikające z obecności podstawników w pozycjach 3,3' pierścieni naftalenowych w kwasach Brønsteda.



Rysunek 3. Przykłady kwasów fosforowych jako katalizatorów oraz estry Hantzsch stosowane w organokatalizowanym transferowym uwodornieniu imin

Figure 3. Successful phosphoric acid catalysts and Hantzsch esters employed in the organocatalytic transfer hydrogenation of imines

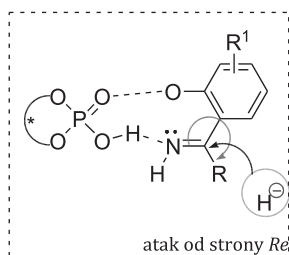
Analogiczna procedura została wykorzystana do enancjoselektywnego transferowego uwodornienia imin hydroksyfenylo-alkilowych z użyciem 5% molowych binaftyłowego estru kwasu fosforowego **21** jako chiralnego katalizatora oraz estru Hantzsch w roli reagenta redukującego [15]. Enancjoselektywność reakcji syntezy optycznie czynnych 1,3-aminoalkoholi sięgała nawet do 99% (Schemat 11).



R	R ¹	wyd. [%]	ee [%]
Me	H	94	92
Me	3-Me	56	97
Me	4-F	91	89
Me	4-Me	93	96
Me	4-OMe	68	94
Me	4-NO ₂	88	96
Me	5-Me	86	91
Me	5- <i>t</i> -Bu	70	90
Me	5-Br	97	90
Me	5-OMe	85	87
Me	5-NO ₂	77	92
Me	6-OEt	56	99
Et	H	86	89
<i>n</i> -Pr	H	98	89
<i>n</i> -Hex	H	81	89
<i>i</i> -Pr	H	98	81

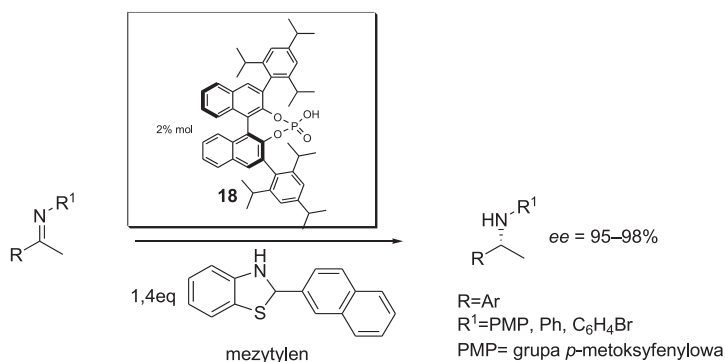
Schemat 11. Katalityczne uwodornienie *N*-niezabezpieczonych ketimin orto-hydroksyaryloalkilowych
 Scheme 11. Catalytic transfer hydrogenation of unprotected ortho-hydroxyaryl alkyl ketimines

Obserwowane zależności stereochemiczne autorzy wyjaśnili na podstawie mechanizmu zakładającego tworzenie się stanu przejściowego, zgodnie z którym atak anionu wodorkowego na wiązanie C=N prochiralnej cząsteczki następuje od strony *Re*, dostarczając odpowiednich aminoalkoholi o konfiguracji (*S*) (Rys. 4).



Rysunek 4. Proponowana forma stanu przejściowego
 Figure 4. Proposed transition-state

W 2009 roku pojawiały się doniesienia dotyczące zastosowania benzotiazolin jako bardzo wydajnych komponentów zdolnych do transferu atomów wodoru w asymetrycznej redukcji imin [16]. Reakcje asymetrycznego uwodornienia z użyciem kwasu fosforowego **18** jako organokatalizatora przeprowadzili Zhu i Akiyama, uzyskując finalne drugorzędowe aminy z wysokimi nadmiarami enancjomerycznymi od 95–98% (Schemat 12).

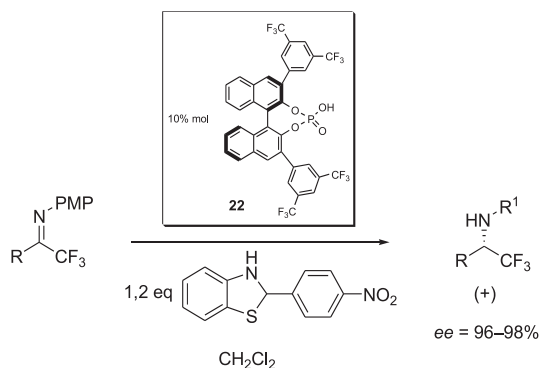


Schemat 12. Enancjoselektywna redukcja imin katalizowana BINOL-ową pochodną kwasu fosforowego funkcjonalizowanego grupami 2,4,6-tri-*t*-butylowofenyłowymi

Scheme 12. Enantioselective reduction of imines promoted binaphthyl phosphoric acid derivative functionalized with 2,4,6-tri-*t*-butylphenyl units

Rok później ci sami autorzy przeprowadzili udane eksperymenty redukcji iminoestrów, stosując 2-*p*-hydroksyfenylobenzotiazol, będący nośnikiem wodoru i katalityczne ilości wyżej przedstawionego kwasu Brønsteda, otrzymując produkty z 90–97% *ee* [17].

W 2011 Akiyama [18] przeprowadził syntezy optycznie czynnych amin zawierających ugrupowania trifluorometylowe na drodze asymetrycznego transferowego uwodornienia z użyciem szerokiej gamy podstawionych benzotiazolin. Najlepszą pod względem indukcji asymetrycznej oraz wydajności chemicznej okazała się 2-*p*-nitrofenylobenzotiazolina, a najdogodniejszym medium reakcji był dichlorometan, który wyparł wcześniej stosowany benzen i toluen. Stereoselektywność reakcji redukcji przebadanych ketimin w tych warunkach okazała się imponująca, co wyrażają wartości nadmiarów enancjomerycznych produktów w zakresie 96–98% (Schemat 13).



R	Wyd. [%]	ee [%]
Ph	89	96
4-ClC ₆ H ₄	91	98
4-BrC ₆ H ₄	89	97
4-CF ₃ C ₆ H ₄	77	97
4-MeC ₆ H ₄	89	97
3-MeOC ₆ H ₄	97	97
4-MeOC ₆ H ₄	94	98
2-Nph	99	97
2-tienyl	72	97

Schemat 13. Wysoce stereoselektywna redukcja imin katalizowana fluorową pochodną binaftyłowego estru kwasu fosforowego **22**

Scheme 13. High stereoselective reduction of imines catalyzed by fluorinated binaphthyl phosphoric acid ester **22**

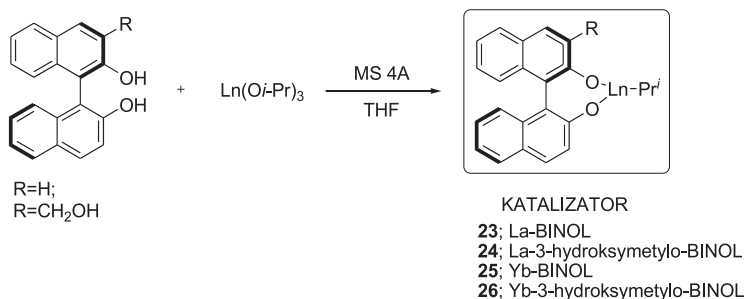
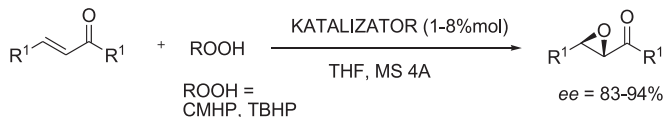
1.2. REAKCJE ASYMETRYCZNEGO UTLENIANIA

1.2.1. Epoksydowanie α,β -nienasyconych związków karbonylowych

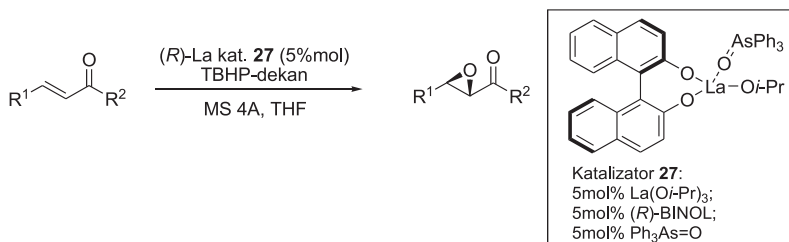
Reakcje asymetrycznego utleniania α,β -enonów otwierają łatwy dostęp do optycznie czynnych epoksy-ketonów, -aldehidów i -estrów wykorzystywanych jako cenne substraty w syntezie wielu produktów naturalnych i farmaceutyków.

Shibasaki [19] wykazał, że lantanowe oraz iterbowe kompleksy BINOL-u **23-26** wraz z wodoronadtlenkiem *tert*-butylowym stanowią efektywny układ w epoksydowaniu enonów. Aryłopodstawione enony ulegają konwersji do odpowiednich epoksydów z wysoką enancjoselektywnością w przypadku, gdy katalizatorem jest chiralny kompleks lantanowy, zawierający ligand (*R*)-3-(hydroksymetylo)-BINOL-u. W przypadku epoksydowania alkilopodstawionych substratów enonowych najbar-

dziej selektywny okazał się kompleks iterbu z (*R*)-3-(hydroksymetylo)-BINOL-em (Schemat 14).



Schemat 14. Synteza katalizatora binaftlowego z lantanem lub iterbem jako metalicznym centrum kompleksu
 Scheme 14. Synthesis of binaphthyl catalyst with lanthanide or itherbium as metallic center



R ¹	R ²	czas [min.]	wydajność [%]	ee [%]
Ph	Ph	15	99	96
<i>i</i> -Pr	Ph	90	95	94
Ph	<i>t</i> -Bu	420	94	98
Ph	Me	360	92	99
Me	C ₅ H ₁₁	90	89	95

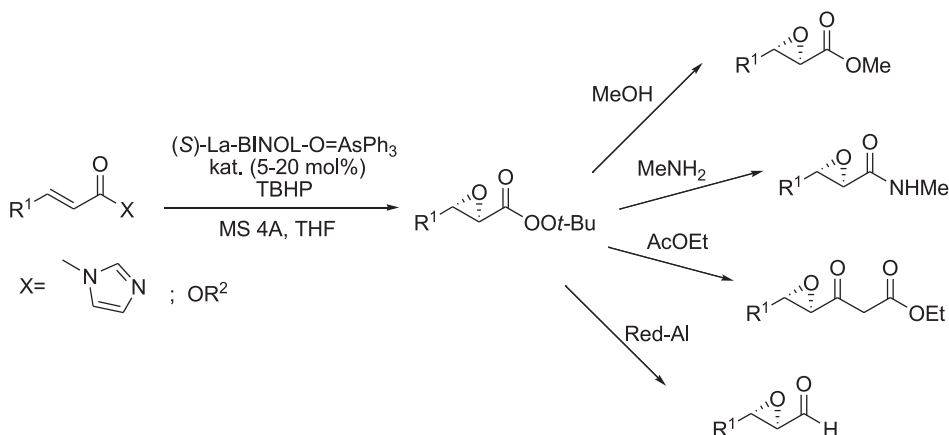
Schemat 15. Enancjoselektywne epoksydowanie enonów z użyciem 5% molowych katalizatora lantanowego zawierającego jako koligand tlenek trifenyluarsyny

Scheme 15. Enantioselective epoxidation of enones using 5 mol % of La catalyst with triphenyl arsine oxide as coligand

Procedury katalityczne zostały interesująco zmodyfikowane poprzez wykorzystanie wielofunkcyjnego układu katalitycznego, w skład którego wchodził oprócz kompleksu lantanowca z BINOL-em dodatkowy ligand w formie tlenku trifenyl-

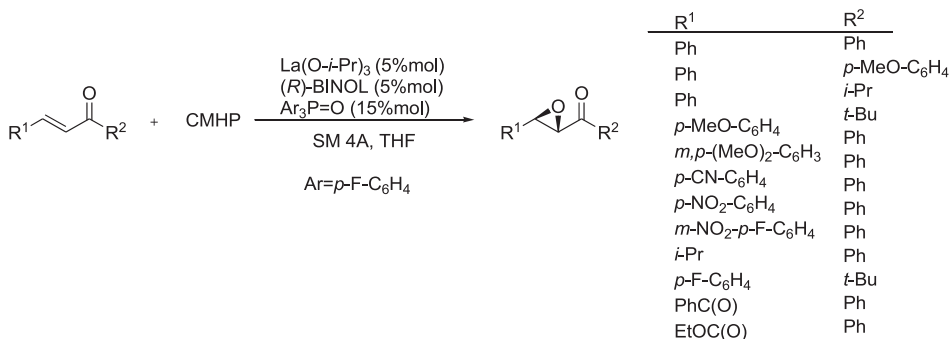
arsyny [20]. Synteza optycznie czynnych epoksyketonów z użyciem katalizatora **27** okazała się wysokowydajna (do 99%) oraz wysoce selektywna (do 99% *ee*) (Schemat 15).

Kontynuacja tych badań doprowadziła do syntezy α,β -epoksyestrów, aldehydów, amidów czy γ,δ -epoksy- β -ketoestrów o wysokich nadmiarach enancjomerycznych (Schemat 16) [21–23].



Schemat 16. Katalityczne asymetryczne epoksydowanie α,β -nienasyconych estrów i imidazolidów kwasu karboksylowego

Scheme 16. Catalytic asymmetric epoxidation of α,β -unsaturated esters and carboxylic acid imidazolid



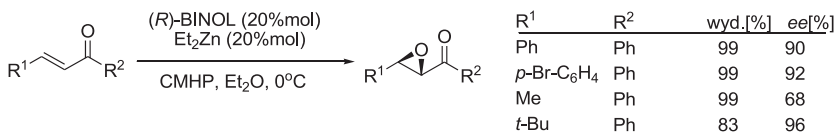
Schemat 17. Enancjoselektywne utlenienie sprzężonych enonów katalizowane chiralnym kompleksem BINOL-u z tris-izopropoksyfylanem i dodatkowym ligandem stabilizującym – tlenkiem tris(4-fluorofenylo)fosfiny

Scheme 17. Enantioselective oxidation of α,β -unsaturated ketones catalyzed by chiral BINOL complex with lanthanum isopropoxide and additional stabilizing ligand – tris(4-fluorophenylphosphine oxide)

W 2004 roku Inanaga [25] zastosował nowy chiralny układ katalityczny dla reakcji epoksydowania α,β -nienasyconych ketonów, otrzymując epoksyketony z enancjoselektywnością w zakresie 92–99% oraz dobrymi wydajnościami chemicznymi

(85–98%). Układ katalityczny stanowiła trójskładnikowa mieszanina (*R*)-BINOL-u (5% mol), izopropanolanu lantanu (5% mol) oraz fosfinotlenku tris-4-fluorofenylowego (15% mol), stabilizującego chiralny kompleks lantanu. Jako odczynnik utleniający zastosowano wodoronadtlenek kumylowy (CMHP) (Schemat 17).

Dötz opracował metodę asymetrycznego epoksydowania *trans*-chalkonu oraz enonów β -alkilowofenylowych z użyciem kompleksu (*R*)-BINOL-u i Et_2Zn generowanego *in situ* oraz wodoronadtlenku kumylowego jako odczynnika utleniającego [26, 27]. Reakcja dostarczała odpowiednich epoksydów z enancjoselektywnością do 96%. W przypadku chalkonów efektywność układu katalitycznego zależała w znacznym stopniu od rodzaju podstawników. Enony zawierające w pozycji β grupę fenylową z podstawnikiem elektronodonorowym w pozycji *para* pierścienia aromatycznego nie ulegały epoksydowaniu, podczas gdy podstawniki elektronoakceptorowe zwiększały reaktywność substratów. W przypadku enonów β -alkilowych z podstawnikami o dużej zawadzie sterycznej zaobserwowano wyższą indukcję asymetryczną reakcji epoksydowania (Schemat 18).



Schemat 18. Asymetryczne epoksydowanie enonów w układzie (*R*)-BINOL/ Et_2Zn /CMHP

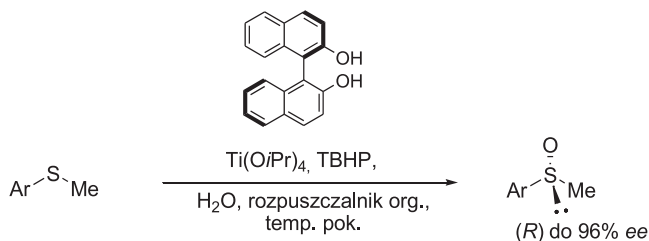
Scheme 18. Asymmetric epoxidation of enones with (*R*)-BINOL/ Et_2Zn /CMHP system

1.2.2. Enancjoselektywne utlenienie sulfidów

1.2.2.1. Binaftyłowe pochodne jako ligandy w reakcjach utlenienia katalizowanych pochodnymi metaloorganicznymi

Pierwsze asymetryczne utlenianie sulfidów katalizowane pochodnymi metaloorganicznymi opisane zostało jednocześnie i niezależnie przez Kagana [28, 29] oraz Modenę [30] w 1984. W procedurach tych oba zespoły badawcze zastosowały bardzo podobne układy utleniające składające się z mieszaniny tetraizopropoksytanu, winianu dietylowego, wodoronadtlenku *tert*-butylowego w temperaturze reakcji -20°C , jednakże w różnych rozpuszczalnikach: dichlorometanie z dodatkiem wody u Kagana i 1,2-dichloroetanie w metodzie Modeny. Warto zauważyć, że układy te stanowią modyfikacje oryginalnej procedury asymetrycznego utleniania alkoholi alilowych odkrytej przez Sharplessa i Kastukięgo [31]. Po pionierskich doniesieniach Kagana i Modeny pojawiło się bardzo wiele prac prezentujących modyfikacje tych układów m.in. poprzez zastosowanie nowych chiralnych substancji pomocniczych [32]. Wśród wielu grup wykorzystujących C_2 -symetryczne diole jako chiralne ligandy, interesujące wyniki badań nad asymetrycznym utlenianiem siarczków

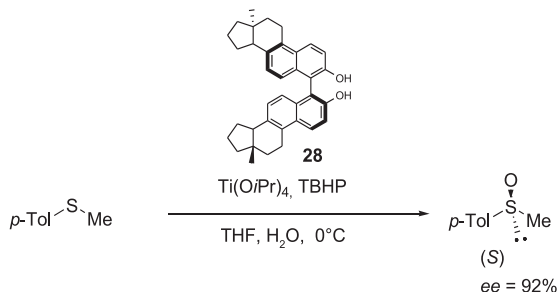
osiągnął zespół badawczy Uemury [33, 34]. Ich katalityczny system $(\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4)/(\text{R})$ -binaftol (2,5 lub 5% mol) okazał się wysoce enancjoselektywny w utlenieniu siarczków arylowo-metylowych (do 96% *ee*) (Schemat 19).



Schemat 19. Katalityczne utlenianie siarczków arylowo-metylowych według procedury Uemury
 Scheme 19. Catalytic oxidation of aryl methyl sulfides according to Uemura procedure

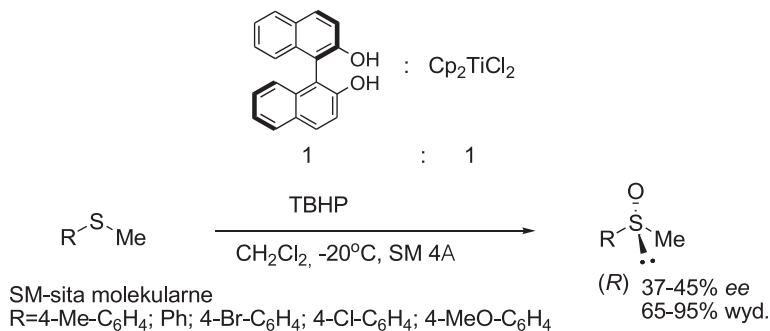
Zarówno Kagan jak i Uemura wykazali, że dodatek wody jest kluczowy dla enancjoselektywności utlenienia, chociaż późniejsze prace Imamoto wykazały, że utlenianie z użyciem innych atropoizomerycznych dioli przebiega z wysokimi enancjoselektywnościami w obecności nawet sit molekularnych w warunkach ściśle bezwodnych.

Bolm and Dabard [35] zastosowali steroidową pochodną BINOL-u **28** do enancjoselektywnej syntezy sulfotlenków z użyciem tetrahydrofuranu jako medium reakcji. Również w tym przypadku dodatek wody był konieczny dla osiągnięcia wysokiej indukcji asymetrycznej.



Schemat 20. Enancjoselektywne utlenianie sulfidu metylowo-*p*-tolilowego
 Scheme 20. Enantioselective oxidation of *p*-tolyl methyl sulfide

Badania nad enancjoselektywnym utlenianiem sulfidów do sulfotlenków przeprowadził również Scettri stosując układ katalityczny otrzymany z metalocenu: dichlorku bis(cyklopentadienyl)tytanu (Cp_2TiCl_2) z (*R*)-BINOL-em, aktywowany sitami molekularnymi [36]. Reakcje prowadzone w dichlorometanie z użyciem wodoronadtlenku *tert*-butylowego (TBHP) dostarczyły odpowiednich produktów utlenienia ze średnimi nadmiarami enancjomerycznym do 45% (Schemat 21).



Schemat 21. Asymetryczne utlenianie siarczków katalizowane kompleksem tytanu

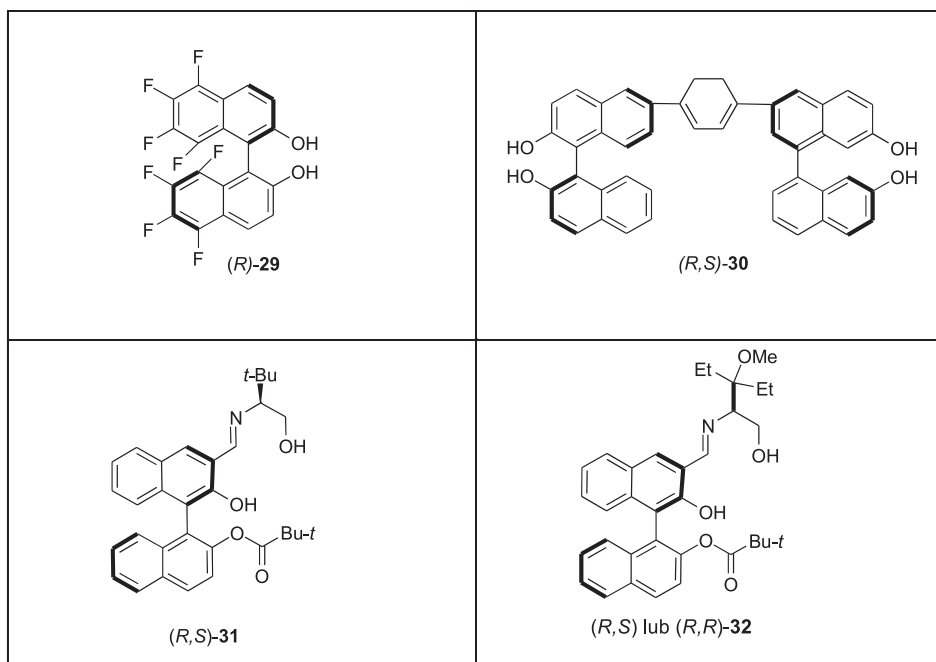
Scheme 21. Asymmetric oxidation of sulfides catalyzed by titanium complex

Kontynuacją badań Kagana były asymetryczne reakcje utlenienia siarczku metylo-*p*-toluenowego przeprowadzone przez Martyna, który porównał efektywność wcześniej zastosowanego (*R*)-BINOL-u z (*R*)-oktafluoro-BINOL-em **29** (Rys. 5) jako chiralnym ligandem [37]. Watro podkreślić, że kierunek indukcji asymetrycznej reakcji utleniania z użyciem F8-BINOL-u w porównaniu z niepodstawionym BINOL-em uległ zmianie. W przypadku zastosowania (*R*)-BINOL-u otrzymany został sulfotlenek o konfiguracji (*R*) z niską wydajnością optyczną 3%, natomiast fluorowana pochodna binaftyłowa dostarczyła produktu o przeciwnej konfiguracji i z 80% *ee*.

Praktyczne enancjoselektywne utlenienie tego samego sulfidu zrealizował Yuan z wykorzystaniem kompleksu tytanu(IV) z ligandem (*R,S*)-**30**, otrzymując odpowiedni sulfotlenek z 99% *ee* [38].

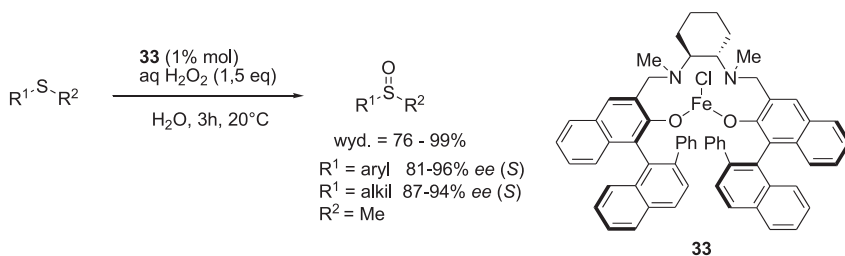
Asymetryczne utlenienie sulfidu fenylo-*metylo*wego z użyciem H₂O₂ katalizowane kompleksem acetyloacetonianu wanadylu ze sterycznie zawadzonymi binaftyłowymi zasadami Schiffa przeprowadził Ahn. Wysokiej indukcji asymetrycznej dostarczał ligand (*R,S*)-**31**, z użyciem którego reakcja utlenienia prowadziła do finalnego sulfotlenku z 90% wydajnością chemiczną i 86% nadmiarem enancjomerycznym [39].

Kilka lat później Ahn zastosował diastereomeryczne ligandy **32** w tym samym układzie katalitycznym w reakcji enancjoselektywnego utlenienia arylo-alkilowych i arylo-alkilowych sulfidów. Zaobserwował wówczas konsekwencję w kierunku indukcji asymetrycznej odpowiednich diasteroizomerów zasad Schiffa. Ligand **32** o konfiguracji (*R,S*) dostarczał sulfotlenków o konfiguracji (*R*), natomiast imina (*R,R*)-**32** – sulfotlenków o przeciwnej konfiguracji [40].



Rysunek 5. Optycznie czynne ligandy stosowane w enancjoselektywnym utlenieniu sulfidów
 Figure 5. Optically active ligands employed in enantioselective oxidation of sulfides

Katsuki i Egami opracowali metodę enancjoselektywnego utleniania sulfidów za pomocą H_2O_2 oraz katalitycznych ilości chiralnego salenowego kompleksu żelaza **33** w środowisku wodnym. Procedura ta została wykorzystana w syntezach szerokiej gamy optycznie czynnych izomerów (S)-sulfotlenków zarówno arylo-alkilowych jak i alkilowo-alkilowych o wysokich nadmiarach enancjomerycznych (Schemat 22) [41].

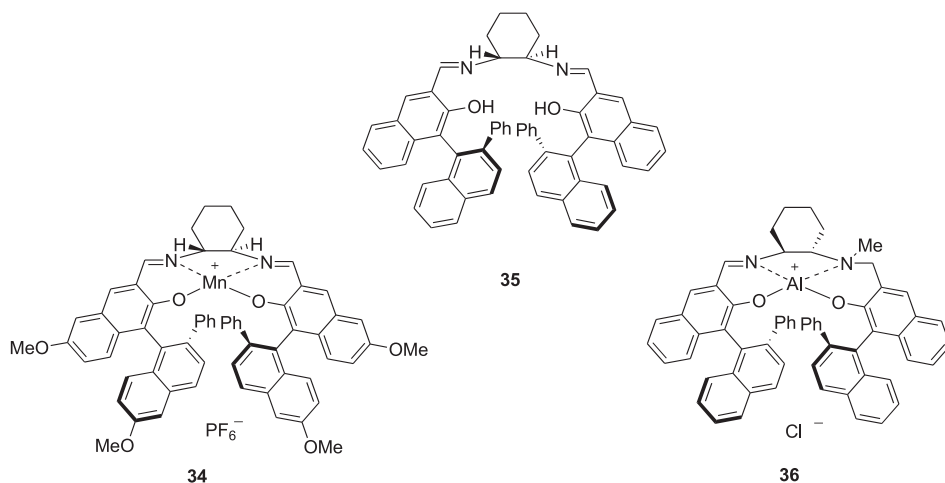


R ¹	R ²	Wyd. [%] ^a	ee [%]
<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄	Me	91	96
<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	Me	92	95
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	Me	76	94
<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄	Me	97	96
<i>o</i> -MeO-C ₆ H ₄	Me	99	95
Ph	Et	78	81
PhCH ₂	Me	93	87
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	Me	82	89
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	Me	82	94
Cykloheksyl	Me	91	88

^a Wyznaczone za pomocą spektroskopii ¹H NMR.

Schemat 22. Syntezy enancjomerycznych sulfofenków z zastosowaniem chiralnego kompleksu żelaza
 Scheme 22. Syntheses of enantiomeric sulfoxides with the use of chiral iron complex

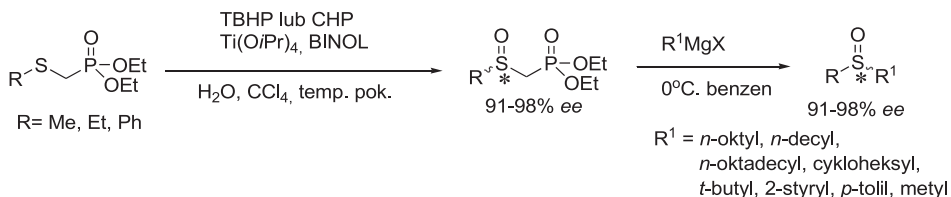
Zespół Katsuki'ego zsyntezował analogiczny kompleks z centralnym atomem manganu **34** i wykorzystał go do utlenienia sulfidu metylo-*o*-nitrofenylowego w obecności *N*-tlenku 4-fenylpirydyny jako środka utleniającego. Enancjoselektywność reakcji wynosiła 94% [42]. Ligand binaftyłowy **35** posłużył do generowania chiralnego katalizatora z kompleksu niobu [NbCl₃(dme)]. Reakcja utleniania sulfidu etylo-*o*-fenylowego w obecności H₂O₂ z dodatkiem mocznika katalizowana kompleksem niobu przebiegała z 86%-ową enancjoselektywnością [43]. Innym przykładem katalizatorów salenowych jest chiralny kompleks glinowy **36**, wykorzystany z powodzeniem do enancjoselektywnego utlenienia siarczku *o*- i *p*-metoksyfenylowo-metylowego z udziałem nadtlenu wodoru. Wydajność optyczna (*S*)-sulfofenków wynosiła odpowiednio 99% i 97% [44].



Rysunek 6. Salenowe ligandy kompleksujące jony glinu, manganu i niobu

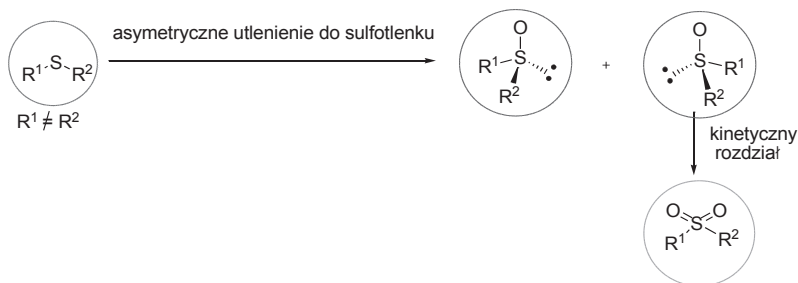
Figure 6. Salen-type ligands in complexes with aluminum, manganese and niobium ions

Asymetryczne utlenienie arylio- i alkyltiofosfonianów dietylowych katalizowane tetraizopropoksytitanem w obecności BINOL-u jako chiralnego liganda dostarcza enancjomerycznych β -fosfonylosulfotlenków z 91–98% *ee*, które są dogodnymi prekursorami w syntezie chiralnych sulfotlenków (Schemat 23) [45]. Reakcja stereospecyficznej substytucji nukleofilowej β -fosfonylosulfotlenków z odczynnikami Grignarda prowadzi do arylo-alkilowych oraz niesymetrycznych dialkylowych sulfotlenki z inwersją konfiguracji na sulfinylowym atomie siarki.

Schemat 23. Asymetryczne utlenianie α -[S-(alkilo)]metylofosfonianów dietylowychScheme 23. Asymmetric oxidation of diethyl α -[S-(alkyl)]methylphosphonate

1.2.2.2. Rozdział kinetyczny sulfotlenków

Izolacji optycznie czynnych sulfotlenków można oczekiwać w procedurach kinetycznego rozdziału mieszanin racemicznych. Większość procesów kinetycznego rozdziału obejmuje uprzywilejowane utlenianie jednego z enancjomerów sulfotlenku do sulfonu pozostawiając nieprzereagowany substrat wzbogacony w enancjomer o przeciwnej konfiguracji (Schemat 24).

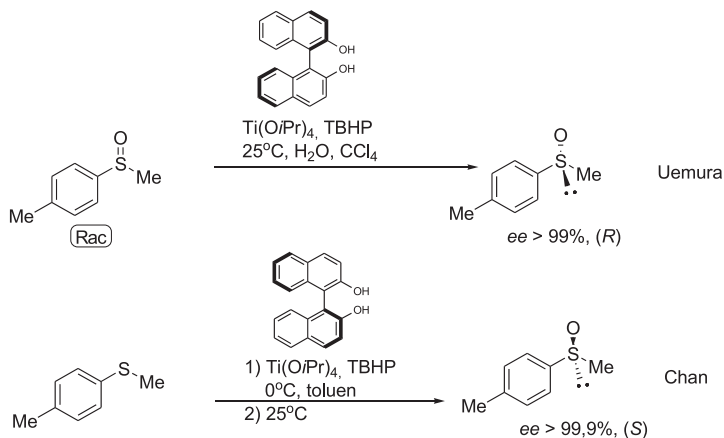


Schemat 24. Ogólny model kinetycznego rozdziału racemicznych sulfotlenków

Scheme 24. General model for kinetic resolution of racemic sulfoxides

Wpływ związków BINOL-u na utleniający rozdział kinetyczny sulfotlenków został przebadany w 1993 roku przez Uemurę, który zastosował układy utleniające Kagana i Modeny z użyciem (*R*)-BINOL-u, modyfikując temperaturę reakcji oraz rozpuszczalnik. W wyniku rozdziału kinetycznego sulfotlenku metylo-*p*-toluenowego otrzymany został pojedynczy izomer sulfotlenku, z nadmiarem enancjomerycznym powyżej 99%, kosztem jednakże wydajności chemicznej procesu (24%) [46].

Chan zastosował tandemowe katalityczne utlenienie prochiralnego sulfidu z kinetycznym rozdzielaniem tworzącego się sulfotlenku. Niewielka zmiana warunków reakcji pozwoliła otrzymać sulfotlenek metylo-*p*-toluenowy o przeciwnej konfiguracji z lepszą wydajnością chemiczną równą 69% i enancjoselektywnością 99,9% (Schemat 25) [47].

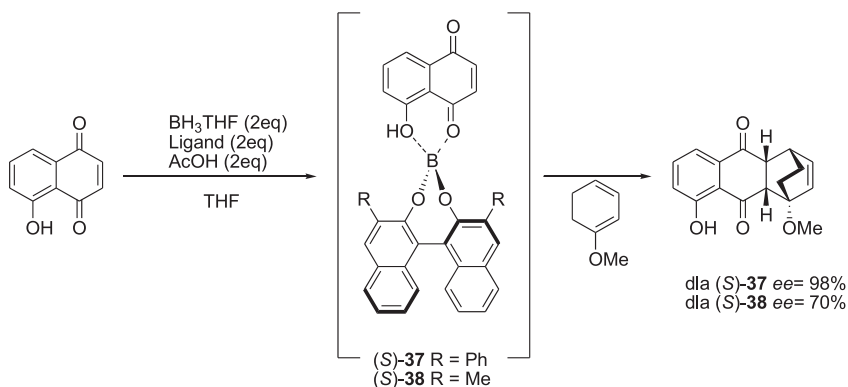
Schemat 25. Otrzymywanie enancjomerycznego sulfotlenku metylo-*p*-toluenowego wg procedury Uemury i ChanaScheme 25. Preparation of enantiomeric *p*-tolyl methyl sulfoxide according to Uemura or Chan procedure

1.3. ASYMETRYCZNA REAKCJA DIELSA-ALDERA

Cykloaddycja Dielsa-Aldera jest jedną z najczęściej stosowanych reakcji bezpośredniego tworzenia sześciocłonowych cyklicznych lub policyklicznych związków organicznych, za którą odkrywcy uhonorowano w 1950 roku Nagrodą Nobla. Ogromny rozwój enancjo- i diastereo-selektywnych wersji tej reakcji wynikał z poszukiwań nowych, efektywnych reagentów i katalizatorów zwiększających szybkość reakcji i ich stereoselektywność. Niewątpliwie największy wpływ na szybkość i przebieg stereochemiczny cykloaddycji mają kwasy Lewisa. Ich modyfikacje budzą wciąż niesłabnące zainteresowanie, prowadząc do nowych procedur katalitycznych.

Ogromną większość efektywnych katalizatorów stosowanych w asymetrycznych reakcjach cykloaddycji stanowią kompleksy oparte na ligandach binaftylo- wych. Dlatego też ze względu na ograniczenie wielkości tego opracowania zaprezentowane zostaną wybrane poniżej przykłady.

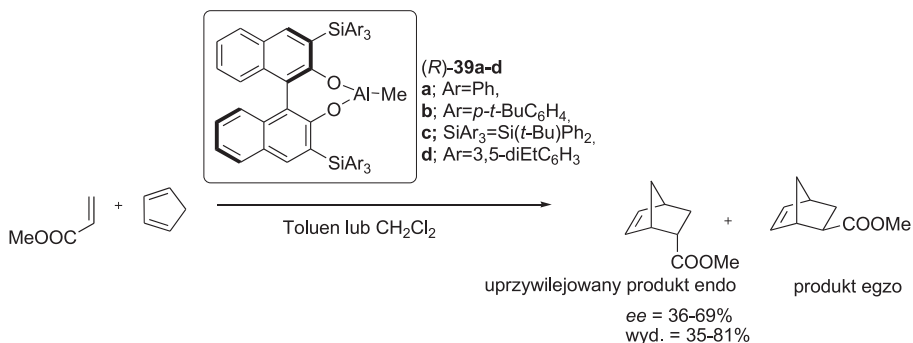
Chiralny kompleks boru otrzymany przez Kelly'ego w 1986 roku z juglonu oraz 3,3'-difenylu-bi-2-naftolu **37** okazał się efektywnym kwasem Lewisa w cykloaddycji Dielsa-Aldera indukującym enancjoselektywność aż do 98% (Schemat 26) [48].



Schemat 26. Asymetryczna reakcja Dielsa-Aldera katalizowana chiralnymi kwasami Lewisa **37** i **38**

Scheme 26. Asymmetric Diels-Alder reactions promoted by chiral boron Lewis acid catalysts **37** and **38**

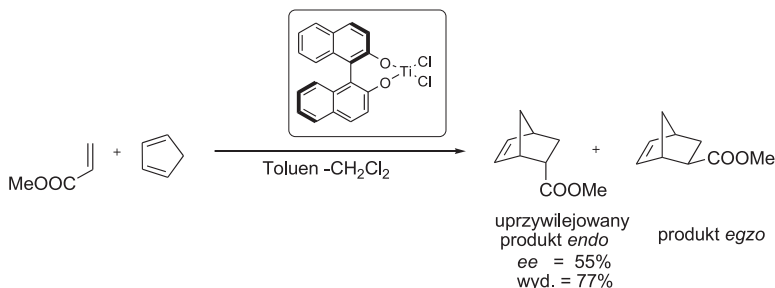
Yamamoto i in. [49] opracowali asymetryczną cykloaddycję cyklopenadienu z akrylanem metylu, jako dienofilem z grupy α,β -nienasyconych związków karbonylowych. W wyniku reakcji katalizowanej 10%-ową ilością związku glikoorganicznego, zawierającego jeden z ligandów bis(3,3'-triarylosililo)binaftolanowych **39a-d**, otrzymano cykloaddukty z dobrą wydajnością chemiczną i nadmiarem enancjomerycznym do 69%. (Schemat 27).



Schemat 27. Asymetryczna reakcja Dielsa-Aldera cyklopentadienu z akrylanem metylu katalizowana kompleksami glinowymi

Scheme 27. Asymmetric Diels-Alder reaction of cyclopentadiene and methyl acrylate catalyzed by aluminum complexes

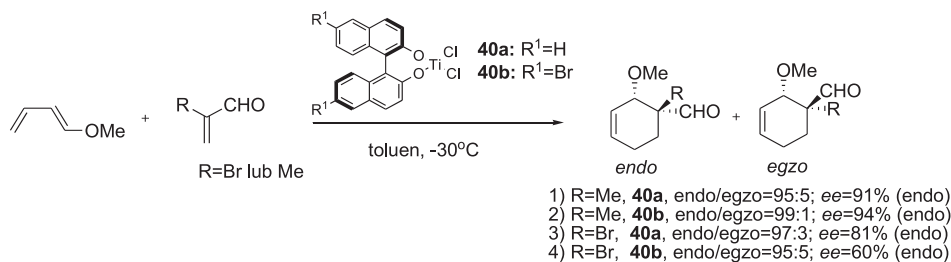
W enancjoselektywnej cykloaddycji tych samych substratów Reetz zastosował kompleks tytanu z (*R*)-BINOL-em, otrzymując *endo* addukt jako główny stereoisomer z enancjoselektywnością tylko 50% (Schemat 28) [50].



Schemat 28. Asymetryczna reakcja Dielsa-Aldera cyklopentadienu z akrylanem metylu katalizowana kompleksem tytanu

Scheme 28. Asymmetric Diels-Alder reaction of cyclopentadiene and methyl acrylate catalyzed by titanium complex

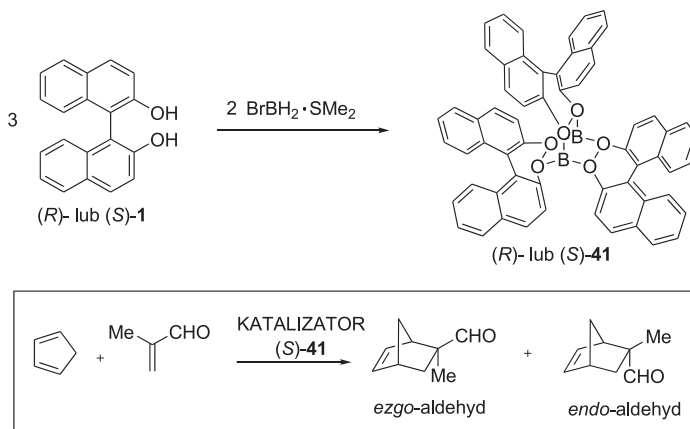
Kompleksy tytanu otrzymane z niepodstawionego (*R*)-BINOL-u oraz (*R*)-6,6'-dibromo-2,2'-dihydroksy-1,1'-binaftyłu wykorzystane zostały w katalitycznej stereoselektywnej reakcji cykloaddycji 1-metoksybutadienu z pochodnymi akroleiny w zespole Mikamięgo (Schemat 29) [51].



Schemat 29. Stereoselektywna reakcja cykloaddycji katalizowana kompleksami tytanu zawierającymi ligandy 2,2'-dihydrokso-1,1'-binaftyłu

Scheme 29. Stereoselective cycloaddition reaction promoted by Ti-BINOL complexes

Kaufmann [52] zaobserwował, że reakcja BINOL-u z kompleksem monobromoboranu w stosunku molowym 3:2 prowadziła do utworzenia krystalicznego C_3 -symetrycznego diboranu. Analiza rentgenograficzna wykazała, że struktura tego połączenia przypomina kształt śmigła, a trzy grupy 1,1'-binaftyłowe stanowią odpowiednio ułożone „łopatki”. Związek ten został zbadany jako chiralny katalizator w asymetrycznej wersji reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i metyloakroleiną. Reakcja niekatalizowana w temperaturze -78°C przebiegała z 15% wydajnością, podczas gdy w obecności 3% molowych otrzymanego (S)-(-)-boranu prowadziła do utworzenia cykloadduktów z 85% wydajnością. Egzo-selektywność reakcji wzrosła do 97,4%, a enancjoselektywność dla (+)-*egzo*-aldehydu wynosiła 90% (Schemat 30).

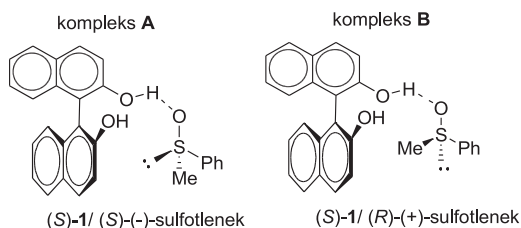


Schemat 30. Reakcja enancjoselektywnej cykloaddycji metyloakroleiny i cyklopentadienu katalizowana chiralnym kompleksem diboranowym (S)-41

Scheme 30. The cycloaddition between methacrolein and cyclopentadiene catalyzed by chiral diborate (S)-41

2. ZASTOSOWANIE POCHODNYCH BINAFTYLOWYCH W RÓŻNICOWANIU CHIRALNYCH POŁĄCZEŃ ORGANICZNYCH ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII NMR

Związki wykazujące chiralność osiową są często wykorzystywane w chiralnym różnicowaniu technikami NMR [53]. Klasycznym przykładem tego typu związków jest BINOL **1**, który posiada dwie grupy hydroksylowe zdolne do tworzenia wiązań wodorowych z innymi połączeniami chemicznymi oraz aromatyczne pierścienie, obecność których powoduje możliwość wystąpienia zjawiska tzw. „indukowanego aromatycznego przesunięcia”. Niekiedy wpływa ono w znacznym stopniu na wielkość magnetycznej nierównocенności obserwowanej w widmach NMR badanych dynamicznych układów diastereomerycznych powstających z udziałem BINOL-u. Z tego powodu BINOL jest efektywnym chiralnym odczynnikiem solwującym wykorzystywanym do oznaczania nadmiarów enancjomerycznych chiralnych alkoholi, sulfotlenków, selenotlenków, a także amin [54]. Wielkość różnicy przesunięć chemicznych diagnostycznych sygnałów rezonansowych tych związków w widmach ^1H NMR sięga od 0,02–0,05 ppm. Magnetyczne nierównocенności indukowane dla sulfotlenków, amin czy alkoholi zależą z reguły od konfiguracji absolutnej związków różnicowanych. W dotychczasowych doniesieniach opisana została zależność przesunięć sygnałów rezonansowych w widmach ^1H NMR badanych enancjomerów sulfotlenków arylo-alkilowych lub dialkilowych od konfiguracji absolutnej BINOL-u jako chiralnego odczynnika solwującego. Zaobserwowano, że (*S*)-BINOL tworzy kompleksy z (*R*)- i (*S*)-sulfotlenkami (A i B; Schemat 31), dla których sygnały rezonansowe na widmie ^1H NMR są odpowiednio zróżnicowane. Ponadto w przypadku (*S*)-enancjomerów badanych sulfotlenków zawierających grupę metylową, sygnały od tej grupy są zawsze przesunięte w kierunku wyższych częstości pola elektromagnetycznego w porównaniu do enancjomerów (*R*). Taka regularna korelacja między konfiguracją absolutną enancjomerów i przesunięciem chemicznym dla sygnałów odpowiednich grup protonów została wykorzystana przez Todę [55] oraz Drabowicza [56] do przypisania konfiguracji absolutnej sulfotlenków alkilowo(arylo)-metylowych w oparciu o analizę widm ^1H NMR (Tab. 2).



Schemat 31. Efekt ekranowania w kompleksie BINOL/sulfotlenek

Scheme 31. Shielding effect in BINOL/sulfoxide complex

Tabela 2. Przypisanie absolutnej konfiguracji w oparciu o korelacje efektu przesłaniania [55]
 Table 2. Assignment of absolute configuration on the basis of shielding effect correlation [55]

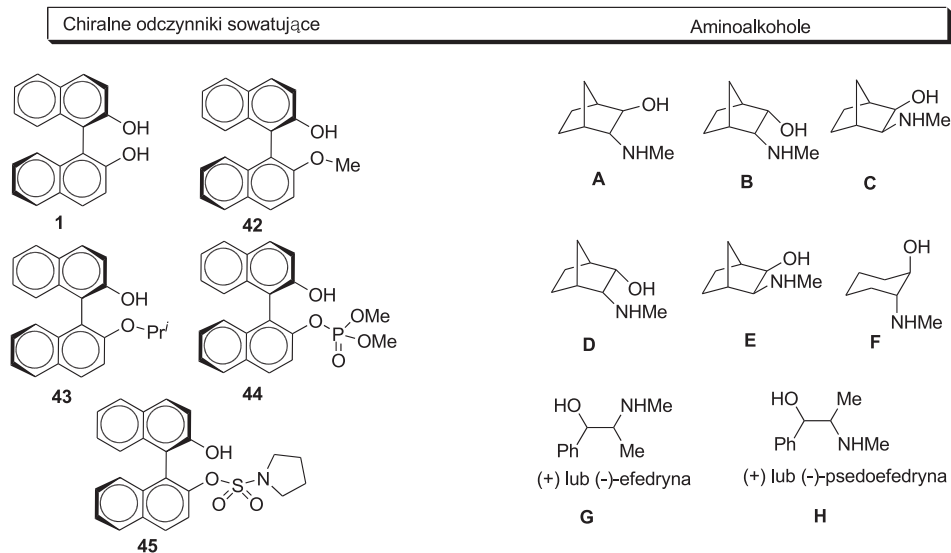
Gość	δ [ppm] CDCl ₃	δ Me w kompleksie z (S)-1 [ppm]	Konf. Abs.
PhS(O)Me	2,717	2,654 2,667	(S)-(-)
m-TolS(O)Me	2,717	2,616 2,633	(S)-(-)
p-TolS(O)Me	2,700	2,667 2,680	(S)-(-)
n-BuS(O)Me	2,367	2,315 2,333	(S)-(+)
n-AmS(O)Me	2,517	2,413 2,433	(S)-(+)
n-HexS(O)Me	2,517	2,417 2,433	(S)-(+)

BINOL wykazywał także dobre właściwości enancjoróżnicujące dla α -fenyloetyloaminy, kamfory, aminoalkoholi, oraz sulfotlenków aryloowo-winylowych [57]. Za pomocą analizy widm NMR w obecności BINOL-u z powodzeniem wykonano oznaczenie nadmiarów enancjomerycznych niektórych alkaloidów np.: kationonu, norefedryny, norpseudoefedryny czy metamfetaminy [58, 59].

Ester (*R*)- lub (*S*)-3,5-(dinitrobenzoilo)fenyloglicyny i (*R*)-BINOL-u wykorzystany został jako chiralny odczynnik solwujący do oznaczania nadmiarów enancjomerycznych amin aryloalkilowych oraz 3,5-dinitrobenzoilowych pochodnych aminoalkoholi [60].

Interesującym chiralnym odczynnikiem solwującym okazał się 7,7'-bis(benzylloksy)-BINOL zdolny do różnicowania enancjomerów chininy oraz chinidyny obserwowanego na widmie protonowego rezonansu magnetycznego [61]. Mechanizm chiralnego różnicowania jest wynikiem tworzenia się słabych wiązań wodorowych oraz oddziaływań π - π stakingowych, pochodzących od pierścieni aromatycznych między cząsteczkami podstawionego BINOL-u i asocjowanego substratu.

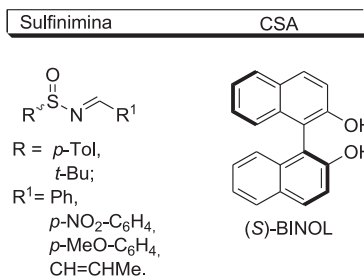
Praktyczne zastosowanie w chiralnym różnicowaniu rodziny 1,2-aminoalkoholi (A-H) znalazły także optycznie czynne pochodne BINOL-u (**1**, **42-45** na Schemacie 32), które indukowały magnetyczną nierównocенność sygnałów grupy N-CH₃ w widmach protonowego rezonansu magnetycznego analizowanych enancjomerów [62, 63].



Schemat 32. Optycznie czynne pochodne binaftrylowe w chiralnym rozpoznawaniu aminoalkoholi

Scheme 32. Optically active binaphthyl derivatives in chiral molecular recognition

Całkiem niedawno polska grupa badawcza opisała metodę oznaczania enancjomerycznych nadmiarów sulfinimin technikami NMR z użyciem (*S*)-BINOL-u [64]. Najlepszy rozdział sygnałów rezonansowych na widmie ^1H NMR uzyskano dla protonu grupy azometinowej chiralnych sulfinimin, kiedy pomiary wykonywano w benzenie (Schemat 33).



Schemat 33. Przykłady chiralnych sulfinimin, które w obecności BINOL-u wykazują różnicowanie sygnałów protonu azometinowego rezonansowych ^1H NMR

Scheme 33. Examples of chiral sulfinimines which in the presence of BINOL show discrimination in azomethine proton resonance signals in ^1H NMR

3. PRZYKŁADY NIEKLASYCZNEGO ROZDZIAŁU OPTYCZNEGO Z WYKORZYSTANIEM POCHODNYCH BINOL-U

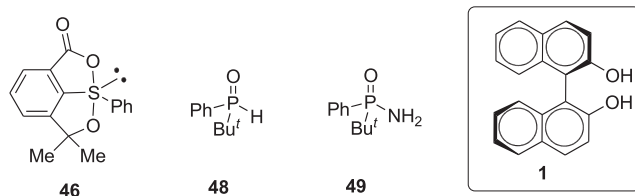
Optyczny rozdział mieszanin racemicznych sulfotlenków poprzez tworzenie krystalicznych kompleksów z optycznie czynnymi izomerami BINOL-u oraz mieszaniny racemicznej BINOL-u, który również selektywnie oddziałuje z enancjomerami sulfotlenków opisał po raz pierwszy Toda w 1984 roku [65]. Przykładem takiej procedury jest rozdział mieszaniny racemicznej sulfotlenku metylo-*m*-toluowego z wykorzystaniem enancjomerycznie czystego (*R*)-BINOL-u, w wyniku której w mieszaninie heksan-benzen krystalizacji ulegał kompleks BINOL-u z jednym prawoskrętnym enancjomerem sulfotlenku. Rozdział wyizolowanego kompleksu, a następnie chromatografia dostarczały (+)-sulfotlenku ze 100% *ee* i wydajnością chemiczną 77%. (*R*)-BINOL odzyskany został z tą samą wydajnością bez strat na czystości optycznej. Analiza rentgograficzna utworzonego kompleksu [66], w którym dwa komponenty tworzą wiązanie wodorowe pomiędzy grupą hydroksylową binaftylu i sulfinylowym atomem tlenu wykazała konfigurację (*R*) rozdzielonego substratu. Analogicznie, (–)-sulfotlenek umożliwił rozdział mieszaniny racemicznej BINOL-u (100% *ee* i 83% wydajność dla (*S*)-BINOL-u).

W 1993 roku Drabowicz i Martin opisali wykorzystanie optycznie czynnych izomerów BINOL-u w procesach chiralnego rozpoznawania pochodnych spiro-sulfuranowych [67]. W oparciu o procedurę nieklasycznego rozdziału optycznego mieszaniny racemicznej spirosulfuranu **46** poprzez selektywne tworzenie krystalicznych adduktów z (*R*)-BINOL-em, odgrywającym rolę chiralnego receptora molekularnego, otrzymane zostały oba enancjomerycznie czyste izomery spirosulfuranu **46** (Rys. 7).

W zespole Drabowicza i Mikołajczyka przeprowadzony został również rozdział optycznego mieszaniny racemicznej drugorzędowego tlenku *tert*-butylofenylofosfiny **47** z wykorzystaniem enancjomerycznego BINOL-u [68]. Procedura polega na tworzeniu diastereomerycznego kompleksu (*R*)-BINOL-u z enancjomerycznym tlenkiem fosfiny w wyniku pojedynczej selektywnej krystalizacji w wodzie. Wyizolowanie diastereomerycznego kompleksu, a następnie rozdział chromatograficzny substratu i chiralnego receptora prowadziły do otrzymania (*S*)-(–)-tlenku *tert*-butylofenylofosfiny o nadmiarze enancjomerycznym równym 58%. W wyniku ekstrakcji chloroformem pozostałości w roztworze wodnym wyizolowany został przeciwny enancjomer fosfinotlenku z 60 % *ee*. Powtórzenie procedury rozdziału optycznego wzbogaconego enancjomerycznie (*R*)-fosfinotlenku (o *ee* = 60%) z wykorzystaniem (*R*)-BINOL-u prowadziło do wyizolowania prawoskrętnego substratu o 77%-owym nadmiarze enancjomerycznym

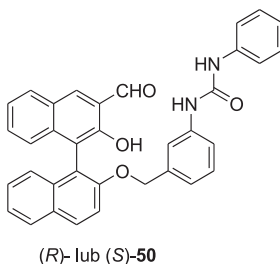
W ostatnich latach opatentowana została metoda syntezy optycznie czynnego (*R*)-(–)-fosfinamidu *t*-butylo-*o*-fenyloowego **49** poprzez rozdział optyczny jego racematu w wyniku tworzenia supramolekularnych kompleksów z enancjomerycznie czystym (*R*)-2,2'-dihydrokso-1,1'-binaftylem (BINOL-em). Opisana metoda

rozdziálu optycznego umożliwia otrzymanie fosfinamidu *t*-butyloowo-fenyłowego o konfiguracji (*R*) ze 100% *ee* [69].



Rysunek 7. Spirosulfuran **46**, tlenek *tert*-butylofenylofosfiny **48** i fosfinamid *tert*-butyloowo-fenyłowy **49** jako cząsteczki gościa w tworzeniu krystalicznych kompleksów typu gość-gospodarz z (*R*)-BINOL-em
 Figure 7. Spirosulfurane **46**, *tert*-butylphenyl phosphine oxide **48** and *tert*-butylphenyl phosphinamide **49** as guest molecules in the formation of host-guest type crystalline complexes with (*R*)-BINOL

W 2007 roku opatentowana została metoda rozdziálu optycznego szeregu mieszanin racemicznych aminokwasów, aminoalkoholi z wykorzystaniem pochodnej optycznie czynnego BINOL-u **50**, przedstawionej na Rysunek 8 [70]. Procedura rozdziálu polegała na przeprowadzeniu obu enancjomerów w pochodne diastereoizomerycznych imin, których obecność potwierdziła spektroskopia ^1H NMR. Tworzenie się imin było reakcją stereoselektywną, kontrolowaną kinetycznie, w której zaobserwowano szybszą konwersję enancjomerów (*R*) użytych substratów.

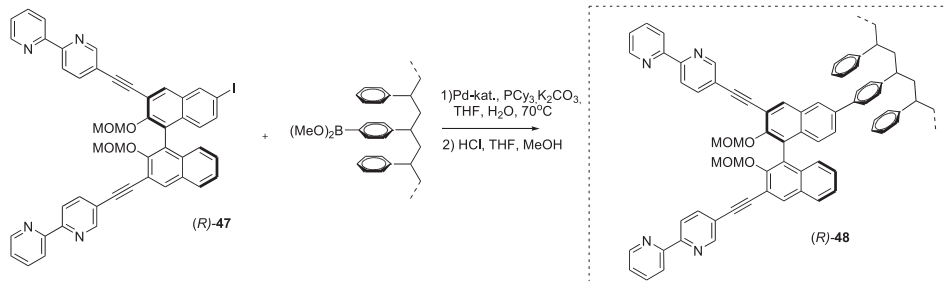


Rysunek 8. Pochodna (*R*)- i (*S*)-BINOL-u stosowana do rozdziálu optycznego mieszanin racemicznych aminoalkoholi i aminokwasów
 Figure 8. (*R*)- and (*S*)-BINOL derivative used in optical resolution of racemic mixture of alcohols and amino acids

W przypadku aminokwasów możliwy był rozdział (*D*) i (*L*)-enancjomerów, a także optyczna transformacja formy (*L*)-aminokwasu w formę (*D*) z wykorzystaniem pochodnej (*S*)-BINOL-u, oraz formy (*D*) - w (*L*), jeśli do reakcji zastosowano pochodną binafitylową o konfiguracji (*R*). Reakcja przebiegała w ciągu 48h w obecności trietyloaminy z utworzeniem bardziej uprzywilejowanej, trwałej formy diastereoizomerycznej iminy.

Enancjomerycznie czysty 6-I-BINOL funkcjonalizowany w pozycjach 3,3' podstawnikami 5-acetyleno-2,2'-bipirydyłowymi **51** zawieszony na polistyrenowym nośniku stałym (Schemat 34) posłużył jako faza stacjonarna w chiralnym rozdziálu racemicznych mieszanin bis(pirydylo)podstawionych pochodnych zasad Trögera,

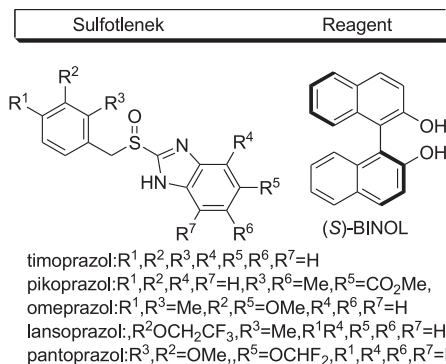
które nie mogły być rozdzielone metodami HPLC na komercyjnie dostępnych fazach stacjonarnych [71].



Schemat 34. Immobilizacja fazy stacjonarnej chiralnym ligandem binaftyłowym

Scheme 34. The preparation of immobilized stationary phase with chiral binaphthyl ligand

W 2010 roku opatentowana została nowa metoda rozdzielania mieszanin racemicznych sulfotlenków, stosowanych w leczeniu choroby wrzodowej żołądka [72]. Zgodnie z patentowym opisem mieszanina racemiczna sulfotlenku o handlowej nazwie omeprazol selektywnie reaguje z (*S*)-BINOL-em w mieszaninie alkoholu z wodą w obecności nieorganicznej zasady, tworząc krystaliczne inkluzyjne kompleksy, które po wyizolowaniu dają pojedynczy (*S*)-enancjomer omeprazolu. Zgodnie z tą samą procedurą rozdzielaniu ulegają pochodne omeprazolu tj.: optycznie czynne izomery (*S*)-(-) timoprazolu, pikoprazolu, lansoprazolu i pantoprazolu (Schemat 35).



Schemat 35. Rozdział mieszanin racemicznych sulfotlenków za pomocą (*S*)-BINOL-u

Scheme 35. Resolution of racemic sulfoxides with (*S*)-BINOL

PODSUMOWANIE

Synteza nowych enancjomerycznie czystych połączeń organicznych z prochiralnych reagentów jest ciągle sporym wyzwaniem chemików-syntetyków. Ogromne jednak osiągnięcia w dziedzinie katalizy asymetrycznej dostarczyły wielu

różnorodnych sposobów otrzymywania optycznie czynnych związków organicznych o poszukiwanych właściwościach. W ostatnich latach synteza asymetryczna stała się jedną z najczęściej badanych metod otrzymywania chiralnych połączeń. Odpowiedni dobór chiralnych ligandów w układach katalitycznych czy chiralnych substancji pomocniczych decyduje o efektywności przeprowadzonej reakcji asymetrycznej. W kontroli selektywności tych reakcji szczególnie dużo uwagi poświęcono 2,2'-dipodstawionym układom 1,1'-binafitylowym o chiralności osiowej ze względu na ich wysoką trwałość konfiguracyjną. Pośród nich dużym zainteresowaniem cieszy się BINOL oraz jego zmodyfikowane analogi. Ze względu na ogromne bogactwo zastosowań BINOL-u i jego pochodnych w asymetrycznej syntezie organicznej w niniejszym artykule zaprezentowane zostały tylko wybrane przykłady wykorzystania tego typu atropoizomerycznych związków. Omówione zostały syntezy optycznie czynnych izomerów alkoholi, amin czy sulfotlenków, wykorzystanie atropoizomerycznych pochodnych 1,1'-binafitylu w procesach rozpoznania chiralnego, włączając nieklasyczne metody rozdziału mieszanin racemicznych, czy też metody różnicowania chiralnych połączeń organicznych za pomocą spektroskopii NMR wykorzystujące chiralne osiowo związki 1,1-binafitylu. Dynamiczny rozwój badań nad wykorzystaniem BINOL-u i jego pochodnych, mający odzwierciedlenie w bardzo dużej liczbie doniesień literaturowych, świadczy o niekwestionowanym sukcesie BINOL-u w szeroko pojętej syntezie organicznej.

PODZIĘKOWANIA

Artykuł został przygotowany w związku z realizacją grantu nr N N204 144437 (kierownik projektu profesor Józef Drabowicz) finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz projektu realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka nr WND-POIG.01.03.02-10-047/10 na lata 2007- 2013.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 3129.
- [2] R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6709.
- [3] A. Ford, S. Woodward, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 335.
- [4] Y. Xu, G.C. Clarkson, G. Docherty, C. L. North, G. Woodward, M. Wills, *J. Org. Chem.* 2005, **70**, 8079.
- [5] C.S. Weinert, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell, *Organometallics*, 2005, **24**, 5759.
- [6] Y. Xiao, S.V. Malhotra, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, **17**, 1062.
- [7] C.R. Graves, H. Zhou, C.L. Stern, S.T. Nguyen, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 9121.
- [8] M. Lorca, D. Kuhn, M. Kurosu, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 6243.
- [9] R.O. Hutchins, A. Abdel-Magid, Y.P. Stercho, A. Wambsgans, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 702.
- [10] T. Kawate, M. Nakagawa, T. Kakikawa, T. Hino, *Tetrahedron: Asymmetry* 1992, **3**, 227.

- [11] M. Rueping, E. Sugiono, C. Azap, T. Theissmann, M. Bolte, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 3781.
- [12] S. Hoffmann, A.M. Seayad, B. List, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7424.
- [13] G. Li, Y. Liang, J.C. Antilla, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 5830.
- [14] Q. Kang, Z.-A. Zhao, S.-L. You, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 1657; Corrigendum: *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 2075.
- [15] T.B. Nguyen, H. Bosserouel, Q. Wang, F. Guéritte, *Org. Lett.*, 2010, **12**, 4705.
- [16] C. Zhu, T. Akiyama, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 4180.
- [17] C. Zhu, T. Akiyama, *Adv. Synth. Catal.*, 2010, **352**, 1846.
- [18] A. Henseler, M. Kato, K. Mori, T. Akiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 8180.
- [19] M. Bougauchi, S. Watanabe, T. Arai, H. Sasai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2329.
- [20] T. Nemoto, T. Ohshima, K. Yamaguchi, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 2725.
- [21] T. Ohshima, V. Gnanadesikan, T. Shibuguchi, Y. Fukuta, T. Nemoto, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11206.
- [22] T. Ohshima, T. Nemoto, S.-y. Tosaki, H. Kakei, V. Gnanadesikan, M. Shibasaki, *Tetrahedron* 2003, **59**, 10485.
- [23] T. Nemoto, H. Kakei, V. Gnanadesikan, S. Tosaki, T. Ohshima, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14544.
- [24] T. Nemoto, T. Ohshima, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 9474.
- [25] R. Kino, K. Daikai, T. Kawanami, H. Furuno, J. Inanaga, *Org. Biomol. Chem.*, 2004, **2**, 1822.
- [26] A. Minatti, K.H. Dötz, *Synlett*, 2004, **9**, 1634.
- [27] A. Minatti, K.H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.*, 2006, 268.
- [28] P. Pitchen, H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**, 1049.
- [29] P. Pitchen, E. Dunach, M.N. Deshmukh, H.B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 8188.
- [30] F. Di Furia, G. Modena, R. Seraglia, *Synthesis*, 1984, 325.
- [31] T. Katsuki, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 5974.
- [32] G.E. O'Mahony, P. Kelly, S.E. Lawrence, A.R. Maguire, *Arkivoc*, 2011, **1**, 1.
- [33] N. Kamatsu, Y. Nishibayashi, T. Sugita, S. Uemura, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 5391.
- [34] N. Kamatsu, M. Hashizume, T. Sugita, S. Uemura, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 4529.
- [35] C. Bolm, O.A.G. Dabard, *Synlett*, 1999, 360.
- [36] G.D. Sala, A. Lattanzi, T. Severino, A. Scettri, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **170**, 219.
- [37] L.J.P. Martyn, S. Pandiaraju, A.K. Yudin, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **603**, 98.
- [38] X-y. Yuan, X-t. Wang, *J. Chongqing Univ. (Engl. Ed.)* 2008, **7**, 179.
- [39] Y.-C. Jeong, S. Choi, Y.D. Hwang, K.-H. Ahn, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 9249.
- [40] Y.-C. Jeong, Y.D. Huang, S. Choi, K.-H. Ahn, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2005, **16**, 3497.
- [41] H. Egami, T. Katsuki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8940.
- [42] C. Kokubo, T. Katsuki, *Tetrahedron* 1996, **52**, 13895.
- [43] T. Miyazaki, T. Katsuki, *Synlett*, 2003, 1046.
- [44] K. Matsumoto, T. Yamaguchi, J. Fujisaki, B. Saito, T. Katsuki, *Chem.-Asian J.*, 2008, **3**, 351.
- [45] M.A.M. Capozzi, C. Cardellicchio, G. Fracchiolla, F. Naso, P. Tortorella, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 4708.
- [46] N. Komatsu, M. Hashizume, T. Sugita, S. Uemura, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 7624.
- [47] X. Jia, X. Li, L. Xu, Y. Li, Q. Shi, T.T.L. Au-Yeung, C.W. Yip, X. Yao, A.S.C. Chan, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 723.
- [48] T.R. Kelly, A. Whiting, N.S. Chandrakumar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 3510.
- [49] K. Maruoka, A.B. Concepcion, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**, 3501.
- [50] M.T. Reetz, S.H. Kyung, C. Bolm, T. Zierke, *Chem. Ind.*, 1986, 824.
- [51] Y. Motoyama, M. Terada, K. Mikami, *Synlett*, 1995, **9**, 967.

- [52] D. Kaufmann, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, **29**, 545.
- [53] T.J. Wenzel, *Discrimination of chiral compounds using NMR spectroscopy*, Ed.: John Wiley & Sons, New Jersey, 2007, 144.
- [54] F. Toda, K. Mori, J. Okada, M. Node, A. Itoh, *Chem. Lett.*, 1988, **10**, 37.
- [55] F. Toda, K. Mori, A. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, **61**, 4167.
- [56] J. Drabowicz, H. Duddeck, *Sulfur Chem.*, 1989, **10**, 37.
- [57] D.P. Reynolds, J.C. Hollerton, S.A. Richards, *Analytical Applications of Spectroscopy*, C.S. Creaser, A.M.C. Davies, Ed.: Royal Society of Chemistry, London, 1988, 346.
- [58] B.A. Dawson, D.B. Black, A. Lavoie, M.J. LeBelle, *J. Forensic Sci. Int.*, 1994, **39**, 1026.
- [59] M.J. LeBelle, C. Savard, B.A. Dawson, D.B. Black, L.K. Katyal, F. Zrcek, A.W. By, *J. Forensic Sci. Int.*, 1995, **71**, 215.
- [60] A. Iuliano, D. Bartalucci, G. Uccello-Barretta, F. Balzano, P. Salvadori, *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, 2177.
- [61] J. Reeder, P.P. Castro, C.B. Knobler, E. Martinborough, L. Owens, F. Diederich, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 3151.
- [62] M. Michalik, C. Döbler, *Tetrahedron*, 1990, **46**, 7739.
- [63] C. Koy, M. Michalik, C. Döbler, G. Oehme, *J. Prakt. Chem.*, 1997, **339**, 660.
- [64] M. Ardej-Jakubisiak, R. Kawęcki, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2008, **19**, 2645.
- [65] F. Toda, K. Tanaka, S. Nagamatsu, *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**, 4929.
- [66] F. Toda, K. Tanaka, T.C.W. Mak, *Chem. Lett.*, 1984, 2085.
- [67] J. Drabowicz, J.C. Martin, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1993, **4**, 297.
- [68] J. Drabowicz, P. Łyżwa, J. Omelańczuk, K.M. Pietrusiewicz, M. Mikołajczyk, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1999, **10**, 2757.
- [69] J. Drabowicz, A. Łopusiński, D. Krasowska, zgłoszenie patentowe.
- [70] K.M. Kim, W.W. Nam, H.J. Park, J. Chin, US7268252B2, 11.09.2007.
- [71] J. Bunzen, U. Kiehne, C. Benkhäuser-Schunk, A. Lützen, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 4786.
- [72] J. Deng, J. Zhu, J. Liao, J. Zhu, PCT/CN2009/071304, 21.10.2010.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 lutego 2012

**METODY SYNTEZY I WŁAŚCIWOŚCI
FIZYKOCHEMICZNE
2,4,6,8,10,12-HEKSANITRO-2,4,6,8,10,12-
HEKSAAZAIZOWURCYTANU (HNIW)**

THE METHODS OF SYNTHESIS AND
PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF
2,4,6,8,10,12-HEXANITRO-2,4,6,8,10,12-
HEXAAZAISOWURTZITANE (HNIW)

Jacek Borkowski, Magdalena Czerwińska

*Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, Zakład Badań Środków Bojowych
ul. Prym. St. Wyszyńskiego 7, 05-220 Zielonka
e-mail: czugalam@witu.mil.pl*

Abstract

Wprowadzenie

Struktura przestrzenna i odmiany polimorficzne HNIW

Metody otrzymywania HNIW

Metody otrzymywania różnych odmian polimorficznych HNIW

Właściwości fizykochemiczne HNIW

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



dr inż. Jacek Borkowski, ppłk, jest absolwentem Wojskowej Akademii Technicznej o kierunku chemia materiałów wybuchowych. Tytuł doktora uzyskał na rodzimej Uczelni w 2007 roku. Od 2009 roku pełni stanowisko Kierownika Zakładu Badań Środków Bojowych w Wojskowym Instytucie Technicznym Uzbrojenia w Zielonce. Zajmuje się badaniami i oceną właściwości amunicji i materiałów wybuchowych eksploatowanych i wprowadzanych do eksploatacji w Siłach Zbrojnych.



mgr inż. Magdalena Czerwińska, jest absolwentką Politechniki Warszawskiej (2007). Obecnie jest na studiach doktoranckich w Instytucie Chemii w Wojskowej Akademii Technicznej. Zajmuje się badaniem procesu syntezy spalinowej nanoproszków wysokotopliwych metali.

Od 2008 pracuje w Wojskowym Instytucie Technicznym Uzbrojenia na stanowisku inżyniera. Zajmuje się badaniem środków bojowych i oceną bezpieczeństwa podczas ich działania.

ABSTRACT

Explosives have a very rich history of its creation. This history dates back to the ninth century, when the Chinese invented a black powder. In the end of the twentieth century, the first nitroamine polycyclic cage structure was obtained. The representative of this group is 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaizowurtzitane (HNIW, Cl-20). HNIW has recently been the subject of an interest as one of the strongest explosive material.

As nitroamine, HNIW is compared to the other energetic materials: RDX i HMX [1, 2]. Researchers [5, 6] showed, that it is possible to replace a variety of typical explosives by HNIW and thanks to that obtain compositions with higher densities, heat of explosion and higher velocity of detonation.

In the published papers [7-13, 16] there were presented six polymorphs of HNIW: α , β , γ , ε , δ , ζ with specific stabilities and structural characteristics.

Unfortunately, there is no a direct method of obtaining HNIW. There are at least four steps needed to obtain HNIW. The first step is the synthesis of HBIW [20-22]. The next one is debenylation reaction of HBIW [20-29] in order to remove the benzyl groups. The third step is removal of the two other benzyl groups and replace them by nitroso, formyl or acetyl groups [20, 24, 30, 32]. In the final step there is a nitration of HNIW precursors [31-37].

The HNIW seems to be a promising explosive and it can replace other currently used energetic materials. However, using HNIW is limited due to the complicated and expensive technology of its production. Therefore, research groups carried out new syntheses of HNIW to eliminated these problem..

In this article, review of the literature on the physicochemical properties and synthetic methods for HNIW were presented. The basic physical and explosive parameters of HNIW were summarized. The spatial structure was presented and polymorphs of HNIW were characterized. The methods for obtaining HNIW and intermediate products needed for its preparation were described. The methods of preparation of different HNIW polymorphs were also given.

Keywords: 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaizowurtzitane, Cl-20, HNIW, synthesis, chemical and explosive properties.

Słowa kluczowe: 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan, Cl-20, HNIW, synteza, właściwości chemiczne i wybuchowe

WPROWADZENIE

Materiały wybuchowe posiadają bardzo bogatą historię powstawania, a ich wybuchowe właściwości były wykorzystywane przez ludzkość już w starożytności (np. pierwotne miotacze ognia Spartan, czyli naczynia wypełnione smołą, węglem i siarką). Wiek IX przyniósł wynalezienie przez Chińczyków prochu czarnego, który był stosowany m.in. do broni miotającej. Natomiast wiek XVIII i XIX są okresami, w których uczeni pracowali nad otrzymywaniem coraz to nowszych i silniejszych materiałów wybuchowych (zsyntezowano m.in. kwas pikrynowy, piorunian rtęci, azydek ołowiu, nitrocelulozę jak również nitroglicerynę i dynamit krzemkowy). Największe zainteresowanie i rozwój materiałów wybuchowych przypadł na czas I wojny światowej i dwudziestolecia międzywojennego, zaś okres II wojny światowej to czas powiększenia skali produkcyjnej i tworzenie nowych rodzajów pocisków i bomb.

Dzisiejszy rozwój materiałów wybuchowych jest ukierunkowany na poszukiwanie nowych związków wyróżniających się wysokimi parametrami detonacyjnymi i jednocześnie małą wrażliwością na bodźce zewnętrzne. Współczesne środki wybuchowe są stosowane w bardzo wielu dziedzinach przemysłu. Dziś są one bezpieczniejsze, stabilniejsze i nadają się do użytku w każdych warunkach atmosferycznych, przez co są wykorzystywane m.in. w budownictwie do rozbiórki budynków, mostów, a także przygotowywania gruntów pod budowę zabudowań, dróg czy linii kolejowych. Służą także w przemyśle hutniczym do cięcia bloków metalowych o dużej masie, gdzie cięcie metodą tradycyjną jest nieskuteczne lub nieekonomiczne. Stosowane są do wybuchowego karczowania lasów oraz gaszenia pożarów szybów naftowych lub obszarów leśnych. Jednak największym zainteresowaniem cieszą się oczywiście w przemyśle wojskowym.

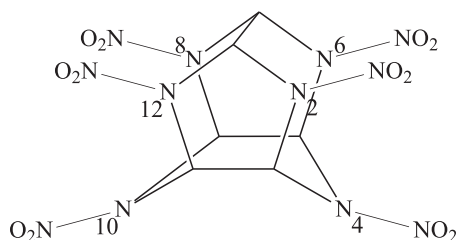
Dotychczas stosowane MW zawierały w swoim składzie nitroaminy alifatyczne (np. nitrometan) czy cykliczne (heksogen, oktogen). Pod koniec XX wieku pojawiły się pierwsze przesłanki na temat otrzymywania policyklicznych nitroamin o strukturze klatkowej. Przedstawicielem tej grupy jest m.in. 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (Cl-20, HNIW), który został po raz pierwszy otrzymany w 1987 roku przez Nielsen. Substratem reakcji był 2,6,8,12-tetraacetylo-4,10-dibenzylo-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (TADBIW), który został znitrowany za pomocą czterofluoroboranu nitroniowego (NO_2BF_4) w środowisku sulfolanu. Wydajność reakcji wyniosła 71,7%.

HNIW uważany jest za jeden z materiałów wybuchowych o najwyższych parametrach detonacyjnych [4]. Zastosowanie HNIW jest jednak ograniczone z powodu skomplikowanej i drogiej technologii jego wytwarzania. Stąd też ośrodki badawcze syntezujące HNIW pracują nad stworzeniem dużo prostszych i tańszych metod jego otrzymywania.

1. STRUKTURA PRZESTRZENNA I ODMIANY POLIMORFICZNE HNIW

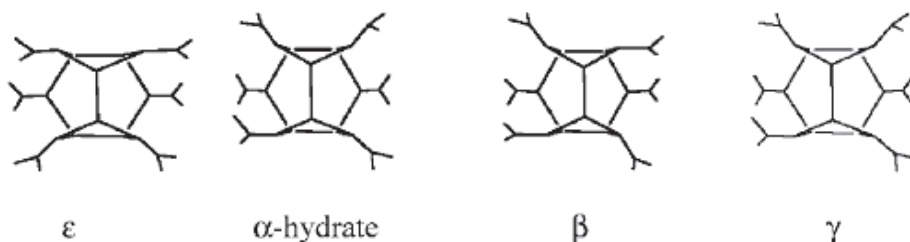
2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksazaizowurcytan znany pod nazwami HNIW, CI-20, jest również znany pod nazwami systematycznymi 5,2,6-(imi-nometenimino)-1H-imidazo[4,5-b]-pyrazyna, oktahydro-1,3,4,7, 8,10-heksanitro lub 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazatetracyklo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodekan. HNIW jest policykliczną nitroaminą o wzorze molekularnym C₆H₆N₁₂O₁₂.

Molekularna struktura HNIW składa się z podstawowej klatki izowurtzitano-wej z przyłączonymi do każdego z sześciu atomów azotu grupami nitrowymi – NO₂. Podstawową strukturę HNIW stanowi sztywna klatka z grupami nitrowymi –NO₂ przyłączonymi do sześciu atomów azotu. Atomy azotu połączone są mostkowo z atomami węgla tworząc klatkę zwaną klatką izowurcytanową (Rys. 1) [7].



Rysunek 1. Struktura przestrzenna HNIW
Figure 1. The spatial structure of HNIW

Po 1990 roku literatura [7–12] przedstawia 4 odkryte odmiany polimorficzne HNIW: α , β , γ , ϵ , określając relacje pomiędzy poszczególnymi fazami i cechy strukturalne odmian (Rys. 2). Odmiana α może istnieć jako postać uwodniona lub solwat. W wyżej wymienionych artykułach można znaleźć również informacje na temat kinetyki i energii aktywacji poszczególnych odmian HNIW. Do pełnych badań użyto optycznego mikroskopu polaryzacyjnego i spektroskopu w podczerwieni.

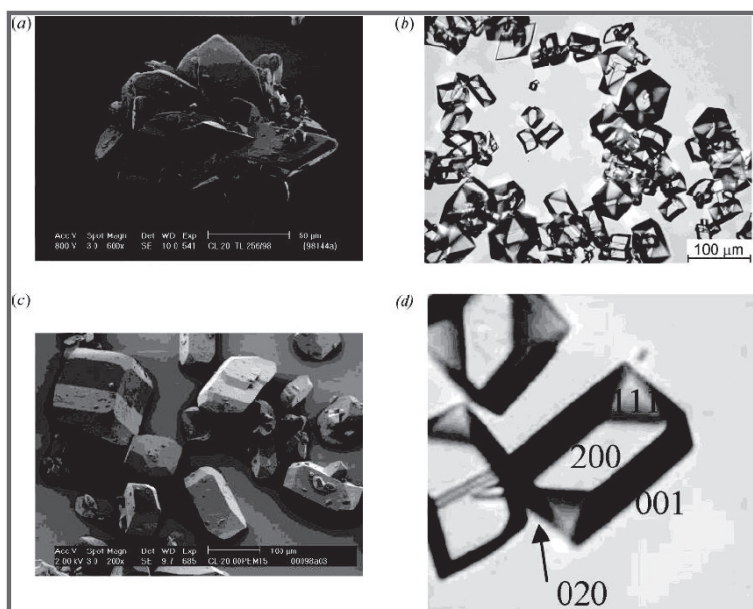


Rysunek 2. Schemat odmian polimorficznych HNIW [18]
Figure 2. A scheme of HNIW polymorphs [18]

Odmiana β (przeźrenść rombowa Pb2₁a) jest najmniej stabilną z wszystkich odkrytych odmian polimorficznych, podczas gdy odmiana ϵ (przeźrenść jednoskośna P2₁/c) należy do najbardziej termodynamicznie stabilnych faz w normalnych

warunkach otoczenia [10, 13]. Odmiany α i γ posiadają tę samą konformację molekularną co odmiana β , lecz są różnie upakowane w komórce elementarnej (upakowanie: odmiany α - rombowe Pbc_a, odmiany γ - jednoskośne P2₁/c) (Rys. 2), gdyż stabilniejszą odmianą polimorficzną jest odmiana α . Sieć przestrzenna kryształu typu α jest stabilizowana przez dodanie wody do komórki elementarnej: z badań wynika, że 17–50% pustej przestrzeni sieci krystalicznej wypełnia się cząsteczkami wody [8, 13, 16].

Odmiana ε jest najbardziej stabilną odmianą polimorficzną w temperaturze pokojowej oraz ma największą gęstość [2, 17]. Na Rysunku 3 przedstawiono zdjęcia SEM dwóch przykładów ε -HNIW. Pierwszy ε -HNIW składa się z aglomerowanych cząstek o bardzo nieregularnych kształtach, natomiast drugiego ε -HNIW cząsteczki są regularniejsze i w bardzo małym stopniu zaglomerowane.



Rysunek 3. a) zdjęcie SEM zaglomerowanego ε -HNIW, b) zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu optycznego nie zaglomerowanego ε -HNIW, c) zdjęcie SEM nie zaglomerowanego ε -HNIW, d) powiększenie fragmentu zdjęcia b) z uwzględnieniem orientacji krystalograficznej [2]

Figure 3. a) SEM image of agglomerated ε -HNIW, b) SEM image of not agglomerated ε -HNIW taken with optical microscope, c) SEM image of not agglomerated ε -HNIW, d) enlarge b image with respect to crystallographic orientation [2]

Russell i in. [8, 9] zidentyfikowali nową odmianę ζ , którą otrzymali na drodze kompresji/sprężenia formy γ pod ciśnieniem 0,7 GPa oraz przedstawili różne termiczne rozkłady dla poszczególnych odmian polimorficznych. W swoim artykule zawarli również diagramy fazowe dla HNIW ze stabilnościami znanych 5 odmian polimorficznych (α , β , γ , ε , ζ). Odmiany te ulegały przemianom fazowym z metastabilnej fazy γ -HNIW, pod ciśnieniem między 0,1 MPa a 14 GPa oraz w temperatu-

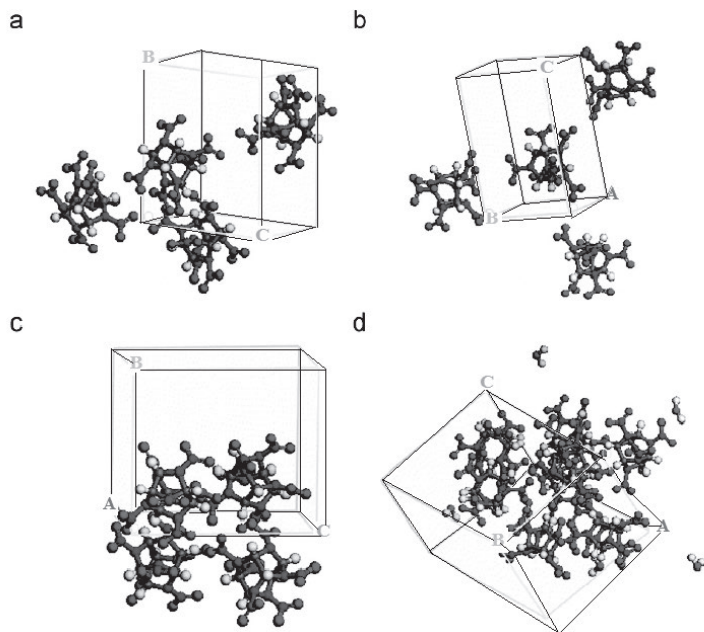
rze 148 i 613 K. Wysokociśnieniowe zachowanie HNIW było badane do ciśnienia 27 GPa, stosując spektroskop oscylacyjny. Ciezak i in. [14] w swoich wynikach eksperymentalnych przedstawili przejścia fazowe ε w γ między ciśnieniem 4,1 a 6,4 GPa oraz sugerowali istnienie przejścia γ w ζ blisko 18,7 GPa. Sorescu i in. [15] poprzez molekularne symulacje skutecznie odtworzyli wpływ kompresji hydrostatycznej na krystalograficzne parametry sieci krystalicznej odmiany ε dla ciśnienia 2,5 GPa.

W wyniku badań HNIW za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) odkryto istnienie odmiany δ , która występuje bezpośrednio przed rozkładem [16]. Jednak próby wyizolowania tej odmiany w czystej postaci nie zakończyły się jak do tej pory sukcesem.

Obecnie ze względu na przestrzenną orientację grup nitrowych można wyróżnić sześć różnych odmian polimorficznych (α , β , γ , ε , δ , ζ). A ich stabilność można uszeregować w następujący sposób: $\alpha_{(\text{uwodnione})} > \varepsilon > \alpha_{(\text{bezwodne})} > \beta > \gamma > \zeta > \delta$.

Li i Brill [18] w swojej pracy przedstawili widma IR dla trzech polimorficznych przemian HNIW ($\varepsilon \rightarrow \gamma$, $\alpha \rightarrow \gamma$, $\beta \rightarrow \gamma$), badanych w warunkach izotermicznych pod ciśnieniem otoczenia za pomocą spektroskopu transmisyjnego FT-IR i regresji wielowymiarowej.

Tan i in. [19] przeprowadzili teoretyczne badania struktury, sprężystości oraz mechanicznych właściwości α , ε , β i γ odmian HNIW za pomocą dynamicznych symulacji molekularnych oraz wygenerowali równania stanu (EOS). Rysunek 4 przedstawia zaproponowane przez naukowców modele komórek elementarnych.



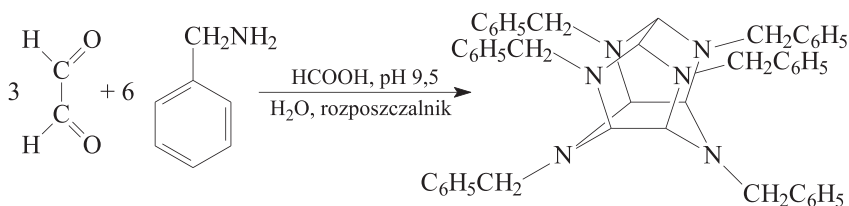
Rysunek 4. Komórka elementarna HNIW: a) ε -HNIW, b) γ -HNIW, c) β -HNIW, d) α -HNIW [19]

Figure 4. The unit cell of HNIW: a) ε -HNIW, b) γ -HNIW, c) β -HNIW, d) α -HNIW [19]

2. METODY OTRZYMYWANIA HNIW

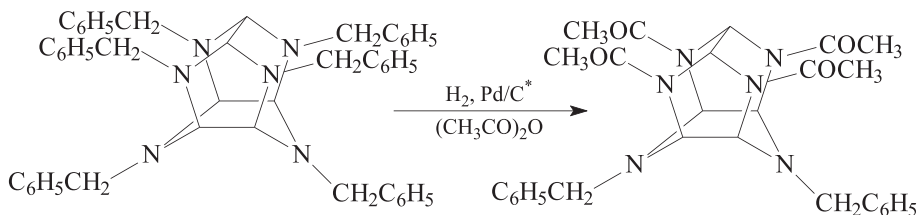
W dotychczas zebranej literaturze nie znaleziono bezpośredniej metody otrzymywania HNIW. Synteza HNIW jest procesem wieloetapowym, który można podzielić na co najmniej cztery etapy.

Pierwszy etap syntezy HNIW stanowi otrzymanie 2,4,6,8,10,12-heksabenzylol-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytanu (HBIW) na drodze reakcji kondensacji benzylloaminy z 40 % wodnym roztworem glioksalu (Rys. 5) [20–22]. Reakcja prowadzona jest w środowisku acetonitrylu lub alkoholu metylowego jako rozpuszczalnika oraz w obecności kwasu mrówkowego jako katalizatora. Produktem reakcji jest substancja w postaci białych kryształów ($T_f = 156\text{--}157^\circ\text{C}$). Wydajność tego procesu wynosi między 75 a 80%. Mechanizm tej reakcji bardzo dobrze opisany jest w literaturze [22]. Tworzą się cząsteczki dikarbinoloaminy. Pod wpływem kwasu mrówkowego w kolejnym etapie powstaje diimina. Cząsteczki diiminy ulegają dimeryzacji. Następnie dochodzi do kolejnych przekształceń, w wyniku których powstaje bicykliczny trimer diiminy, tworzący poprzez wewnątrzcząsteczkową cyklizację HBIW [22]. Związek ten jest nietrwały w środowisku kwaśnym, dlatego też niemożliwe jest jego bezpośrednie nitrowanie do HNIW. Możliwe jest natomiast nitrowanie drugorzędowej aminy lub związków *N*-acylowych [20, 23]. W celu otrzymania wolnej aminy, podjęto próby uwodornienia HBIW na katalizatorze 10% Pd/C* [5, 16]. Próby te jednak nie zakończyły się pomyślnie. Bezpośrednie nitrowanie za pomocą klasycznych mieszanin nitrujących możliwe jest dopiero po przekształceniu benzylowej pochodnej poliamidy w pochodną acylową, formylową lub nitrozową.



Rysunek 5. Schemat reakcji otrzymywania HBIW: kondensacja glioksalu z benzylaminą
Figure 5. A reaction scheme to synthesize HBIW: condensation of glyoxal with benzylamine

Drugim etapem syntezy HNIW jest redukcyjna debenzylacja HBIW (Rys. 6). W tej reakcji cztery grupy benzylowe związane z pierścieniem pięcioczłonowym ulegają wymianie na grupy acylowe. Produktem jest 2,6,8,12-tetraacylo-4,10-dibenzylol-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (TADBIW). Pod wpływem katalizatora (Pd/C*) i wodoru dochodzi do rozerwania wiązania C–N przy atomie azotu i powstaje wolna amina. W bezwodniku octowym, który jest środowiskiem reakcji, wolna amina ulega acetylowaniu, w wyniku którego następuje zastąpienie czterech grup benzylowych acetylowymi.



Rysunek 6. Schemat reakcji debenzylacji HBIW do TADBIW

Figure 6. A scheme of debenzoylation reaction of HBIW to TADBIW

W pracach [20, 22, 24–29] przedstawiono inne metody syntezy TADBIW z HBIW, różniące się warunkami reakcji i wydajnościami otrzymanego produktu, dla większej przejrzystości przedstawione zostały w Tabeli 1.

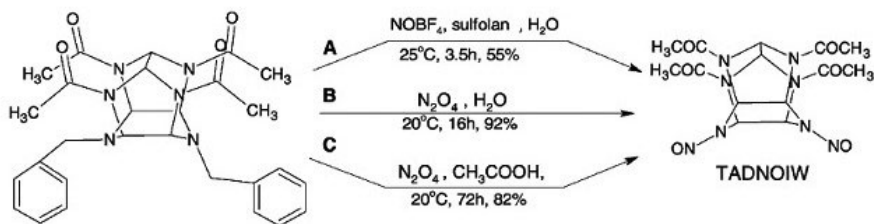
Tabela 1. Różne metody otrzymywania TADBIW z HBIW

Table 1. Various methods of synthesis of TADBIW from HBIW

Lp.	Źródło literaturowe	Katalizator	Środowisko reakcji	Temp./ ciśnienie	Czas reakcji	Wydajność
1.	[20, 22]	Pd/C*	H ₂ (CH ₃ CO) ₂ O bromobenzen	10–30°C 3,5 atm	18 h	60–63%
2.	[25]	25% Pd/C*	(CH ₃ CO) ₂ O nadmiar w stosunku do HBIW 30:1	5–10°C 15–25°C	1–2 h; 48 h;	65%
3.	[28]	5% Pd(OH) ₂ /C*	(CH ₃ CO) ₂ O N,N-dimetyloacetamid bromobenzen	55°C	5 h	80%
4.	[29]	H ₂ , Pd/C*	(CH ₃ CO) ₂ O	45°C	7 h	51%
5.	[26]	3–20% Pd/C*, H ₂	(CH ₃ CO) ₂ O N,N-dimetyloacetamid bromobenzen	35–52,5°C	4,5–24 h	71–83%
6.	[27]	10% Pd/C*	(CH ₃ CO) ₂ O N,N-acetoksylsukcynoimid	60°C 1,1 atm	1 h	39%
7.	[24]	10% Pd/C*	(CH ₃ CO) ₂ O N,N-acetoksylsukcynoimid etylobenzen	10 atm.	20 h	75%

Bezpośrednie przekształcenie TADBIW w HNIW w warunkach nitrowania jest możliwe, niestety wymaga stosowania drogich soli Olaha do nitrowania, a wydajność takiej reakcji jest zbyt niska [29].

Kolejny etap syntezy HNIW stanowi usunięcie grup benzytowych poprzez uwodornienie lub zastąpienie takimi grupami jak nitrozowa, formylowa lub acetylowa [20, 24, 30]. Produktem uwodornienia TADBIW na 10% Pd/C* w środowisku kwasu octowego jest 2,6,8,12-tetraacetylo-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (TAIW) [31]. Jeśli natomiast uwodornienie prowadzone jest w kwasie mrówkowym, otrzymanym produktem jest 2,6,8,12-tetraacetylo-4,10-diformylo-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (TADFIW) [30]. W wyniku reakcji TADBIW z NOBF_4 otrzymuje się 2,6,8,12-tetraacetylo-4,10-dinitrozo-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (TADNOIW) [23]. Tą pochodną izowurcytanową można również otrzymać stosując zamiast NOBF_4 , N_2O_4 lub N_2O_4 i kwas octowy [32, 33], jak przedstawia Rysunek 7. Autorzy artykułu [33] zoptymalizowali reakcję nitrowania TADBIW za pomocą N_2O_4 i kwasu octowego, w wyniku czego stwierdzili, że na wydajność nitrowania ma wpływ czas trwania reakcji – wydajność wzrasta wraz z wydłużeniem czasu procesu. Najwyższą wydajność 92% uzyskali dla temperatury 70°C i czasu reakcji 5 h.



Rysunek 7. Schemat nitrowania TADBIW do TADNOIW [33]

Figure 7. A scheme of nitration TADBIW to TADNOIW [33]

Pochodne TAIW, TADFIW i TADNIW można łatwo w klasycznych warunkach nitrowania przekształcić w HNIW [31, 32, 34–36] w ostatnim, czwartym etapie syntezy. Mandal i in. [57] zoptymalizowali syntezy HNIW na drodze nitrowania TAIW mieszaniną nitrującą HNO_3 i H_2SO_4 (w stosunku molowym TAIW : HNO_3 : H_2SO_4 = 1:64:12). W celu uzyskania jak najwyższej wydajności i największej czystości głównego produktu zmieniali następujące parametry: temperaturę, czas, stężenie kwasu azotowego, stosunek molarowy reagentów, czystość rozpuszczalników.

Inną pochodną, której znitrowanie pozwoli na otrzymanie HNIW jest 2,4,6,8,10,12-heksaacetylo-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (HAIW), który otrzymuje się na drodze reakcji TAIW z mieszaniną bezwodnika octowego i chlorku acetylu [24].

Prowadzono również badania nad otrzymywaniem innych prekursorów HNIW. Jednymi z takich związków są 2,4,6,8,12-pentaacetylo-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (PAIW) oraz 2,4,6,8,12-pentaacetylo-10-formyloheksaazaizowurcytan (PAFIW) [37]. PAIW można otrzymać z TAIW w reakcji z mieszaniną kwasu octowego i bezwodnika octowego jak również przez uwodornienie TADBIW w kwasie octowym na 10% Pd/C*, a następnie przez reakcję z bezwodnikiem octowym. Reak-

cja PAIW z kwasem mrówkowym pozwala na otrzymanie PAFIW. Zarówno PAIW i PAFIW można bezpośrednio nitrować do HNIW za pomocą mieszaniny nitrującej $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Możliwe jest również bezpośrednie utlenianie grup benzytowych HBIW za pomocą bezwodnika chromowego w środowisku bezwodnika octowego [38].

Nair i in. [13] opublikowali w swojej pracy wyniki optymalizacji warunków otrzymywania najbardziej stabilnej odmiany polimorficznej HNIW. Wyniki badań obejmują również pomiary wymiarów cząsteczek HNIW, badania spektroskopowe (FTIR, H NMR, C NMR oraz N NMR), analizę za pomocą chromatografii cieczowej (HPLC), analizę termo-grawimetryczną TG oraz różnicową analizę termiczną DTA, jak również badania wrażliwości. W pracy [39] została wykazana możliwość syntezy HNIW nie tylko klasyczną metodą nitrowania za pomocą mieszaniny $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, ale również z innymi układami nitrującymi np. $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$.

W poniższej Tabeli 2 zostały zestawione możliwe układy nitrujące zastosowane do reakcji nitrowania różnych prekursorów HNIW. Niemożliwe jest bezpośrednie nitrowanie HBIW oraz TADBOIW za pomocą dowolnej mieszaniny nitrującej.

Tabela 2. Zestawienie układów nitrujących zastosowanych w reakcji nitrowania różnych prekursorów HNIW

Table 2. Selection of nitrating systems used in nitration reaction of various precursors of HNIW

Lp.	Prekursor HNIW	Układ nitrujący	Wydajność	Źródło literaturowe
1.	TADBIW	$\text{NOBF}_4/\text{NO}_2\text{BF}_4/\text{sulfolan}$	71,7%	[40]
2.		$\text{NO}_2\text{BF}_4/\text{sulfolan}$	96,0%	[41]
3.		$\text{N}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3$	95,0%	[32]
4.		$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_3$	-	[33]
5.	TADNOIW	- otrzymanie TADNIW za pomocą N_2O_4 lub NOBF_4 , - następnie nitrowanie TADNIW za pomocą NO_2BF_4	90,0% 82,0%	[20, 32] [42]
6.		HNO_3	-	[39]
7.		$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	-	
8.	$\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$	-		
9.	TAIW	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	-	
10.	TADFIW	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	72,0%	[43-45]
11.		HNO_3 stężony	91,0%	[46]
12.		82,48-88,89% HNO_3 86,66% HNO_3	88,0% 94,0%	[47]
13.		98% HNO_3 , 125°C	90,0-97,0%	[36]
14.	TADAIW	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	-	[44, 45]
15.		$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, 60°C, 24 h	98,0%	[48]
16.		$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, 85°C	-	[49]

Lp.	Prekursor HNIW	Układ nitrujący	Wydajność	Źródło literaturowe
17.	PAIW lub PAFIW	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	-	[37]

3. METODY OTRZYMYWANIA RÓŻNYCH ODMIAN POLIMORFICZNYCH HNIW

Wyróżniamy sześć form polimorficznych HNIW α , β , γ , ϵ , δ oraz ζ . W celu otrzymania poszczególnych form stosuje się odpowiednie warunki syntezy HNIW lub odpowiednio dobiera warunki krystalizacji.

Odmiana α charakteryzuje się różnym stopniem uwodnienia, a usuwanie wody wykonuje się poprzez ogrzewanie próbki w temperaturze 100°C przez kilkanaście godzin. W przypadku krystalizacji HNIW z 70% HNO₃ otrzymane są kryształy α -hemihydratu (na jedną cząsteczkę HNIW przypada jedna cząsteczką H₂O). Możliwe jest również uzyskanie odmiany α z innych form polimorficznych HNIW tj. poprzez rozpuszczenie ich w octanie etylu lub acetonie, a następnie wytrącanie poprzez wylanie do wody [50].

Odmianę β -HNIW można otrzymać na drodze krystalizacji z benzenu [7]. Formę polimorficzną β można również uzyskać poprzez rozpuszczenie dowolnej formy HNIW w bezwodnym octanie etylu, a następnie wylanie do bezwodnego chloroformu [50].

Nitrując bezpośrednio TADFIW 98% kwasem azotowym(V) w temperaturze 115°C otrzymuje się γ -HNIW [51]. γ -HNIW można również uzyskać w wyniku krystalizacji z kwasu octowego. W pierwszej kolejności rozpuszcza się surowy HNIW w kwasie octowym, a następnie pod ciśnieniem atmosferycznym oddestyluje się kwas octowy aż do wytrącenia kryształów HNIW. Po schłodzeniu i odsączeniu, uzyskuje się czystą odmianę γ [50].

W wyniku wysokociśnieniowego przejścia fazowego odmiany γ -HNIW pod ciśnieniem $0,7 \pm 0,05$ GPa i w temperaturze pokojowej Russell i in. [9] otrzymali formę ζ , którą obserwowali w wyniku transformacji Fourier'a za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego. Przemiana γ w ζ jest przemianą szybką i odwracalną w pojedynczych kryształach pod ciśnieniem hydrostatycznym medium przekaźnikowego (1:1 *n*-pentan:isopentan) i może być wykrywane na drodze ostrej, dobrze zidentyfikowanej zmiany dwójłomności światła spolaryzowanego.

Liu i in. [47] uzyskali γ -HNIW na drodze nitrowania TADFIW (tetraacetylodiformyloheksaazaisowurcytan) za pomocą 82,48–88,89% kwasu azotowego(V) z wydajnością 88% oraz czystością 99,4%. Najbardziej optymalne stężenie kwasu azotowego(V) wynosiło 86,66%, dzięki czemu otrzymali odmianę γ o czystości

99,51% z wydajnością 94%. Głównym zanieczyszczeniem podczas nitrowania tą metodą był PNMAIW (pentanitro-monoacetyloheksaazaisowurcytan), który został odseparowany i scharakteryzowany. PNMAIW okazał się różny od głównego zanieczyszczenia PNMFIV (pentanitro-monoformyloheksaazaisowurcytan), uzyskanego w wyniku nitrowania TADFIW mieszaniną kwasu azotowego(V) i kwasu siarkowego(VI). Liu i in. przedstawili, że mechanizmy nitrowania w obu środowiskach nitrujących są równe. W artykule [52] ukazano główne zanieczyszczenia obu nitrowań za pomocą FTIR, HNMR, MS, analizy elementarnej oraz DSC.

Najbardziej stabilną formą polimorficzną HNIW jest odmiana ϵ . Większość sposobów otrzymywania tej odmiany opiera się na zaszczipianiu roztworu kryształkami odmiany ϵ podczas krystalizacji HNIW. Innym sposobem jest otrzymanie jakiegokolwiek innej formy HNIW np. α , następnie umieszczenie jej w mieszaninie rozpuszczalnik/nerozpuszczalnik [50] np. aceton/toluen, zaszczipienie tego roztworu kilkoma kryształkami ϵ -HNIW i zatężenie roztworu poprzez oddestylowanie acetonu. Uzyskane kryształy ϵ -HNIW mają formę aglomeratów o średnicy 100–180 μm . Możliwe jest również umieszczenie γ -HNIW w mieszaninie kwasu octowego i octanu etylu, a następnie dodanie kryształów odmiany ϵ oraz heksanu, w wyniku czego dochodzi do zarodkowania kryształów ϵ -HNIW [51]. Jin i in. [53] otrzymali formę ϵ na drodze nitrolizy, stosując jako prekursor isowurcytanowe TADFIW (tetraacetylodiformyloheksaazaisowurcytan) oraz TADBIW (tetraacetylodibenzyl-heksaazaisowurcytan). Ponadto w swoim artykule przedstawili zdjęcia SEM odmiany ϵ oraz określili parametry termicznego rozkładu i wpływ wrażliwości na bodźce HNIW, uzyskanego za pomocą dwóch różnych prekursorów. W 2007 r. Jin i in. [46] przeprowadzili syntezę metodą „jednego naczynia”, w wyniku której otrzymali ϵ -HNIW. Synteza polegała na nitrowaniu TADFIW stężonym kwasem azotowym(V). W pierwszej kolejności powstał γ -HNIW, który w wyniku dłuższego przetrzymywania w roztworze poreakcyjnego nitrowania, uległ przekształceniu w odmianę ϵ . Reakcja przebiegła z wydajnością 91%, natomiast czystość otrzymanego produktu wyniosła 99,5%. Istnieją także metody, w których możliwe jest uzyskanie odmiany ϵ innymi sposobami. Na przykład w metodzie opisanej w [54], HNIW o dowolnej formie polimorficznej jest wymieszany z mieszaniną o składzie: 27,5 % mas. poli(azydru glicydylu) PAG; 35% mas. trójazotanu trójmetyloetanu; 35% mas. trójazotanu 1,2,4-butanotriolu; 1,25% mas. 2-nitrodifenyloaminy i 1,25% mas. *N*-metylo-*p*-nitroaniliny. Mieszaninę tą podgrzewa się do temperatury 50°C i utrzymuje się HNIW przez 2 h, po tym czasie mieszaninę ochładza się do 20°C i w tej temperaturze utrzymuje materiał wybuchowy przez kolejne 2 godziny. Cały cykl powtarzany jest sześciokrotnie. Następnie odsącza się i przemywa chlorkiem metylenu, otrzymując odmianę ϵ -HNIW. Inną metodą [55] jest rozpuszczenie dowolnej formy HNIW w bezwodnym octanie etylu i dodanie do roztworu poli(azotanu glicydylu) PGN, a następnie powolne oddestylowanie octanu etylu pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 45°C, w wyniku czego uzyskano formę polimorficzną ϵ -HNIW.

4. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE HNIW

Jako nitroamina HNIW jest porównywany z innymi prostymi, wysokoenergetycznymi związkami takimi jak: cyklotetrametylenotetranitroaminą (HMX – okto-gen) oraz cyklotrimetylenotrinitroaminą (RDX – heksogen) [1, 2]. W artykule [3] Koutsospyros'a i in. zamieścili również wyniki badań wpływu HNIW na środowisko (gleba, wody gruntowe, powietrze) tj. badania: rozpuszczalności w wodzie, podatności na rozkład biologiczny, przyswajalności i degradacji (zarówno biotycznej, jak i abiotycznej), rozkładu termicznego oraz ocenę jego toksyczności.

HNIW jest materiałem wybuchowym o dużej gęstości ($2,044 \text{ g/cm}^3$) i wysokiej prędkości detonacji. Posiada korzystny bilans tlenowy równy -11% , który powoduje, iż w produktach wybuchu nie znaleziono tlenków azotu, pomimo wysokiej temperatury wybuchu (4399 K) [4]. HNIW należy do materiałów wybuchowych o najwyższych parametrach detonacyjnych: prędkość detonacji 9380 m/s , ciepło wybuchu 6090 kJ/kg i ciśnienie wybuchu $43,6 \text{ GPa}$.

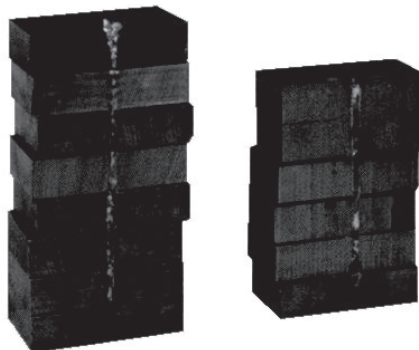
Dla większej przejrzystości parametry fizykochemiczne HNIW zostały przedstawione w poniższej Tabeli 3.

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne HNIW i HMX [56]
Table 3. Physical and chemical properties of HNIW and HMX [56]

Lp.	Właściwości fizykochemiczne	Wartości dla HNIW	Wartości dla HMX
1.	temperatura topnienia	$T_t = 260^\circ\text{C}$ z rozkładem	$T_t = 277^\circ\text{C}$
2.	temperatura wybuchu	$T_w = 4126^\circ\text{C}$	–
3.	prędkość detonacji	$D = 9380 \text{ m/s}$	$D = 9124 \text{ m/s}$
4.	ciepło wybuchu	$Q_w = 6090 \text{ kJ/kg}$	$Q_w = 5679 \text{ kJ/kg}$
5.	ciśnienie wybuchu	$P_w = 42,8 \text{ GPa}$	–
6.	bilans tlenowy	$B_t = -11\%$	$B_t = -21,6\%$
7.	entalpia tworzenia	$\Delta H_f = -420 \text{ kJ/mol}$	$\Delta H_f = -420 \text{ kJ/mol}$
8.	gęstość	$d_{\epsilon\text{-HNIW}} = 2,044 \text{ g/cm}^3$	$d_{\beta\text{-HMX}} = 1,96 \text{ g/cm}^3$ $d_{\alpha\text{-HMX}} = 1,87 \text{ g/cm}^3$ $d_{\gamma\text{-HMX}} = 1,82 \text{ g/cm}^3$ $d_{\epsilon\text{-HMX}} = 1,79 \text{ g/cm}^3$
9.	wrażliwość na uderzenie (H_{50} 2,5 kg)	$\alpha\text{-HNIW}$ 17 cm $\beta\text{-HNIW}$ 14 cm $\epsilon\text{-HNIW}$ 21 cm	$\beta\text{-HMX}$ 32 cm
10.	wrażliwość na tarcie, dolna granica wrażliwości	$\alpha\text{-HNIW}$ – $\beta\text{-HNIW}$ 6,4 kg $\epsilon\text{-HNIW}$ 6,4–7,2 kg	$\beta\text{-HMX}$ 11,6 kg

Z powodu bardzo korzystnych parametrów fizykochemicznych materiały wybuchowe są zastępowane HNIW-em. Możliwe jest zwiększenie gęstości kompozycji, prędkości detonacji (o około 5%) i ciepła wybuchu poprzez zastąpienie okto-genu za pomocą HNIW [5]. 30 g ładunek kumulacyjny zawierający 95% $\epsilon\text{-HNIW}$ i 5 % Vitonu A przebija siedem płyt o tej samej grubość. Natomiast dla porównania

identyczny 30 g ładunek PBXN-5 (zawiera 95% oktogenu i 5% Vitonu A) przebija tylko 5 płyt o tej samej grubości: (Rys. 8) [6].



Rysunek 8. Efekt działania 30 g ładunków kumulacyjnych materiału plastycznego na bazie ϵ -HNIW (z lewej) i PBXN-5 (z prawej)

Figure 8. Effect of 30g cumulative charges of plastic material on the basic ϵ -HNIW (left) and PBXN-5 (right)

PODSUMOWANIE

HNIW (Cl-20) jest jednym z najnowocześniejszych materiałów wybuchowych o wysokiej gęstości ($2,044 \text{ g/cm}^3$ odmiana ϵ) i dużej prędkości detonacji (9380 m/s). Związek ten należy do polinitroamin klatkowych i w grupie tej charakteryzuje się najwyższymi parametrami detonacyjnymi.

Odkrycie materiału wybuchowego HNIW sprawiło, iż jego badania i próby uproszczenia syntezy są kontynuowane przez wiele placówek badawczych z dużym zainteresowaniem i zaangażowaniem. Przez ostatnie lata uzyskano wiele prac poświęconych modyfikacji syntezy, analizie i badaniu właściwości tego silnego materiału wybuchowego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Koutsospyros, C. Christodoulatos, N. Panikov, O. Malcheva, P. Karakaya, S. Nicolich, Water. Air. Soil Pollut., 2004, **4**, 459.
- [2] A.E.D.M. Van der Heijden, R.H.B. Bouma, Cryst. Growth Des., 2004, **4**(5), 999.
- [3] M. Qasim, B. Flemming, L. Hansen, Proc. of Current Trends Computers in Chem., 2001, 184.
- [4] R.L. Simpson, P.A. Urtiew, D.L. Ornellas, G.L. Moody, K.J. Scribner, D.M. Hoffman, Propell. Explos. Pyrot., 1997, **22**, 249.
- [5] S. Cudziło, A. Maranda, J. Nowaczewski, R. Trębiński, W. Trzeciński, *Wojskowe materiały wybuchowe*, Wyd. Politech. Częstoch., 2000.
- [6] www.detonator.com, 2006.
- [7] M.F. Foltz, C.L. Coon, F. Gracia, A.L. Nichols III, Propell. Explos. Pyrot., 1994, **19**, 19.

- [8] T.P. Russell, P.J. Miller, G.J. Piermarini, S. Block, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96(13)**, 5509.
- [9] T.P. Russell, P.J. Miller, G.J. Piermarini, S. Block, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 1993.
- [10] J. Lin, T.B. Brill, *Propell. Explos. Pyrot.*, 2007, **32**, 326.
- [11] V. Thome, P.B. Kempa, M. Herrman, *Proc. 32nd Int. Annual conference of ICT, Karlsruhe*, 2007, 157/1.
- [12] E.H. Johnston, R.W. Eugene, US Patent 5874574 A, 1999.
- [13] U.R. Nair, R. Sivabalan, G.M. Gore, M. Geetha, S.N. Asthana, H. Singh, *Combust. Explo. Shock+*, 2005, **41(2)**, 121.
- [14] J.A. Ciezak, T.A. Jenkins, Z. Liu, *Propell. Explos. Pyrot.*, 2007, **32(6)**, 472.
- [15] D.C. Sorescu, B.M. Rice, D.L. Thompson, *J. Phys. Chem.*, 1999, **103**, 989.
- [16] A.T. Nielsen, M.L. Chan, K.J. Kraeutle, C.K. Lowe-Ma, R.A. Hollins, M.P. Nadler, R.A. Nissan, W.P. Norris, D.J. Vanderah, R.Y. Yee, NWC-TP-8020, 1989.
- [17] N.V. Chukanov, B.L. Korsounskii, T.S. Larikova, V.V. Nadelko, *30th Int. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe*, 1999, 64.
- [18] J. Li, T.B. Brill, *Propell. Explos. Pyrot.*, 2007, **32(4)**, 326.
- [19] J.J. Tan, G.F. Ji, X.R. Chen, Z. Li, *Physica B*, 2011, **406**, 2925.
- [20] A.T. Nielsen, R.A. Nissan, D.J. Vanderah, *Tetrahedron*, 1998, **54(39)**, 11793.
- [21] J. Huiping, X. Yongjiang, et al., *Energetic Materials*, 1999, **42(2)**.
- [22] A.T. Nielsen, A.P. Chafin, R.A. Nissan, D.J. Vanderah, et. al., *J. Org. Chem.*, 1990, **55(5)**, 1459.
- [23] A.L. Cambell, D.R. Pilipausleas, I.K. Khama, R.A. Rhodes, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28(21)**, 2331.
- [24] T. Kodama, M. Tojo, M. Ikeda, *PCT Int. Appl.*, 1996, WO 23, 792.
- [25] T. Kodama, Japanese Patents, JP 06321962, C.A.122, 265409j, 1995.
- [26] R.B. Wardle, W.W. Edwards, PTC Patents, WO 20785, Thiokol, 1997.
- [27] T. Kodama, N. Ishihara, H. Minoura, N. Mijake, S. Yamamatsu, PCT Japanese Patents, JP 004644, WIPO Patents Application WO 019328, 1999.
- [28] P. Bescond, H. Graindorge, H. Mace, European Patents EP 913374 A1, Poudres and Explosifs, 1998.
- [29] J.A. Bellamy, *Tetrahedron*, 1995, **51(16)**, 4711.
- [30] R.B. Wardle, W.W. Edwards, US Patents 5739325, 1998.
- [31] Y. Ou, Y. Xu, B. Chen, L. Liu, C. Wang, *26th Int. Pyrotech. Semin.*, 1999, 406.
- [32] A.J. Belamy, P. Goede, N.V. Latypov, U. Wellmar, *Org. Process Res. Dev.*, 2000, **4(3)**, 156.
- [33] P. Maksimowski, A. Fabijańska, J. Adamiak, *Propell. Explos. Pyrot.*, 2010, **35**, 353.
- [34] A.J. Sanderson, K. Warner, R.B. Wardle, Alliant Techsystems Inc., WIPO Patent Application, WO 052011, 2000.
- [35] R.B. Wardle, J.C. Hinshaw, Cordant Technologies Inc., US 6,147,209, 2000.
- [36] S. Rao, D. Reddy, D. Rajagopal, et.all., *31st Int. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe*, 2000, 108/1.
- [37] H.Y. Chung, H.S. Kil, I. Choi, et.all., *J. Heterocycl. Chem.*, 2000, **37(6)**, 1647.
- [38] W.G. Qiu, S.S. Chen, Y.Z. Yu, *Chin. J. Chem.*, 1999, **17(5)**, 554.
- [39] M. Duda, praca dyplomowa, Politech. Warszawska, 2002.
- [40] Y. Ou, H. Jia, Y. Xu, B. Chen, G. Fan, L. Liu, F.P. Zheng, Z. Pan, C. Wang, *Sci. China, Ser. B*, 1999, **42(2)**, 217.
- [41] A.T. Nielsen, US Patent 5693794, 1997.
- [42] C. Wang, Y. Ou, B. Chen, Beijing Ligong Daxue Xuebao, 2000, **20(4)**, 521.
- [43] Y.X. Ou, Y.J. Xu, B.R. Chen, L.H. Liu, C. Wang, *Chin. J. Org. Chem.*, 2000, **20(4)**, 556.
- [44] R.S. Hamilton, A.J. Sanderson, R.B. Wardle, K.F. Warner, *31st Int. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe*, 2000, 21/1.
- [45] A.J. Bellamy, *Combust. Explo. Shock+*, 2005, 109/1.
- [46] S. Jin, Q. Shu, S. Chen, Y. Shi, *Propell. Explos. Pyrot.*, 2007, **32(6)**, 468.

- [47] J.Q. Liu, S.H. Jin, Q.H. Shu, H.X. Lu, *Chin. J. Energ. Mater.*, 2006, **14**(5), 346.
- [48] S. Kawabe, H. Miya, T. Kodama, N. Miyake, *PCT Int. Appl.*, WO 9805666 A1, 1998.
- [49] A.J. Sanderson, K.F. Warner, R.B. Wardle, *PCT Int. Appl.*, WO 2000052011, 2000.
- [50] S. Torry, A. Cunliffe, 31st Int. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe, 2000, 107/1.
- [51] R.G. Duddu, P.R. Dave, *US Patent* 6,015,898, 2000.
- [52] J.Q. Liu, Y.X. Ou, Y.F. Wang, Z. Meng, X.G. Wu, *Binggong Xuebao/Acta Armamentarii*, 2007, **28**(1), 122.
- [53] S.H. Jin, M.C. Zhai, J.Q. Liu, C.M. Zheng, S.S. Chen, Q.C. Song, *Hanneng Cailiao/ Chin. J. Energ. Mater.*, 2006, **14**(3), 165.
- [54] P. Bescond, H. Graindorge, H. Mace, *US Patent* 5973149, 1999.
- [55] A.K. Mandal, C.S. Pant, S.M. Kasar, T. Soman, *J. Energ. Mater*, 2009, **27**, 231.
- [56] R. Meyer, J. Kohler, A. Homburg, *Explosives*, Sixth Edition, Wiley-VCH, 2007.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 września 2012

CHEMICZNA MODYFIKACJA NANOPROSZKÓW DIAMENTOWYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ DETONACYJNĄ

CHEMICAL MODIFICATION OF NANODIAMOND
POWDERS PRODUCED BY DETONATION METHOD

Kinga Adach¹, Janusz Skolimowski², Katarzyna Mitura³

¹*Institut Inżynierii Materiałowej, Zakład Inżynierii Biomedycznej,
Wydział Mechaniczny, Politechnika Łódzka*

ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź, e-mail: kingasub@wp.pl

²*Katedra Chemii Organicznej, Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego,
ul. Tamka 12, 91-403 Łódź*

e-mail: jskolim@uni.lodz.pl

³*Institut Technologii i Edukacji, Wydział Mechaniczny, Politechnika Koszalińska, ul.
Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin*
e-mail: mitura.katarzyna@gmail.com

Abstract

Wprowadzenie

1. Nanoproszki diamentowe – diament w nanoskali
2. Właściwości fizykochemiczne nanoproszków diamentowych
3. Modyfikacje chemiczne nanodiamentów
 - 3.1. Metody chemicznego oczyszczania powierzchni nanodiamentów
 - 3.2. Funkcjonalizacja grupami hydroksylowymi – reakcja Fentona
 - 3.3. Funkcjonalizacja grupami karboksylowymi – wprowadzanie wiązań amidowych i estrowych
4. Inne metody kowalencyjnej funkcjonalizacji
5. Właściwości biologiczne nanodiamentów

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



mgr Kinga Adach urodziła się w listopadzie 1986 roku. Studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w Katedrze Chemii Organicznej ukończyła w roku 2010. Tematem pracy magisterskiej prowadzonej pod kierunkiem dr Janusza Skolimowskiego był: *Nitroksyl HNO/NO^- właściwości, otrzymywanie oraz synteza związków generujących nitroksyl*. W 2011 roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Mechanicznym Politechniki Łódzkiej w Instytucie Inżynierii Biomedycznej. Obecnie prowadzi badania nad chemiczną modyfikacją proszków nanodiamentowych, który jest tematem rozprawy doktorskiej.



Dr Janusz Skolimowski, starszy wykładowca w Katedrze Chemii Organicznej Uniwersytetu Łódzkiego. Dorobek naukowy obejmuje liczne publikacje w czasopismach międzynarodowych (50), komunikaty na konferencjach krajowych i zagranicznych (85), patenty (6), współautorstwo 2 rozdziałów w monografii. Zainteresowania naukowe dotyczą rodników nitroksylowych, pochodnych heterocyklicznych związków fosforu, naturalnych i syntetycznych antyoksydantów, leków przeciwnowotworowych, związków acetylenowych oraz nowych biomateriałów mających zastosowanie w biomedycynie.

Wielokrotnie odbywał staże naukowe na uniwersytetach amerykańskich (prof. L. Quin), francuskich (prof. M. Simalty) oraz przebywał jako „guest scientist”, „visiting professor” California University, Berkeley, Wake Forest University, North Caroline; Kyushu University, Fukuoka. Aktualnie pracuje naukowo i opracowuje syntezę związków dla projektu ze środków Europejskiego Funduszu Regionalnego (wartość projektu ok. 65 mln zł) – „Rola transporterów oporności wielolekowej...”.

Uzyskał nagrody naukowe Ministra Edukacji Narodowej, Rektora Uniwersytetu Łódzkiego oraz Polskiego Towarzystwa Farmaceutycznego. Specjalność naukowa: chemia organiczna.



dr Katarzyna Anna Mitura urodziła się 29 lipca 1972 r. w Łodzi. Ukończyła studia medyczne na Akademii Medycznej w Łodzi w roku 1998 r. W 2003 r. ukończyła studia doktoranckie na Politechnice Łódzkiej na Wydziale Mechanicznym, specjalność: Aparatura i Sprzęt medyczny. W listopadzie obroniła pracę doktorską pt. *Bioaktywność diamentu* na Politechnice Koszalińskiej. Praktykę lekarską w latach 1998–2009 odbywała w Klinice Pneumologii i Alergologii Akademii Medycznej w Łodzi. Obecnie pracuje na Politechnice Łódzkiej w Zakładzie Inżynierii Biomedycznej oraz od 2009 r. równoległe na Politechnice Koszalińskiej w Instytucie Technologii i Edukacji. Praktykę lekarską odbywa w Przychodni Lekarzy Rodzinnych „Panaceum” w Koszalinie.

W latach 2009–2012 była Kierownikiem Międzynarodowego projektu ERA-NET 357/2008 w zakresie proszków węglowych. Praca naukowa dotyczy zastosowania proszków diamentowych w medycynie.

ABSTRACT

Nanodiamonds are diamond particles measured in nanometers. The ideal nanodiamond molecule should have surface ability to bind with many organic groups. They are also susceptible to chemical modifications. Nanodiamonds due to their biocompatibility and low toxicity, can be used for biological materials or in medicine. They can also be used as drug carriers and as covalent and electrostatic binding to the active biomolecules.

This review describes the chemical modification of nanodiamond powders. This research work aimed and gain new knowledge, understanding and interpretation of the phenomena occur during the chemical functionalization of nanodiamond powders. An observation and an analysis of the mechanisms of chemical bonds formation or physical interactions will broaden the knowledge in this field. An examination of the impact of organic groups on the nanodiamond surface and onto its physical and chemical properties contribute to the selection of the best method of modification. An implementation research allows to broaden the knowledge in the field of chemical surface modification of nanodiamonds powders.

Keywords: nanomaterials, diamond nanopowders, purification, chemical modification, surface functionalization

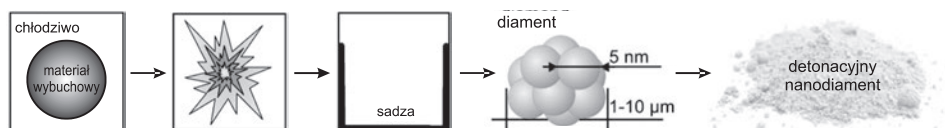
Słowa kluczowe: nanomateriały, nanoproszki diamentowe, oczyszczanie, chemiczna modyfikacja, funkcjonalizacja powierzchni

WPROWADZENIE

Nanodiamenty to cząsteczki diamentowe o średnicy rzędu nanometrów. Metody wytwarzania nanoproszków diamentowych są szeroko opisywane w literaturze i można je otrzymywać w różnego typu syntezach. Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat skupiają na sobie coraz większą uwagę, głównie ze względu na ich unikalne właściwości, dużą dostępność, a także możliwości licznych aplikacji, głównie biomedycznych. Sukcesem w historii syntetycznie wytwarzanych nanodiamentów, było otrzymanie tych materiałów w procesie HPHT (ang. *High Pressure, High Temperature*) oraz diamentu CVD (ang. *Chemical Vapor Deposition*), jednak najważniejszym było odkrycie możliwości produkcji proszków diamentowych za pomocą metody detonacyjnej. Syntezę tę zastosowano po raz pierwszy w Rosji w latach 60. ubiegłego stulecia [1–3]. Jest ona jedną z najczęściej stosowanych i najszybciej rozwijających się metod otrzymywania nanodiamentów. Chociaż struktura sieci krystalicznej jest zbliżona dla wszystkich tych nanocząsteczek to wielkość i powierzchnia różnią się w zależności od metody ich otrzymywania. Większość dostępnych nanodiamentów detonacyjnych posiada powierzchnię utlenioną, co wynika z warunków procesu, a także warunków oczyszczania proszków z użyciem mineralnych kwasów utleniających m.in. kwasu siarkowego, azotowego, solnego, nadchlorowego w różnych proporcjach. Nanodiamenty charakteryzują się rozwiniętą powierzchnią właściwą, na której po procesie otrzymywania i oczyszczania ułożone są różne grupy funkcyjne, do głównych należą $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$, a także grupy eterowe [1]. Na powierzchni oprócz chemicznych grup funkcyjnych pojawiają się również elementy strukturalne tj. węgiel sp^2 , który zwiększa tendencję cząsteczek nanodiamentu do aglomeracji [2, 4].

1. NANOPROSKKI DIAMENTOWE – DIAMENT W NANOSKALI

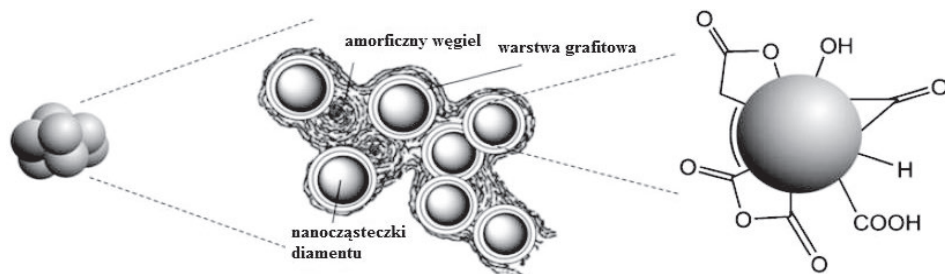
Jak już wyżej wspomniano cząsteczki nanoproszków diamentowych na szeroką skalę są otrzymywane w procesie detonacji materiałów wybuchowych i węgla, które są jednocześnie źródłem energii. Proces po raz pierwszy został opracowany i zastosowany w Rosji w okresie lat 60. XX wieku, w literaturze jest bardzo mało doniesień z tamtego okresu. Wzrost zainteresowania tymi nanocząsteczkami zaczął się w latach 80. i 90. kiedy odkryto ich unikalne właściwości. Proces otrzymywania nanodiamentów DND (ang. *detonation nanodiamond*) lub zamiennie UDD (ang. *ultradispersed diamond*) odbywa się w kilku etapach, a najczęściej stosowaną mieszaniną wybuchową jest układ trotyl/heksogen (TNT/RDX-1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazyna) w stosunku 60/40 lub 70/30 (Rys. 1) [5]. Jest to mieszanina o ujemnym bilansie tlenowym (zawartość tlenu niższa od wartości stechiometrycznej), dzięki czemu tlen całkowicie wiąże wodór do wody, a w procesie postaje węgiel pierwiastkowy [1, 2]. Podczas detonacji powstają cząsteczki diamentu o średnicy kilku nanometrów [3, 4, 9].



Rysunek 1. Uproszczony schemat produkcji detonacyjnego nanodiamentu (opracowane na podstawie [5])

Figure 1. Simplified diagram of the detonation nanodiamond production (elaborated on the basis of [5])

Materiał uzyskiwany w procesie detonacji to szary proszek o wielkości ziaren w zakresie od 4 do 20 nm. Rozmiar tych cząsteczek zależy od kilku czynników doświadczalnych oraz od warunków termodynamicznych. Górna granica wielkości tych struktur jest określona przez czas trwania procesu detonacji w komorze reakcyjnej, ich rozmiar zależy również od rodzaju, geometrii i jakości materiału wybuchowego [3, 4]. Wysokie ciśnienie w komorze (20–40 GPa) sprzyja tworzeniu się cząsteczek diamentu sp^3 , jednak kiedy ciśnienie spada, a temperatura nadal jest wysoka (ok. 3000 K), na cząsteczkach diamentu tworzy się dodatkowa warstwa grafitu. Nanocząsteczki diamentu otrzymywane w procesie detonacji składają się z rdzenia diamentowego sp^3 , fazy węgla sp^2 oraz różnych grup funkcyjnych na powierzchni (Rys. 2) [5]. W związku z tym dowiedziono, że na powierzchni w wyniku różnych modyfikacji możliwe jest utworzenie wielu wiązań kowalencyjnych [5, 9].

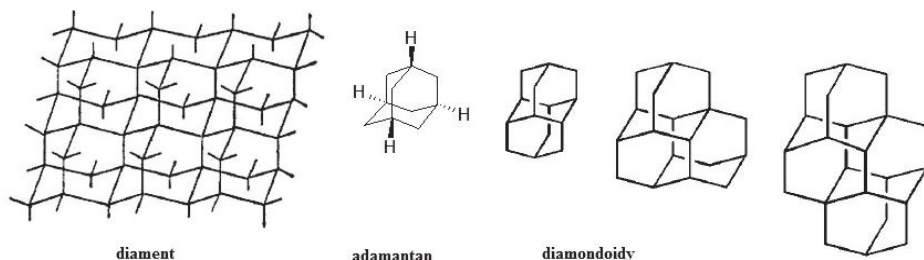


Rysunek 2. Struktura detonacyjnego nanodiamentu i powierzchniowe grupy funkcyjne (opracowanie własne na podstawie [5])

Figure 2. Structure of the detonation nanodiamond and its surface functional groups (elaborated on the basis of [5])

Z diamentami, a właściwie z budową ich sieci krystalicznej można powiązać dużą grupę cząsteczek chemicznych jaką tworzą: diamondoidy [6]. Mogą one służyć w syntezie organicznej jako modele dla cząsteczek nanodiamentów. Diamondoidy swoją budową przypominają diament, jednak ich właściwości znacznie się różnią od właściwości krystalicznego diamentu (rozmiar, struktura elektronowa). Chemia powierzchni wszystkich rodzajów materiałów diamentowych wykazuje duże podobieństwo do właściwości chemicznych diamondoidów [7]. Diamondoidy natomiast jak widać na Rysunku 3 mogą składać się z dwóch lub więcej cząsteczek adamantanu. Cząsteczka adamantanu o wzorze $C_{10}H_{16}$ jest ich najmniejszą jednostką strukturalną. Adamantan jest związkiem chemicznym, który został wyizolowany z ropy

naftowej w 1933 roku przez Landę [8]. Ten tricykliczny związek o strukturze skondensowanych pierścieni cykloheksanu może służyć również jako cząsteczka modelowa do reakcji z nanodiantami [6, 7, 9].



Rysunek 3. Struktura diamentu, adamantanu i diamondoidów (opracowanie własne na podstawie [6, 7])
 Figure 3. Structure of the diamond, adamantane and diamondoids (elaborated on the basis of [6, 7])

Struktura powierzchni nanodiamentu jest obszernie badana przy użyciu różnych technik, takich jak spektroskopia w podczerwieni (FT-IR) [25, 37], spektroskopia Ramana [62], rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS) [37], rentgenografii strukturalnej (XRD) [62], czy za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) lub wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) [3, 4].

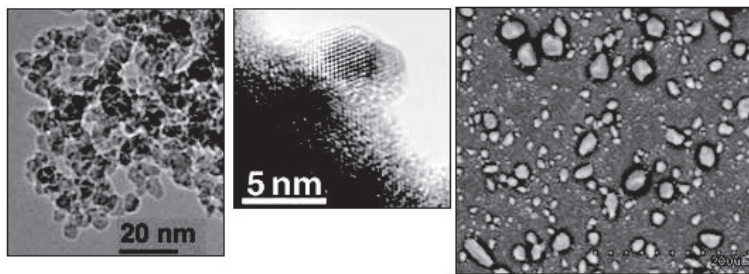
2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE NANOPROSZKÓW DIAMENTOWYCH

Charakterystyka nanoproszków diamentowych stanowi trudny i skomplikowany proces badawczy, głównie ze względu na duże zróżnicowanie metod ich syntezy, a także oczyszczania. Wybór metody charakterystyki jest podyktowany potrzebą informacji na temat ich konkretnych właściwości [3, 4]. Właściwości cząsteczek detonacyjnych nanoproszków diamentowych są określone głównie przez pryzmat ich niewielkich rozmiarów (od 4 do 6 nm średnicy), kształtu, stosunku zawartości atomów węgla o hybrydyzacji wiązań sp^2/sp^3 , struktury powierzchniowej, a także typów zanieczyszczeń oraz stopnia chemicznego oczyszczenia [5, 10].

Nanodiamenty skupiają na sobie wiele uwagi ze względu na coraz szersze możliwości aplikacyjne pojawiające się dzięki dokładnemu poznaniu i zrozumieniu ich właściwości oraz ustaleniu relacji pomiędzy nimi a metodami syntezy [10]. Od wielu lat trwają badania w celu określenia kształtu i wielkości cząsteczek nanodiamentów. Wiele eksperymentów w tej dziedzinie przeprowadził Ozawa sugerując, że detonacyjne cząsteczki nanodiamentów otoczone są warstwą grafitu lub częściowo utlenionym węglem amorficznym zawierającym dodatkowo różnego rodzaju zanieczyszczenia (Rys. 2) [5]. Na podstawie tego modelu zaczęto poszukiwać odpowiedniej metody oczyszczania powierzchni nanodiamentów. Około połowa wszystkich

atomów w tych cząsteczkach znajduje się na powierzchni, co wiąże się dodatkowo z adsorpcją atomów, cząsteczek i grup funkcyjnych. Tak zaadsorbowane (proces samoistny) lub przyłączone poprzez wiązanie kowalencyjne (modyfikowanie powierzchni prowadzące do zmiany składu chemicznego) atomy lub cząsteczki mogą wpływać na właściwości fizyczne oraz chemiczne nanoproszków diamentowych [3, 4]. Do zminimalizowania energii powierzchniowej cząsteczki detonacyjnych nanodiantamentów o średnicy 4 nm przyczynia się ich zdolność do tworzenia aglomeratów (skupisk cząsteczek rzędu setek nanometrów). Możliwość tworzenia takich aglomeratów musi być brana pod uwagę przy interpretacji wszystkich wyników badań eksperymentalnych. Wyodrębnienie właściwości pojedynczej cząsteczki nanodiantamentu jest zadaniem bardzo trudnym. Szeroki zakres wielkości cząsteczek nanodiantamentów i jego aglomeratów wymusza zastosowanie wielu różnych technik badawczych w celu analizy ich struktury, morfologii, a także składu chemicznego i fazowego, m.in. skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) [11, 12] wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) [3, 4], spektroskopii Ramana [62], spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) [37], rentgenowskiej mikroskopii fotoelektronów (XPS) oraz rentgenografii strukturalnej (XRD) [62].

Kształt nanoproszków diamentowych jest trudniejszy do określenia niż ich rozmiar, dla cząsteczek o wielkości od 3 do 5 nm jest często traktowany jako kulisty. Istnieje wiele doniesień literaturowych dowodzących tego stwierdzenia, dobrze to widać również na zdjęciach SEM oraz TEM [3, 4]. Technika HRTEM jest powszechnie stosowana w badaniu struktury, natomiast skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) mimo mniejszych powiększeń w trakcie analizy pozwala dodatkowo na zbadanie struktury powierzchni i składu chemicznego [10, 11]. Na zdjęciach można zauważyć niewielkie różnice w kulistym kształcie cząsteczek, a także ich zdolność do tworzenia aglomeratów.



Rysunek 4. Morfologia powierzchni nanoproszku diamentowego badana za pomocą wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) International Technology Center, (www.itc-inc.org)

Figure 4. Surface morphology of the diamond nanopowder analyzed by High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM), International Technology Center, (www.itc-inc.org)

Na podstawie analizy obrazu otrzymanego za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego można wnioskować, iż proszki diamentowe to struktury

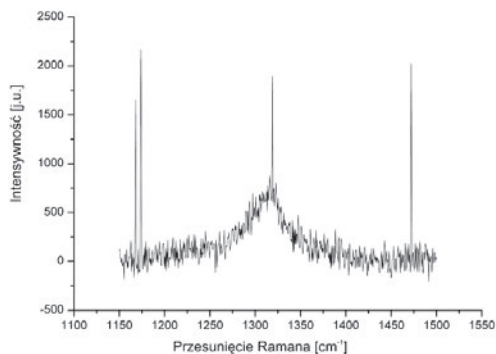
z dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą. Wniosek ten dodatkowo autorzy niniejszej pracy potwierdzili wykonując badanie rozwinięcia powierzchni detonacyjnych nanoproszków diamentowych metodą BET. Wyniki zebrano w Tabeli 1.

Tabela 1. Rozwinięcie powierzchni właściwej dla detonacyjnych nanoproszków diamentowych niemodyfikowanych (ND-A i ND-A₁) i modyfikowanych reakcją Fentona (ND-A-OH i ND-A₁-OH)
Table 1. Specific surface area of detonation diamond nanopowders unmodified (ND-A i ND-A1) and modified by Fenton reaction (ND-A-OH i ND-A1-OH)

Nazwa próbki	Temperatura pomiaru [°C]	Rozwinięcie powierzchni [m ² /g]
ND - A	150	322
	350	305
ND - A - OH	150	288
	350	290
ND - A1	150	289
	350	290
ND - A1 - OH	150	285
	350	295

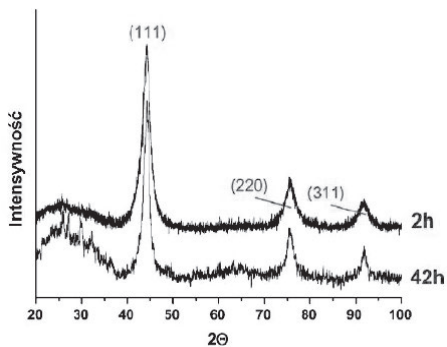
W oparciu o badanie BET, dokonano również analizy porowatości badanej struktury, jednak wniosek dla wszystkich przebadanych próbek był jednoznaczny – powierzchnia detonacyjnych nanoproszków diamentowych nie jest porowata.

Kolejną metodą umożliwiającą łatwą identyfikację zanieczyszczeń w postaci alotropowych odmian węgla w badanym proszku diamentowym jest spektroskopia Ramana. Poszczególne fazy węgla generują charakterystyczne dla nich widma, co pozwala ustalić ich wzajemny stosunek. Krystaliczna faza grafitu charakteryzuje się dwoma sygnałami dla częstotliwości 1580 cm⁻¹ oraz 1360 cm⁻¹, diament natomiast charakteryzuje się wąskim pasmem przy częstotliwości 1332 cm⁻¹. Określenie struktury krystalicznej badanych nanomateriałów diamentowych jest niezwykle ważne biorąc pod uwagę ich chemiczną funkcjonalizację. Autorzy wielu prac, a w szczególności zespół Mochalina [13] przebadali proszki węglowe oraz detonacyjne nanodiamentowe wykorzystując spektroskopię Ramana, wykazując, że proszki te zawierają w swojej budowie węgiel sp³. Autorzy podkreślili jednak fakt, że do przeprowadzenia dokładnej analizy struktury nanodiamentu oraz jego powierzchni należy zastosować kilka komplementarnych technik badawczych. Typowe widmo Ramana dla detonacyjnego proszku diamentowego zostało przedstawione na (Rys. 5). Wyraźny pik 1330 cm⁻¹ odpowiada obecności w składzie fazowym proszku węgla o hybrydyzacji sp³ o strukturze nanokrystalicznej [10]. Widmo spektroskopii Ramana dla detonacyjnego niemodyfikowanego proszku diamentowego (Rys. 5) pozostaje w zgodzie z szeroką gamą widm prezentowanych w literaturze [13, 14].



Rysunek 5. Widmo Ramana w zakresie 1100–1550 cm^{-1} dla proszku diamentowego niemodyfikowanego
 Figure 5. Raman spectrum in a range of 1100–1550 for the unmodified diamond powder

Interesującą techniką jest również dyfrakcja promieni Roentgena (XRD). Jest to badanie służące do określenia składu fazowego próbek krystalicznych, identyfikacji faz krystalicznych oraz w celu rozróżnienia faz stałych amorficznych od krystalicznych [18]. Metodę tę można z powodzeniem zastosować do zbadania struktury proszków detonacyjnych dzięki dużej zawartości krystalicznej fazy diamentowej w ich budowie [15, 16]. Badanie rentgenowskie jest bezinwazyjną techniką pomiarową stosowaną między innymi do identyfikacji faz ciała stałego [17]. Dodatkowo analiza otrzymanych dyfraktogramów pozwala oprócz składu fazowego ustalić wielkość ziarna. Na dyfraktogramie imrefleksy są szersze i bardziej rozmyte tym mniejsza jest wielkość krystalitów, która nie zawsze jest równa wielkości ziaren [18, 19]. Na Rysunku 6 przedstawiono dyfraktogram proszku diamentowego.



Rysunek 6. Dyfraktogram proszku diamentowego poddanego procesowi utleniania w temperaturze 703 K przez 2 oraz 42 godziny [18]

Figure 6. X-Ray diffraction (XRD) spectrum of the diamond powder after the oxidation process at the temperature of 703 K for 2 h and 42 h

W metodzie rentgenografii strukturalnej (XRD) pozycja refleksów dostarcza informacji na temat grupy symetrii przestrzennej, parametrów komórki elementarnej i naprężeń wewnętrznych [13]. Intensywność pików dostarcza informacji

na temat rozmieszczenia jonów w komórce elementarnej, tekstury, ilości materiału w substancjach wielofazowych, a szerokość połówkowa na temat naprężeń wewnętrznych oraz wielkości krystalitów [18].

W celu określenia grup funkcyjnych oraz analizy struktury cząsteczek na powierzchni badanego nanodiamentu, należy wykonać widmo spektroskopii w podczerwieni (FT-IR). Technika ta stanowi użyteczne narzędzie do analizy związków organicznych, jest również pomocna w analizie grup funkcyjnych i wiązań w budowie nanodiamentów. Techniką komplementarną do spektroskopii w podczerwieni jest technika rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR) umożliwia nie tylko identyfikację grup funkcyjnych, ale także określenie struktury oddziaływań cząsteczek w analizowanym związku. Wiele prac poświęcono również na badania elektromagnetycznego rezonansu paramagnetycznego (EPR) [20, 21], dzięki któremu możliwe jest zbadanie powierzchni proszków nanodiamentowych pod kątem obecności niesparowanych elektronów tworzących centra paramagnetyczne, wolne rodniki, defekty sieci krystalicznej czy elektrony przewodnictwa, które występują m.in. w graficie [22, 23].

3. MODYFIKACJA CHEMICZNA NANODIAMENTÓW

Nanodiamenty zbudowane są z mechanicznie stabilnego i chemicznie obojętnego rdzenia oraz chemicznie aktywnej powierzchni, która zbudowana jest z atomów węgla sp^3 [22]. Proszki nanodiamentowe stanowią nową klasę materiałów posiadających unikalne właściwości powierzchni [3]. Charakteryzują się bardzo małymi rozmiarami cząsteczek (2–10 nm), a powierzchnia jaką stanowią atomy węgla na granicach ziaren jest procentowo dużo większa niż w kryształach diamentu [4, 5, 9]. Proszki nanodiamentowe posiadają więc rozwiniętą powierzchnię właściwą, którą dodatkowo można modyfikować przy zastosowaniu różnego typu reakcji chemicznych [5, 11]. Pozwala to na opracowanie takiej metody, która pozwoli na funkcjonalizację powierzchni tych nanocząsteczek [24–26]. Dodatkowo zdolność powierzchni nanoproszków diamentowych do łączenia się z wieloma grupami organicznymi pozwala przede wszystkim na przyłączanie biomolekuł lub cząsteczek biologicznie aktywnych [11] [26]. Kowalencyjna funkcjonalizacja tych form węgla jest tematem wielu badań, które mogą prowadzić do uzyskania nowego materiału o pożądanych właściwościach [27]. Przez ostatnie lata dąży się do znalezienia takiej modyfikacji, która jednocześnie określałaby ilość podstawnika w każdej nanocząsteczce.

3.1. METODY CHEMICZNEGO OCZYSZCZANIA POWIERZCHNI NANODIAMENTÓW

Proces oczyszczania nanoproszków diamentowych polega na usunięciu z badanego materiału różnego rodzaju zanieczyszczeń powstałych w detonacyjnym procesie ich otrzymania. Zanieczyszczeniami są przede wszystkim inne niż

diamant odmiany węgla, cząsteczki metali oraz ich tlenków, które mogą pochodzić z katalizatora, ładunku wybuchowego, detonatora, materiału elektrody bądź komory roboczej [28]. Oczyszczanie nanokrystalicznego diamentu oparte jest na fakcie, iż węgiel w postaci diamentu oraz inne jego odmiany mają różne odporności na działanie substancji utleniających [28]. W procesie oczyszczania stosuje się utleniacze w celu usunięcia metalicznych wtrąceń i węgla o hybrydyzacji sp^2 [29]. Wynikiem operacji oczyszczania jest uzyskanie na powierzchni wiązań węgiel–wodór (C–H), do których można przyłączać kolejne grupy organiczne [30].

Dodatkowo działanie silnymi kwasami mineralnymi powoduje rozpuszczenie amorficznej postaci węgla i węgla sp^2 , a także usunięcie metalicznych zanieczyszczeń [26]. Zaobserwowano również spadek średniej wielkości nanocząsteczek diamentowych [26]. Zmniejszenie wielkości cząsteczek tłumaczy się wynikiem erozji powierzchni podczas reakcji chemicznej, która powoduje rozkład i częściową mineralizację produktów do CO_2 i związków organicznych [28]. Procesy oczyszczania prowadzone są w podwyższonych temperaturach przy zastosowaniu mieszanin kwasów w odpowiednich stężeniach: $HClO_4$, H_2SO_4 , H_3PO_4 z aktywnymi dodatkami utleniającymi takimi jak: HNO_3 , H_2O_2 , $NaClO_4$, CrO_3 , $K_2Cr_2O_7$ [29, 30].

Synteza nanoproszku diamentowego jest wykonywana w procesie detonacji z materiałów węglowych. Produkt po takiej syntezie zawiera fazę diamentową, która jest następnie poddawana procesowi oczyszczania, jednak nawet po nim powierzchnia nanodiamentu może być pokryta różnymi zanieczyszczeniami (innymi niż diament odmianami węgla lub jonami metali). Zanieczyszczenia w nanodiamentach można podzielić na cztery grupy [3, 4]:

- a) Rozpuszczalne cząsteczki w postaci jonów.
- b) Chemicznie związane z powierzchnią nanodiamentu i podatne na hydrolizę i jonizację (sole grup funkcyjnych na powierzchni).
- c) Nierozpuszczalne w wodzie.
- d) Włączone do nanodiamentu (zamknięte) [3].

Przy użyciu różnych metod oczyszczania można usunąć 40–95% zanieczyszczeń z pierwszych trzech grup. Nie można usunąć chemicznie zanieczyszczeń z czwartej grupy [4].

Kolejnymi metodami oczyszczania detonacyjnych nanoproszków diamentowych opisywanymi w literaturze są: wysokotemperaturowe utlenianie w atmosferze powietrza oraz oczyszczanie za pomocą ozonu w podwyższonej temperaturze [10, 31].

Pierwsza metoda opiera się na utlenianiu i usuwaniu węgla amorficznego oraz grafitu, a także wszelkich metalicznych zanieczyszczeń z powierzchni nanodiamentu. Temperatura procesu utrzymuje się w granicach 673–703 K, jest to optymalna temperatura przy której nie ulega ubytkowi faza sp^3 , a tylko faza sp^2 . Dodatkowo może ona służyć jako pierwszy krok do modyfikacji powierzchni nanodiamentów [10]. Druga metoda natomiast powoduje utlenianie powstałej w trakcie syntezy proszków fazy grafitowej do CO_2 lub CO. Metodę tę można wykorzystać również jako wstęp

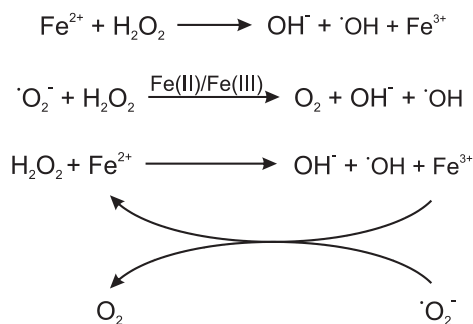
do modyfikacji powierzchni, chcąc uzyskać na niej grupy funkcyjne zawierające tlen [31].

Rodzaj zastosowanej metody oczyszczania ma duży wpływ na właściwości użytkowe produktu, stąd tak ważne jest poszukiwanie odpowiedniej metody oczyszczania nanodiamentów z zanieczyszczeń powstałych w procesie otrzymywania. Znalazienie takiej metody oczyszczania ułatwi nie tylko funkcjonalizację (poprzez zwiększenie wydajności kolejnych reakcji), ale również pozwoli na wdrożenie tych materiałów do zastosowań biomedycznych. Autorzy niniejszej pracy w celu oczyszczenia powierzchni nanoproszków diamentowych zastosowali kwas trifluorometanosulfonowy $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Jest to silny kwas organiczny o mocy tysiąckrotnie większej od mocy kwasu siarkowego. Kwas triftalowy charakteryzuje się również niższą gęstością od kwasu siarkowego, co niewątpliwie ułatwia utworzenie zawiesiny i zwiększa dostęp odczynnika do powierzchni nanodiamentu.

3.2. FUNKCJONALIZACJA GRUPAMI HYDROKSYLOWYMI – REAKCJA FENTONA

Reakcje utleniania – redukcji (*redox*) to reakcje w wyniku których następuje zmiana stopnia utlenienia atomów lub ich grup. Każdej reakcji utleniania towarzyszy reakcja redukcji podczas której atom przechodzi z wyższego stopnia utlenienia na niższy. W chemii organicznej utlenianie to proces, w którym następuje zwiększenie liczby atomów tlenu. To właśnie dzięki niemu reakcje utleniania są możliwe. Podczas tego procesu powstają cząsteczki z niesparowanym elektronem m.in. w ludzkim organizmie – wolne rodniki. Wolne rodniki to atomy lub cząsteczki posiadające na orbitalu walencyjnym tylko jeden elektron. Układ rodnikowy jest nietrwały i dąży do przyjęcia lub oddania elektronu, co oznacza, że rodniki są bardzo reaktywne. Mogą one powstawać na drodze homolitycznego rozpadu wiązań chemicznych, w wyniku naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym czy rentgenowskim, w wyniku niektórych reakcji redox lub reakcji katalizowanych przez niektóre metale np. żelaza lub miedzi [32].

Utlenianie związków organicznych przez jony żelaza(II) Fe^{2+} w reakcji z nadtlentem wodoru jest nazywane *reakcją Fentona* [33]. Ta mieszanina siarczanu żelaza i nadtlenu wodoru w silnie kwaśnym roztworze jest dobrze znanym wszechstronnym utleniaczem. W reakcji tej nadtlenek wodoru H_2O_2 jest prekursorem rodnika hydroksylogowego [34]. Reakcja ta została opisana przez brytyjskiego chemika Fentona w 1876 roku. Fenton jako pierwszy zaobserwował utlenianie kwasu winowego (kwas 2,3-dihydroksybutanodiowy) w obecności jonów żelaza [34, 35].

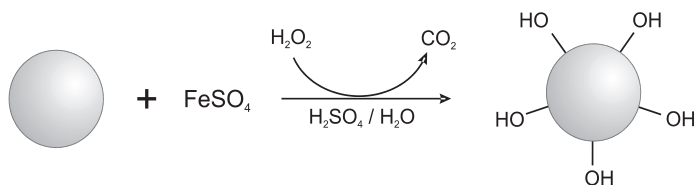


Rysunek 7. Schemat reakcji Fentona (według [34])

Figure 7. Scheme of the Fenton reaction (according to [34])

W wyniku tej reakcji jon żelaza(II) Fe^{2+} reaguje z nadtlenkiem wodoru, co powoduje utworzenie anionu wodorotlenkowego, utlenionego jonu metalu Fe^{3+} , a także bardzo reaktywnego rodnika hydroksylowego, jak pokazano na Rysunku 7 [34]. Mechanizm tych reakcji został zaproponowany w 1933 roku przez Haber'a i Weiss'a [36]. Rodnik hydroksylowy powstający w trakcie tej reakcji jest silniejszym utleniaczem niż cząsteczkowy tlen czy ozon, a ze względu na to, że posiada niesparowany elektron, atakuje bogate w elektrony grupy organiczne dążąc do ich sparowania [26, 37, 38].

Można przypuszczać, że mechanizm procesu w trakcie reakcji Fentona z nanodiantami jest analogiczny. Powstający bardzo reaktywny rodnik hydroksylowy prowadzi do częściowego utlenienia powierzchni, odrywając atom wodoru od węgla na powierzchni zapoczątkowuje utlenianie nanodiantu (Rys. 8).



Rysunek 8. Mechanizm reakcji Fentona na powierzchni nanodiantu (według [26])

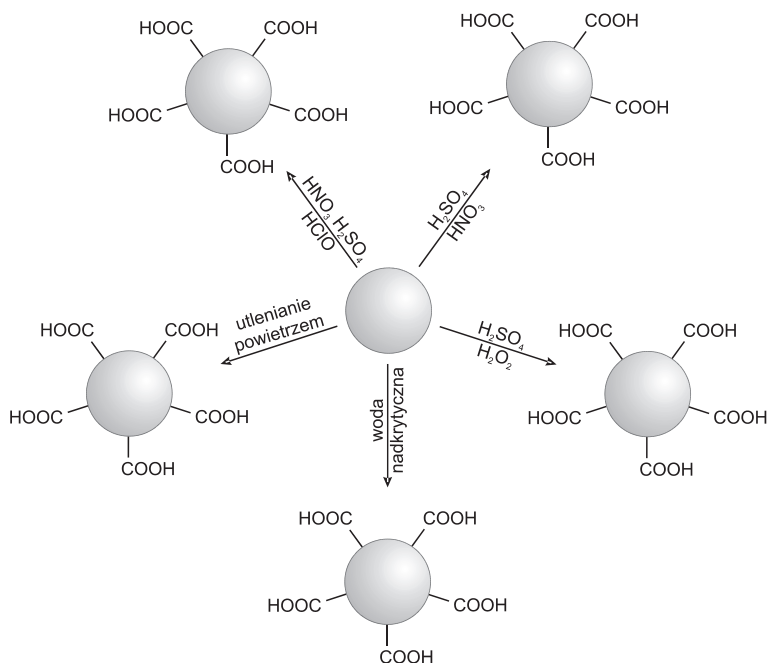
Figure 8. Fenton reaction mechanism on the nanodiamond surface (according to [26])

W literaturze opisano reakcje utleniania nanodiantów z odczynnikiem Fentona, takie działanie ma dwojaki charakter, oprócz utleniania powierzchni z utworzeniem hydroksylowanego nanodiantu ND-OH , jego powierzchnia zostaje oczyszczona z obecnych w próbce zanieczyszczeń w postaci innych niż diament odmian węgla (świadczy o tym wydzielanie się ditlenku węgla CO_2 podczas reakcji) [26]. Utleniające warunki reakcji Fentona powodują oczyszczenie powierzchni nanodiantu z niepożądanych amorficznych form węgla, jednak bez wpływu na jego strukturę krystaliczną [37]. Reakcja ta prowadząc do zwiększenia ilości grup hydroksylowych na powierzchni nanodiantu umożliwia kolejne kowalencyjne

funkcjonalizacje w celu utworzenia wiązań dla łańcuchów alkilowych czy pierścieni aromatycznych. Jednorodne pokrycie powierzchni nanodiamentu dużą ilością grup hydroksylowych jest jedną z najchętniej badanych technik homogenizacji powierzchni [26] [37].

3.3. FUNKCJONALIZACJA GRUPAMI KARBOKSYLOWYMI - WPROWADZANIE WIĄZAŃ AMIDOWYCH I ESTROWYCH

Nanodiamenty ze względu na swoją budowę, w której rdzeń nanodiamentu tworzy węgiel sp^3 a chemicznie aktywna powierzchnia ma zdolność do tworzenia wiązań kowalencyjnych reprezentują nową klasę nanomateriałów węglowych, które mogą zostać poddane wielu różnym funkcjonalizacjom [22]. W literaturze opisywanych jest wiele chemicznych modyfikacji nanoproszków diamentowych [39]. Autorzy wielu prac dążą do utworzenia na powierzchni nanodiamentu nie tylko grup hydroksylowych, ponieważ grupy te stanowią idealne miejsce do przyłączenia kolejnych grup alkilowych i arylowych [11, 25, 26, 37, 39], ale również grup karboksylowych, które również dają szereg możliwości związanych z późniejszymi modyfikacjami [10, 26, 40, 41]. Kilka dróg modyfikacji prowadzących do utworzenia grup karboksylowych pokazano schematycznie na Rysunku 9 [11].

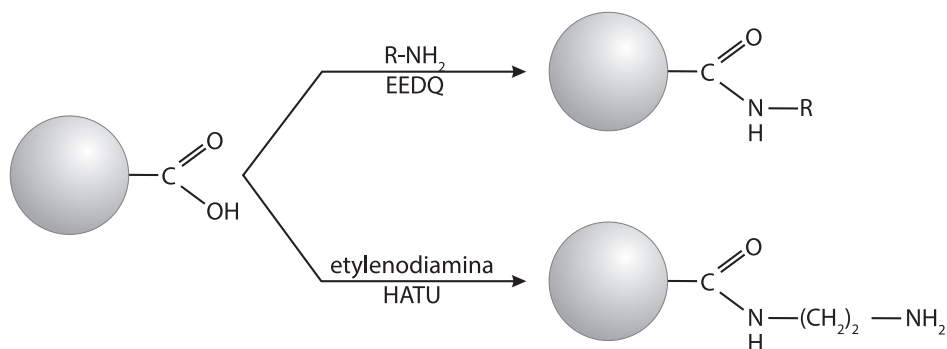


Rysunek 9. Schemat reakcji przedstawiający modyfikacje chemiczne nanodiamentu prowadzące do utworzenia grup karboksylowych na jego powierzchni (opracowanie własne na podstawie [11])

Figure 9. Scheme of the chemical modification of the nanodiamond leading to the formation carboxylic groups at their surface (elaborated on the basis of [11])

Grupy karboksylowe stanowią również najbardziej utleniony stan powierzchni atomów węgla nanodiamentu. Atom węgla grupy karboksylowej połączony jest z rdzeniem nanodiamentu za pomocą pojedynczego wiązania kowalencyjnego [11]. Taką modyfikację przeprowadzono używając utleniających kwasów mineralnych w stosunku objętościowym 3:1 (H_2SO_4 , HNO_3 ; 3:1) [39] (Rys. 9) lub mieszaniny zawierającej równe ilości stężonego kwasu siarkowego, azotowego, nadchlorowego (Rys. 9) [11]. Również użycie mieszaniny kwasu siarkowego i nadtlenu wodoru nazywanego roztworem piranii (ang. *piranha water*) powoduje utworzenie grup karboksylowych na powierzchni nanodiamentu [11]. W trakcie takich procesów następuje jednocześnie usuwanie węgla sp^2 z próbek poddanych modyfikacjom, a dzieje się tak ponieważ reaktywność nieuporządkowanego węgla sp^2 jest dużo wyższa niż węgla sp^3 w diamencie podczas utleniania. Utlenianie poprawia więc fazową czystość tego nanomateriału [5, 11, 22]. Kolejnym sposobem na wprowadzenie na powierzchnię ND grup funkcyjnych zawierających tlen jest utlenianie powietrzem w podwyższonych temperaturach [10] (Rys. 9). W tym procesie dobór odpowiedniej temperatury ma decydujący wpływ na utlenianie węgla sp^2 . Gogotsi i jego zespół udowodnili, że minimalna temperatura powinna wynosić 673 K i wymagane jest aby została osiągnięta od początku procesu, powyżej tej temperatury utlenieniu ulega również węgiel sp^3 [10]. Technika ta została również wykorzystana w celu usunięcia węgla sp^2 z powierzchni nanodiamentu, tak aby uzyskać cząsteczki o większej czystości i mniejszej średnicy, nawet przy utracie większej ilości materiału. W ten sposób poprzez kontrolę wielkości nanodiamentów uzyskać można materiały o większej czystości [42]. W 2004 roku Gordeev i Korchagina zauważyli różną reaktywność nanodiamentu pomniejszonego w procesie utleniania powietrzem [42]. Natomiast Gaebel i jego zespół zanotowali, że najmniejsze cząsteczki nanodiamentu po procesie utleniania w powietrzu wciąż wykazujące luminescencję mają rozmiar 8 nm [43].

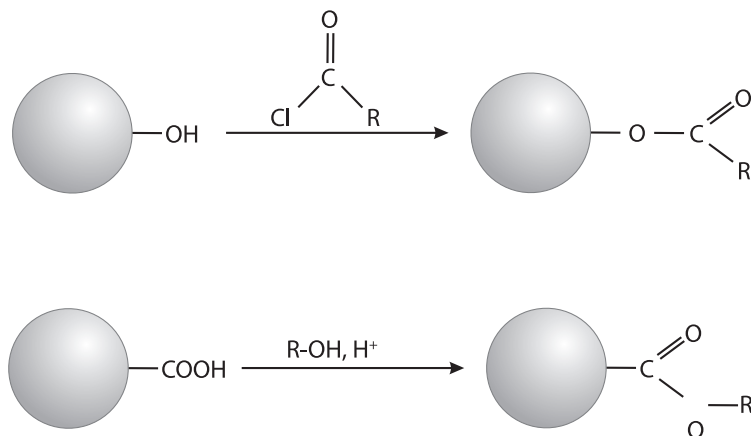
Możliwość utworzenia wiązań amidowych na powierzchni nanodiamentu istnieje dzięki możliwości łączenia grup aminowych z grupami karboksylowymi w celu utworzenia amidów. Jeśli na nanodiamencie znajdują się grupy karboksylowe, bezpośrednia reakcja grup $-NH_2$ z $-COOH$, aktywowana użyciem odczynników pomocniczych takich jak EEDQ (*N*-etoksykarbonylo-2-etoksy-1,2-dihydrochinolina) lub znanych karboimidów jest możliwa [11] (Rys. 10). Gogotsi i jego zespół zaczynając od hydrofilowego karboksy-nanodiamentu, utworzyli nanodiament o właściwościach hydrofobowych prowadząc reakcję z dodecyloaminą i chlorkiem tionylu. Na powierzchni nanodiamentu utworzono wiązanie amidowe, a długi łańcuch węglowodorowy spowodował, że nanodiament wykazywał właściwości hydrofobowe [44].



Rysunek 10. Schemat przedstawiający utworzenie wiązania amidowego na karboksy-nanodiamencie (opracowanie własne na podstawie [11])

Figure 10. Scheme of the amide bond formation on carboxy-nanodiamond (elaborated on the basis of [11])

Szeroki charakter owego zagadnienia obejmuje również funkcjonalizację prowadzącą do przyłączenia łańcuchów alkilowych do powierzchni nanodiamentu. Krueger z zespołem przeprowadził reakcje estryfikacji nanodiamentów z chlorkami kwasów karboksylowych jak pokazano na Rysunku 11 [24]. Ta prosta i skuteczna metoda otrzymywania estrów nanodiamentowych z łańcuchami alkilowymi o różnych długościach ma duży wpływ na to, jak zachowują się one w różnych rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych. Reakcje prowadzące do utworzenia wiązań estrowych mogą być również prowadzone przy pomocy chlorków kwasowych (Rys. 11) oraz przez katalizę kwasową [40] [45, 46]. Ugrupowania estrowe w porównaniu do wiązań amidowych są słabsze i w środowisku wodnym podatne na rozerwanie [24].



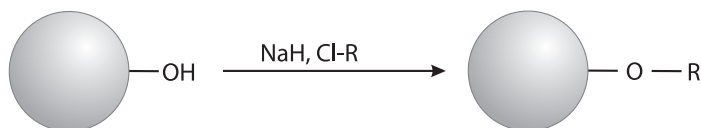
Rysunek 11. Schemat przedstawiający reakcje estryfikacji powierzchniowych grup funkcyjnych w reakcji z chlorkiem kwasowym i katalizę kwasową (opracowanie własne na podstawie [24])

Figure 11. Scheme of the esterification reaction of the surface functional groups with acid chloride and acid catalysis (elaborated on the basis of [11])

Nakamura i in., jak również Tsubota i in. donoszą o kowalencyjnych reakcjach przyłączania grup alkilowych i arylowych w reakcjach rodnikowych [47, 48].

3.4. INNE METODY CHEMICZNEJ FUNKCJONALIZACJI

Literatura dotycząca proszków nanodiamentowych obfituje w dużą ilość publikacji dotyczących chemicznej funkcjonalizacji ich powierzchni różnymi grupami i związkami organicznymi [11]. Szeroko opisywanym tematem są procesy chemiczne prowadzące do utlenienia powierzchni nanodiamentu, czyli do utworzenia na niej grup –OH [26]. Takie funkcjonalizacje mogą być wykorzystane do przeprowadzenia dalszych reakcji modyfikacji [24]. Jednym z przykładów może być praca Cheng'a i jego zespołu, którzy w reakcji hydroksy-nanodiamentu (ND-OH) z chlorkami alkilowymi w obecności wodoru sodu otrzymali wiązanie eterowe na jego powierzchni [40] (Rys. 12). Wodorek sodu deprotonuje powierzchniowe grupy hydroksylowe, co umożliwia następnie ich nukleofilowy atak i przyłączenie halogenu alkilu. Produktem jest ester.

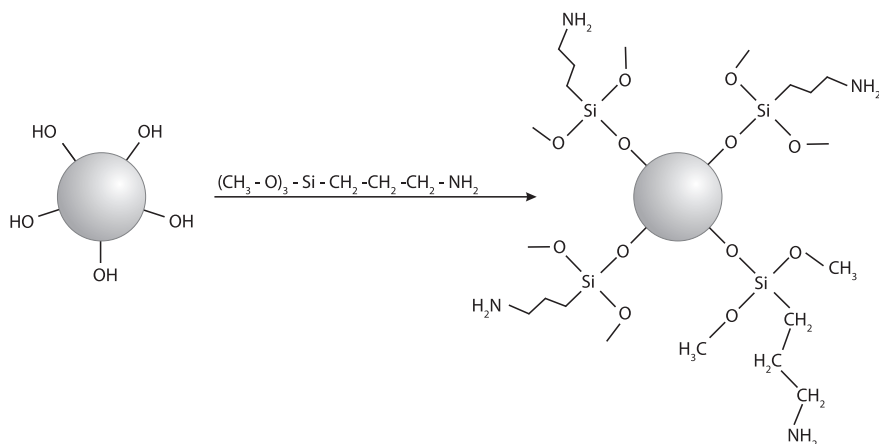


Rysunek 12. Schemat przedstawiający reakcję prowadzącą do utworzenia wiązania eterowego na powierzchni nanodiamentu (opracowano na podstawie [11] [40])

Figure 12. Scheme of the reaction leading to the formation of ether linkage on the nanodiamond surface (elaborated on the basis of [11] [40])

Kolejnym typem funkcjonalizacji są modyfikacje prowadzące do utworzenia wiązań estrowych na nanodiamencie (Rys. 12). Długie łańcuchy alkilowe tworzące estry kwasów karboksylowych nie są jednak stabilne w rozpuszczalnikach protycznych takich jak woda czy etanol [24] [26].

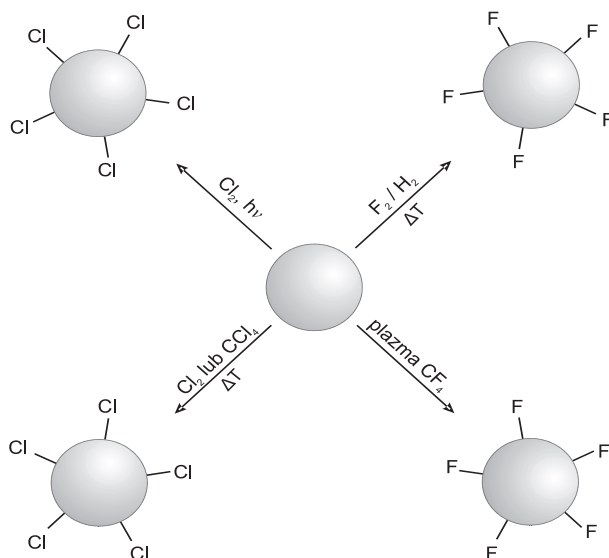
Kolejną reakcją funkcjonalizacji powierzchniowych grup hydroksylowych na powierzchni nanodiamentu są reakcje silanowania. Podczas reakcji ND z (3-aminopropyl)trimetoksylanem silanowaniu ulegają grupy hydroksylowe (Rys. 13) [11]. Istnieje jednak wiele ograniczeń do stosowania tej metody, m.in. występowanie wielu połączeń i kondensacji międzycząsteczkowych, co prowadzi do wzrostu wielkości aglomeratów i ograniczenia powierzchni nanodiamentów [40, 41, 49, 50].



Rysunek 13. Schemat reakcji silylowania hydroksy-nanodiamentu (opracowano na podstawie [11])

Figure 13. Scheme of the silylation reaction on the hydroxyl-nanodiamond (elaborated on the basis of [11])

W literaturze opisywane są również reakcje z fluorem, chlorem i wodorem prowadzące do jednorodnego sfunkcjonalizowania powierzchni nanodiamentu oraz możliwości ich dalszej modyfikacji [24]. Fluor można wprowadzić na powierzchnię ND w reakcji z mieszaniną gazową F_2/H_2 w podwyższonej temperaturze [24, 46]. Technikę tę z powodzeniem zastosował Khabashesku i jego zespół w celu uzyskania dużego zagęszczenia atomów fluoru (Rys. 14) [27]. Ray i jego zespół w tym samym celu zastosowali plazmę z CF_4 w warunkach ciśnienia atmosferycznego [11].



Rysunek 14. Schemat przedstawiający funkcjonalizację nanodiamentu prowadzącą do utworzenia fluoru i chloru na jego powierzchni (opracowanie własne na podstawie [11])

Figure 14. Scheme of the nanodiamond surface functionalization leading to the formation of fluorine and chloride atoms on its surfaces (elaborated on the basis of [11])

Badania nad wprowadzaniem innych halogenków są również intensywnie prowadzone na świecie [5, 51]. Metodą dającą największą wydajność jest fotochemiczna reakcja gazowego chloru z uwodornionym nanodiamentem [40]. Kolejną metodą prowadzącą do utworzenia wiązań z chlorem na nanodiamencie jest termiczne chlorowanie chlorem cząsteczkowym Cl_2 lub czterochlorkiem węgla CCl_4 (Rys. 14) [11]. Wszystkie omówione wyżej reakcje prowadzące do utworzenia na powierzchni nanodiamentu różnego rodzaju grup funkcyjnych mogą być wykorzystane w dalszych funkcjonalizacjach. Otrzymane grupy organiczne mogą służyć jako miejsce przyłączenia (mogą pełnić funkcję łączników) cząsteczek aktywnych biologicznie lub leków.

4. WŁAŚCIWOŚCI BIOLOGICZNE NANODIAMENTÓW

Nanodiamenty otrzymywane w procesie detonacji można funkcjonalizować za pomocą kowalencyjnych i niekowalencyjnych modyfikacji przyłączając różne grupy funkcyjne do ich powierzchni [4, 11, 22, 46]. Są to atrakcyjne materiały nie tylko ze względu na możliwość zastosowania ich w biologii i medycynie, ale głównie dlatego, że wykazują dużą biogodność, większą niż w przypadku innych nanomateriałów węglowych, a także małą cytotoksyczność z komórkami biologicznymi [10, 45, 52, 54]. Ze względu na niską toksyczność nanomateriały mogą być wykorzystywane jako biomarkery i biosensory m.in. do oznaczania komórek nowotworowych, dzięki temu, że świecą przy charakterystycznej dla nich długości fali [46, 55, 59]. Takie właściwości stwarzają nowe możliwości w systemie dostarczania leków do właściwego miejsca z większą dokładnością. Dzięki możliwości modyfikacji tych nanostruktur, nanodiamenty sfunkcjonalizowane różnymi cząsteczkami (markerami), mogą służyć jako znaczniki komórek, ponieważ nie przerywają ich podziału, mogą zostać również wykorzystane jako nośniki leków, po przyłączeniu do nich różnych biomolekuł (antybiotyków). Różnego rodzaju grupy funkcyjne przyłączone do powierzchni rozszerzają zakres ich możliwości do zastosowań diagnostycznych i terapeutycznych [60]. W 2012 roku zaobserwowano nanodiamenty rozpuszczalne w wodzie [61]. Naukowcy opisali proces syntezy prowadzący do uzyskania takich nanodiamentów według procedury stosowanej wcześniej dla nanorurek węglowych i grafenu [61]. Te bardzo obiecujące badania są jednak nadal w fazie eksperymentalnej. Poziom toksyczności i czas w jaki mogą pozostać w ludzkim organizmie nadal należy przebadać. Dlatego wykorzystywanie tych nanocząsteczek w leczeniu medycznym jest jeszcze niemożliwe, nie podlega jednak żadnej kwestii, że badania te otwierają szereg nowych możliwości związanych z ich wykorzystaniem.

PODSUMOWANIE

Podsumowując, na przestrzeni ostatnich kilku lat coraz ważniejsze staje się opracowanie możliwości wszechstronnych i powtarzalnych modyfikacji powierzchni nanoproszków diamentowych. Do tej pory poznano wiele różnych metod wytwarzania tych nanostruktur. Nanodiamenty są podatne na modyfikacje chemiczne, więc dzięki możliwości ich chemicznego oczyszczania i funkcjonalizacji, czyli przyłączenia do ich powierzchni różnego rodzaju grup funkcyjnych można częściowo wpływać na ich właściwości. Poprzez dodatkowe oczyszczanie ich powierzchni można wpływać na szybkość i wydajność procesu podczas kolejnych modyfikacji. To właśnie dzięki nim nanodiamenty mogą stanowić idealny biomateriał do zastosowań biomedycznych. Te dwie główne cechy a mianowicie biogodność nanodiamentu z tkankami oraz możliwość modyfikacji mogą być w przyszłości wykorzystane do zastosowań w inżynierii biomedycznej czy biomedycynie.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L.F. Trueb, J. Appl. Phys., 1968, **39**, 4707.
- [2] G. Burkhard, H. Tamura, Y. Tanabe, A.B. Sawaoka, K. Yamada, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**, 3131.
- [3] O.A. Shenderova, V.V. Zhirnov, D.W. Brenner, Critical Review in Solid State and Materials Sciences, 2002, **27**, 227.
- [4] O.A. Shenderova, D.M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamond Synthesis, Properties, and Applications*, William Andrew Publishing Norwich, New York, U.S.A., 2006.
- [5] A. Krueger, J. Mater. Chem., 2008, **18**, 1485.
- [6] R.C. Fort, P.R. Schleyers, Chem. Rev., 1964, **64** (3), 277.
- [7] P.R. Schreiner, N.A. Fokina, B.A. Tkachenko, H. Hausmann, M. Serafin, J.E.P. Dahl, S. Liu, R.M.K. Carlson, A.A. Fokin, J. Org. Chem., 2006, Vol. **71**, 6709.
- [8] A. Orzeszko, Wiad. Chem., 2004, **58**, 7-8.
- [9] K. Adach, J. Skolimowski, K. Mitura, Elektronika, 2011, **11**, 84.
- [10] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S.O. Kucheyev, Y. Gogotsi, J. Am. Chem. Soc., 2006, **128**, 11635.
- [11] A. Krueger, D. Lang, Adv. Funct. Mater., 2012, **1**.
- [12] E. Osawa, Pure Appl. Chem., 2008, Vol. **80**, 1365.
- [13] V. Mochalin, S. Osswald, Y. Gogotsi, Chem. Mater., 2009, **21**, 273.
- [14] A.N. Obraztsov, M.A. Timofeyev, M.B. Guseva, V.G. Babaev, Z.Kh. Valiullova, V.M. Babina, *Diamond and Related Materials*, 1995, **4**, 968.
- [15] J. Qian, C. Pantea, J. Huang, T.W. Zerda, Y. Zhao, Carbon, 2004, **42**, 2691.
- [16] P. Chen, F. Huang, S. Yun, Carbon, 2003, **41**, 2093.
- [17] B. Palosz, E. Grzanka, C. Pantea, T.W. Zerda, Y. Wang, J. Lubicza, T. Ungár, J. App. Phys., 2005, **97**, 064316.
- [18] S. Osswald, M. Havel, V. Mochalin, G. Yushin, Y. Gogotsi, *Diamond & Related Materials*, 2008, **17**, 1122.
- [19] A.Y. Vul Characterization and physical properties of UNCD particles, *Ultra Nanocrystalline Diamond, Synthesis, Properties and Applications*, Ed. O. A. Shenderova, D. M. Gruen, Wiliam Andrew Publishing, 2006.

- [20] A.M. Panich, H.-M. Vieth, A.I. Shames, N. Froumin, E. Osawa, A. Yao, J. Phys. Chem. C, 2010, **114**, 774.
- [21] A.V. Fionov, Anders Lund, Weimin Chen, N.N. Rozhkova, Irina Buyanova, G.I. Emelyanova, L.E. Gorlenko, E.V. Golubina, E.S. Lokteva, E. Osawa and V.V. Lunin, Chem. Phys. Lett., 2010, **493**, 319.
- [22] O. Shenderova, A.M. Panich, S. Moseenkov, S.C. Hens, V. Kuznetsov, A.-M. Vieth, J. Phys. Chem., 2011, **115**, 19005.
- [23] A. Oleś, *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Wydanie drugie zmienione i uzupełnione, Warszawa, 1998.
- [24] A. Krueger, T. Boedeker, *Diamond & Related Materials*, 2008, **17**, 1367.
- [25] A. Krueger, J. Mater. Chem., 2008, **18**, 1485.
- [26] R. Martin, P. Heydron, M. Alvaro, H. Garcia, Chem. Mater., 2009, **21**, 4505.
- [27] Y. Liu, Z. Gu, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, Chem. Mater., 2004, **16**, 3924.
- [28] V.Y. Dolmatov, *Synthesis and Post-Synthesis Treatment of Detonation Nanodiamonds*, Ultra Nanocrystalline Diamond, Synthesis, Properties and Applications, Ed. O.A. Shenderova, D.M. Gruen, Wiliam Andrew Publishing, 2006.
- [29] O.A. Shenderova, S.A. Ciften Hens, *Detonation Nanodiamond Particles Processing, Modification and Bioapplications*, NANODIAMONDS. Applications in Biology and Nanoscale Medicine, D. Ho (red.), Springer, New York 2010.
- [30] I.L. Petrov, O.A. Shenderova, *History of Russian Patents on Detonation Nanodiamonds*, Nanocrystalline Diamond, Synthesis, Properties and Applications, Ed. O.A. Shenderova, D.M. Gruen, Wiliam Andrew Publishing, 2006.
- [31] I. Petrov, O. Shenderova, V. Grishko, V. Grichko, T. Tyler, G. Cunningham, G. McGuire, *Diamond Relat. Mater.*, 2007, **16**, 2098.
- [32] G. Bartosz, *Druga twarz tlenu. Wolne rodniki w przyrodzie.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003.
- [33] I. Shcherbakova, S. Mitra, R.H. Beer, M. Brenowitz, *Nucleic Acids Research*, 2006, Vol. **34**, No. 6, article no. e48.
- [34] K. Barbusiński, *Ecol. Chem. Eng.*, 2009, Vol. **16**, No. 3, 347.
- [35] J. Prousek, *Pure Appl. Chem.*, 2007, Vol. **79**, No. 12, 2325.
- [36] F. Haber, J. Weiss, *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **147**, 332.
- [37] R. Martin, M. Alvaro, Jose Raul Herance, H. Garcia, *NANO ACS*, 2010, **4**, 65.
- [38] G.A. Olah, D.G. Parker, N. Yoneda, F. Pelizza, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 2245.
- [39] Ah-Young Jee, M. Lee, *Current App. Phys.*, 2009, **9**, 144.
- [40] D.H. Wang, L.-S. Tan, H. Huang, L. Dai, E. Osawa, *Macromolecules*, 2009, **42**, 114.
- [41] A.A. Fokin, E.D. Butova, L.V. Chernish, N.A. Fokina, J.E.P. Dahl, R.M.K. Carlson, P.R. Schreiner, *Org. Lett.*, 2007, **9** (13), 2541.
- [42] S.K. Gordeev, S.B. Korchagina, *J. Superhard Mater.*, 2007, **29** (2), 124.
- [43] T. Gaebel, C. Brodac, J. Chen, J.M. Chen, J.M. Say, L. Brown, P. Hemmer, J.R. Rabeau, *Diamond Relat. Mater.*, 2012, **21**, 28.
- [44] Q. Zhang, V.N. Mochalin, I. Neitzel, I.Y. Knoke, J. Han, C.A. Klug, J.G. Zhou, P.I. Lelkes, Y. Gogotsi, *Biomater.*, 2011, **32**, 87.
- [45] A. Barras, J. Lyskawa, S. Szunerits, P. Woisel, R. Baoukherroub, *Langmuir*, 2011, **27**, 12451.
- [46] A. Barras, S. Szunerits, L. Marcon, N. Monfilliette-Dupont, R. Boukherroub, *Langmuir*, 2010, **26** (16), 13168.
- [47] T. Nakamura, M. Ishihara, T. Ohana, Y. Koga, *Chem. Commun.* 2003, 900.
- [48] T. Tsubota, S. Ida, O. Hirabayashi, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 3881.

- [49] W.S. Yeap, S. Chen, K.P. Loh, *Langmuir*, 2009, **25**, 185.
- [50] A. Krueger, J. Stegky, Liang, L. Lu, G. Jarre, *Langmuir*, 2008, **24**, 4200.
- [51] Y. Liang, M. Ozawa, A. Krueger, *ACS Nano*, 2008, **3** (8), 2288.
- [52] Y. Xing, W. Xiong, L. Zhu, E. Osawa, S. Hussin, L. Dai, *ACS Nano*, 2011, **5** (3), 2376.
- [53] H. Gomez, M.K. Ram, F. Alvi, E. Stefanakos, A. Kumar, *J. Phys. Chem.*, 2010, **114**, 18797.
- [54] A.M. Schrand, H. Huand, C. Carlson, J.J. Schlager, E. Osawa, S.M. Hussain, L. Dai, *J. Phys. Chem.*, 2006, **2**, 2.
- [55] E. Perevedentseva, P.-J. Cai, Y.-C. Chiu, C.-L. Cheng, *Langmuir*, 2011, **27** (3), 1085.
- [56] V. Vijayanthimala, H.-C. Chang, *Nanomedicine*, 2009, **4** (1), 47.
- [57] A. Adnan, R. Lam, H. Chen, J. Lee, D.J. Schaffer, A.S. Bernard, G.C. Schatz, D. Ho, W.K. Liu, *Molecular Pharmaceutics*, 2010.
- [58] S.A. Dahoumane, M.N. Nguyen, A. Thorel, J.-P. Boudou, M.M. Chehimi, C. Mangeney, *Langmuir*, 2009, **25** (17), 9633.
- [59] O. Faklaris, V. Joshi, T. Irinopoulou, P. Tauc, M. Sennour, H. Girard, C. Gesset, J.-C. Arnault, A. Thorel, J.-P. Boudou, P.A. Curmi, F. Tressart, *ACS Nano*, 2009, **3** (12), 3955.
- [60] V. Jaishree, P.D. Gupta, *Ind. J. Clin. Biochem.*, review article, 2012.
- [61] O. Kuznetsov, Y. Sun, R. Thaner, A. Bratt, V. Shenoy, M. S. Wong, J. Jones, E.W. Billups, *Langmuir*, 2012, **28**, 5243.
- [62] Q. Zou, Y.G. Li, L.H. Zou, M. Z. Wang, *Mater. Charact.*, 2009, **60**, 1257.

Praca wpłynęła do Redakcji 22 września 2012

**WPŁYW MODYFIKATORA FAZY RUCHOMEJ
NA SELEKTYWNOŚĆ ROZDZIELENIA
W ODWRÓCONYM UKŁADZIE FAZ
WYSOKOSPRAWNEJ CHROMATOGRAFII
CIECZOWEJ**

INFLUENCE OF MOBILE PHASE MODIFIER
ON SEPARATION SELECTIVITY IN REVERSED PHASE
HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Beata Misiołek*, Anna Klimek-Turek, Tadeusz H. Dzido

*Zakład Chemii Fizycznej, Katedra Chemii, Uniwersytet Medyczny w Lublinie
ul. Chodźki 4A, 20-093 Lublin*

**e-mail: beata.misiolek@umlub.pl*

Abstract

Wstęp

1. Wpływ modyfikatora fazy ruchomej na retencję substancji
2. Makroskopowe teorie wyjaśniające zmiany retencji i selektywności w RP HPLC
 - 2.1. Teoria solwofobowa
 - 2.2. Teoria uwzględniająca mechanizm podziałowy substancji pomiędzy fazę ruchomą i stacjonarną
 - 2.3. Teoria Jarońca i współautorów
3. Wpływ składu fazy ruchomej na selektywność wynikającą z kształtu cząsteczek substancji rozdzielanych w układach RP HPLC
4. Wpływ procesu solwatacji fazy stacjonarnej na selektywność rozdzielania
5. Wpływ rodzaju i stężenia modyfikatora fazy ruchomej na selektywność rozdzielania
6. Wyjaśnienie zmian selektywności poprzez oddziaływania międzycząsteczkowe w strefie fazy stacjonarnej

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Beata Misiołek, absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. W 2010 roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Farmaceutycznym Uniwersytetu Medycznego w Lublinie. Obecnie zajmuje badaniami nad mechanizmem selektywności rozdzielania substancji w odwróconym układzie faz wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

Anna Klimek-Turek, absolwentka Wydziału Farmaceutycznego Uniwersytetu Medycznego w Lublinie. W 2010r. uzyskała stopień naukowy doktora nauk farmaceutycznych. Obecnie pracuje w Zakładzie Chemii Fizycznej Katedry Chemii UM w Lublinie. Zajmuje się zagadnieniami optymalizacji rozdzielania substancji biologicznie aktywnych metodą chromatografii cieczowej.

Tadeusz H. Dzido, prof. nadzw. Uniwersytetu Medycznego w Lublinie, urodzony w 1950 r., ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie w 1973 r. Uzyskał stopnie naukowe: doktora n. chemicznych – 1980 r., doktora habilitowanego n. chemicznych – 2003 r., oraz tytuł profesora n. farmaceutycznych – 2012 r. Jest kierownikiem Zakładu Chemii Fizycznej Katedry Chemii Uniwersytetu Medycznego w Lublinie. Własne zainteresowania badawcze: mechanizm retencji i selektywności rozdzielania substancji, głównie biologicznie aktywnych, w chromatografii cieczowej (HPLC, TLC/HPTLC), mechanizm migracji i selektywności rozdzielania stref substancji w elektrochromatografii planarnej, optymalizacja warunków rozdzielania wspomnianymi technikami, analiza farmaceutyczna i biomedyczna z wykorzystaniem technik chromatograficznych, konstrukcje komór do chromatografii cienkowarstwowej, elektrochromatografii planarnej i ciśnieniowej elektrochromatografii planarnej (PPEC). Autor/współautor 90 prac naukowych, 25 patentów. Jest jednym z redaktorów *Journal of Planar Chromatography*, należy do Naukowego Komitetu Redakcyjnego *Acta Chromatographica*.

ABSTRACT

High performance liquid chromatography (HPLC) is an instrumental analytical technique, which is widely used for a separation and determination of a mixture of components in many samples (e.g. of biomedical, pharmaceutical, food, and environmental origin). Despite several decades of the development of this technique, some aspects of the chromatographic process are still open to questions. This is particularly related to mechanisms of retention and selectivity of a separation. Improvement of the separation selectivity can be achieved by a change of the stationary phase type and qualitative and/or quantitative composition of the mobile phase. The replacement of the stationary phase does not ensure a smooth change of selectivity and retention, however, it generates additional costs of analysis. Therefore, the optimal conditions of chromatographic separation can be easily obtained by the change of a composition of the mobile phase, i.e. the type and/or concentration of its modifier (organic solvent).

This paper presents an overview of approaches to explanation and interpretation of an influence of mobile phase composition on the retention and separation selectivity in liquid chromatography systems with particular emphasis on modifier type of eluent in the reversed phase high performance liquid chromatography (RP HPLC).

Keywords: retention of solutes, separation selectivity, the effect of modifier on selectivity, reversed phase high performance liquid chromatography, HPLC, RP HPLC
Słowa kluczowe: retencja substancji, selektywność rozdzielania, wpływ modyfikatora na selektywność, wysokosprawną chromatografię cieczową z odwróconym układem faz, HPLC, RP HPLC

WPROWADZENIE

Efektywne rozdzielanie składników próbki badanej za pomocą metod chromatograficznych jest zależne od odpowiednio dobranych warunków prowadzenia procesu separacji. Parametrem opisującym zdolność układu chromatograficznego do separacji składników mieszaniny jest rozdzielczość. Zależy ona od selektywności, retencji i sprawności danego układu chromatograficznego w sposób określony równaniem Purnella:

$$R_s = \frac{1}{4} \times \frac{\alpha - 1}{\alpha} \times \frac{k}{k + 1} \times \sqrt{N} \quad (1)$$

Człon retencyjny
 ↓
 Człon selektywności Człon sprawnościowy

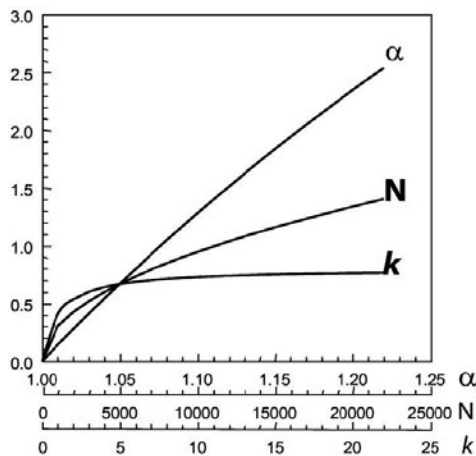
gdzie:

α – współczynnik rozdzielania,

k – współczynnik retencji,

N – liczba półek teoretycznych.

Spośród wymienionych wielkości, największy wpływ na rozdzielczość ma współczynnik rozdzielania α , co prezentuje Rysunek 1 [1]:



Rysunek 1. Wpływ parametrów: retencji, selektywności i sprawności układu na rozdzielczość, R_s [1]

Figure 1. Influence of retention, selectivity and efficiency of the resolution, R_s [1]

Selektywność charakteryzuje wzajemne oddziaływania cząsteczek substancji rozdzielanych z elementami faz ruchomej i stacjonarnej. Parametr ten w największym stopniu zależy od chemicznej budowy analitów, ale także od rodzaju i właściwości obu faz. Miarą selektywności jest współczynnik rozdzielania, α , którego wartość równa jest stosunkowi współczynników retencji lub stosunkowi zredukowanych czasów retencji dwóch sąsiednich stref (pików) substancji:

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_{R_2} - t_0}{t_{R_1} - t_0} \quad (2)$$

t_{R_1}, t_{R_2} – czasy retencji dwóch sąsiednich stref (pików) substancji,
 t_0 – czas retencji substancji nie zatrzymywanej.

Możliwość zmiany selektywności rozdzielania (wartości współczynnika rozdzielania różnej od jedności) jest podstawowym i nadrzędnym celem w każdej metodzie chromatograficznej, gdyż ułatwia uzyskanie całkowitego rozdzielania składników mieszaniny. W przypadku osiągnięcia odpowiedniej wartości α , symetryczność i szerokość pików, a także czas prowadzonego procesu mogą nie być już tak istotne.

Współczynnik rozdzielania może być także wyrażany poprzez stosunek stałych podziału bądź innych parametrów chromatograficznych:

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{V'_{R2}}{V'_{R1}} \quad (3)$$

gdzie:

K – stała podziału,

V'_R – zredukowana objętość retencji,

1 i 2 – indeksy odpowiadające substancjom 1 i 2.

W chromatografii cieczowej, termodynamiczny sposób opisu współczynnika rozdzielania jest następujący:

$$\ln \alpha = \frac{\Delta(\Delta G)}{RT} \quad (4)$$

ΔG – entalpia swobodna związana z transportem substancji z fazy ruchomej do stacjonarnej,

R – stała gazowa,

T – temperatura w skali Kelvina.

Z powyższej zależności wynika, iż wartość $\ln \alpha$ przedstawia różnicę między wartościami entalpii swobodnej przeniesienia dwóch różnych substancji z fazy ruchomej do stacjonarnej.

Selektywność rozdzielania substancji zależy od oddziaływań międzycząsteczkowych w fazie stacjonarnej w przypadku układów idealnych. Natomiast w przypadku układów rzeczywistych, należy również uwzględnić wpływ rodzaju i składu fazy ruchomej na procesy takie jak: jonizacja, solwatacja itp. [2].

1. WPŁYW MODYFIKATORA FAZY RUCHOMEJ NA RETENCJĘ SUBSTANCJI

Najbardziej popularnym podejściem opisującym retencję substancji w układzie faz odwróconych wysokosprawnej chromatografii cieczowej (RP HPLC) było zastosowanie równań:

$$\log k = \text{const.} + n (\% \text{H}_2\text{O}) \quad (5)$$

lub

$$\ln k = \ln k_w - C \varphi \quad (6)$$

k_w – współczynnik retencji substancji, gdy fazą ruchomą jest czysta woda,

C – stała (współczynnik kierunkowy),

φ – ułamek objętościowy modyfikatora w eluencie.

Te zależności w równoważnej postaci zostały zaproponowane przez Soczewińskiego i Wachtmeistera [3] do układów podziałowych chromatografii bibułowej, a później przez Snydera [4–6] do układów RP HPLC. Opisują one $\log k$ jako liniową funkcję stężenia organicznego modyfikatora w fazie ruchomej. Współczynnik C może być używany do określania siły elucyjnej rozpuszczalnika, w sposób opisany poniższym równaniem:

$$C = \log k_w - \log k_s \quad (7)$$

k_s – wartość k substancji, gdy $\varphi = 1$.

Wartość k_w można zastosować do określania charakteru hydrofobowego substancji.

Wadą tego równania jest fakt, że może być stosowane do opisu retencji w stosunkowo wąskim zakresie stężenia modyfikatora. Bardziej dokładne opisywanie związku pomiędzy danymi eksperymentalnymi retencji substancji i składem ilościowym fazy ruchomej obserwuje się przy zastosowaniu równania wielomianowego drugiego stopnia [7, 8].

$$\log k = A \varphi^2 + B \varphi + C \quad (8)$$

gdzie:

A, B, C – stałe

Równanie posiada trzy parametry dopasowania i dlatego dokładniej opisuje zależność retencja vs skład eluentu. W literaturze można znaleźć przykłady wielu równań opisujących zależność retencja vs skład fazy ruchomej [9–11]. Jednak żadne z nich nie przedstawia tej zależności w sposób idealny

i nie bierze pod uwagę efektów drugorzędowych, mających również istotny wpływ na retencję, takich jak np. wolne grupy silanolowe.

2. MAKROSKOPOWE TEORIE WYJAŚNIAJĄCE ZMIANY RETENCJI I SELEKTYWNOŚCI W RP HPLC

2.1. TEORIA SOLWOFOBOWA

Teoria ta rozpatruje retencję i selektywność układu chromatograficznego jako funkcję zależną od kilku parametrów:

- napięcia powierzchniowego fazy ruchomej,
- oddziaływań typu dipol–dipol między polarnymi grupami rozdzielanych związków i cząsteczkami składników eluentu.

Twórcy tej teorii, Horvath i in. [12–16] uważają, że głównym czynnikiem mającym wpływ na mechanizm retencji i zmiany selektywności w odwróconym układzie faz chromatografii cieczowej, są oddziaływania międzycząsteczkowe w fazie ruchomej. Teoria ta opiera się na analizie energii tych oddziaływań i, z uwagi na bardzo wysokie napięcie powierzchniowe wody, skupia się na efekcie hydrofobowym fazy ruchomej wobec substancji rozdzielanych. Zakłada się, że w fazie ruchomej powstaje przestrzeń (luka) o wielkości cząsteczki substancji zatrzymywanej. Powstanie luki związane jest z pewną wartością energii swobodnej, która ma decydujący wpływ na wielkość retencji. Korzystniejsze energetycznie dla substancji apolarnej jest zmniejszenie powierzchni eksponowanej wobec wodnego rozpuszczalnika, a zatem zachodzi przemieszczenie jej do węglowodorowej fazy stacjonarnej. Zdolność fazy ruchomej do utworzenia luki zależy od jej napięcia powierzchniowego. Przyczyną powstania luki mogą też być oddziaływania, na które będą miały wpływ parametry takie jak: gęstość energii kohezji, parametr solwofobowy Abrahama i współautorów [12, 17]. Poniższe równanie pokazuje, że teoria solwofobowa przewiduje liniową zależność między $\log k$ i stężeniem organicznego modyfikatora w fazie ruchomej [16]:

$$\ln k = A + B\gamma + C\gamma + D(\kappa^e - 1) V^{2/3} \gamma + E + \ln(RT/P_0 V) \quad (9)$$

γ – napięcie powierzchniowe fazy ruchomej,

A – stała zależna od parametrów kolumny

D – funkcja zależna od stałej dielektrycznej rozpuszczalnika

B, C, D, E – stałe równania, zależne od rodzaju eluentu,

κ – współczynnik korygujący wartość napięcia powierzchniowego,

$\ln(RT/P_0 V)$ – człon opisujący entropię kondensacji.

Powyższe równanie przewiduje także wzrost retencji substancji o cząsteczkach obojętnych w obecności soli, redukcję retencji substancji o cząsteczkach zdysocjo-

wanych, liniową zależność $\log k$ od odwrotności temperatury w skali bezwzględnej (nachylenie jest proporcjonalne do entalpii solwatacji). Nie pozwala natomiast na przewidywanie zmian retencji w zależności od gęstości pokrycia fazy stacjonarnej łańcuchami alkilowymi, oraz od długości tych łańcuchów. W podejściu tym nie są uwzględnione interakcje cząsteczek substancji z wolnymi grupami silanowymi.

2.2. TEORIA UWZGLĘDNIAJĄCA MECHANIZM PODZIAŁOWY SUBSTANCJI POMIĘDZY FAZĘ RUCHOMĄ I STACJONARNĄ

Teoria ta bierze pod uwagę wpływ fazy stacjonarnej na retencję i w pewnym stopniu rozwiązuje niewyjaśnione zagadnienia modelu solwofobowego [18, 19] (Rys. 2). Proces podziału substancji pomiędzy dwie fazy składa się z 3 głównych etapów: wytworzenia luki w fazie stacjonarnej, przeniesienia cząsteczki do tej luki z fazy ruchomej, zamknięcia luki w fazie ruchomej. Kontrolowany jest przez różnice oddziaływań cząsteczki substancji z fazą ruchomą i stacjonarną i opisany jest równaniem [20]:

$$\frac{1}{\varphi_B} \ln \frac{k}{k_0} = (X_{SB} - X_{SA} - X_{AB}) + \varphi_B (X_{AB}) \quad (10)$$

gdzie:

$(X_{SB} - X_{SA} - X_{AB})$ – parametry opisujące wzajemne oddziaływanie cząsteczek:

S – substancji,

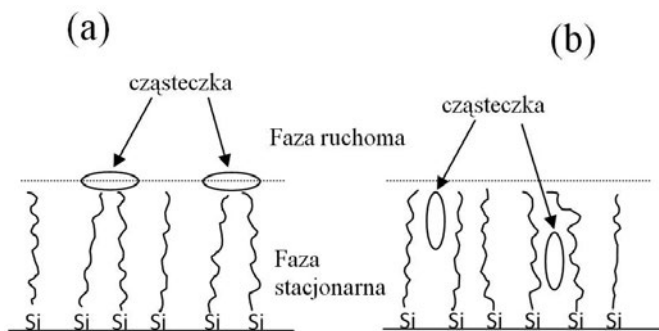
A – wody,

B – organicznego modyfikatora,

φ_B – ułamek objętościowy modyfikatora w eluencie,

k – współczynnik retencji substancji,

k_0 – wartość współczynnika retencji substancji, gdy fazą ruchomą jest czysta woda



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie roli fazy stacjonarnej w modelach solwofobowym (a) i podziałowym (b) retencji substancji w odwróconym układzie faz chromatografii cieczowej [8]

Figure 2. Diagram showing the role of the stationary phase in retention of substances in reversed phase liquid chromatography in the solvophobic (a) and partition (b) models [8]

2.3. TEORIA JAROŃCA I WSPÓLAUTORÓW

Kolejną teorią wyjaśniającą zmiany retencji i selektywności jest teoria Jarońca i współautorów, która zakłada, że proces chromatograficznego rozdzielania składa się z dwóch etapów. W pierwszym etapie powierzchnia międzyfazowa, utworzona na granicy fazy stacjonarnej i ruchomej wzbogaca się w cząsteczki modyfikatora. Proces ten zależy od składu fazy ruchomej oraz od rodzaju fazy stacjonarnej. Drugi etap polega na podziale chromatografowanych substancji między fazę ruchomą i powierzchnię międzyfazową [21].

3. WPLYW SKŁADU FAZY RUCHOMEJ NA SELEKTYWNOŚĆ WYNIKAJĄCĄ Z KSZTAŁTU CZĄSTECZEK SUBSTANCJI ROZDZIELANYCH W UKŁADACH RP HPLC

Selektywność związaną z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi substancji w fazie stacjonarnej można rozpatrywać w trzech aspektach:

- selektywność hydrofobowa – związana z fragmentami niepolarnymi cząsteczek (np. względem grupy metylenowej),
- selektywność polarna – wynika z oddziaływań jonowych, dipolarnych i/lub wiązań wodorowych z powierzchniowymi grupami silanolowymi,
- selektywność wynikająca z kształtu cząsteczek substancji rozdzielanych (ang. *shape selectivity*).

Jak wiadomo, w odwróconym układzie fazy wysokosprawnej chromatografii cieczowej, jako fazy stacjonarne najczęściej stosuje się adsorbenty na bazie żelu krzemionkowego, którego powierzchnia jest modyfikowana chemicznie, np. łańcuchami węglowodorów alifatycznych o długości mierzonej liczbą atomów węgla równej najczęściej 8 lub 18 (odpowiednie oznaczenie C8 i C18).

Na selektywność, ze względu na kształt cząsteczek, ma wpływ wiele czynników: typ fazy stacjonarnej, długość związanych łańcuchów alifatycznych, gęstość pokrycia ligandami, porowatość żelu krzemionkowego, temperatura układu oraz skład fazy ruchomej [22]. Uważa się jednak, że największy wpływ na selektywność ze względu na kształt cząsteczek, ma stopień uporządkowania łańcuchów węglowodorowych fazy stacjonarnej [22].

W 1983 Martire i Boehm [23] zaproponowali model tzw. „oddychającej” powierzchni. Wg nich wnikanie organicznego modyfikatora pomiędzy łańcuchy węglowodorowe fazy stacjonarnej jest przyczyną zmiennej struktury warstwy powierzchniowej, co z kolei wpływa na selektywność układu chromatograficznego oraz retencję substancji, których cząsteczki posiadają różną budowę przestrzenną. Uważają oni, że największy wpływ kształtu cząsteczek na selektywność rozdzielania oraz retencję substancji ma miejsce wtedy, gdy cząsteczki tych analitów mają strukturę sztywnych prętów, a najmniejszą gdy mają postać elastycznych łańcuchów.

Sander i Wise postulowali w swoich pracach, że zmiana stężenia organicznego modyfikatora fazy ruchomej wywiera pewien wpływ na selektywność związaną z kształtem cząsteczek w układach z monomerycznymi jak i polimerycznymi fazami stacjonarnymi [24]. Wyniki ich badań dowodzą, że w przypadku rozdzielania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, poprawa selektywności rozdzielania następuje wraz ze zmniejszeniem zawartości modyfikatora w eluencie. Najwyraźniej jest to widoczne w przypadku użycia monomerycznych faz stacjonarnych w układzie z metanolem [24].

Ci sami autorzy [25, 26] opracowali tzw. model szczelinowy, opisujący selektywność rozdzielania ze względu na kształt cząsteczek. W modelu tym przestrzeń pomiędzy łańcuchami węglowodorowymi fazy stacjonarnej jest traktowana jako luka, do której mogą wnikać cząsteczki substancji chromatografowanych. Molekuły o płaskiej strukturze mają zdolność do głębszego wnikania pomiędzy łańcuchy niż cząsteczki o bardziej rozgałęzionej budowie. Dlatego te pierwsze będą charakteryzowały się zwiększoną retencją od tych drugich. Opierając się na tym modelu, Limsavarn i Dorsey [22] doszli do następujących wniosków: im większa jest powierzchnia i gęstość pokrycia łańcuchami węglowodorowymi fazy stacjonarnej oraz im te łańcuchy są dłuższe, tym sztywniejsza jest ich struktura, a szczeliny mogące pomieścić molekuły rozdzielanych związków są głębsze, dzięki czemu można uzyskać poprawę selektywności rozdzielania w stosunku do izomerów różniących się kształtem cząsteczek.

Jako, że składnikami fazy stacjonarnej są nie tylko związane ligandy niepolarne, ale również resztkowe grupy silanolowe oraz zaadsorbowane cząsteczki wody i organicznego modyfikatora, można zauważyć, że niezwykle znaczący wpływ na strukturę tej warstwy ma skład fazy ruchomej, a także rodzaj i stężenie modyfikatora.

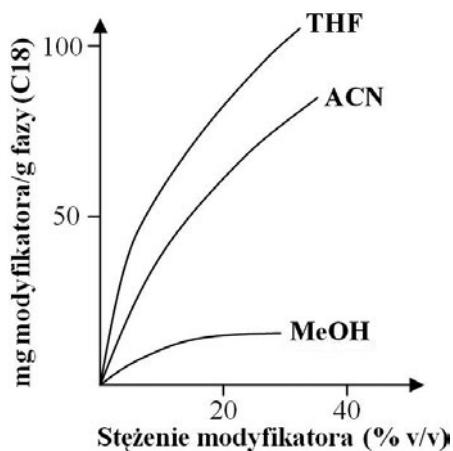
Wg Dorsey'a i Cole'a [27], ilość organicznego modyfikatora zaadsorbowanego przez fazę stacjonarną zwiększa się wraz ze wzrostem gęstości pokrycia powierzchni tego adsorbentu ligandami węglowodorowymi, aż do krytycznej wartości $3,0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Uporządkowanie łańcuchów węglowodorowych na powierzchni fazy stacjonarnej jest głównym czynnikiem mającym wpływ na retencję i selektywność w przypadku rozdzielania substancji o cząsteczkach mających postać sztywnych łańcuchów [22].

4. WPŁYW PROCESU SOLWATACJI FAZY STACJONARNEJ NA SELEKTYWNOŚĆ ROZDZIELENIA

Wiadome jest, iż faza stacjonarna jest solwatowana przez składniki eluentu. Łańcuchy alkilowe, związane z powierzchnią żelu krzemionkowego, nie tworzą fazy posiadającej właściwości odpowiedniego węglowodoru alifatycznego. Wykazują one ograniczone ruchy cząsteczkowe. Jeden koniec łańcucha jest nieruchomo połączony z powierzchnią żelu, a drugi może podlegać hydrofobowemu wypieraniu, bądź zwilżaniu przez wodną fazę ruchomą, w zależności od jej składu [28–30]. Duże stężenie

wody w fazie ruchomej powoduje ulokowanie się łańcuchów węglowodorowych bliżej powierzchni żelu. Składniki organiczne eluentu, w wyniku sorpcji w/na fazie stacjonarnej, penetrują jej strefę, doprowadzając w ten sposób do znacznej modyfikacji struktury łańcuchów alkilowych [31–33]. Stopień sorpcji rozpuszczalników organicznych, zwykle stosowanych w chromatografii cieczowej, rośnie w kolejności metanol (MeOH), acetonitryl (ACN), tetrahydrofuran (THF) [34].

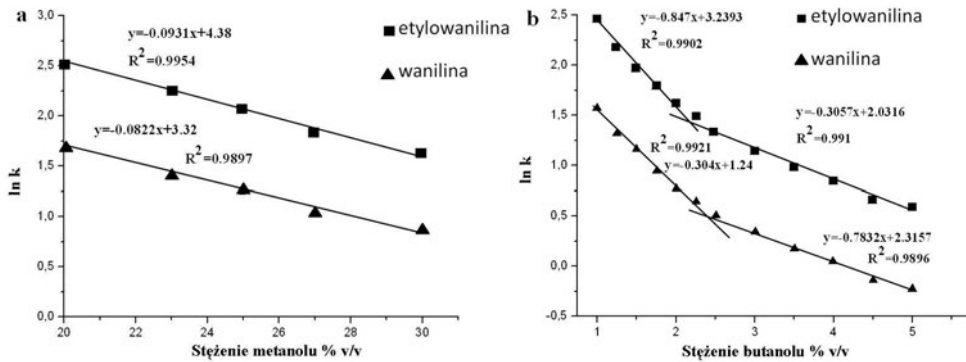


Rysunek 3. Izotermy adsorpcji organicznych modyfikatorów na fazie stacjonarnej typu C18 [34]
 Figure 3. Adsorption isotherms of organic modifiers on a C18 stationary phase [34]

Jest kilka poglądów na temat oddziaływań międzycząsteczkowych rozdzielanych substancji ze składnikami eluentu w obszarze fazy stacjonarnej. Jeden z poglądów przedstawia wpływ sorbujących się cząsteczek składników fazy ruchomej na zmiany właściwości fazy stacjonarnej. Twórcy tego podejścia [35–41] zwracają uwagę na bardzo ważny proces solwatacji fazy stacjonarnej przez składniki eluentu, gdyż powoduje to zmianę selektywności rozdzielania. Na proces solwatacji można wpływać poprzez zmianę stężenia lub typu organicznego modyfikatora fazy ruchomej.

Lavine i współpracownicy badali zależności między solwatacją fazy stacjonarnej a selektywnością rozdzielania w układach RP HPLC [42]. W swoich eksperymentach zastosowali *n*-alkohole o krótkich i średnio długich łańcuchach, jako modyfikatory fazy ruchomej: metanol, *n*-propanol, *n*-butanol i *n*-pentanol. Mieszaniną testową był zestaw 6 pochodnych waniliny. W celu porównania retencji i selektywności zastosowanych układów posłużyli się wspomnianym wcześniej równaniem Snydera-Soczewińskiego (7).

Po sporządzeniu zależności $\ln k = f(\varphi)$ dla układów z wymienionymi wyżej modyfikatorami fazy ruchomej, okazało się, że dla wszystkich alkoholi, poza metanolem, zależności te składały się z dwóch prostoliniowych części (Rys. 4). Największe różnice nachylenia obu prostych wystąpiły dla butanolu. Układ z tym właśnie modyfikatorem okazał się również najbardziej selektywny, przy jednoczesnym zapewnieniu najkrótszych czasów retencji testowanych substancji.



Rysunek 4. Zależności $\ln k = f(\varphi)$ otrzymane dla etylwaniliny i waniliny w układach z adsorbentem typu C18 i fazą ruchomą metanol-woda (a) oraz butanol-woda (b) [42]

Figure 4. $\ln k = f(\varphi)$ obtained for ethyl vanillin and vanillin in systems with a C18 adsorbent and mobile phase methanol-water (a) and butanol-water (b) [42]

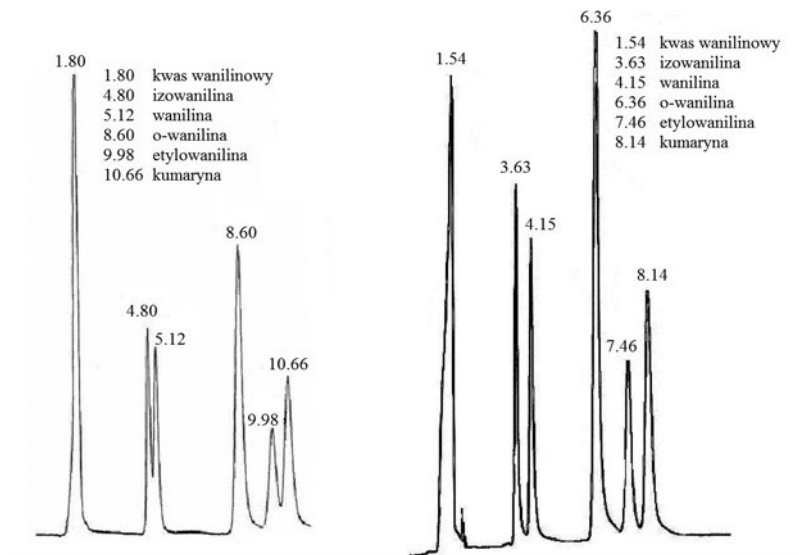
Otrzymane przez autorów wyniki potwierdziły fakt, iż wraz ze wzrostem hydrofobowości modyfikatora, może wzrastać selektywność rozdzielania w układzie z fazą stacjonarną C18, podczas gdy jednocześnie ulega zmniejszeniu retencja substancji chromatografowanych.

Autorzy sugerują, że stężenie butanolu (2,25%), przy którym następuje przecięcie się prostych na rysunku, wskazuje na pojawienie się zmian strukturalnych fazy stacjonarnej. Pierwsza część zależności (dla niższego stężenia alkoholu) najprawdopodobniej odpowiada jednoczesnym zmianom w fazie ruchomej i stacjonarnej. Natomiast prosta przy wyższym stężeniu alkoholu ma kształt klasyczny, który jest wynikiem oddziaływań butanolu z fazą związaną, dzięki czemu zapewnia większe uporządkowanie powierzchni, tym samym zwiększając selektywność rozdzielania układu chromatograficznego. W przypadku, gdy łańcuchy alkilowe fazy stacjonarnej nie są wystarczająco solwatowane, zmniejsza się powierzchnia kontaktu substancji z fazą stacjonarną. Wraz ze wzrostem hydrofobowości modyfikatora, powierzchnia kontaktu fazy związanej z cząsteczkami substancji wzrasta, z powodu wzrastającej solwatacji przez organiczny rozpuszczalnik.

Lavine i współpracownicy uważają, że różnice stopnia solwatacji fazy stacjonarnej butanolem i metanolem mogą być dobrym wyjaśnieniem zmian selektywności, mających miejsce w układach z tymi modyfikatorami.

W celu wyjaśnienia skrócenia czasu retencji składników mieszaniny testowej, przy jednoczesnym zapewnieniu najlepszej selektywności rozdzielania, Lavine i współautorzy powołują się na prace Felistyn'a i Cantwell'a [39]. Postulują oni w swoich pracach, że butanol może sorbować się w warstwie międzyfazowej faza ruchoma-ligandy C18. Taka sytuacja może mieć miejsce przy niskich stężeniach tego modyfikatora, a jego wpływ na retencję opiera się na współzawodniczeniu z substancją rozdzielaną o miejsce w obszarze międzyfazowym. Podejście to można zastosować do innych alkoholi – modyfikatorów, z tym, że wraz ze wzro-

stem hydrofobowości wzrasta zdolność tego modyfikatora do wypierania analitu z obszaru międzyfazowego. I to właśnie zjawisko, wg autorów [42], jest najbardziej prawdopodobną przyczyną skrócenia czasu retencji badanych substancji w układzie z butanolem i wodą w porównaniu do układu z metanolem i wodą (Rys. 5).



Rysunek 5. Chromatogramy pochodnych waniliny uzyskane przy zastosowaniu układów HPLC z fazą stacjonarną typu C18 i eluentem metanol-woda (25 : 100, po lewej) i butanol : woda (2,25 : 97,75, po prawej) [42]

Figure 5. Chromatograms of derivatives of vanillin obtained using HPLC system with a C18 stationary phase and eluent methanol-water (25: 100, left) and butanol: water (2.25: 97.75, right) [42]

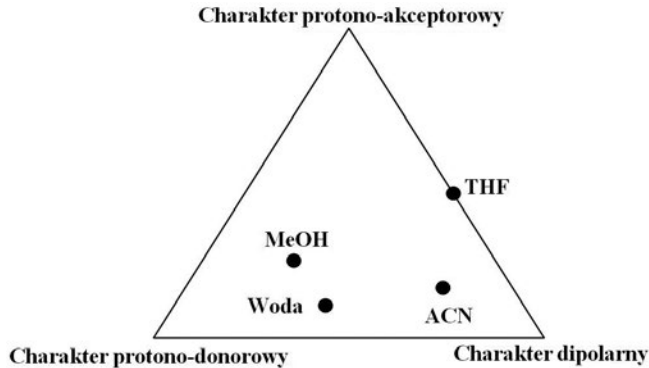
Podobne podejście jak w powyżej opisanej pracy, Lavine i Ding wykorzystali badając retencję imidaclopridu (środek owadobójczy) i produktów jego rozkładu [43]. Rozpuszczalnikiem, który zapewnił najlepsze rozdzielanie substancji, przy jednoczesnym najkrótszym czasie separacji, była wodna faza ruchoma o zawartości 0,4% *n*-pentanolu i 0,2% kwasu octowego.

Autorzy wnioskują, iż istnieją sytuacje, w których faza ruchoma, składająca się praktycznie z samej wody, może być najlepszym wyborem przy chromatograficznym rozdzielaniu (w układach RP) niektórych, rozpuszczalnych w wodzie kongenerów.

5. WPLYW RODZAJU I STĘŻENIA MODYFIKATORA FAZY RUCHOMEJ NA SELEKTYWNOŚĆ ROZDZIELENIA

Wpływ organicznego składnika fazy ruchomej na zmianę selektywności rozdzielania substancji jest przedmiotem wielu badań, czego dowodem są liczne pozycje literaturowe [42, 44–49]. Każdy modyfikator charakteryzuje się inną zdolnością

do pewnych typów oddziaływań międzycząsteczkowych. Na poniższym diagramie (Rys. 6), zwanym od nazwiska jego autora, trójkątem selektywności Snydera, przedstawiony jest udział tych oddziaływań dla najpopularniejszych modyfikatorów, stosowanych w odwróconym układzie faz HPLC.



Rysunek 6. Schemat przedstawiający zdolność modyfikatorów, najczęściej stosowanych w odwróconym układzie faz HPLC (MeOH – metanol, ACN – acetonitryl, THF – tetrahydrofuran), do różnych rodzajów oddziaływań międzycząsteczkowych [13]

Figure 6. Diagram showing ability of the modifiers, typically used in reversed phase HPLC (MeOH – methanol, ACN – acetonitrile, THF – tetrahydrofuran) to different types of intermolecular interactions [13]

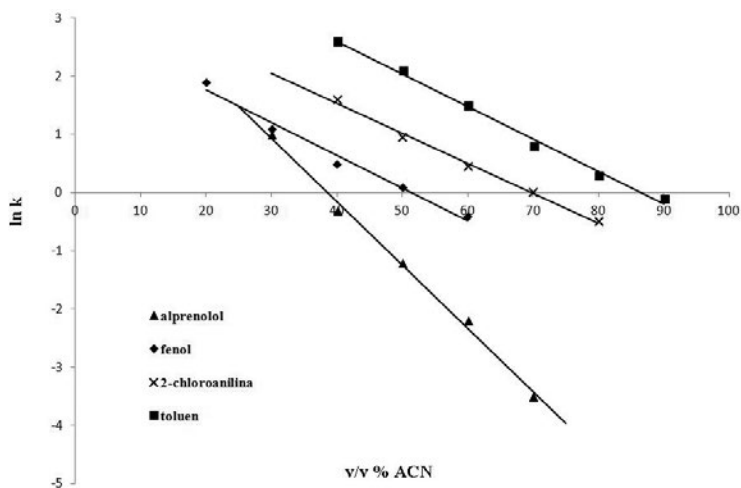
Modyfikatory te różnią się między sobą zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych. Metanol wykazuje wysoką zdolność do oddziaływań zarówno protonodonorowych jak i protonoakceptorowych, w przeciwieństwie do acetonitrylu, który te właściwości przejawia w bardzo małym stopniu. Acetonitryl charakteryzuje się za to największym momentem dipolowym spośród modyfikatorów wymienionych na powyższym rysunku. Metanol również wykazuje dość silne właściwości dipolowe. Natomiast tetrahydrofuran posiada cząsteczkę o największej objętości, szczególnie części niepolarnej, która zapewnia zwiększenie udziału oddziaływań dyspersyjnych w porównaniu do metanolu i acetonitrylu. THF charakteryzuje się najsłabszymi właściwościami dipolarnymi, prawie nie wykazuje zdolności protonodonorowych, lecz posiada większe właściwości protonoakceptorowe niż ACN.

W przypadku, gdy jedna faza ruchoma nie zapewnia optymalnej selektywności rozdzielania danej mieszaniny, należy zmienić jej modyfikator. Dzięki takiemu zabiegowi uzyskuje się zmianę udziału poszczególnych oddziaływań w mechanizmie retencji substancji, co często powodować może inną kolejność elucji badanych związków. Wadą tej procedury jest skokowa zmiana selektywności.

Tanaka i współautorzy [50] badali wpływ organicznych składników fazy ruchomej: MeOH, ACN i THF na selektywność rozdzielania, związaną z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi polarnymi i niepolarnymi, tzw. selektywność polarną i hydrofobową, w odwróconym układzie faz wysokosprawnej chromatografii cieczowej. W swoich eksperymentach, jako fazy stacjonarne wykorzystali adsorbenty

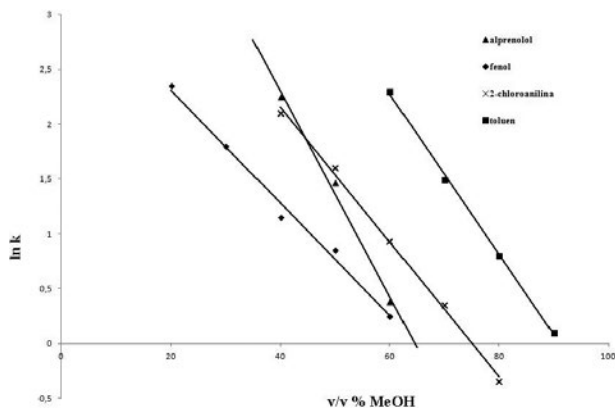
C18 o różnym stopniu pokrycia. W celu ograniczenia wpływu nieprzereagowanych grup silanolowych na badanie zależności między selektywnością i składem fazy ruchomej, użyli faz stacjonarnych o największym stopniu pokrycia. Grupę substancji testowych stanowiły jednofunkcyjne węglowodory aromatyczne z polarnymi i niepolarnymi podstawnikami. Selektywność badanych związków porównywali stosując korelacje retencji substancji, $\log k_1$ vs $\log k_2$, gdzie indeksy 1 i 2 oznaczają układy z różnymi modyfikatorami. Autorzy zwrócili uwagę na niezwykle silny wpływ rodzaju i stężenia modyfikatorów na selektywność polarną i hydrofobową, szczególnie w przypadku, gdy porównywane były układy z MeOH i THF.

Kolejny z przykład, zmian selektywności wraz ze zmianą modyfikatora, został przedstawiony przez Kazakiewiczza i LoBrutto [2]. Zaprezentowali oni rozdzielanie mieszaniny składającej się z następujących substancji: toluen, alprenolol ($pK_A = 9$ – stosunkowo silna zasada), 2-chloroanilina ($pK_A = 2,5$ – słaba zasada) i fenol ($pK_A = 10$ – słaby kwas), w układzie złożonym z kolumny C18 oraz przy wykorzystaniu faz ruchomych o różnym stężeniu składników organicznych: metanolu i acetonitrylu. Otrzymane wyniki przedstawione są na Rysunkach 7 i 8.



Rysunek 7. Retencja ($\ln k$) substancji w funkcji stężenia acetonitrylu; kolumna C18, faza ruchoma ACN + bufor pH 4,5, przepływ 1 ml/min, $T = 30^\circ\text{C}$ [2]

Figure 7. Retention ($\ln k$) of the substances as a function of the concentration of acetonitrile; C18 column, mobile phase ACN + buffer pH 4.5, flow 1 ml/min, $T = 30^\circ\text{C}$ [2]



Rysunek 8. Retencja ($\ln k$) substancji w funkcji stężenia metanolu; kolumna C18, faza ruchoma MeOH + bufor pH 4,5, przepływ 1 ml/min, $T = 30^\circ\text{C}$ [2]

Figure 8. Retention ($\ln k$) of the substances as a function of the methanol concentration; C18 column, mobile phase MeOH + buffer pH 4.5, flow 1 ml/min, $T = 30^\circ\text{C}$ [2]

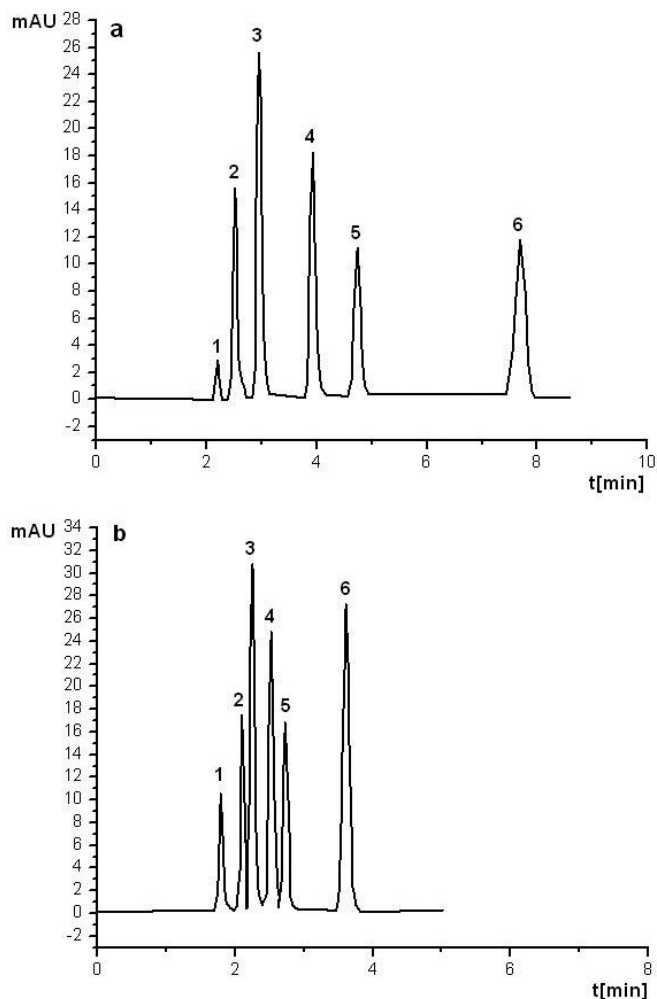
Z wykresów tych wynika, iż wpływ obu modyfikatorów na retencję badanych substancji i ich selektywność rozdzielania jest zróżnicowany. Kolejność retencji fenolu, toluenu i chloroaniliny w układzie z ACN jest taka sama jak w układzie z MeOH. Jednakże retencja alprenololu w układzie z metanolem rośnie względem fenolu i 2-chloroaniliny w porównaniu do układu z acetonitrylem. Ten zróżnicowany wpływ obu modyfikatorów na retencję jest odzwierciedlony w istotnych zmianach selektywności rozdzielania tych substancji.

Zmiany selektywności wraz ze zmianą modyfikatora mogą również wynikać z odmiennej adsorpcji każdego z modyfikatorów na/w fazie stacjonarnej [51, 52], a co za tym idzie, innego stopnia uporządkowania tej fazy. Dlatego selektywność rozdzielania substancji, różniących się kształtem ich cząsteczek, będzie inna, gdy w fazie ruchomej zamieniony zostanie np. metanol na tetrahydrofuran.

Zmianę selektywności można także otrzymać poprzez dodanie do fazy ruchomej małej ilości trzeciego składnika tak, aby uzyskać niewielkie jego stężenie (ok. 10%). Dzięki zastosowaniu układów trójskładnikowych możliwa jest płynna zmiana retencji i selektywności [53]. Takie podejście może jednak dostarczać pewnych problemów związanych z interpretacją wyników. Metody optymalizacji rozdzielania opierają się zwykle na użyciu izoeluotropowych faz ruchomych, w których kolejny ich roztwór ma taką samą siłę elucyjną, lecz inny modyfikator, co często pozwala uzyskać inną selektywność. W celu dobrania odpowiednich rozpuszczalników należałoby posługiwać się wyżej opisanym trójkątem selektywności. Aby otrzymać jak największe różnice selektywności rozdzielania, powinno się wybierać rozpuszczalniki leżące blisko różnych wierzchołków tego trójkąta.

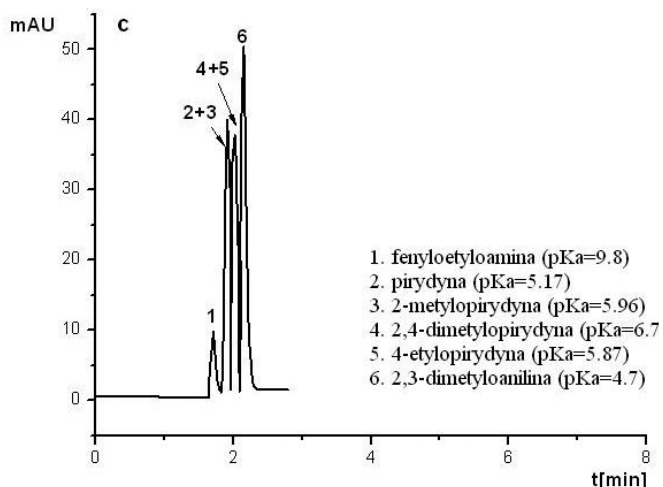
Retencję substancji można opisać jako równowagę jej dystrybucji między fazami ruchomą i stacjonarną [2]. Stała równowagi, K , charakteryzująca ten proces jest proporcjonalna do współczynnika retencji, k . Rodzaj i skład fazy ruchomej nie

mają wpływu na selektywność rozdzielania substancji tylko w układach idealnych, gdyż nie występują wtedy efekty równowag drugorzędowych. Odmienna sytuacja ma miejsce, gdy rozdzielaniu poddawana jest mieszanina substancji o cząsteczkach dysocjujących, szczególnie, gdy ich wartości pK się różnią. Wówczas zmiana stężenia organicznego składnika w fazie ruchomej może mieć znaczny wpływ na selektywność rozdzielania. Wraz ze zmianą stężenia modyfikatora może zmieniać się pH fazy ruchomej, co skutkuje zróżnicowanym stopniem jonizacji rozdzielanych substancji. Jest to przyczyną zmian selektywności, co można zaobserwować porównując chromatogramy na Rysunku 9, oraz analizując wartości parametru α przedstawione w Tabeli 1.



Rysunek 9. Chromatogramy (a) – 30% ACN, (b) – 50% ACN, (c) – 80% ACN [2]

Figure 9. Chromatograms (a) – 30% ACN, (b) – 50% ACN, (c) – 80% ACN [2]



Rysunek 9. Ciąg dalszy
Figure 9. Continuation

Tabela 1. Wpływ składu ilościowego eluentu na selektywność rozdzielania substancji jak na Rysunku 9 [2]
Table 1. Influence of eluent composition on separation selectivity of the substances as in Figure 9 [2]

%v/v ACN	$\alpha = k_2/k_1$				
	1 i 2	2 i 3	3 i 4	4 i 5	5 i 6
30%	1,36	1,36	1,59	1,31	1,86
50%	1,61	1,18	1,29	1,17	1,62
80%	1,29	1,00	1,37	1,00	1,21

Znaczne zmiany selektywności rozdzielania wraz ze zmianą składu ilościowego fazy ruchomej mogą występować w przypadku, gdy cząsteczki rozdzielanych substancji różnią się liczbą grup funkcyjnych, ich rozmieszczeniem, wielkością, zdolnością do oddziaływań dipolarnych, dyspersyjnych i tworzenia wiązań wodorowych. Wyrazem tego jest, często wykazywane przez te układy, zróżnicowane nachylenie zależności retencja–skład fazy ruchomej. Zmiany selektywności rozdzielania dokonują się jako wynik zróżnicowania udziału oddziaływań międzycząsteczkowych substancji ze składnikami obu faz układu chromatograficznego w zależności od stężenia rozpuszczalnika organicznego eluentu.

W przypadku, gdy analizowaną mieszaninę stanowi grupa substancji o podobnych właściwościach, możliwości zmian selektywności, poprzez zmianę stężenia organicznego modyfikatora, są ograniczone, ponieważ zwiększenie stężenia składnika eluentu nie zmienia rodzaju interakcji, wpływa jedynie na ich intensywność. Kolejnym przykładem badań nad wpływem składu fazy ruchomej na selektywność rozdzielania w układach RP HPLC jest praca Wysockiej [54]. Autorka poddała badaniom serię nitroalkanów i alkilobenzenów. Układ chromatograficzny składał

się z metanolu i acetonitrylu jako organicznych modyfikatorów w szerokim zakresie stężenia oraz monomerycznych faz stacjonarnych C18 o gęstości pokrycia ligandami od 1,74 do 4,4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Autorka badała, w jaki sposób oddziaływania substancji z adsorbentem są zależne od składu fazy ruchomej. W swoim podejściu oparła się na analizie przebiegu równania van't Hoffa, które opisuje stan termodynamiczny układu.

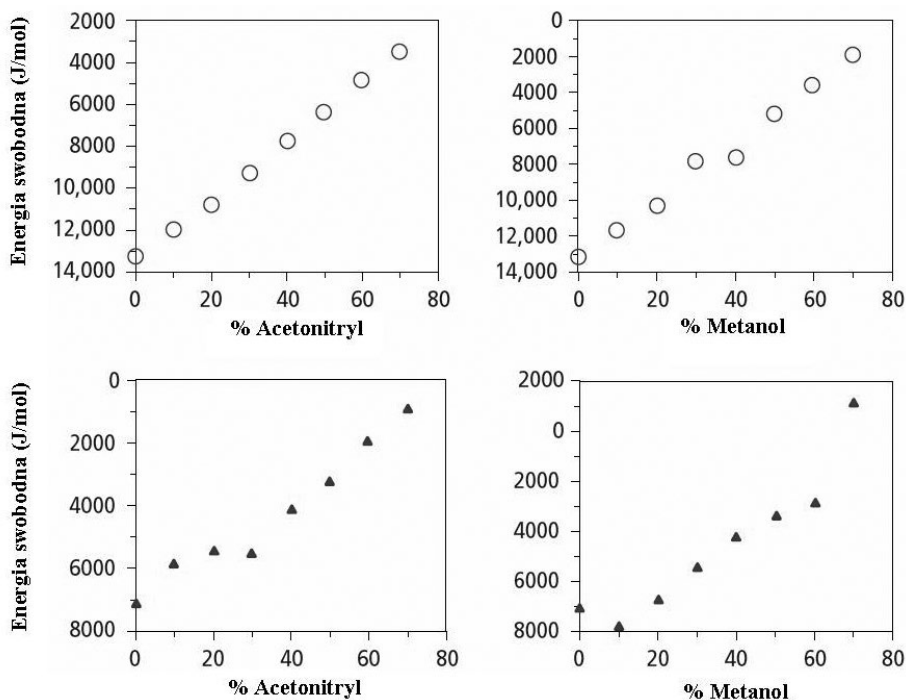
$$\ln k = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} + \ln \Phi \quad (11)$$

gdzie:

ΔH^0 – standardowa entalpia przeniesienia substancji z fazy ruchomej do stacjonarnej,

ΔS^0 – standardowa entropia przeniesienia substancji z fazy ruchomej do stacjonarnej,

Φ – stosunek objętości faz: stacjonarnej do ruchomej



Rysunek 10. Energia swobodna podziału substancji w funkcji stężenia modyfikatorów (ACN i MeOH) w elucencie dla benzenu (koła) i nitropropan (trójkąty) [54]

Figure 10. Free energy of solute partitioning versus a percentage of organic modifier in mobile phase (ACN and MeOH) for benzene (circles) and nitropropane (triangles) [54]

Zakładając, że Φ jest stałe, oraz że zależność van't Hoffa ma przebieg liniowy (przyjmuje się, że entalpia nie zmienia się w badanym zakresie temperatur), wtedy

ta zależność umożliwia wygodne i łatwe przeprowadzenie obliczeń termodynamicznych, dotyczących siły napędowej rozdzielania chromatograficznego. To z kolei może dostarczyć informacji o mechanizmie retencji substancji w odwróconym układzie faz chromatografii cieczowej. Z otrzymanych zależności wynikało, że entalpia i entropia przeniesienia substancji z fazy ruchomej do stacjonarnej nie są liniową funkcją stężenia obydwu modyfikatorów w całym zakresie. Natomiast energia swobodna podziału substancji (ΔG) miała charakter liniowy przy stężeniu organicznych rozpuszczalników powyżej 20% (Rys. 10).

Autorka zauważyła, iż przy stężeniu modyfikatora większym niż 20%, faza stacjonarna była nasycona rozpuszczalnikiem i retencja rosła w sposób liniowy. Wynik ten był wyraźniejszy dla faz stacjonarnych o większej gęstości pokrycia ligandami C18 i alkilobenzenów o dłuższych łańcuchach. To zwiększenie retencji autorka wyjaśniła entropowym wypieraniem substancji z fazy stacjonarnej. Przyczyną tego było słabe solwatowanie łańcuchów alkilowych przez rozpuszczalnik, i co za tym idzie, zmniejszenie udziału oddziaływań cząsteczek chromatografowanych substancji ze składnikami strefy powierzchni adsorbentu. Zwiększenie retencji było wyraźniejsze dla szeregu homologicznego alkilobenzenów, ponieważ związki te są bardziej hydrofobowe niż nitroalkany. Autorka zaobserwowała większe zmiany retencji w przypadku układu z metanolem, który charakteryzuje się mniejszą zdolnością do solwatowania łańcuchów alkilowych niż acetonitryl. Natomiast pierwszy modyfikator ma dużą tendencję do tworzenia wiązań wodorowych. Autorka dowiodła w swojej pracy, że acetonitryl bardziej efektywnie solwatuje łańcuchy alkilowe niż metanol, a optymalne jego stężenie zapewniające całkowite zwilżenie fazy stacjonarnej oraz dobrą solwatację łańcuchów alkilowych, wyniosło około 20%.

Zdolność ACN do efektywnej solwatacji łańcuchów alkilowych wykazali w swoich pracach również Buszewski i in. [55]. Udowodnili, że acetonitryl silniej adsorbuje się na oktadecylowych fazach stacjonarnych w porównaniu do metanolu, co jest związane z faktem, iż ma on większą moc elucyjną niż MeOH.

6. WYJAŚNIENIE ZMIAN SELEKTYWNOŚCI POPRZEZ ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE W STREFIE FAZY STACJONARNEJ

Opublikowane przez autorów niniejszego artykułu, prace dotyczące wpływu modyfikatora na selektywność rozdzielania różnych grup substancji, uwzględniają oddziaływania międzycząsteczkowe składników fazy stacjonarnej układu chromatograficznego z cząsteczkami substancji rozdzielanych, a pomijają oddziaływania w fazie ruchomej [51, 53, 56, 57]. W ramach drugiej poddano badaniom chromatograficznym węglowodory aromatyczne z różnymi, pojedynczymi polarnymi grupami funkcyjnymi [53]. Badania prowadzono w układach faz odwróconych, z wykorzystaniem adsorbentów typu C4 i C18 oraz dwu i trójskładnikowych eluentów. W kolejnej pracy [56] analizowano związki aromatyczne głównie z dwiema

grupami funkcyjnymi oraz szereg pochodnych aromatycznych i alifatycznych z jedną grupą polarną.

W ostatniej ze wspomnianych prac porównano stałe podziału benzenu i jego ośmiu pochodnych z różnymi polarnymi grupami funkcyjnymi, otrzymane dla układów gaz–ciecz [57]. Fazę ciekłą stanowiły wodne roztwory rozpuszczalników organicznych o stężeniach podobnych do tych, stosowanych często w odwróconych układach faz wysokosprawnej chromatografii cieczowej (48,4% oraz 67,5% metanolu; 29,7% oraz 49,1% acetonitrylu; 29,7% oraz 49% tetrahydrofuranu). Porównano wartości stałej podziału badanych substancji dla różnych układów gaz–ciecz. Sporządzono zależności $\log K_1$ vs $\log K_2$, gdzie K_1 i K_2 są stałymi podziału substancji odpowiednio w układach 1 i 2. Charakteryzowały się one wysokimi wartościami współczynnika korelacji, $R > 0,995$ [57]. Natomiast nachylenie prostych korelacyjnych było bardzo zbliżone do 1,0. Obserwacje te dowodzą, iż selektywność podziału substancji we wspomnianych układach (gaz–ciecz) nie jest zależna od rodzaju zastosowanego modyfikatora w badanym zakresie stężeń. Wnioski wysnute z tych obserwacji posłużyły do wyjaśniania zmian selektywności rozdzielania węglowodorów aromatycznych z polarnymi grupami funkcyjnymi, chromatografowanych w układach RP HPLC [51, 52, 56, 58]. Gdy jest zmieniany rodzaj modyfikatora w eluencie, przy rozważaniach zmian selektywności badanych związków można brać pod uwagę tylko oddziaływania substancji w fazie stacjonarnej, natomiast pomija się oddziaływania w fazie ruchomej, co pozwala na znaczne uproszczenie zagadnienia interpretacji zmian selektywności.

W swych rozważaniach autorzy uwzględnili również właściwości składników układu chromatograficznego [51]. Woda, główny komponent fazy ruchomej, determinuje jej właściwości. Energia kohezji wody wynosi 554 cal/cm^3 i jest ona znacznie wyższa niż wartości tego parametru, zmierzone dla organicznych modyfikatorów. Można, zatem wywnioskować, że to woda jest odpowiedzialna za hydrofobowe wypieranie cząsteczek substancji z fazy ruchomej.

Jak wiadomo, w obszarze fazy stacjonarnej można wyróżnić następujące składniki: łańcuchy węglowodorowe, grupy silanolowe, wodę oraz pozostałe składniki eluentu (modyfikator, gdy eluent jest dwuskładnikowy). Dwa pierwsze komponenty nie zmieniają swojej ilości w fazie stacjonarnej. Stężenie wody w fazie stacjonarnej można przyjąć za stałe w dość szerokim zakresie jej składu ilościowego w fazie ruchomej. Można, zatem sugerować, iż to właśnie organiczny modyfikator obecny w fazie stacjonarnej odpowiada za zmiany selektywności, gdy porównujemy układy z różnymi rozpuszczalnikami.

Potwierdzeniem powyższych rozważań są zależności termodynamiczne, które zastosowano do tego typu układów [51].

Standardowa entalpia swobodna jest wyrażona jako:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (12)$$

Zmianę entalpii swobodnej substancji w układzie chromatograficznym można określić jako różnicę energii solwatacji [16].

$$\Delta G = \Delta G_{slv,S} - \Delta G_{slv,M} \quad (13)$$

$\Delta G_{slv,S}$ – energia solwatacji substancji w fazie stacjonarnej,

$\Delta G_{slv,M}$ – energia solwatacji substancji w fazie ruchomej.

Można zapisać [17]:

$$\Delta G_{slv} \approx \Delta G_{CAV} + \Delta G_{INT} \quad (14)$$

ΔG_{CAV} – zmiana entalpii swobodnej związana z utworzeniem wolnego miejsca dla cząsteczki.

ΔG_{INT} – zmiana entalpii swobodnej związana z oddziaływaniami z otaczającymi ją innymi cząsteczkami w odpowiedniej fazie.

Z powyższych założeń wynika, że:

$$\Delta G = \Delta G_{CAV,S} + \Delta G_{INT,S} - \Delta G_{CAV,M} - \Delta G_{INT,M} \quad (15)$$

$$\Delta G_1 = \Delta G_{CAV,S,1} + \Delta G_{INT,S,1} - \Delta G_{CAV,M,1} - \Delta G_{INT,M,1} \quad (16)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_{CAV,S,2} + \Delta G_{INT,S,2} - \Delta G_{CAV,M,2} - \Delta G_{INT,M,2} \quad (17)$$

Indeksy 1 i 2 oznaczają odpowiednio układy chromatograficzne z modyfikatorami 1 i 2. Po odjęciu stronami dwóch ostatnich równań otrzymuje się wyrażenie, określające zmiany retencji między dwoma chromatograficznymi układami z modyfikatorami 1 i 2.

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta G) &= (\Delta G_{CAV,S,2} - \Delta G_{CAV,S,1}) + \\ &+ (\Delta G_{INT,S,2} - \Delta G_{INT,S,1}) - (\Delta G_{CAV,M,2} - \Delta G_{CAV,M,1}) - \\ &- (\Delta G_{INT,M,2} - \Delta G_{INT,M,1}) \end{aligned} \quad (18)$$

Jest ono analogiczne do równania:

$$\Delta(\Delta G^0) = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 = -RT \ln (K_2/K_1) \quad (19)$$

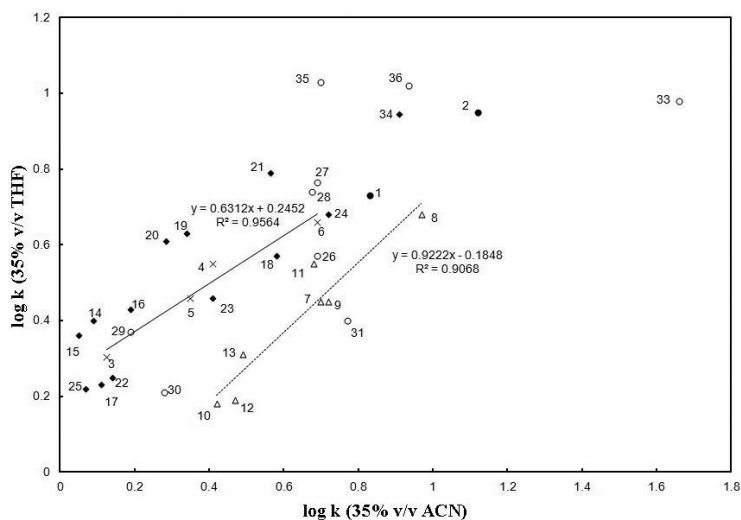
Człon $(\Delta G_{CAV,S,2} - \Delta G_{CAV,S,1})$ redukuje się, gdyż wartości energii potrzebne do utworzenia wolnego miejsca na cząsteczkę substancji w fazie stacjonarnej w układzie z eluentem, zawierającym modyfikator 1 i 2, są podobne.

Dodatkowo, sorpcja modyfikatora z eluentu, zawierającego dość wysokie stężenie wody, do fazy stacjonarnej zwiększa się w kolejności odwrotnej do energii kohezji czystych rozpuszczalników. Ponadto energia potrzebna do utworzenia wol-

nego miejsca dla cząsteczki substancji w węglowodorowej fazie stacjonarnej jest dużo mniejsza od energii niezbędnej do wywołania takiego efektu w wodnej fazie ruchomej. Można przyjąć, że człon $(\Delta G_{CAV,M,2} - \Delta G_{CAV,M,1}) - (\Delta G_{INT,M,2} - \Delta G_{INT,M,1})$ jest w przybliżeniu równy zeru dla określonych stężeń modyfikatorów w fazach ruchomych bądź przyjmuje stałą wartość w przypadku odpowiednio dużych zawartości wody w fazie ruchomej (zawartości, jakie najczęściej stosuje się w układach RP HPLC). Po powyższych uproszczeniach, różnicę entalpii swobodnych substancji między dwoma układami, zawierającymi różne modyfikatory, można przedstawić w postaci wyrażenia:

$$\Delta(\Delta G) = \Delta G_{INT,S,2} - \Delta G_{INT,S,1} \quad (20)$$

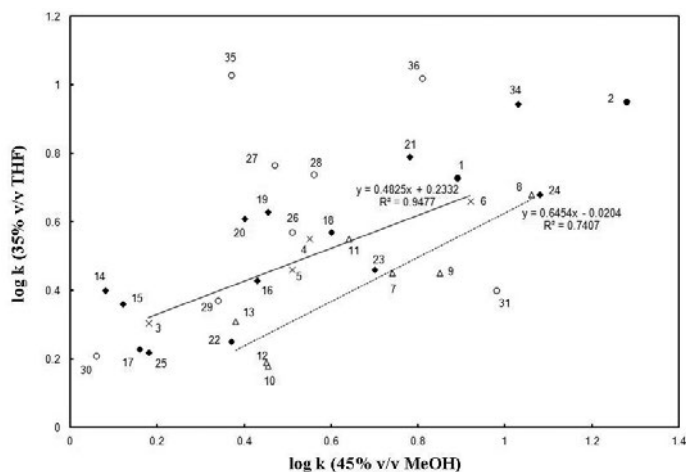
Autorzy opisywanego podejścia wnioskujeją, iż zmiana modyfikatora w fazie ruchomej prowadzi do innych udziałów poszczególnych typów oddziaływań cząsteczkowych w fazie stacjonarnej, co ma konsekwencje dotyczące zmian selektywności rozdzielania. Oznacza to, że zmiany selektywności mogą być wyjaśniane poprzez oddziaływania cząsteczkowe substancji z organicznymi składnikami eluentu, znajdującymi się w strefie fazy stacjonarnej. Poza tym, uporządkowanie łańcuchów alkilowych adsorbentu zależy od modyfikatora i może być przyczyną zmian selektywności rozdzielania, związanych ze zróżnicowanym kształtem cząsteczki. Fakt ten wiąże się bezpośrednio z czynnikiem entropowym mechanizmu retencji procesu chromatograficznego.



Rysunek 11. Korelacja $\log k$ (35% THF) i $\log k$ (35% ACN) dla związków aromatycznych: x – monofenole; Δ – związki aromatyczne z jedną grupą elektrodonorową; • – węglowodory aromatyczne; ◆ – związki aromatyczne z dwiema polarnymi grupami; o – związki aromatyczne z dwiema lub trzema grupami elektrodonorowymi [51].

Figure 11. Plot of $\log k$ (35% THF) against $\log k$ (35% ACN) for aromatic compounds: x – monophenols; Δ – aromatic compounds with one electron-donor group; • – aromatic hydrocarbons; ◆ – aromatic compounds with two polar groups; o – aromatic compounds with two or three electron-donor groups [51].

Jako przykład takiej interpretacji autorzy podają zmiany selektywności, które mają miejsce przy porównywaniu retencji aromatycznych pochodnych węglowodorowych, posiadających polarne grupy funkcyjne. Korelacje retencji tych związków wskazują na duże różnice selektywności. Bardzo wyraźnie jest to widoczne przy porównywaniu układów: metanol–tetrahydrofuran i acetonitryl–tetrahydrofuran (Rys. 11 i 12).



Rysunek 12. Korelacja $\log k$ (35% THF) i $\log k$ (45% MeOH) dla związków aromatycznych: x – monofenole; Δ – związki aromatyczne z jedną grupą elektrodonorową; • – węglowodory aromatyczne; ♦ – związki aromatyczne z dwiema polarnymi grupami; o – związki aromatyczne z dwiema lub trzema grupami elektrodonorowymi [51]

Figure 12. Plot of $\log k$ (35% THF) against $\log k$ (35% ACN) for aromatic compounds: x – monophenols; Δ – aromatic compounds with one electron-donor group; • – aromatic hydrocarbons; ♦ – aromatic compounds with two polar groups; o – aromatic compounds with two or three electron-donor groups [51]

W przypadku zamiany modyfikatora fazy ruchomej na inny, można zaobserwować różnice selektywności rozdzielania substancji. Są one wynikiem oddziaływań tych związków z organicznym składnikiem eluentu, zawartym w fazie stacjonarnej. W układach z tetrahydrofuranem zauważa się większą retencję substancji posiadających jedną grupę protonodonorową niż tych, które mają grupę elektrodonorową w porównaniu do układów z metanolem i acetonitrylem. Ilustruje to wzajemne położenie linii korelacyjnych dla substancji, będących odpowiednio donorami (linia ciągła) i akceptorami protonu (linia przerywana na Rys. 11 i 12). Jak wiadomo, zarówno MeOH jak i THF mają tendencję do tworzenia wiązań wodorowych z cząsteczkami substancji o właściwościach protonodonorowych. Jednak sorpcja pierwszego modyfikatora w niepolarnej fazie stacjonarnej jest dużo mniejsza niż drugiego [34, 47]. Dlatego też w układzie z tetrahydrofuranem substancje z grupami protonodonorowymi, wykazują wzrost retencji w stosunku do substancji z grupami protonoakceptorowymi w porównaniu do układu z metanolem.

Z porównania układów z metanolem i acetonitrylem wynika, że związki, których cząsteczki posiadają grupy protonodonorowe, charakteryzują się zwiększeniem retencji w układzie z pierwszym modyfikatorem w porównaniu do układu z drugim w stosunku do substancji nie mających zdolności do oddziaływań jako donor protonu.

Dzieje się tak, gdyż to właśnie metanol posiada większe zdolności protonoakceptorowe niż acetonitryl. Aczkolwiek to różnicowanie jest mniejsze niż dla porównywanych par układów z THF i MeOH lub z THF i ACN. Rozpatrując układy z tetrahydrofuranem zauważono wzrost retencji substancji, których cząsteczki posiadały dwie grupy protonodonorowe (np. dihydroksynaftaleny, punkty dla 1,5-dihydroksynaftalenu i 1,7-dihydroksynaftalenu, odpowiednio o numerach 14 i 16 na Rys. 11 i 12), w stosunku do związków z jedną grupą fenolową (fenol – punkt nr 3, Rys. 11 i 12) względem układów z metanolem i szczególnie z acetonitrylem. Taki efekt jest wyjaśniany wzrostem prawdopodobieństwa wystąpienia wiązania międzycząsteczkowego typu mostka wodorowego, gdy cząsteczki posiadają większą liczbę grup zdolnych do takich oddziaływań. Natomiast związki o cząsteczkach rozgałęzionych, cechują się zmniejszeniem retencji w stosunku do związków o cząsteczkach nierozgałęzionych w układzie z tetrahydrofuranem w porównaniu do układu z acetonitrylem lub metanolem. Da się to zaobserwować na przykładzie izomerów strukturalnych węglowodorów alifatycznych [51]. Retencja n-butanolu jest zwiększona w stosunku do izo-butanolu w układzie z THF ($\alpha = 1,31$) w porównaniu do układów z ACN ($\alpha = 1,02$) i MeOH ($\alpha = 1,02$) [59]. Spadek retencji 1,2-dinitrobenzenu, którego płaska struktura jest zaburzona przez efekt *orto* dwóch grup nitrowych (punkt nr 26, Rys. 11 i 12), względem 1,4-dinitrobenzenu (punkt nr 27, Rys. 11 i 12) w układzie z tetrahydrofuranem w porównaniu do układu z metanolem i acetonitrylem potwierdza tę interpretację. Spośród wspomnianych wyżej modyfikatorów, to właśnie THF najsilniej porządkuje strukturę łańcuchów alkilowych fazy stacjonarnej. Prowadzi to do zmniejszonego entropowego wnikańia rozgałęzionych molekuł do obszaru fazy stacjonarnej w układzie chromatograficznym zawierającym ten organiczny rozpuszczalnik [51]. Opisane podejście posłużyło do wyjaśniania zmian selektywności rozdzielania grupy nitrobenzenów. Z uwagi na wzrost retencji tych związków wraz z liczbą grup nitrowych w cząsteczce, nie można jej tłumaczyć posługując się teorią solwofobową. Porównując 1,3,5- trinitrobenzen (punkt nr 35, Rys. 11 i 12) z 1,2- dinitrobenzen (nr 26, Rys. 11 i 12) oraz nitrobenzenem (nr 11, Rys. 11 i 12) w układzie z tetrahydrofuranem, najwyższą retencję obserwuje się dla pierwszej z tych substancji. Grupa nitrowa ma dwa spolaryzowane wiązania – na atomie azotu jest zmniejszona gęstość elektronowa, a na atomach tlenu zwiększona. Cząsteczka THF posiada wiązanie eterowe ze zwiększoną gęstością elektronową na atomie tlenu, a zmniejszoną na sąsiednich atomach węgla. Ugrupowania te są kwadrupolami. Dochodzi do silnego przyciągania elektrostatycznego między tymi cząsteczkami, szczególnie gdy płaszczyzny grup O-N-O i C-O-C ustawiają się równolegle. Dzięki temu im więcej grup nitrowych występuje w cząsteczce substancji, tym bardziej zwiększa się energia jej oddziały-

wania z tetrahydrofuranem. Dlatego te oddziaływania, szczególnie mające miejsce w fazie stacjonarnej, mogą posłużyć do wyjaśnienia wzrostu retencji nitrobenzenów w układzie chromatograficznym z tetrahydrofuranem [60]. Natomiast w przypadku układów z metanolem, retencja nitropochodnych jest zgodna z teorią solwofobową. Podobnych przykładów zmian selektywności, wyjaśnianych poprzez oddziaływania, przede wszystkim, ze składnikiem organicznym zawartym w fazie stacjonarnej, jest więcej [51]. Ilustrują one możliwość prostej interpretacji zmian selektywności w przypadku zmian modyfikatora w fazie ruchomej. Podejście to umożliwia przewidywanie zmian selektywności rozdzielania substancji tylko na podstawie oddziaływań międzycząsteczkowych w fazie stacjonarnej, dzięki czemu dobór właściwego składu fazy ruchomej staje się łatwiejszy.

PODSUMOWANIE

Przedstawione powyżej wybrane zależności potwierdzają ogromną złożoność zjawisk występujących podczas prowadzenia procesu chromatograficznego rozdzielania substancji w układach RP HPLC. Dlatego tak ważne jest zrozumienie czynników wpływających na zmiany retencji i selektywności w tych układach, co bardzo ułatwia dobór optymalnych warunków separacji składników różnych próbek techniką RP HPLC.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K. Butchart, M. Woodfuff, *Sep. Sci. Eur.*, 2009, **1**, 17.
- [2] Kazakevich Y., Lo Brutto R., *HPLC for Pharmaceutical Scientists*, Wiley John & Sons, 2007.
- [3] E. Soczewiński, C.A. Wachtmeister, *J. Chromatogr.*, 1987, **23**, 243.
- [4] L.R. Snyder, M.A. Quarry, *J. Liq. Chromatogr.*, 1987, **10**, 1789.
- [5] L.R. Snyder, J.W. Dolan, J.R. Gant, *J. Chromatogr. A*, 1979, **165**, 3.
- [6] L.R. Snyder, M.A. Stadalius, Cs. Horváth (Ed.), *High Performance Liquid Chromatography, Advances and Perspectives*, vol. 4, Academic Press, New York, 1986.
- [7] P.J. Schoenmakers, H.A.H. Billiet, R. Tijssen, L. De Galan, *J. Chromatogr. A*, 1978, **149**, 519.
- [8] P.J. Schoenmakers, H.A.H. Billiet, L. De Galan, *J. Chromatogr. A*, 1983, **282**, 107.
- [9] T. Kowalska, *Chromatographia*, 1990, **30**, 298.
- [10] M. Jaroniec, J.A. Jaroniec, *J. Liquid Chromatogr.*, 1984, **7**, 393.
- [11] M. Borówko, M. Jaroniec, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1983, **1**, 363.
- [12] R. Kaliszan, *Structure and Retention In Chromatography. A Chemometric Approach*, Harwood Academic Publishers, Amsterdam, 1997.
- [13] C. Horvath, W. Melander, *J. Chromatogr. Sci.*, 1977, **15**, 393.
- [14] B.A. Bidlingmeyer, *J. Chromatogr. Sci.*, 1980, **18**, 525.
- [15] A. de Juan, G. Fonrodona, E. Casassas, *Trends Anal. Chem.*, 1997, **16**, 52.
- [16] C. Horvath, W. Melander, I. Molnar, *J. Chromatogr.*, 1976, **125**, 129.
- [17] M.H. Abraham, P.L. Grelier, R.A. Mc.Giil, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 1988, 339.
- [18] J.G. Dorsey, K.A. Dill, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 331.

- [19] V. David, A. Medvedovici, *Revue Roumaine de Chimie*, 2005, **50**, 837.
- [20] C.E. Poole, S.K. Poole, *Chromatography today*, Elsevier, Amsterdam 1991.
- [21] M. Jaroniec, *J. Chromatogr. A*, 1993, **656**, 37.
- [22] L. Limsavarn, J.G. Dorsey, *J. Chromatogr. A*, 2006, **1102**, 143.
- [23] D.E. Martire, R.E. Boehm, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 1045.
- [24] L.C. Sander, S.A. Wise, *J. Chromatogr. A*, 1993, **656**, 335.
- [25] L.C. Sander, M. Pursch, S.A. Wise, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 4821.
- [26] L.C. Sander, K.A. Lippa, S.A. Wise, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **382**, 646.
- [27] A. Cole, J.G. Dorsey, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 16.
- [28] E. Katz, *Handbook of HPLC*, Marcel Dekker Inc., 1998.
- [29] R.K. Gilpin, *J. Chromatogr. A*, 1993, **656**, 217.
- [30] K. Gilpin, M. Jaroniec, S. Lin, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 2092.
- [31] B. Buszewski, R. K. Gilpin, M. Jaroniec, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1997, **39**, 673.
- [32] R. Nasuto, L. Kwietniewski, J.K. Różyło, *J. Chromatogr. A*, 1997, **762**, 27.
- [33] M. Jaroniec, *J. Chromatogr. A*, 1996, **722**, 19.
- [34] M. McCormick, B.L. Karger, *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 2249.
- [35] R.M. McCormick, B.L. Karger, *J. Chromatogr. A*, 1980, **199**, 259.
- [36] K.G. Wahlund, I.J. Beijersten, *J. Chromatogr.*, 1978, **149**, 313.
- [37] K.G. Wahlund, I. Beijersten, *Anal. Chem.*, 1982, **54**, 128.
- [38] N. Felitsyn, F. Cantwell, *Anal. Chem.*, 2000, **72**, 1031.
- [39] N. Felitsyn, F. Cantwell, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 1862.
- [40] L. Tan, P.W. Carr, *J. Chromatogr. A*, 1997, **775**, 1.
- [41] L. Glavina, F. Cantwell, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 3299.
- [42] B.K. Lavine, J.P. Ritter, S. Peterson, *J. Chromatogr. A*, 2002, **946**, 83.
- [43] T. Ding, B.K. Lavine, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 9221.
- [44] L. Szepesy, *J. Chromatogr. A*, 2002, **960**, 69.
- [45] A. Sandi, L. Szepesy, *J. Chromatogr. A*, 1999, **845**, 113.
- [46] M. Rosés, X. Subirats, E. Bosch, *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 1756.
- [47] P. Vajda, S. Bocian, B. Buszewski, A. Felinger, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 1954.
- [48] S. Bocian, J. Soukup, M. Matyska, J. Pesek, P. Jandera, B. Buszewski, *J. Chromatogr. A*, 2012, **1245**, 90.
- [49] J.L. Rafferty, J.I. Siepmann, M.R. Schure, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 2203.
- [50] N. Tanaka, H. Goodell, B.L. Karger, *J. Chromatogr. A*, 1978, **158**, 233.
- [51] T.H. Dzido, T.E. Kossowski, D. Matosiuk, *J. Chromatogr. A*, 2002, **947**, 167.
- [52] A. Klimek-Turek, T.H. Dzido, H. Engelhardt, *LCGC Europe*, 2008, **21**, 33.
- [53] T.H. Dzido, H. Engelhardt, *Chromatographia*, 1994, **39**, 67.
- [54] J. Wysocki, *LCGC North America*, 2001, **19**.
- [55] S. Bocian, P. Vajda, A. Felinger, B. Buszewski, *J. Chromatogr. A*, 2008, **1204**, 35.
- [56] T.H. Dzido, H. Engelhardt, *Chromatographia*, 1994, **39**, 51.
- [57] T.H. Dzido, *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 2000, **23**, 2773.
- [58] A. Klimek-Turek, T.H. Dzido, *Adsorption*, 2010, **16**, 287.
- [59] A.P. Goldberg, E. Nowakowska, P.E. Antle, L.R. Snyder, *J. Chromatogr.*, 1984, **316**, 241.
- [60] P. Urbanowicz, T. Kupka, R. Wrzalik, K. Pasterny, *J. Mol. Struct.*, 1999, **482-483**, 409.

**JUBILEUSZE – SYLWETKI UCZONYCH
PREZENTACJE PLACOWEK NAUKOWYCH**

**PROFESOR BOGDAN BARANOWSKI
– STOPNIE ŻYCIA**

**PROFESSOR BOGDAN BARANOWSKI
– STEPS OF THE LIFE**

Lidia Dębowska

*Sekcja Historii Chemii Polskiego Towarzystwa Chemicznego
Oddział w Warszawie
e-mail: debowska.ld@gmail.com*

-
1. Profesor Bogdan Baranowski – stopnie życia
 2. Doktorzy wypromowani przez profesora Baranowskiego
 3. Monografie, artykuły przeglądowe, referaty, dyskusje
- Piśmiennictwo cytowane
Źródła uzupełniające
-



W 2012 roku przypadała 85 rocznica urodzin Profesora Bogdana Baranowskiego, członka PAN i zagranicznych akademii nauk, Prezesa Honorowego PTChem, jednego z najsłynniejszych fizykochemików powojennej Polski.

Urodził się 27 października 1927 roku w Kępnie, powiatowym mieście położonym na krańcu Wielkopolski, w regionie zróżnicowanym etnicznie i kulturowo. Niedaleko Kępna przebiegała wówczas granica polsko-niemiecka a wzdłuż Proсны – dawna granica Kongresówki. W Kępnie, zamieszkałym głównie przez Polaków żyli także Niemcy oraz Żydzi, natomiast położony niedaleko Wieluń skupiał głównie ludność żydowską.

Rodzina Baranowskich mieszkała w kamienicy niedaleko rynku, u zbiegu ulic: Mickiewicza i Wawrzyniaka. Ojciec – Konstanty był stolarzem. Matka – Katarzyna (z domu Adamek) żyła w sposób typowy dla kobiet w tamtych czasach, tzn. wychowywała dzieci i zajmowała się gospodarstwem domowym. Była kobietą pracowitą, zaradną i energiczną, o otwartym umyśle. Mimo licznych obowiązków zawsze znajdowała czas na lekturę, co dla dzieci stanowiło inspirację do rozwijania własnych zainteresowań intelektualnych. Osobowość matki wywarła znaczący wpływ na kształtujący się charakter Profesora Baranowskiego.



Rodzice Profesora:
Konstanty i Katarzyna, 1946 r.
Professor's Parents:
Konstanty and Katarzyna, 1946

Był trzecim, najmłodszym dzieckiem w rodzinie. Naukę rozpoczął w szkole powszechnej w Kępnie. Na wakacje wyjeżdżał do wujostwa na wieś, gdzie pomagał w gospodarstwie. To względnie bez troskie dzieciństwo Bogdana, podobnie jak wielu jego rówieśników skończyło się na zawsze wraz z wybuchem wojny. Jednak mimo trudnych warunków i trosk egzystencjalnych, które stały się również Jego udziałem, rozpoznał i podjął ścieżkę powołania. Już od najmłodszych lat wykazywał zainteresowania i uzdolnienia do nauk ścisłych, wśród których szczególne miejsce zajęła chemia, dlatego wiedzę z tej dziedziny z zapałem pogłębiał ze wszystkich dostępnych sobie źródeł. Wojna i okupacja były dla Niego okresem samokształcenia, zakończonym – zdaną eksternistycznie – małą maturą. W 1945 roku rodzina przeniosła się do Kluczborka, gdzie miejscowe liceum umożliwiło naukę w klasie matematyczno-fizycznej. Po

2 latach liceum zdał maturę, a następnie egzamin wstępny na studia chemiczne na Uniwersytecie Wrocławskim.

Wrocław, który w 1945 roku wznowił działalność dydaktyczną, szybko stawał się silnym ośrodkiem w dziedzinie matematyki, fizyki i chemii. Wykładowcami byli głównie profesorowie przybyli ze Lwowa. Wykładali tu między innymi: E. Marczewski, H. Steinhaus, B. Knaster, Wł. Ślebodziński (matematyka), S. Loria, R. Ingarden, J. Nikliborc, J. Wesołowski (fizyka), E. Sucharda, Wł. Trzebiatowski, K. Gumiński, E. Płażek i H. Kuczyński (chemia). Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii do początku lat pięćdziesiątych był wspólnym wydziałem Politechniki i Uniwersytetu we Wrocławiu. Taka organizacja wynikała przede wszystkim ze zniszczeń budynków fizyki i chemii uniwersyteckiej oraz braku specjalistów w zakresie tych specjalności o wykształceniu politechnicznym. Zajęcia studentów chemii odbywały się w Gmachu Politechniki, który służąc jako szpital polowy w okresie oblężenia, nie został zbombardowany. W pierwszych latach działalności uczelni, mocno dawały się we znaki niedobory kadr, ubytki w księgozbiorach oraz braki aparaturowe. Liczba osób przyjmowanych na niektóre kierunki, takie jak fizyka czy chemia była bardzo ograniczona z powodu małej liczby stanowisk do ćwiczeń laboratoryjnych. (W 1947 roku na kierunek chemiczny przyjęto zaledwie jednego na siedmiu kandydatów). Do przygotowywania i prowadzenia niektórych zajęć włączani byli co zdolniejsi studenci, zatrudniani na etatach zastępcy asystenta, o ile zyskali pozytywną opinię młodzieżowej organizacji ideowo-politycznej pod nazwą Związku Akademickiej Młodzieży Polskiej. Praktycznie na jej poparcie mogli liczyć bądź członkowie, bądź jednostki pozytywnie rokujące na współpracę w przyszłości, w małym zaś stopniu osoby zajmujące postawę neutralną. (W tych trudnych dla Polski latach stalinizmu, o jawnej dezaprobie studenta wobec propagowanej ideologii nie mogło być nawet mowy.) W 1949 r. Baranowski, otrzymał od dziekana – prof. Eugeniusza Rybki warunkową nominację na zastępcę asystenta, do czasu akceptacji przez ministerstwo. Decyzja ministerstwa była jednak odmowna i Baranowski musiał pożegnać się z posadą. Nieoczekiwanie, w niedługim czasie, z tego samego ministerstwa w Warszawie przyszła nowa imienna decyzja, o zatrudnieniu Baranowskiego w kierowanej przez prof. Kazimierza Gumińskiego Katedrze Chemii Fizycznej. Kulisy tego pomyślnego rozwiązania zostały odkryte dopiero po wielu latach, kiedy okazało się, że przyczynił się tu jeden z wrocławskich asystentów, który miał dojścia do ówczesnych ministerialnych urzędników.

W okresie studiów miał miejsce jeszcze inny, całkiem wyjątkowy epizod. Pewnego dnia, profesor Gumiński po przyjeździe na uczelnię oświadczył, że za kilka minut ma wykład na temat I zasady termodynamiki, ale czuje się bardzo słabo i nie jest w stanie tego wykładu wygłosić. Po przyjęciu wyrazów współczucia polecił, aby zastąpił go... asystent Baranowski i polecenie zostało wykonane.

Zainteresowania naukowe Baranowskiego skupiły się na chemii fizycznej. W 1951 roku uzyskał stopień magistra i opublikował w *Naturwissenschaften* swoją pierwszą pracę: „*Isotherme Konvektionsströmung wäßriger KMnO₄ – Lösung*” [1].

(Warto dodać, że w podobnym czasie kierunek chemiczny na Uniwersytecie i Politechnice we Wrocławiu ukończyli inni znani ludzie nauki, jak: J. Terpiłowski (1950 r.) P. Mastalerz (1951 r.), J. Pluciński (1951 r.), Wł. Romanowski (1951r.), Z. Ruziewicz (1951 r.), L. Sobczyk (1951 r.) i A. Morawiecki (1952 r.)). Zaraz po studiach Baranowski rozpoczął pracę naukowo-dydaktyczną na Wydziale Matematyczno-Fizycznym Uniwersytetu Wrocławskiego. Tu, w roku akademickim 1952/53 wygłosił swoje pierwsze wykłady z „Wybranych działów chemii fizycznej”. W 1954 roku prof. Gumiński powrócił na Uniwersytet Jagielloński w Krakowie (skąd wcześniej przyjechał do Wrocławia) i zajął się organizacją nowej Katedry Chemii Teoretycznej. Po namowach Gumińskiego, wyjechał do Krakowa także asystent Baranowski, jednak atmosfera tego ośrodka wydawała się ospała i generalnie Baranowskiemu nie odpowiadała. Po 2 latach, nadarzyła się okazja przeniesienia do Warszawy za sprawą profesora Michała Śmiałowskiego, z którym skontaktował go Gumiński. Profesor Śmiałowski był kierownikiem Zakładu Fizykochemii Procesów Elektrodoowych oraz Katedry Materiałoznawstwa Politechniki Warszawskiej; zajmował się badaniami procesu wnikania wodoru do stali i żelaza, mechanizmu korozji międzykrystalicznej stali oraz wpływu katalizatorów na te zjawiska. Baranowski odwiedził Śmiałowskiego w Warszawie, ponieważ miał przygotowany manuskrypt, który pragnął opublikować w biuletynie PAN. (W tym czasie, w biuletynie publikowano prace, których przynajmniej jeden z autorów był członkiem PAN, bądź na wniosek członka PAN, Śmiałowski zaś był członkiem Akademii, a nadto jednym z redaktorów biuletynu). Spotkanie z prof. Śmiałowskim nieoczekiwanie zaowocowało obopólną chęcią współpracy, a ponieważ była także możliwość przydziału mieszkania, Baranowski w krótkim czasie przeprowadził się do Warszawy.

Przyjazd Baranowskiego do stolicy poprzedziło powołanie w styczniu 1955 roku Instytutu Chemii Fizycznej PAN, nowego ośrodka badawczego, który – pozbawiony obciążeń dydaktycznych, w odróżnieniu od Uniwersytetu czy Politechniki, zapewnić miał szybki rozwój badań. Kierownikami siedmiu powołanych zakładów i dwóch pracowni Instytutu byli w większości członkowie PAN, profesorowie: Wł. Trzebiatowski, W. Kemula, W. Świętosławski, B. Kamiński, A. Waksmundzki, M. Śmiałowski, S. Minc, St. Bretsznajder i Wł. Bobrownicki. Początkowo zakłady i pracownie ICHF mieściły się na terenie wyższych uczelni w kilku miastach: Warszawie (UW, PW), Krakowie (UJ, AGH), Wrocławiu (UW, PW) oraz Lublinie (UMCS). Kierowany przez prof. Śmiałowskiego Zakład Fizykochemii Procesów Elektrodoowych, mieścił się na Politechnice Warszawskiej. W 1962 roku pierwsze pracownie przeniosły się do nowego budynku przy ul. Kasprzaka, gdzie Instytut znajduje się do dziś.

Podstawowym obszarem zainteresowań Profesora Baranowskiego w początkach kariery, była modna i dynamicznie rozwijająca się wówczas termodynamika procesów nieodwracalnych. Z tego powodu w grupie pierwszych publikacji (do 1956 r. włącznie) dominuje tematyka procesów transportowych w cieczach – głównie w roztworach elektrolitów, a ponadto w ciekłych stopach metalicznych. Artykuły

– w przeważającej większości teoretyczne, zawierają min. wnikliwe porównania termodynamiki nierównowagowej i termostatyki, charakterystykę metod „pseudotermostatycznych”, oraz krytyczne omówienie formalizmu Onsagera i Reika [2]. Zastosowanie przez Baranowskiego formalizmu Onsagera do opisu elektrolizy w binarnych, ciekłych stopach metalicznych, pozwoliło określić maksymalny rozdział jonów, potencjał dyfuzyjny oraz związek współczynnika dyfuzji izotermicznej z „wielkościami przenoszenia” [3, 4], co dało w efekcie pierwszą, systematyczną teorię fenomenologiczną przenoszenia elektrolitycznego i dyfuzji, uogólniającą teorię Schwarza i Drakina. Tematem jednego z pierwszych artykułów jest również efekt Seitha-Wevera, zinterpretowany na gruncie nierównowagowej termodynamiki [5]. Ważnym wkładem Baranowskiego, było wykazanie symetrii między potencjałem dyfuzyjnym i efektem Hittorfa (w sensie relacji Onsagera), za pomocą transformacji przepływów i sił termodynamicznych w roztworach elektrolitów binarnych [6, 7]. Baranowski wprowadził nową wielkość przenoszenia pod nazwą „masy przenoszenia” i zmodyfikował prawo Ohma dla roztworu elektrolitu binarnego o niejednostajnym stężeniu wykazując, że prawo Ohma w tradycyjnym ujęciu obowiązuje jedynie dla elektrolitu o jednakowych liczbach przenoszenia.

Na szczególną uwagę – ze względu na poziom merytoryczny, zasługuje referat pt.: „Matematyczne ujmowanie problemów chemicznych” [8], którego wygłoszenie na II Konferencji Teoretycznej Chemików w Spale w 1954 r., w dużym stopniu przyczyniło się do nawiązania późniejszej współpracy z profesorem Michałem Śmiałowskim. Zainteresowania naukowe Baranowskiego obejmowały także efekty antyroutowskie w roztworach trójskładnikowych, których badania – prowadzone we współpracy z Instytutem Syntezy Chemicznej w Tarnowie stanowią odrębną grupę prac [9–12]. Jednak Jego najważniejszym ówczesnym osiągnięciem, było stworzenie nowej metody wyznaczania współczynników Soreta, nazwanej elektrotermodyfuzyjną, której inspiracją była metoda termogravitacyjna [13].

Do początku lat pięćdziesiątych do wyznaczania współczynnika Soreta stosowana była metoda termodyfuzyjna, metoda elektrochemiczna oraz wspomniana metoda termogravitacyjna, wprowadzona w 1938 roku przez Clusiusa i Dickela. W metodzie termogravitacyjnej, przepływy, których finalnym efektem był rozdział składników, wywoływane były różnicą temperatur między pionowymi, naprzeciwległymi ściankami, pomiędzy którymi znajdował się roztwór. Pomysł Baranowskiego polegał na zastosowaniu pionowej kapilary, na końcach której znajdowały się zbiorniki zapasowe, zaopatrzone w odwracalne elektrody podłączone do generatora wysokiego napięcia zmiennego [13, 14]. Źródłem ciepła był prąd płynący przez elektrolit, natomiast „zimną ściankę” stanowiła powierzchnia kapilary, chłodzona wodą. W tym układzie, cięższy (na ogół) składnik roztworu przepływał w kierunku powierzchni kapilary i gromadził się w dolnym zbiorniku zapasowym, a składnik lżejszy, unoszony prądem konwekcyjnym – w zbiorniku górnym. Jakkolwiek zastosowanie metody ograniczało się do cieczy przewodzących, jej zaletą było istotne przyspieszenie i zwiększenie współczynnika rozdziału, jak również dokładności

obliczeń. Baranowski opracował do tego szczegółową teorię fenomenologiczną [15, 16] (uwzględniającą gradient i maksymalną różnicę temperatur w kapilarze, prędkość prądu konwekcyjnego, stosunek stężeń w zbiornikach, oraz związek współczynnika rozdziału ze współczynnikiem Soreta), jak również przeprowadził szereg badań, potwierdzających jej słuszność [17–19].

Za opisaną metodę [20] otrzymał w 1956 r. stopień kandydata nauk, a w roku następnym - nagrodę PTChem. dla młodych naukowców. Warto dodać, że obrona pracy kandydackiej nie była jedynie obroną formalną, z powodu zanegowania przez recenzenta jednego z wyprowadzonych przez Baranowskiego wzorów. W trakcie obrony, recenzent przedstawił wywody, z których miał wynikać błąd popełniony przy całkowaniu funkcji Bessela. Doktorant wykazał jednak, że błąd rachunkowy został popełniony nie przez niego, ale przez recenzenta.

Promotorem pracy magisterskiej i kandydackiej Baranowskiego był profesor Gumiński, który jednak sam nie zaproponował żadnego z tematów. Podopiecznemu pozostawił całkowitą swobodę w zakresie wyboru tematów oraz wykonania. Swoboda była posunięta na tyle daleko, że wspominając ten czas po ponad 50 latach, Profesor Baranowski z żalem wyznaje: „Nie spotkałem na swojej edukacyjnej drodze nikogo, kogo mógłbym nazwać swoim mistrzem i wzorem do naśladowania. Sam musiałem podać tematy pracy magisterskiej i doktorskiej i uczyć się na własnych błędach”. Inicjatywa naukowa Baranowskiego nie ograniczała się bynajmniej do pracy własnej; będąc sam doktorantem, sprawował opiekę nad kilkoma pracami magisterskimi, firmowanymi przez profesora Gumińskiego i był pomysłodawcą tematów tych prac.

Po przyjeździe do Warszawy, Baranowski został włączony do prowadzonych przez małżeństwo Śmiałowskich prac nad oddziaływaniem katodowego wodoru z żelazem niklem, gdzie zaproponował temat wyznaczania współczynników dyfuzji wodoru z kinetyki desorpcji. Równolegle zaś kontynuował tematykę efektów rozdzielczych, w czym swój udział miał, przybyły także z Krakowa Jego pierwszy doktorant (a obecnie profesor) – Andrzej Fuliński. Pierwszą pracą było uściślenie teorii metody elektrotermodyfuzyjnej, uwzględniające wpływ rozdziału termodyfuzyjnego na rozkład temperatury [21-22] oraz uogólniona teoria fenomenologiczna termodyfuzji dla mieszanin wieloskładnikowych [23-24]. Wszystkie opublikowane wcześniej ujęcia ograniczały się do idealnych roztworów elektrolitów, natomiast teoria Baranowskiego i Fulińskiego odnosiła się do układów nieidealnych (elektrolitów, jak i nieelektrolitów) i poprawnie tłumaczyła zjawisko inwersji elektrolitycznej termodyfuzyjnej, (zaobserwowanej także w doświadczeniach własnych z rozdziałem roztworów trójskładnikowych [25]). W ramach tej tematyki, opisano także wpływ termodyfuzji na przewodnictwo elektryczne politermicznych roztworów elektrolitów binarnych [26].

Nieprzydatność metody elektrotermodyfuzyjnej do rozdziału dużych ilości mieszanin skłoniła Baranowskiego do dalszych prac nad metodą rozdziału w układzie płaskim, czego efektem stała się teoria fenomenologiczna metody rozdziału elektrogravitacyjnego (dla małej odległości między elektrodami) [27-28], teoria

termodynamiczna procesu elementarnego [29] oraz doświadczalne wzbogacenia elektrograwitacyjne w wodnych roztworach CuSO_4 , służące porównaniu z teorią fenomenologiczną [30].

W tym samym czasie, ów dynamiczny, młody człowiek brał dalszy udział w badaniach efektów antyraoultowskich [31–37] w trójskładnikowych, wodnych roztworach typu elektrolit-nieelektrolit. Elektrostatyczna teoria tych efektów, podana przez Debye'a zawierała nieścisłości w założeniach i dobrze sprawdzała się w jedynie przypadku roztworów rozcieńczonych. W dostatecznie stężonych roztworach zawierających mocznik nie tłumaczyła ekstremów w przebiegu prężności pary wodnej, która zgodnie z teorią powinna być liniową funkcją stężenia mocznika. Zawodziła także w przypadku układów typu sacharoza–elektrolit–woda oraz roztworów złożonych z rozpuszczalnika i 2 elektrolitów. Baranowski i in. opublikowali dla stężonych roztworów elektrolitu i mocznika teorię empiryczną, opartą na współczesnej teorii roztworów dwuskładnikowych oraz hipotezie ciągłej wybiórczej solwatacji i adsorpcyjnej koncepcji tego procesu [38, 39], natomiast dla stężeń mniejszych podana została modyfikacja teorii Debye'a [40]. Prace nad efektami antyraoultowskimi, głównie pod kątem zakresu stosowalności teorii Debye'a, kontynuowane były jeszcze w następnych latach [41–43]. Poza wzbogaceniem dorobku miały one dodatkowy aspekt praktyczny, ponieważ otworzyły Baranowskiemu drogę współpracy z Instytutem Fizyki Teoretycznej w Rostocku, kierowanym przez Falkenhagena.

W 1956 i 57 roku Baranowski wyjeżdża po raz pierwszy i na krótko za granicę – do NRD. Dzięki talentom i cechom osobowości Jego awans zawodowy postępuje bardzo szybko, bo już w 1958 roku, a więc 2 lata po obronie pracy kandydackiej zostaje docentem. W tym samym roku profesor Śmiałowski ceduje na Niego swoje stypendium Unesco, które było zbyt małe na utrzymanie jego i żony w Brukseli. Korzystając z tej wyjątkowej okazji, Baranowski wyjeżdża na 3 m-ce do Brukseli, gdzie pracuje u prof. I. Prigogina – wybitnego specjalisty w zakresie termodynamiki procesów nieodwracalnych (noblisty z 1977 r. w dziedzinie chemii). Tu powstaje - opublikowany pod wyłącznie własnym nazwiskiem - fenomenologiczny opis interakcji między przepływem dyfuzyjnym, a lepkościowym w rozrzedzonych, dwuskładnikowych gazach jednoatomowych [44]. Następny, półroczny wyjazd do Brukseli miał miejsce już po upływie roku. O jakości ich współpracy i uznaniu ze strony Prigogina wiele mówi fakt, że Baranowski miał już później do Brukseli zaproszenie permanentne, a w komentarzu do artykułu Baranowskiego o strukturach dyssypatywnych, opublikowanego w 1982 roku Prigogin pisze: „*I am very happy, that my colleague and friend, Professor Bogdan Baranowski has written this survey of the properties of non-equilibrium systems...*” [45].

Po powrocie z pierwszego pobytu w Brukseli, pod nieobecność państwa Śmiałowskich Baranowski skoncentrował się na zapoczątkowanych wspólnie badaniach dyfuzji wodoru w metalach nasyconych katodowo [46]. Wykonane wcześniej ze Śmiałowskimi badania, polegające na pomiarach kinetyki desorpcji wodoru z żelaza

[47] sugerowały 2 różne współczynniki dyfuzji. W celu stwierdzenia, czy dyfuzja determinuje kinetykę desorpcji, następane pomiary wykonano już na drutach niklowych o różnych średnicach. Okazało się, że wraz ze zmniejszaniem promienia drutu obliczone współczynniki dyfuzji wodoru gwałtownie maleją, natomiast stężenie wodoru znacznie wzrasta [48]; celem Baranowskiego stało się zatem wyznaczenie grubości i stężenia wysokonasyczonej warstwy podpowierzchniowej. Zgłębiając to zagadnienie Baranowski nie wiedział, że stoi na progu odkrycia, które przekieruje Jego działalność naukową na kompletnie nowe tory. Seria oznaczeń stężeń wodoru w warstwach niklu osadzanego na podłożu miedzianym w funkcji grubości tych warstw pozwoliła stwierdzić, że wysokonasyczona warstwa o stężeniu $H/Ni \sim 0,7 \div 0,8$ sięga do ok. 30 μm głębokości, po czym następuje gwałtowny spadek stężenia [49, 50]. Poza tym, w badaniach charakteru fazowego nasycanych elektrolitycznie warstw niklowych, układ Ni-H [51, 52] zachowywał się analogicznie do układu Pd-H [53, 54]. Podobieństwa wyrażały się w przebiegach zależności stężeń wodoru od gęstości prądu nasycania, jak również temperaturowej zależności stężeń, osiąganym przy stałym prądzie nasycania, gdzie tworzenie fazy wodorkowej sygnalizowały skokowe zmiany. Wyniki badań świadczyły więc wyraźnie o istnieniu fazy wodorkowej w niklu, nigdy wcześniej nie zauważonej, czego jedną z przyczyn była zapewne wspomniana już – niewielka głębokość wnikania. Odkrycie potwierdziły pomiary rentgenograficzne [55, 56], wykazujące 6% poszerzenie parametru sieciowego w stosunku do czystego metalu, oraz dalsze badania elektrochemiczne [57]. W odróżnieniu od wodorku palladu, wodorek niklu okazał się związkiem nietrwałym, ulegającym w normalnych warunkach szybkiemu rozkładowi [58, 59]. W konsekwencji, zrodziło się pytanie o maksymalne ciśnienie wodoru, jakie można by uzyskać z desorpcji wodorku, a w dalszym etapie – również o możliwość syntezy wodorku z fazy gazowej. Odpowiedzi na pierwsze pytanie, dostarczyć mógł eksperyment przeprowadzony w odpowiednio wytrzymałym naczyniu, z możliwością pomiaru ciśnienia. Pierwsze takie naczynie, skonstruowane w warsztatach ICHF w 1962 roku pozwoliło oszacować, że ciśnienie rozkładu wodorku, mieści się w przedziale 2–20 tys. atm. [60], a więc koniecznym warunkiem dalszych badań jest budowa specjalnej aparatury wysokociśnieniowej. Z pasją, rozbudzoną dzięki nowemu odkryciu, Baranowski dąży do uzyskania takiej aparatury, co stało się wkrótce możliwe dzięki projektowi inż. Rohna z ICHF PAN, a następnie współpracy z Politechniką Warszawską, oraz z Instytutem Fizyki PAN w Warszawie. W międzyczasie, w podobnych warunkach elektrochemicznych, jak wodorek niklu otrzymany został także deuterek niklu [61], charakteryzujący się jeszcze mniejszą głębokością wnikania, niż wodorek a w roku 1968 – fazy wodorkowe w stopach Ni-Cu [62]. W 1964 r., dysponując ulepszonym naczyniem z manganinowym mierzniakiem ciśnienia, Baranowski ze współpracownikami wyznaczył ciśnienie rozkładu wodorku niklu [63, 64], oraz pozostałe potencjały termodynamiczne tworzenia [64–66]. W roku 1966 skonstruowana została pierwsza aparatura wysokociśnieniowa o zakresie do 13 kbar, w której zsyntezowano pierwszy stechiometryczny wodorek z niklu i gazowego wodoru [67]. Dzięki zastosowanemu uszczelnieniu

typu Bridgmana aparatura pozwalała na utrzymywanie stałego ciśnienia wodoru przez dowolnie długi czas. Istotną jej zaletą, była także możliwość pomiaru oporu „in situ”; którego skokowe zmiany w punktach przemian fazowych służyły jako pierwszy wskaźnik tych przemian; z drugiej strony umożliwiło to stosowanie cewek manganinowych a tym samym znacznie dokładniejsze pomiary ciśnień, niż w przypadku manometrów Bourdona.

Pierwsze następne lata poświęcone były badaniom wpływu wodoru na transport elektronowy w metalach: niklu [68–73], palladzie [74–76] oraz w stopach Ni-Cu [77] i Pd-Au [76]. Równolegle trwały prace nad udoskonalaniem aparatury. Dzięki szybkim postępom w tym zakresie, w roku 1970 uzyskiwano już ciśnienia rzędu 25 kbar [78]. Stwarzało to min. możliwość syntezy wysoko stężonych wodorków palladu (łącznie ze składem stechiometrycznym), podczas gdy maksymalny skład wodorku palladu otrzymywanego na drodze elektrochemicznej wynosi ok. 0,7. W 1968 r. w wysoko stężonych wodorkach palladu odkryto anomalie niskotemperaturowe oporu [75]. Natomiast w badaniach oporu elektrycznego wodorku niklu [71], oraz w czystych i nawodorowanych próbkach miedzi z dodatkiem niklu stwierdzono istnienie minimów niskotemperaturowych [77]. Dalsze badania pod tym kątem, prowadzone już w Holandii, gdzie dostępne były temperatury w zakresie ciekłego helu, zaowocowały odkryciem w 1972r. nadprzewodnictwa wodorków: palladu i stopów Pd-Ni, przez współpracownika Profesora – dr T. Skośkiewicza [79].

W październiku 1960 r., w związku z nieobecnością państwa Śmiałowskich, Baranowski objął stanowisko p.o. kierownika Zakładu Fizykochemii Procesów Elektrodoowych. Jego znaczące, uzyskane w błyskawicznym tempie osiągnięcia naukowe sprawiły, że 4 lata później, w wieku zaledwie 37 lat otrzymał tytuł profesora. W styczniu 1965 r. został również kierownikiem nowego – Zakładu Fizykochemii Ciała Stałego, powstałego z podziału Zakładu Fizykochemii Procesów Elektrodoowych na 3 odrębne jednostki.

Odkrycie wodorku niklu i prosty pomysł badawczy, który doprowadził do skonstruowania aparatury wysokociśnieniowej dostosowanej do kontaktu z wodorem, wyznaczyły początek przełomu w działalności naukowej Profesora Baranowskiego. Odtąd badania układów metal-wodór pod wysokim ciśnieniem były przez Niego konsekwentnie rozwijane, a w latach 70. stały się tematyką wiodącą. Dały one zarazem początek pierwszym w Polsce i jednym z pierwszych na świecie badaniom tego typu. Jakkolwiek historia badań pod wysokimi ciśnieniami sięga końca XIX wieku (pomiar Amagata [80, 81] ściśłości wodoru), to pierwsze eksperymenty z gazowym wodorem i metalem opisał w 1952 r. Frumkin [82] ze współpracownikami, oraz Levine i Weale [83] w roku 1960¹. Metalem był pallad, a maksymalne ciśnienie wodoru wynosiło 1700 atm.

1 Zasadniczą podstawę badań stworzyły publikowane w I poł. XX w. prace Bridgmana – ojca aparatury wysokociśnieniowej, który rozszerzył pomiary Amagata do 13,000 atm [84]); w 1959 r. opublikowano szeroko zakresowe pomiary p, V, T wodoru [85], wykonane w laboratorium van der Waalsa w Amsterdamie.

Jednak do końca lat sześćdziesiątych, główna uwaga Profesora koncentrowała się na tworzeniu nowych zastosowań nierównowagowej termodynamiki w problemach fizykochemicznych i w tym czasie powstały Jego najważniejsze prace z tego zakresu. Niewątpliwymi zasługami są opisy procesów transportowych w stopach metalicznych [86–89], w fazach powierzchniowych [90–94] i w układach dwufazowych [95–99]. Przykładem ciekawego zastosowania nierównowagowej termodynamiki jest praca nt. transportu aktywnego przez błony komórkowe, który tłumaczony jest jako efekt dyfuzyjnych efektów krzyżowych, między przepływami substancji metabolizowanych i metabolicznie obojętnych [100].

Podane zostały także podstawowe równania termodynamiki nierównowagowej, odnoszące się do wieloskładnikowych cieczy z antysymetrycznym tensorem ciśnienia [101–103] oraz opisy procesów przenoszenia w ciekłych roztworach elektrolitów binarnych [104–107] i w roztworach trójskładnikowych [108]. Skonstruowano aparaturę do badania samotermodyfuzji w ciekłych roztworach elektrolitów, umożliwiającą badania szybkości osiągania stanu stacjonarnego oraz samego stanu stacjonarnego samotermodyfuzji, oraz podano opis przebiegu czasowego rozdziału [109]. W obliczeniach pola stężeń w procesie termodyfuzji oraz pola temperatury w procesie przewodnictwa cieplnego, przetestowana została przydatność metody potencjału lokalnego [110]. Ponadto przedyskutowano teoremat Prigogina (o niezmienniczości źródła entropii względem transformacji przepływów dyfuzyjnych) z wykorzystaniem uściślonego wyrażenia na dyfuzyjną siłę termodynamiczną, co w efekcie doprowadziło do jego rozszerzenia na ogólniejsze warunki [111].

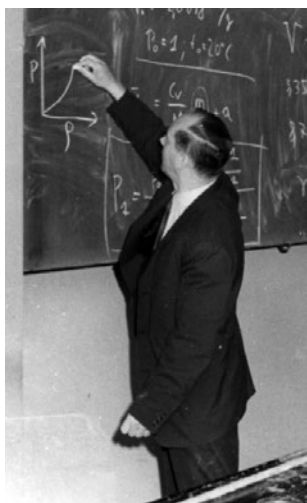
Dużą zasługą Profesora, jest pierwszy, statystyczny opis procesów transportowych w dwuskładnikowym gazie fizysoorbowanym [112] oraz rozszerzenie opisu ewolucji gazu monoatomowego (podanego przez Prigogina i Balescu), na gazy z wewnętrznymi stopniami swobody [113]. Na uwagę zasługują kolejne prace na temat efektów krzyżowych, zabronionych na gruncie liniowej termodynamiki nierównowagowej zasadą Curie, jak: dyfuzja – przepływ lepkościowy [114], wzbudzenie – termodyfuzja [115], czy reakcja chemiczna - termodyfuzja [116, 117]. Jako pierwsi możliwość występowania takich efektów podali Prigogine i Buess [118]. Profesor Baranowski przepowiedział teoretycznie efekt rozdzielnicy dyfuzji i przepływu lepkościowego w wieloskładnikowych cieczach z antysymetrycznym tensorem ciśnienia [101, 103] oraz w mieszaninach rozrzedzonych gazów [114]. Natomiast dla układu $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ z argonem wykazał teoretycznie i eksperymentalnie, że rozdział termodyfuzyjny znacznie się zwiększa w przypadku, gdy jeden ze składników może tworzyć dimer w warunkach równowagowych, przy czym maksymalny efekt zachodzi w przypadku, gdy reagujące składniki występują w porównywalnych stężeniach [116, 117].

Termodynamika nierównowagowa była przedmiotem wykładów Profesora Baranowskiego dla doktorantów w Polsce oraz słuchaczy zagranicznych. W 1970 roku wyjeżdża do Freibergu, gdzie przez 1,5 roku przebywa jako profesor gościnny Akademii Górniczej. Tu prowadzi seminaria i wykłady dla grupy termodynamicz-



Profesor gościnny Akademii Górniczej we Freibergu (NRD) 1972 r.
Visiting professor of the Mining Academy in Freiberg (GDR) 1972

wypełniły przede wszystkim intensywne badania wpływu wysokoaktywnego wodoru na właściwości metali przejściowych. Z ważnych osiągnięć tego okresu wymienić należy syntezę (otrzymywanego wcześniej na drodze nierównowagowej) wodorku [121] i deuterku chromu [122], oraz nieznanego dotąd wodorku manganu [123], z podaniem ich charakterystyk termodynamicznych. W uzupełnieniu badań układu Ni-H wykonano pomiary ciepła właściwego wodorku niklu [124], kinetyki tworzenia [125], transportu elektronowego [126, 127] i momentu magnetycznego niklu pod wysokim ciśnieniem wodoru [128] oraz wyznaczono izotermy absorpcji/desorpcji [81]. Ciekawą własnością wodorku niklu, zaobserwowaną w tych eksperymentach przy ciśnieniach przekraczających 20 kbar jest wysoka wartość przewodnictwa, które o kilkadziesiąt procent przewyższa przewodnictwo czystego niklu. Przebadano również własności układów: Pd-Rh-H [129, 130], Pd-



Wykład z termodynamiki,
Freiberg, 1972 r.

The lecture on thermodynamics,
Freiberg, 1972

nej i studentów III roku sekcji chemii, których trwałym owocem jest podręcznik: „*Nierównowagowa termodynamika w chemii fizycznej*” [119], oraz „*Nicht-Gleichgewichts Thermodynamik in der physikalischen Chemie*” [120], wydany w rok później.

Kolejne lata, poprzelatane licznymi wyjazdami zagranicznymi Profesora,

wypełniły przede wszystkim intensywne badania wpływu wysokoaktywnego wodoru na właściwości metali przejściowych. Z ważnych osiągnięć tego okresu wymienić należy syntezę (otrzymywanego wcześniej na drodze nierównowagowej) wodorku [121] i deuterku chromu [122], oraz nieznanego dotąd wodorku manganu [123], z podaniem ich charakterystyk termodynamicznych. W uzupełnieniu badań układu Ni-H wykonano pomiary ciepła właściwego wodorku niklu [124], kinetyki tworzenia [125], transportu elektronowego [126, 127] i momentu magnetycznego niklu pod wysokim ciśnieniem wodoru [128] oraz wyznaczono izotermy absorpcji/desorpcji [81]. Ciekawą własnością wodorku niklu, zaobserwowaną w tych eksperymentach przy ciśnieniach przekraczających 20 kbar jest wysoka wartość przewodnictwa, które o kilkadziesiąt procent przewyższa przewodnictwo czystego niklu. Przebadano również własności układów: Pd-Rh-H [129, 130], Pd-Ag-H [131], Pd-Pt-H [132], Ni-Fe-H(D) [126, 127, 133–135], Ni-Mn-H, [136–138], Ni-Co-H [139], Ni-Cu-H [140–142]. Ważnym wynikiem, było odkrycie uniwersalnej objętości wodoru w metalach przejściowych [143], co oznacza, że każdy atom wodoru, zajmujący oktaedryczną lukę w sieci fcc, wymusza ten sam wzrost objętości, niezależnie od wartości stałych elastycznych i struktury elektronowej metalu. Idąc tym śladem, podobna własność została odkryta w innych układach [144]. Przedmiotem badań była także rozpuszczalność wodoru w wodorkach. Po raz pierwszy w historii znanego od 1866 roku wodorku palladu, otrzymano w temperaturze pokojowej fazy o stężeniach w zakresie $0,7 \div 1$ i przedstawiono ich pełny opis termodynamiczny [145, 81]. Natomiast w badaniach stopów palladu z żelazem (Pd_3Fe) [146, 147] odkryto, że w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury, uporządkowanie dalekozasięgowe powoduje wielo-

krotny wzrost rozpuszczalności wodoru, w porównaniu z materiałem wykazującym brak takiego uporządkowania. Kontynuowane w ICHF PAN badania wodorków stopów palladu z metalami szlachetnymi i borem wykazały znaczący wpływ domieszek na temperaturę krytyczną [148]; owocem badań było także wykrycie efektu izotopowego w układzie Pd-H [149].

Wszystkie te piękne wyniki osiągnięto dzięki nieustannym udoskonaleniom aparatury, dostosowującym do pomiarów „in situ” termosyły [150], efektu Halla [151], parametrów sieci [152], przewodnictwa cieplnego [153], momentu magnetycznego [128], współczynników dyfuzji [154] oraz wyznaczania izoterm absorpcji i desorpcji [141]. Obszerny opis właściwości układów metal-wodór pod wysokimi ciśnieniami wraz z aparaturą, przedstawiony został w monografii Profesora Baranowskiego, która ukazała się w „*Hydrogen in Metals II*” w 1978 roku [81].

W tym samym czasie, publikowane następne były prace, z zakresu nierównowagowej termodynamiki. Wyprowadzono min. w nowym ujęciu ogólne równania bilansowe [155, 156], dające w efekcie uproszczenie wywodu źródła entropii, oraz równania bilansu i produkcji entropii na granicach faz układów wieloskładnikowych [157], będące uogólnieniem równań przedstawionych w [91–94, 158]. Sformułowano i rozwiązano problem stabilności hydrodynamicznej (ze względu na konwekcję) w ciekłych układach elektrochemicznych z polaryzacją stężeniową [159, 160]. Wykazano ponadto, że – wbrew niektórym danym literaturowym dotyczącym przewodnictwa cieplnego, w układach z poziomym gradientem temperatury występuje zawsze naturalna konwekcja [161]. Kilka lat później eksperymenty przeprowadzono w warunkach izotermicznych, przy stałym potencjale elektrodowym [162].

W omawianym okresie opublikowano także wyniki pierwszych z serii badań dyfuzji wodoru w metalach pod wysokimi ciśnieniami, których przedmiotem była dyfuzja w wodorku palladu [154]. Były to zarazem pionierskie badania tego typu.

W II połowie lat siedemdziesiątych w kooperacji z Politechniką w Göteborgu (A. Lundén, M. Friesel, B.E. Mellander, i in.), rozpoczęły się – trwające ponad 20 lat badania przejść fazowych w solach, należących do grupy kryształów ferroelektrycznych [163–200]. Pierwsze badania (o kolejnych mowa będzie w dalszej części), poświęcone poznaniu mechanizmów transportu jonowego oraz weryfikacji granic fazowych AgI [163–167], doprowadziły do sformułowania zależności przewodnictwa jonowego od ciśnienia, zaproponowania nowej metody obliczania objętości aktywacji przewodnictwa w α -AgI i wybranych solach stopionych, oraz do rozszerzenia diagramu fazowego.

Niedługo potem, zapoczątkowane zostały – prowadzone również przez wiele lat, badania przejść fazowych w cieczach organicznych, w których – w miejsce używanych tradycyjnie kriometrów, zastosowano metodę presometryczną [201–209]. W uzupełnieniu badań eksperymentalnych, przedstawiono także podstawy termodynamiczne metody, mające zastosowanie do układów dwuskładnikowych [209].

Wspomnieć w tym miejscu muszę również badania wpływu ciśnienia na reakcje w związkach organicznych, wykonane we współpracy z ICHO PAN w Warszawie

oraz Wydziałem Chemii UMCS w Lublinie [210–211], które wprawdzie nie odegrały dużej roli w dorobku Profesora Baranowskiego, natomiast dały podstawy badań rozwijanych w ICHO w obszarach syntezy asymetrycznej i chemii supramolekularnej, gdzie wykorzystywana jest również technika wysokociśnieniowa.

W roku 1980, opublikowany został pierwszy artykuł z zakresu wysokociśnieniowej elektrochemii [212].



Profesorowie: B. Baranowski, W. Kemula i L. Sobczyk. XV Zjazd Naukowy PTChem i SICh PChem w Gliwicach, 1972 r.

Professors: B. Baranowski, W. Kemula i L. Sobczyk. XV Scientific Congress of PChS and AETChI in Gliwice, 1972



Międzynarodowe spotkanie prezesów towarzystw chemicznych, Bangkok, 1980 r.

International meeting of the presidents of chemical societies, Bangkok, 1980

pierwszych 20 powojennych lat Towarzystwo zorganizowało tylko 2 ogólnopolskie zjazdy. Profesor Baranowski przyczynił się także do powstania wielu sekcji, przez kilka lat przewodniczył sekcji termodynamicznej oraz miał swój udział w redagowaniu czasopisma Towarzystwa. W 1969 roku został jednym z redaktorów *Roczników Chemii*, a w latach 1991–2004 – redaktorem naczelnym tego czasopisma pod nową nazwą: *Polish Journal of Chemistry* i wyprowadził je na wysoki poziom naukowy.

Nie mniej aktywnie Profesor angażował się w prace międzynarodowych organizacji, takich jak European High Pressure Research Group, gdzie w latach 1976–80

Aktywność Profesora Baranowskiego na polu badawczym, sprzyjała nawiązywaniu licznych kontaktów z ośrodkami krajowymi i zagranicznymi. Pod koniec lat 70., współpraca naukowa Zakładu Fizykochemii Ciała Stałego ICHF PAN obejmowała już laboratoria w krajach takich, jak: NRD, RFN, Belgia, Holandia, Irlandia Północna, Szwecja, Japonia i USA, gdzie Profesor pracował min. w miasteczku Los Alamos.

Ogromne zaangażowanie i talenty Profesora ujawniły się także na polu organizacyjnym. Aktywnie udzielał się w Polskim Towarzystwie Chemicznym, wprowadzony tam w 1951 r. przez dr W. Palczewską, odpowiedzialną za akcję referatową. W 1962 r. został wybrany członkiem Zarządu Głównego PTChem, był potem przez pewien czas przewodniczącym Komitetu Wykonawczego, zaś w latach 1974–79 pełnił funkcję prezesa. To z Jego inicjatywy powzięto uchwałę o corocznych zjazdach naukowych PTChem, (potem wspólnych z SIT. PChem.), połączonych z Walnymi Zgromadzeniami.

Pierwszy taki zjazd odbył się w 1964 roku w Łodzi, podczas gdy w ciągu

(oraz 1982–86) działał w Komitecie Wykonawczym, oraz Federation of European Chemical Societies, gdzie był również członkiem Komitetu Wykonawczego (1977–84.).

Dodać należy, iż w latach 1974–75 był On także wice dyrektorem ds. naukowych w ICHF PAN, a ponadto, działał jako członek rad naukowych ICHF oraz Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.



Medal Marii Skłodowskiej-Curie (1973 r.) (Fot. Aut.)
Medal of Maria Skłodowska-Curie (1973)



Medal Burke'a (1973 r.) (Fot. Aut.)
Burke medal (1973)

Znaczące sukcesy naukowe, przyniosły Profesorowi Baranowskiemu wielkie uznanie w kraju i za granicą. Za prace dotyczące termodynamiki równowag metal–wodór przy wysokich ciśnieniach, w 1973 r. otrzymał On najwyższe wyróżnienie PAN w dziedzinie chemii – nagrodę naukową im. Marii Skłodowskiej-Curie. Został też przyjęty w poczet członków-korespondentów Akademii. W tym samym roku został uhonorowany medalem (i wykładem) Bourke'a przyznany przez Faraday Society.

Niedługo potem, bo już 1975 roku zostaje członkiem AIRAPT-u (International Association for the Advancement of High Pressure in Science and

Technology), a w 1976 r – członkiem „Leopoldiny”. Bierze także udział w niezwykle prestiżowym – XVI Międzynarodowym Kongresie Chemicznym Solvaya, który odbył się tradycyjnie w Brukseli.

Inne nagrody i wyróżnienia omawianego okresu, to: nagrody sekretarza naukowego PAN (1974, 1977), złota odznaka zasłużonego dla Warszawy (1974), referat na zaproszenie konferencji w Moskwie (1975), oraz wykład im. Świętosławskiego IUPAC (1981). Dodać należy również, że w 1980 roku Pan Profesor był jednym z uczestników konferencji NATO w Rodos.



Prof.: B. Baranowski, H.J. Bauer i A. Lundén.
Politechnika Chalmersa w Göteborgu, 1996 r.
Prof.: B. Baranowski, H.J. Bauer and A. Lundén.
Chalmers Institute of Technology in Gothenburg,
1996

W latach osiemdziesiątych, jedną z dwu dominujących tematyk w pracach Profesora Baranowskiego były wspomniane już badania przejść fazowych w solach ferroelektrycznych, prowadzone z zastosowaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) [168]. Badania obejmowały jodki z 2 kationami o różnej wartościowości: Ag_2HgI_4 [169–173, 179], Cu_2HgI_4 [177], Ag_2HgI_4 - Cu_2HgI_4 [187], HgI_2 [180], oraz sole z wiązaniami wodorowymi typu MHSO_4 , MHSeO_4 i MH_2PO_4 , gdzie: $\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ [174–176, 178, 179, 183–186, 188]. Związki tego typu cieszyły się dużym zainteresowaniem z kilku powodów: 1) własności ferroelektrycznych w umiarkowanych temperaturach oraz dobrego przewodnictwa protonowego ogromnej liczby faz w podwyższonych temperaturach, 2) zależności właściwości fizycznych od wielu czynników, co było przyczyną niezgodności literaturowych odnośnie liczby faz i przejść fazowych. Przejścia fazowe w tych solach miały często charakter nieodwracalny, tzn. przejście, które zachodziło podczas grzania próbki, nie występowało podczas oziębiania.

W eksperymentach przeprowadzonych przez profesora Baranowskiego z grupą ze Szwecji, gruntownie przebadano wpływ, jaki na właściwości wymienionych soli mają czynniki takie, jak: sposób otrzymywania [170, 171, 177, 181], odchylenia od stechiometrii [171, 181, 196], obróbka mechaniczna [174, 175, 179, 184, 186], wygrzewanie [179, 184], poddawanie cykлом grzanie-chłodzenie z przejściami fazowymi [171, 174, 179], ciśnienie jednoosiowe [175, 176, 184, 186] oraz para wodna [174–176, 178, 184]. Badania doprowadziły do odkrycia nowych faz w solach: CsHSO_4 , CsH_2PO_4 , RbHSO_4 , RbHSeO_4 , RbH_2PO_4 , jak również weryfikacji pozostałych granic fazowych i parametrów termodynamicznych przejść. Wykazano m.in., że para wodna może wzmacniać stabilność faz w solach z wiązaniami wodorowymi, bądź inicjować przemiany fazowe, pod warunkiem przekroczenia minimalnego ciśnienia progowego [174–176, 178, 179, 186]. Związek temperatur, entalpii przejść fazowych, oraz czasu indukcji z ciśnieniem pary wodnej przedstawiony w [176], był pierwszym ścisłym dowodem na zależność procesów w fazach objętościowych z absorpcją powierzchniową.

Istotnym wkładem, było także przeprowadzenie serii badań w warunkach wysokich ciśnień hydrostatycznych, co dało w efekcie opracowania rozszerzonych diagramów fazowych Ag_2HgI_4 [169, 172, 173, 182], Cu_2HgI_4 [177], HgI_2 [180], Ag_2HgI_4 - Cu_2HgI_4 [187], CsHSO_4 [183, 185], CsHSeO_4 [185], RbHSeO_4 [185] i RbHSO_4 [188]. Ponadto omówione badania, ukazały nowe zalety metody DSC, za pomocą której – prócz temperatur i ciepła przemian fazowych, uzyskiwano infor-

macje o bliskich, nakładających się przejściach i o stanie próbek (domieszki, stany metastabilne) [181].

Niezwykle ważnym wkładem do rozwoju nierównowagowej termodynamiki w latach 80. było rozszerzenie przez prof. Baranowskiego teorii struktur dyssypatywnych (zdefiniowanych przez Prigogina) gdzie przedstawiony został zakres całkowity (łącznie z nieliniowym) oraz pierwsza propozycja ich klasyfikacji [45, 213]. W pracach znalazło się min. odniesienie do układów biologicznych, będących strukturami dyssypacyjnymi [214, 215]. Pokazują one, że powstawanie i rozwój organizmów żywych nie podważa słuszności II zasady termodynamiki. W połowie lat osiemdziesiątych ukazały się pierwsze w literaturze naukowej artykuły na temat oscylacji chaotycznych w ogniwach elektrochemicznych [216, 217], których podwaliną było wspomniane wcześniej rozwiązanie zagadnienia stabilności hydrodynamicznej (analogu problemu Benarda). Na uwagę zasługują również prace prezentujące zastosowanie formalizmu nierównowagowej termodynamiki do opisu transportu przez membrany [218, 219].

W 1982 roku z Zakładu Fizykochemii Ciała Stałego wydzielona została Samodzielna Pracownia Kinetyki Chemicznej, zajmująca się badaniem efektów nierównowagowych i zastosowaniami metod stochastycznych w chemii, której kierownikiem został były doktorant Profesora Baranowskiego – doc. dr hab. Jan Popielawski. W roku 1985 wyodrębniona została następna – Samodzielna Pracownia Kwantowej Teorii Ciała Stałego pod kierunkiem prof. dr Stanisława Olszewskiego. Wspomniane pracownie stały się zakładami w późniejszych latach.

Równolegle rozwijano badania fizykochemiczne układów metal–wodór pod wysokimi ciśnieniami. Na przełomie lat 70. i 80. zakres badań rozszerzono o wodorki metali ziem rzadkich [220], szkła metaliczne [221, 222], wodorki metali alkalicznych [223–226] i metali ziem alkalicznych, oraz borowodorki metali alkalicznych [223], związki znane z przewodnictwa jonowego.

Po raz pierwszy zsyntezowano metodą wysokociśnieniową wodorek aluminium, otrzymywany dotąd na drodze reakcji w roztworach [227], określono jego kinetykę rozkładu i podstawowe potencjały termodynamiczne [228, 229]. W uzupełnieniu badań własności układu Ni-H wyznaczono ciepła tworzenia [230], oraz kinetyki tworzenia i rozkładu faz wodorkowych w niklu i jego stopach z miedzią [231, 232]. Zbadano wybrane własności termodynamiczne i optyczne cienkich warstw wodorku palladu [233, 234] i wodorku niklu [235], jak również własności elektronowe [221, 236–238] i magnetyczne [239] stopów na bazie tych metali. Przedmiotem szeroko zakresowych pomiarów, była także lotność wodoru w binarnych mieszaninach z gazami obojętnymi [240].

Seria badań dyfuzji wodoru w wodorkach palladu o dużych stężeniach, przeprowadzonych pod kierunkiem Profesora, pozwoliła min. na sformułowanie wniosków, dotyczących jej mechanizmu [241, 242]. Kolejne prace w obrębie tematyki dyfuzyjnej poświęcone były sprzężeniu dyfuzji z powstawaniem nielokalnych naprężeń w materiałach elastycznych zawierających wodór. Jednym ze skutków takiego sprzężenia jest ciekawy efekt, zaobserwowany w nasycanej elektrolitycznie

membranie palladowo-platynowej ($\text{Pd}_{81}\text{Pd}_{19}$), polegający na dyfuzji wodoru w kierunku przeciwnym do przewidzianego prawem Ficka („uphill effect”) [243]. Zaslugą profesora Baranowskiego jest opracowanie teorii fenomenologicznej, obejmującej uzupełnienie potencjału chemicznego o człon uwzględniający istnienie pola naprężeń, oraz rozkład naprężeń przy zadanym rozkładzie stężeń [244, 245]. Równolegle prowadzone były również badania eksperymentalne, gdzie zastosowanie gazowego wodoru, zamiast tradycyjnej elektrolizy, umożliwiło dokładne określenie warunków początkowych i brzegowych [246–249].

Przedstawiony powyżej okres, niezwykle intensywnej pracy naukowo badawczej i organizacyjnej obfitował również w dalsze prestiżowe wyróżnienia i nagrody. W 1983, w dowód uznania wielkich zasług na polu naukowym profesor Baranowski otrzymał doktorat *honoris causa* Politechniki w Göteborgu, a w 2 lata później – profesurę jubileuszową Chalmersa na tej uczelni.



Obrączka doktora *honoris causa*
Politechniki w Göteborgu, 1983 r.
Doctor honoris causa ring of
Chalmers Institute of Technology
in Gothenburg, 1983



Medal J. Śniadeckiego, 1984 r. (Fot. Aut.)
J. Śniadecki medal, 1984.



Następne międzynarodowe wyróżnienia i nagrody to: referat w Leopoldinie (1983), członkostwo w Międzynarodowej Akademii Nauk (1986) i półroczne stypendium Royal Society, wykład von Hofmanna Niemieckiego Towarzystwa Chemicznego (1987), a także członkostwo w Deutsche Bunsen Gesellschaft für Physikalische Chemie (1989), Akademii Nauk NRD (1990) i członkostwo honorowe Niemieckiego Towarzystwa Chemicznego (1990). W latach 1981–85 Profesor pełnił funkcję vice-prezesa, a w latach 1989–93 prezesa AIRAPT-u.

Natomiast nagrody i wyróżnienia od polskiego środowiska naukowego, to: członkostwo w Towarzystwie Naukowym Warszawskim (1981 r.) oraz w Towarzystwie Popierania i Krzewienia Nauk (1981 r.), medal J. Śniadeckiego (1984 r.), członkostwo honorowe PTChem (1987 r.), a także nagroda sekretarza naukowego PAN (1989 r.)

Wymienić tu trzeba również udział Profesora w Komitecie Nauk Chemicznych PAN (od 1981 r.), gdzie pracował przez wiele lat, a przez pierwsze 3 lata pełnił funkcję przewodniczącego Komitetu.

Kontakty naukowe Profesora z ośrodkami zagranicznymi, umożliwiły zaimportowanie do Zakładu Fizykochemii Ciała Stałego techniki wytwarzania wysokich ciśnień w kowadłach diamentowych. Pierwsze badania z wykorzystaniem tej techniki przeprowadzono w latach osiemdziesiątych w ośrodkach zagranicznych z part-



Prezes AIRAPTU
– prof. B. Baranowski otwiera XIII Zjazd
w Bangalore (Indie), 1991 r.
President of AIRAPT – prof. B. Baranowski
delivers opening speech on XIII Conference
in Bangalore (India), 1991



Z prof. A.L. Ruoffem, Colorado Springs,
1993 r.
With prof. A.L. Ruoff, Colorado Springs,
1993

nerami z Niemiec i USA. Aparatura, będąca na wyposażeniu Zakładu, umożliwiała wytwarzanie ciśnień do 50 GPa [250, 251]. Nowa technika, w połączeniu z dyfrakcją rentgenowską „in situ”, poszerzyła zakres obserwacji wywoływanych ciśnieniem przejść fazowych (z towarzyszącą im skokową zmianą stałej sieciowej lub przebudową struktury) oraz zmian objętości [224, 226, 250, 252–255]. Dzięki temu odkryto min. separację faz w $\text{PdH}_{0.6}$ [255], nie obserwowaną w innych wodorkach palladu oraz wyznaczono równania stanu dla aluminium [253], miedzi [254], palladu, niklu i chromu [250] oraz ich wodorków. Badania te pozwoliły na uzyskanie informacji nt. objętości wodoru w wodorkach pod ciśnieniami rzędu kilkudziesięciu GPa. Doprowadziły one m.in. do wniosku, że w granicznym przypadku, możliwym do realizacji pod bardzo wysokimi ciśnieniami, wiązanie wodoru w wodorkach jonowych i jonowo-kowalencyjnych przyjmie charakter metaliczny.

W pakiecie prac Profesora nie zabrakło również odniesienia do frapującego od lat zagadnienia – możliwości uzyskania metalicznego wodoru w stanie stałym [256–262], który zgodnie z postulatem Ascrofta [263] miałby własności nadprzewodzące w temperaturze pokojowej. W 1988 r. Hemlej i Mao odkryli w niskich temperaturach pod ciśnieniem 150 GPa nieciągłość przejścia wibronowego wodoru, początkowo błędnie przypisywaną „metalizacji” [264]. W przedstawionej przez siebie hipotezie [257], Profesor Baranowski próbuje tłumaczyć ten efekt radykalną zmianą symetrii w cząsteczce wodoru, wywołaną wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku i powstaniem dipoli $[\text{H}^+\text{H}^-]$. Kolejnym etapem, w wyższych ciśnieniach miałyby być utworzenie oddzielnych podsieci dodatnich i ujemnych jonów wodoru. Powstanie soli jonowej, nazwanej wodorkiem wodoru stanowiłoby – ze względów energetycznych, pośredni etap na drodze do metalizacji.

W kontynuacji badań, obejmujących właściwości kwaśnych soli ferroelektrycznych (w szczególności CsHSO_4) skoncentrowano się na oddziaływaniach z parą wodną. Opublikowane prace obejmują opis czynników wpływających na efektyw-

ność tych oddziaływań [190, 196, 197, 199], pomiary kinetyczne [192, 196, 197], oraz dalsze badania stabilności faz [190] i struktur fazowych [193]. Badania adsorpcji wody pozwoliły na wyjaśnienie przyczyny zaniku metastabilności faz w RbH_2PO_4 i CsHSO_4 [200]. Przeprowadzone metodą DSC wysokociśnieniowe badania jednortęcianu rtęciowego [189], dały w efekcie jednoznaczne usunięcie kontrowersji na temat tego związku. Eksperymenty opisane w [190, 192, 196, 197], a wcześniej także w [176], były pierwszymi zastosowaniami metody izopiesticznej w tego typu badaniach. Pod koniec lat 90. wprowadzono nową metodę – różnicową higrometrię skaningową (DSH) [198, 199], która w odróżnieniu od metody DSC, pozwalała efektywnie badać procesy absorpcyjne, zachodzące w warstwach powierzchniowych. Całościowe omówienie badań wpływu wilgotności i obróbki mechanicznej na własności superprotonowych przewodników podane zostało w pracy [195].

Histeresa, rozumiana tu jako różnica ciśnień tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej, była przedmiotem dyskusji od szeregu lat. Profesor Baranowski sklasyfikował sposoby podejścia do tego problemu, oraz przedstawił własną koncepcję, wyjaśniającą powstawanie histerezy [265, 266]. Zaproponowany przez Niego, uproszczony model został potwierdzony obliczeniami dla konkretnych układów.

W 1991 roku Profesor Baranowski został członkiem rzeczywistym PAN, gdzie działał min. w Centralnej Komisji, podejmującej decyzje w sprawach stopni i tytułu naukowego, a w roku 1994 – członkiem zagranicznym Narodowej Akademii Nauk Ukrainy. W tym samym roku, za całokształt osiągnięć naukowych otrzymał najwyższą nagrodę państwową od premiera RP. W kolejnych latach przyznane Mu zostały następne wyróżnienia i nagrody: złoty medal Bridgmana – wręczony na konferencji AIRAPT-u w Warszawie w 1995 r., wykład Basińskiego na Uniwersytecie Toruńskim (1997), Prezesurę Honorową PT Chem. (1997), medal Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie (1997) oraz wykład i medal Josta, Niemieckiego Towarzystwa Bunsena (1998). Niedługo po utworzeniu Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych Pan Profesor został jego członkiem honorowym.



Medal Bridgmana, 1995 r.
Bridgman medal, 1995

Medal Josta, 1998 r.
F.W. Jost medal, 1998

W wieku 70 lat Profesor Baranowski przestał kierować Zakładem Fizykochemii Ciała Stałego, jednak Jego pasja i zaangażowanie badawcze pozostały wciąż żywe. Jak dawniej, zjawiał się w Instytucie już ok. 7.00 rano, pozostając w nim przez długie, pracowite godziny. Nadal publikował [46, 197–200, 249, 260–262, 267–284], uczestniczył w radach naukowych oraz międzynarodowych konferencjach (w tym jako chairman honorowy międzynarodowej konferencji: „Hydrogen Materials

Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” /„ICHMS”/ na Ukrainie); sprawował także opiekę naukową nad kolejną pracą doktorską. Kierowane przez Pana Profesora badania, dotyczące tworzenia faz wodorkowych w stopach Pd-Ni, umożliwiły opisanie własności termodynamicznego układu Pd-Ni-H oraz doprowadziły do wyjaśnienia przyczyn ograniczenia głębokości wnikania w niklu [275–277]. Przez 7 następnych lat Profesor pracował również jako redaktor naczelny *Polish Journal of Chemistry*, zachowując wysoki poziom czasopisma. Należy dodać, że we wcześniejszych latach był On także redaktorem naczelnym *AIRAPT Newsletter*, oraz członkiem komitetów redakcyjnych czasopism takich, jak: *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, *Journal of Alloys and Compounds* i *High Pressure Research*.

Ogromny wkład Profesora Baranowskiego w rozwój fizyki i chemii ciała stałego, termodynamiki procesów nieodwracalnych oraz chemii fizycznej pod wysokimi ciśnieniami przełożył się na ok. 340 publikacji, z których 23% opublikowanych zostało pod wyłącznie własnym nazwiskiem, a 47% z jednym tylko współautorem. Wśród osób, z którymi współpracował, znajdują się nazwiska innych wybitnych uczonych, takich, jak I. Prigogin, F.A. Lewis, Ted B. Flanagan i E. Wicke. Po pomyślnych doświadczeniach z wykorzystaniem aparatury wysokociśnieniowej w ICHF PAN w Warszawie, technika wysokociśnieniowa została zastosowana i rozwinięta w Instytucie Fizyki Ciała Stałego AN ZSRR w Czernogółowce. Aparatura, zbudowana w Zakładzie Fizykochemii Ciała Stałego, pracuje dziś w wielu laboratoriach. Profesor Baranowski wykształcił i wypromował 20 doktorów, z których 7 również zostało profesorami, a tematyka prowadzonych przez Niego prac, wywarła zauważalny wpływ na badania podejmowane w innych zakładach ICHF PAN.

Od młodości odznaczał się wybitnym, wszechstronnym umysłem, łączącym talenty teoretyka i eksperymentatora. Warto dodać, że prywatnie interesował się również historią i literaturą. Emanował siłą osobowości, postawą codziennej, żołnierskiej walki z zadaniami i słabościami, czego również uczył swoich podopiecznych. Jego ognisty temperament i dystans, szczególnie wobec młodszych pracowników naukowych, szły w parze z dużym poczuciem humoru oraz postawą solidarnego wsparcia, życzliwości i pomocy, na jakie można było liczyć zwłaszcza w ważnych momentach. O wielkiej pasji, oraz wsparciu dla pracy innych ludzi świadczy również fakt, że pozostał naukowo aktywny i służył pomocą nawet w okresie załamania zdrowia, podczas pobytu w kolejnych ośrodkach leczniczych. Ostatnie lata, choć naznaczone chorobami, upłynęły Mu w aurze życzliwości dla świata i radosnego pokoju ducha, danego ludziom spełnionym. I niech ten piękny, pogodny nastrój oraz jak najlepsze zdrowie będą dane Panu Profesorowi na wiele jeszcze długich, następnych lat!

Lidia Dębowska

DOKTORZY WYPROMOWANI PRZEZ PROFESORA BARANOWSKIEGO (ICHF PAN)

DOCTORS PROMOTED BY PROFESSOR BARANOWSKI (IPC PAS)

1. Andrzej Fuliński, *Metoda elektrograwitacyjna*, 1960 r.
2. Jan Popielawski, *Procesy nieodwracalne w fazach powierzchniowych*, 1965 r.
3. Andrzej Cukrowski, *Procesy transportowe w ciekłych roztworach elektrolitów*, 1967 r.
4. Irena Czarnota-Kubaszewska, *Entalpia tworzenia wodoru i deuteru niklu*, 1967 r.
5. Tadeusz Skośkiewicz, *Opór elektryczny i siła termoelektryczna w układach Ni-H, Ni-Cu-H i Pd-H*, 1969 r.
6. Stanisław Majchrzak, *Rentgenowskie badania strukturalne układów Ni-H i Ni-Cu-H*, 1969 r.
7. Alfred Stroka, *Różnice w warunkach tworzenia i rozpadu wodoru i deuteru niklu*, 1970 r.
8. Tadeusz Romotowski, *Efekty rozdzielcze w przepływie lepkościowym*, 1970 r.
9. Andrzej L. Kawczyński, *Zagadnienia stabilności w układach z polaryzacją stężeniową i w metodzie elektrotermodyfuzyjnej*, 1972 r.
10. Krzysztof Bojarski, *Układ Cr-H w zakresie wysokich ciśnień gazowego wodoru*, 1973 r.
11. Antoni W. Szafranski, *Przewodnictwo elektryczne i ciepłe wybranych stopów układów Pd-H, Pd-Ag-H i Pd-Au-H*, 1976 r.
12. Marek Krukowski, *Badanie układów Ni-Mn-H i Mn-H w obszarze wysokich ciśnień gazowego wodoru*, 1977 r.
13. Stanisław Filipek, *Układy Ni-Fe-H(D) i Ni-Co-H(D) w warunkach wysokiego ciśnienia gazowego wodoru (deuteru)*, 1978 r.
14. Jacek Igalson, *Tunelowe badania nadprzewodnictwa w układach Pd-H*, 1978 r.
15. Sławomir Majorowski, *Dyfuzja wodoru i deuteru w stężonych fazach β -palladu w szerokim zakresie ciśnienia wodoru i deuteru oraz temperatury*, 1980 r.
16. Antoni Moroz, *Krzepnięcie mieszanin benzen-toluen i benzen-tiofen w warunkach izotermicznych w obszarze wysokich ciśnień*, 1982 r.
17. Marek Tkacz, *Wybrane własności termodynamiczne i elektryczne układu miedź-nikiel w obszarze wysokich ciśnień gazowego wodoru*, 1984 r.
18. Krzysztof Wyrzykowski, *Wybrane własności termodynamiczne i optyczne cienkich warstw wodoru palladu i wodoru niklu*, 1989 r.
19. Danuta Dudek, *Ciśnienie krzepnięcia wybranych rozcieńczonych roztworów w benzenie w warunkach wysokich ciśnień*, 1992 r.
20. Lidia Dębowska, *Tworzenie faz wodorkowych w stopach Pd-Ni*, 2005 r.

MONOGRAFIE, ARTYKUŁY PRZEGLĄDOWE, REFERATY, DYKUSJE

1. B. Baranowski, *Neskolko zamieczianij o rabotie S.I. Drakina: Pierienos i raspredielenie komponentow metalicznych spławow w elektriceskom polie*, *Żurn. Fiz. Chim.*, 1954, **28**, 1676.
2. B. Baranowski, *Uwaga o krytyce A. Euckena kinetycznej teorii termodyfuzji w cieczy*, *Rocz. Chem.*, 1954, **28**, 283.
3. M. Sarnowski, B. Baranowski, J. Zygałdo, *Badania nad przebiegiem prężności par roztworów wodnych trójskładnikowych III*, *Przem. Chem.*, 1955, **11**, 425.
4. B. Baranowski, J. Demichowicz, *Termodyfuzja w fazie ciekłej*, *Wiad. Chem.*, 1955, **9**, 379.
5. B. Baranowski, *Matematyczne ujmowanie problemów chemicznych*, II Konf. Teoret. Chem. Pol., PWN Warszawa 1956, str. 135.
6. B. Baranowski, *Termodynamika procesów nieodwracalnych*, *Wiad. Chem.*, 1956, **10**, 665.

7. B. Baranowski, *Posledstwija istotkowanija jawlienija termiczeskoj difuzji w mietalach po I.A. Odingu*, Žurn. Fiz. Chim., 1956, **30**, 696.
8. J. Demichowicz, B. Baranowski, *Elektrotermodyfuzja w wodnych roztworach elektrolitów*, Prace Konf. Elektrochem., PWN Warszawa 1957, str. 819.
9. B. Baranowski, *Termodynamiczne ujęcie zjawisk dyfuzji i wędrówki w polu elektrycznym w ciekłych stopach metalicznych*, Prace Konf. Elektrochem., PWN Warszawa 1957, str. 851.
10. B. Baranowski, *Termodynamika procesów nieodwracalnych w zastosowaniu do zjawisk dyfuzyjnych*, Prace Konf. Elektrochem., PWN Warszawa 1957, str. 795.
11. M. Sarnowski, B. Baranowski, *Własności antyraoultowskie niektórych roztworów trójskładnikowych*, Prace Konf. Elektrochem., PWN Warszawa 1957, str. 755.
12. B. Baranowski, *Uwaga o „Propozycji klasyfikacji i definicji układów dla celów termodynamiki chemicznej” Tomassiego*, Roczn. Chem., 1957, **31**, 361.
13. B. Baranowski, *Termodynamika procesów nieodwracalnych w chemii fizycznej*, Wiad. Chem., 1961, **9**, 553.
14. Z. Szklarska-Śmiałowska, B. Baranowski, *Das Problem des Eindringens und der Desorption des Wasserstoffes an Elektrolyt-Nickel*, Bergakad., 1962, **4-5**, 272.
15. Czarnota, B. Baranowski, *Enthalpy of formation of nickel hydride and deuteride*, Proc. Conf. on some aspects of phys. chem., Budapest, 1966, str. 689.
16. B. Baranowski, *Chemia fizyczna w zakresie wysokich ciśnień statycznych*, Wiad. Chem., 1971, **4**, 241.
17. B. Baranowski, A.L. Kawczyński, *An electrochemical analogon of the Benard stability problem*, Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations, eds.: P. Glandsdorff, I. Prigogine, Mans, 1971.
18. B. Baranowski, *High pressure research on palladium-hydrogen systems*, Plat. Met. Rev., 1972, **16**, 10.
19. B. Baranowski, *Thermodynamics of metal/hydrogen systems at high pressures*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1972, **76** (8), 715.
20. B. Baranowski, *Möglichkeiten der Darstellung von metallischem Wasserstoff*, Z. Chem., 1973, **13**, 281.
21. B. Baranowski, *Nierównowagowa termodynamika w chemii fizycznej*, PWN Warszawa 1974.
22. B. Baranowski, *Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik in der physikalischen Chemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1975.
23. B. Baranowski, T. Skośkiewicz, A.W. Szafranski, *The metallic behaviour of hydrogen in palladium*, Fiz. Niz. Temp., 1975, **1**, 616.
24. B. Baranowski, *Metal-Hydrogen Systems at High Hydrogen Pressures*, in Hydrogen in Metals II, eds: G. Alefeld, J. Völkl, Topics in Applied Physics, Springer-Verlag, 1978, **29**, 159.
25. B. Baranowski, *Preparation of metallic hydrides by high pressure gaseous hydrogen*, High Pressure Science and Technology, VI AIRAPT Conf., Plenum Press, N.Y., 1979, **1**, 238.
26. B. Baranowski, F.A. Lewis, *High pressure studies of palladium alloy/hydrogen systems*, High Pressure Science and Technology, VI AIRAPT Conf., Plenum Press, N. Y., 1979, **1**, 241.
27. B. Baranowski, T. Skośkiewicz, *High hydrogen pressures in superconductivity*, High pressure and low temperature, eds: C. W. Chu and J. A. Woollann, Plenum Press, N.Y. 1978, p. 43.
28. H.J. Bauer, B. Baranowski, *In situ measurements of changes of ferromagnetism caused by high pressure gaseous hydrogen*, High Pressure Science and Technology, VI AIRAPT Conf. 1, Plenum Press, N.Y., 1979, 248.
29. B. Baranowski, *Termodynamika a życie*, Wiad. Chem., 1979, **2**, 67.
30. B. Baranowski, *Metal-hydrogen systems in the high pressure range*, Z. phys. Chem. N. F., 1979, **114**, 59.

31. B. Baranowski, *Structural aspects of linear non-equilibrium thermodynamics*, Proc. 6th Int. Conf. on Thermodyn., Merseburg (GDR) 1980, p. 83.
32. B. Baranowski, *60 lat Polskiego Towarzystwa Chemicznego*, Wiad. Chem., 1980, **1**, 1.
33. B. Baranowski, *Some chemical reactions under high static pressures*, Chem. Stos., 1980, **4**, 453.
34. B. Baranowski, *Some thermodynamical comments to the origin and evolution of life*, Viva origino, 1981, **9**, 49.
35. B. Baranowski, *Unterschiedliche Reaktivität mit Wasserstoff in amorphen und kristallinen Metallen*, 14. Metalltagung in der D.D.R. „Amorphe metallische Werkstoffe, Dresden 1981, str. 252.
36. B. Baranowski, *High pressure research as a contribution to systematic in chemistry*, Int. Döbereiner Kolloq., F. Schiller, Universität Jena 1981, str. 120.
37. B. Baranowski, *Hydride formation at high hydrogen pressure*, Metal Hydrides, ed.: G. Bambakidis, Plenum Press, New York 1981, p. 193.
38. B.-E. Mellander, B. Baranowski, A. Lundén, *Measurements of transition enthalpies at high pressure by differential scanning calorimetry (DSC)*, H. Press. Res. Ind, eds: C-M Backman, T. Johannisson, L. Tegnér, Uppsala 1982, str. 428.
39. B. Baranowski, *Dissipative structures*, Chem. Stos., 1982, **3-4**, 287.
40. B. Baranowski, S. Majorowski, *Diffusion coefficient of hydrogen and deuterium in nearly stoichiometric palladium hydride and deuteride*, Proc. 8 AIRAPT Conf., High Press. Res. Indust., Uppsala 1982, str. 434.
41. B. Baranowski, *Struktury dyssypacyjne – nowe spojrzenie na rzeczywistość*, Delta, 1982, **8**, 104.
42. B. Baranowski, *Investigation of some metal-hydrogen systems in the high pressure region*, J. Less-Common Met., 1984, **101**, 115.
43. B. Baranowski, *Struktury dyssypatywne*, Chemia w szkole, 1984, **4**, 171.
44. B. Baranowski, *Propositions for classifications of dissipative structures*, Polish J. Chem., 1985, **59**, 643.
45. S. Filipek, B. Baranowski, *Preparation of metallic hydrides by high pressure techniques*, – 6th Int. Symp. “High Purity Mat. Scien. Technol.”, Dresden (GDR), 1985, str. 90.
46. F.A. Lewis, K. Kandasamy, B. Baranowski, *The “uphill” diffusion of hydrogen*, Platinum Met. Rev., 1988, **32**, 22.
47. F.A. Lewis, K. Kandasamy, B. Baranowski, S.G. McKee, J.P. Magennis, P.J.M. Ssebuwufu, S.E.J. Bell, T.J. McBride, *Some consequences of Stoney (diffusion elastic) and Gorsky effects on permeation of hydrogen through metal membranes*, Proc. IV Int. Conf. on “Hydrogen and Materials”, Beijing 1988, eds: P. Aron and Chen, 1989, str. 124.
48. B. Baranowski, F.A. Lewis, *Non-local non-fickian diffusion of hydrogen in metals*, Ber. Busenges., Phys. Chem., 1989, **93**, 1225.
49. B. Baranowski, *Thermodynamics of membrane processes*, Adv. Membran. Phenom. Processes, eds: A.M. Mika, P.Z. Winnicki, Wrocław Technical University Press, Wrocław 1989, str. 15.
50. B. Baranowski, *Dissipative Strukturen als ein energetisches Problem*, Nova Acta Leopoldina N.F., 1989, **60**, 91.
51. B. Baranowski, S. Filipek, *Synthesis of metal hydrides in “High Pressure Chemical Synthesis”*, eds: J. Jurczak and B. Baranowski, Elsevier 1989, str. 55.
52. B. Baranowski, *Non-equilibrium thermodynamics as applied to membrane transport*, J. Membrane Sc., 1991, **57**, 119.
53. B. Baranowski, M. Tkacz, S. Majchrzak, *Pressure dependence of hydrogen volume in some metallic hydrides*, Molecular Systems Under High Pressure, eds.: R. Pucci, G. Piccitto, Elsevier 1991, str. 139.
54. B. Baranowski, *A quantitative approach to the hysteresis in some hydrides of transition metals*, Z. phys. Chem., 1993, **179**, 73.

55. D. Dudek, B. Baranowski, *Liquid-solid transition pressures of binary mixtures in isothermic conditions (pressometry)*, Polish J. Chem., 1994, **68**, 1267.
56. M. Tkacz, B. Baranowski, *Structural investigations under high pressure conditions*, Fresenius J. Anal. Chem., 1994, **349**, 97.
57. B. Baranowski, *Chemical approach to the possibility of hydrogen hydride formation*, Proc. XV AIRAPT Conf. Warsaw 1995, World Scient. Publ. Co, Singapore 1996, str. 524.
58. A. Lundén, B. Baranowski, M. Friesel, *Influence of humidity and mechanical treatment on the properties of superprotonic conductors*, Ferroelectrics., 1995, **167**, 33.
59. B. Baranowski, *My adventure with hydrogen*, Proc. XV AIRAPT Conf. Warsaw 1995. World Sc. Publ. Co., Singapore, 1996, str. 3.
60. B. Baranowski, *Wodór i układy metal-wodór w obszarze wysokich ciśnień*, Biul. Inst. Chem. Fiz. i Teoret. Polit. Wrocl., 1996, **2**, str. 33.
61. B. Baranowski, *Hydrogen – a unique element*, Modern Science of Materials, The 21 th Century Nation. Acad., Sci. Ukr., Kyiv 1998, str. 274.
62. B. Baranowski, *40 lat wodorku niklu*, Wiad. Chem., 1999, **53**, 446.
63. B. Baranowski, L. Dębowska, *The nature of phase transitions in Me-H Systems. Coherent and Incoherent Equilibria*. Polish J. Chem., 2003, **77**, 1213.
64. B. Baranowski, S. Filipek, *45 years of nickel hydride. History and Perspectives*, J. Alloys & Comp., 2005, **404-406**, 2.
65. B. Baranowski, L. Dębowska, *Relations between superconducting transition temperatures and corresponding hydrogen activities of palladium hydride samples*, Polish J. Chem., 2006, **80**, 843.
66. B. Baranowski, L. Dębowska, *Remarks on Superconductivity in Pd-H*, J. Alloys & Comp., 2007, **437**, L4.
67. B. Baranowski, L. Dębowska, *Kinetic and thermodynamic hysteresis in transition metal-hydrogen systems*, J. Alloys & Comp., 2007, **440**, L1.
68. L. Dębowska, B. Baranowski, *Thermodynamics and electrochemistry in Pd-H and Ni-H systems*, Polish J. Chem., 2008, **82**, 643.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] B. Baranowski, Naturwiss., 1951, **38**, (17), 405.
- [2] B. Baranowski, Wiad. Chem., 1956, **10**, 665.
- [3] B. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci., 1955, **3**, 117.
- [4] B. Baranowski, Roczn. Chem., 1956, **30**, 841.
- [5] B. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci., 1956, **4**, 465.
- [6] B. Baranowski, Biul. PAN., 1954, **2**, 227.
- [7] B. Baranowski, Roczn. Chem., 1955, **29**, 586.
- [8] B. Baranowski, *Matematyczne ujmowanie problemów chemicznych*, II Konf. Teoret. Chemików. Pol., PWN Warszawa 1956, str. 135.
- [9] M. Sarnowski, B. Baranowski, J. Zygałdo, Bull. Acad. Polon. Sci., 1955, **3**, 453.
- [10] M. Sarnowski, B. Baranowski, J. Zygałdo, Bull. Acad. Polon. Sci., 1955, **3**, 457.
- [11] M. Sarnowski, B. Baranowski, J. Zygałdo, Przem. Chem., 1955, **11**, 425.
- [12] B. Baranowski, S. Korczak, M. Sarnowski, J. Roczn. Chem., 1956, **30**, 337.
- [13] B. Baranowski, J. Demichowicz, Roczn. Chem., 1952, **26**, 488.
- [14] B. Baranowski, J. Demichowicz, Roczn. Chem., 1953, **27**, 494.
- [15] B. Baranowski, Roczn. Chem., 1954, **28**, 587.
- [16] B. Baranowski, Biul. Polon. Acad. Sci., 1954, **9**, 439.

- [17] B. Baranowski, J. Demichowicz, Biul. PAN, 1954, **2**, 439.
- [18] B. Baranowski, J. Demichowicz, Roczn. Chem., 1955, **29**, 603.
- [19] B. Baranowski, A. Witkowski, Roczn. Chem., 1956, **30**, 527.
- [20] B. Baranowski, *Metoda elektrotermodyfuzyjna*. Praca doktorska, 1956 r.
- [21] B. Baranowski, J. Demichowicz-Pigoniowa, Roczn. Chem., 1957, **31**, 927.
- [22] B. Baranowski, J. Demichowicz-Pigoniowa, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, 1957, **5**, 83.
- [23] B. Baranowski, A. Fuliński, Roczn. Chem., 1957, **31**, 1231.
- [24] B. Baranowski, A. Fuliński, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, 1957, **5**, 65.
- [25] B. Baranowski, A. Barański, A. Fuliński, Roczn. Chem., 1957, **31**, 229.
- [26] B. Baranowski, A. Fuliński, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chem. géol. et géogr., 1958, **6**, 625.
- [27] B. Baranowski, A. Fuliński, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, 1957, **5**, 821.
- [28] B. Baranowski, A. Fuliński, Roczn. Chem., 1958, **32**, 303.
- [29] B. Baranowski, A. Fuliński, Roczn. Chem., 1958, **32**, 871.
- [30] B. Baranowski, A. Fuliński, Roczn. Chem., 1960, **34**, 587.
- [31] A. Stroka, B. Baranowski, M. Sarnowski, Roczn. Chem., 1957, **31**, 1025.
- [32] A. Barański, B. Baranowski, M. Sarnowski, Przem. Chem., 1957, **13**, 505.
- [33] B. Baranowski, H.P. Jacob, M. Sarnowski, Naturwiss., 1957, **44** (2), 1.
- [34] B. Baranowski, H.P. Jacob, M. Sarnowski, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., 1958, **6**, 31.
- [35] B. Baranowski, H.P. Jacob, M. Sarnowski, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., 1958, **6**, 39.
- [36] B. Baranowski, H.P. Jacob, M. Sarnowski, Z. Phys. Chem., 1961, **216**, 215.
- [37] W. Mazgaj, M. Sarnowski, B. Baranowski, Roczn. Chem., 1963, **37**, 1089.
- [38] M. Sarnowski, B. Baranowski, Prace Konf. Elektrochem., PWN Warszawa 1957, str. 755.
- [39] B. Baranowski, M. Sarnowski, Przem. Chem., 1957, **13**, 270.
- [40] B. Baranowski, M. Sarnowski, Roczn. Chem., 1958, **32**, 135.
- [41] M. Sarnowski, B. Baranowski, in: Electrolytes, Pergamon Press, 1962, str. 187.
- [42] M. Sarnowski, B. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., 1962, **10**, 101.
- [43] M. Sarnowski, B. Baranowski i in., Z. Phys. Chem., 1965, **228**, 310.
- [44] B. Baranowski, Bull. Acad. roy. Belg., 1958, **44**, 647.
- [45] B. Baranowski, Chem. Stos., 1982, **3-4**, 287.
- [46] B. Baranowski, Wiad. Chem., 1999, **53**, 446.
- [47] B. Baranowski, Z. Szklarska-Śmiałowska, M. Śmiałowski, Bull. Acad. Polon. Sci., 1957, **5**, 191.
- [48] B. Baranowski, Z. Szklarska-Śmiałowska, M. Śmiałowski, Bull. Acad. Polon. Sci., 1958, **6**, 179.
- [49] B. Baranowski, M. Śmiałowski, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., géol. et géogr., 1959, **7**, 663.
- [50] B. Baranowski, M. Śmiałowski, J. Phys. Chem. Solids, 1959, **12**, 206.
- [51] B. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim. géol., 1959, **7**, 897.
- [52] B. Baranowski, Naturwiss., 1959, **46**, 666.
- [53] D.P. Smith, Hydrogen in metals, Chicago, 1948 r.
- [54] F.A. Lewis, The Palladium Hydrogen System, Acad. Press, London, N.Y. 1967.
- [55] A. Janko, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., 1960, **8**, 131.
- [56] A. Janko, Naturwiss., 1960, **47**, 225.
- [57] B. Baranowski, Z. Szklarska, Electrochem. Acta, 1964, **9**, 1497.
- [58] B. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., géol. 1959, **7**, 891.
- [59] B. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., géol. 1959, **7**, 887.
- [60] B. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., 1962, **10**, 451.
- [61] A. Stroka, B. Baranowski, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., 1962, **10**, 147.
- [62] B. Baranowski, S. Majchrzak, Roczn. Chem., 1968, **42**, 1137.
- [63] B. Baranowski, K. Bocheńska, Roczn. Chem., 1964, **38**, 1419.
- [64] B. Baranowski, K. Bocheńska, Z. phys. Chem. N.F., 1965, **45**, 140.

- [65] B. Baranowski, I. Czarnota, *Naturwiss.*, 1964, **51**, 262.
- [66] I. Czarnota, B. Baranowski, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 1966, **14**, 191.
- [67] B. Baranowski, R. Wiśniewski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1966, **14**, 273.
- [68] B. Baranowski, *Phys. Stat. Sol.*, 1964, **7**, K141.
- [69] B. Baranowski, *Acta Metallurg.*, 1964, **12**, 322.
- [70] B. Baranowski, K. Bocheńska, S. Majchrzak, *Rocz. Chem.*, 1967, **41**, 2071.
- [71] B. Baranowski, J. Szymaszek, *Phys. Stat. Sol.*, 1967, **20**, K 37.
- [72] B. Baranowski, T. Skośkiewicz, *Acta Phys. Polon.*, 1968, **33**, 349.
- [73] B. Baranowski, A. Freilich, *Rocz. Chem.*, 1968, **42**, 1983.
- [74] B. Baranowski, R. Wiśniewski *J. Phys. Chem. Solids*, 1968, **29**, 1275.
- [75] T. Skośkiewicz, B. Baranowski, *Phys. Stat. Sol.*, 1968, **30**, K33.
- [76] B. Baranowski, R. Wiśniewski, *Phys. Stat. Sol.*, 1969, **35**, 593.
- [77] T. Skośkiewicz, B. Baranowski, *Solid State Commun.*, 1969, **7**, 647.
- [78] B. Baranowski, W. Bujnowski, *Rocz. Chem.*, 1970, **44**, 2271.
- [79] T. Skośkiewicz, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1972, **11**, K123.
- [80] E.H. Amagat, *Ann. Chim. Phys.* 1893, **29**, 1.
- [81] B. Baranowski, *Metal-Hydrogen Systems at High Hydrogen Pressures*, in *Hydrogen in Metals II*, eds: G. Alefeld, J. Völkl, *Topics in Applied Physics*, 1978, **29**, 159. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [82] P.S. Perminov, A.A. Orlov, A.N. Frumkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1952, **84**, 749.
- [83] P.L. Levine, K.E. Weale, *Trans. Faraday Soc.*, 1960, **56**, 357.
- [84] P.W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 1924, **59**, 173.
- [85] A. Michels, W. de Graaf, T. Wassenaar, J.M. Levelt, P. Louverse, *Physica* 1959, **25**, 25; W. de Graaf: *Compressibility Isotherms and Thermodynamic Functions of Hydrogen and Deuterium. Conclusions Regarding the Intermolecular Field*. Thesis, Amsterdam 1960.
- [86] B. Baranowski, *Prace Konf. Elektrochem.*, PWN Warszawa 1957, str. 851.
- [87] B. Baranowski, A.S. Cukrowski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1961, **9**, 253.
- [88] B. Baranowski, A.S. Cukrowski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1962, **10**, 135.
- [89] B. Baranowski, A.S. Cukrowski, *Archiw. Hutn.*, 1964, **9**, 31.
- [90] B. Baranowski, *Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim.*, 1961, **9**, 159.
- [91] B. Baranowski, J. Popielawski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1962, **10**, 445.
- [92] B. Baranowski, J. Popielawski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1963, **11**, 33.
- [93] B. Baranowski, J. Popielawski, *Bull. Polon. Acad. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1963, **11**, 39.
- [94] B. Baranowski, J. Popielawski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1963, **11**, 253.
- [95] B. Baranowski, A. Fuliński, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. Géol. et Géogr.*, 1959, **7**, 657.
- [96] B. Baranowski, A. Fuliński, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. Géol. et Géogr.*, 1959, **7**, 911.
- [97] B. Baranowski, A. Fuliński, *Rocz. Chem.*, 1961, **35**, 1103.
- [98] B. Baranowski, A. Fuliński, *Rocz. Chem.*, 1961, **35**, 1459.
- [99] B. Baranowski, J. Popielawski, *Rocz. Chem.*, 1962, **36**, 1683.
- [100] B. Baranowski, J. Popielawski, *Rocz. Chem.*, 1964, **38**, 483.
- [101] B. Baranowski, T. Romotowski, *Phys. Fluids*, 1964, **7**, 163.
- [102] B. Baranowski, T. Romotowski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1964, **12**, 71.
- [103] B. Baranowski, T. Romotowski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1964, **12**, 127.
- [104] B. Baranowski, A.S. Cukrowski, *Z. Phys. Chem.*, 1965, **228**, 292.
- [105] B. Baranowski, A.S. Cukrowski, *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 1831.
- [106] A.S. Cukrowski, B. Baranowski, *Z. Phys. Chem.*, 1969, **240**, 167.
- [107] A.S. Cukrowski, B. Baranowski, *Z. Phys. Chem.*, 1969, **240**, 253.
- [108] A.S. Cukrowski, B. Baranowski, *Rocz. Chem.*, 1969, **43**, 1075.
- [109] A.S. Cukrowski, B. Baranowski, *Nukleonika*, 1967, **12**, 839.

- [110] A.L. Kawczyński, B. Baranowski, *Rocz. Chem.*, 1969, **43**, 2023.
- [111] B. Baranowski, T. Romotowski, *Rocz. Chem.*, 1970, **44**, 1795.
- [112] J. Popielawski, B. Baranowski, *Molec. Phys.*, 1965, **9**, 59.
- [113] B. Baranowski, *Bull. Acad. roy. Belg.*, 1961, **47**, 111.
- [114] B. Baranowski, J. Popielawski, *Acta Phys. Polon.*, 1966, **30**, 821.
- [115] B. Baranowski, J. Van de Ree, *Physica*, 1965, **31**, 1428.
- [116] B. Baranowski, A. Haring, A. E. de Vries, *Physica*, 1966, **32**, 2201.
- [117] B. Baranowski, A.E. de Vries, A. Haring, R. Paul, *Adv. Chem. Phys.*, 1969, **16**, 101.
- [118] I. Prigogine, R. Buess, *Acad. Roy. Belg. Bull. Cl., Sc.*, 1952, **38**, 851.
- [119] B. Baranowski, *Nierównowagowa termodynamika w chemii fizycznej*, PWN Warszawa 1974.
- [120] B. Baranowski, *Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik in der physikalischen Chemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1975.
- [121] B. Baranowski, K. Bojarski, *Rocz. Chem.*, 1972, **46**, 525.
- [122] B. Baranowski, M. Tkacz, *Rocz. Chem.*, 1974, **48**, 713.
- [123] M. Krukowski, B. Baranowski, *Rocz. Chem.*, 1975, **49**, 1183.
- [124] G. Wolf, B. Baranowski, *J. Phys. Chem. Solids*, 1971, **32**, 1649.
- [125] B. Baranowski, K. Bocheńska, *Rep.: Atomic Transport in Solids and Liquids*, Eds.: A. Lodding and T. Lagerwall, Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen, 1971, p.360.
- [126] B. Baranowski, S. Filipek, *Rocz. Chem.*, 1973, **47**, 2165.
- [127] S. Filipek, B. Baranowski, *Rocz. Chem.*, 1975, **49**, 1149.
- [128] H.J. Bauer, B. Baranowski, *phys. stat. sol. (a)*, 1977, **40**, K35.
- [129] T.B. Flanagan, B. Baranowski, S. Majchrzak, *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 4299.
- [130] B. Baranowski, S. Majchrzak, Ted B. Flanagan, *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 35.
- [131] A.W. Szafrąński, B. Baranowski, *phys. stat. sol. (a)*, 1972, **9**, 435.
- [132] B. Baranowski, F.A. Lewis, S. Majchrzak, R. Wiśniewski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1972, **68**, 653.
- [133] B. Baranowski, S. Filipek, *Rocz. Chem.*, 1971, **45**, 1353.
- [134] H. J. Bauer, B. Baranowski, *High Pressure Science & Technology*, VI AIRAPT Conf., Plenum Press, N.Y. 1979, **1**, 248.
- [135] S. Filipek, B. Baranowski, *Polish J. Chem.*, 1979, **53**, 951.
- [136] M. Krukowski, B. Baranowski, *J. Less-Common Met.*, 1976, **49**, 385.
- [137] H.J. Schenk, H.J. Bauer, B. Baranowski, *phys. stat. sol. (a)*, 1979, **52**, 195.
- [138] H.J. Schenk, H.J. Bauer, B. Baranowski, *High Pressure Science & Technology*, Eds.: B. Vodar, Ph. Marteau, Pergamon Press, Oxford and N.Y., 1980, str. 444.
- [139] S. Filipek, B. Baranowski, M. Yoneda, *Rocz. Chem.*, 1977, **51**, 2243.
- [140] B. Baranowski, M. Tkacz, W. Bujnowski, *Rocz. Chem.*, 1975, **49**, 437.
- [141] B. Baranowski, M. Tkacz, *Europhys. Conf. Abstr.*, 1975, **1A**, 108.
- [142] B. Baranowski, M. Tkacz, *Polish J. Chem.*, 1980, **54**, 819.
- [143] B. Baranowski, S. Majchrzak, T.B. Flanagan, *J. Phys. F: Metal. Phys.*, 1971, **1**, 258.
- [144] Peisl, *Lattice Strain due to Hydrogen in Metals, in Hydrogen in Metals I*, eds: G. Alefeld, and J. Völkl, Topics in Applied Physics, 1978, **28**, 53.
- [145] M. Tkacz, B. Baranowski, *Rocz. Chem.*, 1976, **50**, 2159.
- [146] T.B. Flanagan, S. Majchrzak, B. Baranowski, *Phil. Mag.*, 1972, **25**, 257.
- [147] P. Merker, G. Wolf, B. Baranowski, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1974, **26**, 167.
- [148] A.W. Szafrąński, T. Skośkiewicz, B. Baranowski, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1976, **37**, K163.
- [149] T. Skośkiewicz, A.W. Szafrąński, W. Bujnowski, B. Baranowski, *J. Phys. C.*, 1974, **7**, 2670.
- [150] T. Skośkiewicz, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1971, **6**, 29.
- [151] R. Wiśniewski, A.J. Rostowski, *Phys. Rev. B*, 1971, **3**, 251.

- [152] S. Majchrzak, B. Baranowski, W. Bujnowski, M. Krukowski, *Rocz. Chem.*, 1972, **46**, 1173.
- [153] A.W. Szafranski, B. Baranowski, *J. Phys. E.: Scien. Instr.*, 1975, **8**, 823.
- [154] M. Kuballa, B. Baranowski, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1974, **78**, 335.
- [155] H. Kehlen, B. Baranowski, *Rocz. Chem.*, 1976, **50**, 573.
- [156] H. Kehlen, B. Baranowski, *Rocz. Chem.*, 1977, **51**, 115.
- [157] H. Kehlen, B. Baranowski, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 1977, **2**, 169.
- [158] H. Kehlen, B. Baranowski, J. Popielawski, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 1972, **86**, 282.
- [159] B. Baranowski, A.L. Kawczyński, *Rocz. Chem.*, 1970, **44**, 2447.
- [160] B. Baranowski, A.L. Kawczyński, *Electrochim. Acta*, 1972, **17**, 695.
- [161] A.L. Kawczyński, B. Baranowski, *Rocz. Chem.*, 1973, **47**, 1533.
- [162] B. Baranowski, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 1980, **5**, 67.
- [163] B. Baranowski, A. Lundén, P.-A. Gustafsson, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1975, **31**, K61.
- [164] B. Baranowski, J.E. Bowling, A. Lundén, *J. de Physique*, 1976, **37**, C7-407.
- [165] B. Baranowski, A. Lundén, *Fast Ion Transport in Solids*, eds: Vashishta, Mundy, Shenoy, Elsevier 1979, p 193.
- [166] B.-E. Mellander, J.E. Bowling, B. Baranowski, *Phys. Scripta*, 1980, **22**, 541.
- [167] B.-E. Mellander, B. Baranowski, A. Lundén, *Phys. Rev. B.*, 1981, **23**, 8.
- [168] B.-E. Mellander, B. Baranowski, A. Lundén, *High Pressure in Research and Industry*, eds: C-M Backman, T. Johansson, L. Tegnér. Uppsala 1982, str. 428.
- [169] B. Baranowski, M. Friesel, A. Lundén, *Solid State Ionics*, 1983, **9&10**, 1179.
- [170] M. Friesel, A. Lundén, B. Baranowski, *Phys. Rev. B.*, 1985, **32**, 2506.
- [171] A. Lundén, M. Friesel, B. Baranowski, *Transport-Structure Relations in Fast Ion and Mixed Conductors*, Proc. 6 th Risø In. Symp. on Metallurgy and Materials Science, 1985; eds: F.W. Poulsen, N. Hessel Andersen, K. Clausen, S. Skaarup and O. Toft Sørensen, str. 407.
- [172] B. Baranowski, M. Friesel, A. Lundén, *Physica*, 1986, **139&140B**, 263.
- [173] B. Baranowski, M. Friesel, A. Lundén, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 7753.
- [174] B. Baranowski, M. Friesel, A. Lundén, *Z. Naturforsch.*, 1986, **41a**, 733.
- [175] B. Baranowski, M. Friesel, A. Lundén, *Z. Naturforsch.*, 1986, **41a**, 981.
- [176] B. Baranowski, M. Friesel, A. Lundén, *Z. Naturforsch.*, 1987, **42a**, 565.
- [177] M. Friesel, B. Baranowski, *Phys. Scripta*, 1987, **35**, 34.
- [178] B. Baranowski, M. Friesel, A. Lundén, *Phys. Scripta*, 1988, **37**, 209.
- [179] B. Baranowski, M. Friesel, A. Lundén, *Proc. Electrochem. Soc.*, **88-3**, *Electro-Ceramics and Solid State Ionics*, 1987, eds: H. L. Tuller, D. M. Smyth, 1988, str. 157.
- [180] B. Baranowski, M. Friesel, A. Lundén, *Z. phys. Chem.*, 1988, **269**, 585.
- [181] M. Friesel, B. Baranowski, A. Lundén, *Thermochim. Acta*, 1988, **131**, 191.
- [182] B. Baranowski, M. Friesel, A. Lundén, *Solid State Ionics*, 1988, **28**, 194.
- [183] B. Baranowski, M. Friesel, A. Lundén, *Physica A*, 1989, **156**, 353.
- [184] M. Friesel, A. Lundén, B. Baranowski, *High Temp. – High Press.*, 1989, **21**, 177.
- [185] M. Friesel, B. Baranowski, A. Lundén, *Solid State Ionics*, 1989, **35**, 85.
- [186] M. Friesel, A. Lundén, B. Baranowski, *Solid State Ionics*, 1989, **35**, 91.
- [187] M. Friesel, B. Baranowski, A. Lundén, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 1113.
- [188] M. Friesel, B. Baranowski, A. Lundén, *Z. Naturforsch.*, 1990, **45a**, 1045.
- [189] B. Baranowski, M. Friesel, A. Lundén, *Polish J. Chem.*, 1991, **65**, 1313.
- [190] B. Baranowski, A. Lundén, *Z. Naturforsch.*, 1991, **46a**, 405.
- [191] A. Lundén, B. Baranowski, M. Friesel, *Ferroelectrics*, 1991, **124**, 103.
- [192] B. Baranowski, A. Lundén, *Polish J. Chem.*, 1993, **67**, 973.
- [193] J. Lipkowski, B. Baranowski, A. Lundén, *Polish J. Chem.*, 1993, **67**, 1867.
- [194] B. Baranowski, J. Lipkowski, A. Lundén, *J. Solid, State Chem.*, 1995, **117**, 412.

- [195] A. Lundén, B. Baranowski, M. Friesel, *Ferroelectrics.*, 1995, **167**, 33.
- [196] B. Baranowski, A. Lundén, *Polish J. Chem.*, 1996, **70**, 906.
- [197] B. Baranowski, A. Lundén, *Polish J. Chem.*, 1997, **71**, 1579.
- [198] B. Baranowski, A. Lundén, *Polish J. Chem.*, 1998, **72**, 146.
- [199] B. Baranowski, A. Lundén, *Polish J. Chem.*, 2000, **74**, 1463.
- [200] B. Baranowski, A. Lundén, *Z. Naturforsch.*, 2001, **56a**, 869.
- [201] B. Baranowski, *Polish J. Chem.*, 1978, **52**, 189.
- [202] B. Baranowski, A. Moroz, *Polish J. Chem.*, 1982, **56**, 379.
- [203] B. Baranowski, E. Soszyńska, *Polish J. Chem.*, 1982, **56**, 1115.
- [204] B. Baranowski, A. Moroz, *Z. Phys. Chem.*, 1983, **264**, 235.
- [205] B. Baranowski, J. Przeor, *Polish J. Chem.*, 1985, **59**, 635.
- [206] D. Dudek, B. Baranowski, *Polish J. Chem.*, 1991, **65**, 1357.
- [207] D. Dudek, B. Baranowski, *Polish J. Chem.*, 1991, **65**, 1785.
- [208] D. Dudek, B. Baranowski, *Recent Trends in High Pressure Research*, XIII AIRAPT Conf., ed.: A.K. Singh, Oxford & IBH Publ. Co, 1992, str. 511.
- [209] D. Dudek, B. Baranowski, *Polish J. Chem.*, 1994, **68**, 1267.
- [210] J. Jurczak, B. Baranowski, *Polish J. Chem.*, 1978, **52**, 1857.
- [211] T. Bartnik, B. Baranowski, *Polish J. Chem.*, 1979, **53**, 741.
- [212] B. Baranowski, T. Szymczyk, *Polish J. Chem.*, 1980, **54**, 1019.
- [213] B. Baranowski, *Polish J. Chem.*, 1985, **59**, 643.
- [214] B. Baranowski, *Wiad. Chem.*, 1979, **2**, 67.
- [215] B. Baranowski, *Viva Origino*, 1981, **9**, 49.
- [216] A.L. Kawczyński, M. Przasnyski, B. Baranowski i in., *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **179**, 285.
- [217] A.L. Kawczyński, W. Raczynski, B. Baranowski, *Z. phys. Chem.*, 1988, **269**, 596.
- [218] B. Baranowski, *Adv. Membran. Phenom. Processes*, eds: A.M. Mika, P.Z. Winnicki, Wrocław Technical University Press, Wrocław 1989, str. 15.
- [219] B. Baranowski, *J. Membrane Sc.*, 1991, **57**, 119.
- [220] A. Sawaoka, K. Wakamori, S. M. Filipek, B. Baranowski, *Proceed. JIMIS-2, Hydrogen in Metals*, 1980, 141.
- [221] S. Filipek, B. Baranowski, M. Krukowski, *Physics of solids under high pressure*, eds: J.S. Schilling, R.N. Shelton, 1981, str. 231.
- [222] S. Filipek, B. Baranowski, A. Całka, *J. Less-Common Met.*, 1983, **89**, 205.
- [223] K. Wakamori, A. Sawaoka, S.M. Filipek, B. Baranowski, *J. Less-Common. Met.*, 1982, **88**, 217.
- [224] H.D. Hochheimer, K. Strössner, W. Hönle, B. Baranowski, S. Filipek, *J. Less Common Met.*, 1985, **107**, L13.
- [225] H.D. Hochheimer, K. Strössner, W. Hönle, B. Baranowski, S. Filipek, *Z. phys. Chem. N.F.* 1985, **143**, 139.
- [226] S.J. Duclos, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff, S. Filipek, B. Baranowski, *Phys. Rev. B*, 1987, **36**, 7664.
- [227] M. Tkacz, S. Filipek, B. Baranowski, *Polish J. Chem.*, 1983, **57**, 651.
- [228] B. Baranowski, M. Tkacz, *Z. phys. Chem. N.F.*, 1983, **135**, 27.
- [229] B. Baranowski, M. Tkacz, S. Filipek, *Rep. from: Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1984, **22**, 53.
- [230] M. Tkacz, B. Baranowski, *J. Less-Common Met.*, 1985, **113**, 83.
- [231] B. Baranowski, M. Tkacz, *Physica*, 1986, **139&140B**, 688.
- [232] B. Baranowski, M. Tkacz, *Z. phys. Chem. N.F.*, 1989, **163**, 457.
- [233] K. Wyrzykowski, B. Baranowski, *J. Less-Common Met.*, 1988, **141**, 73.
- [234] K. Wyrzykowski, A. Rodzik, B. Baranowski, *J. Phys. Cond. Matter*, 1989, **1**, 2269.
- [235] K. Wyrzykowski, A. Rodzik, B. Baranowski, *Z. phys. Chem. N.F.*, 1989, **164**, 1573.

- [236] B. Baranowski, F.A. Lewis, W.D. McFall, S. Filipek, T.C. Witherspoon, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 1983, **386**, 309.
- [237] S.M. Filipek, H.J. Bauer, B. Baranowski, Repr. from. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1984, **22**, 115.
- [238] B. Baranowski, M. Tkacz, Polish J. Chem., 1985, **59**, 893.
- [239] W.E. Martin, H.J. Bauer, S.M. Filipek, B. Baranowski, J. Magn. and Magn. Mat., 1986, **54-57**, 1505.
- [240] B. Baranowski, P. Iwańczyk, Polish J. Chem., 1988, **62**, 865.
- [241] S. Majorowski, B. Baranowski, J. Phys. Chem. Solids, 1982, **43**, 1119.
- [242] B. Baranowski, S. Majorowski, J. Less-Common Met., 1984, **98**, L27.
- [243] F.A. Lewis, J.P. Magennis, S.G. Mc Kee, P. J. Ssebuwufu, Nature, London, 1983, **306**, 673.
- [244] B. Baranowski, J. Less-Common Met., 1989, **154**, 329.
- [245] B. Baranowski, *Diffusion in Elastic Media with Stress Fields* [w:] *Advances in Thermodynamics, Flow, Diffusion and Rate Processes*, Eds.: S. Sieniutycz and P. Salamon, Taylor & Francis, N.Y., 1992, str. 168.
- [246] F.A. Lewis, B. Baranowski, K. Kandasamy, J. Less-Common Met., 1987, **134**, L27.
- [247] B. Baranowski, F.A. Lewis, Ber. Bunsenges. Phys. Chem, 1989, **93**, 1225.
- [248] D. Dudek, B. Baranowski, Polish J. Chem., 1995, **69**, 1196.
- [249] D. Dudek, B. Baranowski, Z. phys. Chem., 1998, **206**, 21.
- [250] M. Tkacz, B. Baranowski, Polish J. Chem., 1992, **66**, 1301.
- [251] M. Tkacz, B. Baranowski, Fresenius J. Anal. Chem., 1994, **349**, 97.
- [252] H.D. Hochheimer, K. Strössner, W. Hönle, B. Baranowski, S. Filipek, J. Less-Common. Met., 1985, **107**, L13.
- [253] B. Baranowski, H.D. Hochheimer, K. Strössner, W. Hönle, J. Less-Common Met., 1985, **113**, 341.
- [254] M. Tkacz, S. Majchrzak, B. Baranowski, High Press. Res., 1990, **6**, 85.
- [255] M. Tkacz, B. Baranowski, Z. phys. Chem., 1993, **179**, 57.
- [256] B. Baranowski, Z. Chem., 1973, **13**, 281.
- [257] B. Baranowski, Polish J. Chem., 1992, **66**, 1737.
- [258] B. Baranowski, Polish J. Chem., 1995, **69**, 981.
- [259] B. Baranowski, Biul. Inst. Chem. Fiz. i Teoret. Polit. Wroc., 1996, **2**, 33.
- [260] B. Baranowski, Solid State Ionics., 1997, **101-103**, 1003.
- [261] B. Baranowski, Polish J. Chem., 1997, **71**, 522.
- [262] B. Baranowski, Physica B, 1999, **265**, 16.
- [263] N.W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett., 1968, **21**, 1748.
- [264] R.J. Hemleij, H.K. Mao, Phys. Rev. Lett., 1988, **61**, 857.
- [265] B. Baranowski, Wiad. Chem., 1992, **46**, 21.
- [266] B. Baranowski, J. Alloys & Comp., 1993, **200**, 87.
- [267] B. Baranowski, *Modern Science of Materials. The 21 th Century Nation*, Acad., of Sc. of Ukraine, Kyiv 1998, str. 274.
- [268] B. Baranowski, J. Electroanal. Chem., 1999, **472**, 182.
- [269] B. Baranowski, Z. phys. Chem., 2000, **214**, 977.
- [270] B. Baranowski, S.M. Filipek, Polish J. Chem., 2001, **75**, 1051.
- [271] B. Baranowski, S.M. Filipek, Z. phys. Chem., 2002, **216**, 699.
- [272] A. Stroka, B. Baranowski, Polish J. Chem., 2002, **76**, 1019.
- [273] B. Baranowski, H.J. Bauer, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides*, eds: M.D. Hampton et al., Kluwer, Acad. Press., 2002, str. 357.
- [274] A. Stroka, B. Baranowski, Polish J. Chem., 2003, **77**, 487.
- [275] B. Baranowski, L. Dębowska, Polish J. Chem., 2003, **77**, 1207.
- [276] B. Baranowski, L. Dębowska, Polish J. Chem., 2003, **77**, 1213.
- [277] B. Baranowski, L. Dębowska, Polish J. Chem., 2005, **79**, 783.

- [278] B. Baranowski, S. M. Filipek, J. Alloys & Comp., 2005, **404–406**, 2.
[279] B. Baranowski, S. M. Filipek, Polish J. Chem. 2005, **79**, 789.
[280] B. Baranowski, L. Dębowska, Polish J. Chem., 2006, **80**, 843.
[281] B. Baranowski, L. Dębowska, J. Alloys & Comp., 2007, **437**, L4.
[282] B. Baranowski, L. Dębowska, J. Alloys & Comp., 2007, **440**, L1.
[283] B. Baranowski, L. Dębowska, J. Non-Equilib. Thermodyn., 2007, **32**, 459.
[284] L. Dębowska, B. Baranowski, Polish J. Chem., 2008, **82**, 643.

ŹRÓDŁA UZUPEŁNIAJĄCE

- [1] *Absolwenci Uniwersytetu Wrocławskiego*, t. I, 1946–1989 pod red. T. Sulejki, Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 2002 r.
[2] *Uniwersytet Wrocławski w latach 1945–1955*, t. I pod red. F. Longchamps, Wrocław 1959.
[3] *Kronika 50 lat Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk*, Warszawa 2005, praca zbiorowa.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 grudnia 2012

INFORMACJE

INFORMACJE REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

CENY PRENUMERATY NA ROK 2013

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2013 r. będzie wynosiła **200 zł** dla instytucji i niezrzeszonych prenumeratorów indywidualnych. Dla członków PTChem **20 zł**. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank PEKAO SA
Oddział we Wrocławiu
pl. Powstańców Śl. 9, 50-950 Wrocław
Redakcja „Wiadomości Chemiczne”
NRB 48 1240 6670 1111 0000 5649 8781

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

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2013 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi **70 zł** (składka – 50 zł, prenumerata – 20 zł);
- emeryci, doktoranci oraz studenci płacą **35 zł** (składka – 15 zł, prenumerata – 20 zł); a nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą **40 zł** (składka – 20 zł, prenumerata – 20 zł).

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

PTCh Warszawa, ul. Freta 16
Millennium BIG BG SA
NRB 57 1160 2202 0000 0000 2720 2458

Wyróżnione prace doktorskie lub habilitacyjne

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” w porozumieniu z Radą Redakcyjną podjęła decyzję o utworzeniu nowego działu, zatytułowanego „Wyróżnione prace doktorskie i habilitacyjne”. Redakcja przyjmuje do publikacji artykuły oparte na pracach doktorskich lub habilitacyjnych, które zostały wyróżnione przez Rady Wydziałów, przed którymi toczyły się odpowiednie procesy.

Objętość prac nie powinna przekraczać piętnastu stron maszynopisu. Artykuły powinny zawierać: przedstawienie doniosłości podjętej tematyki badawczej, cel rozprawy doktorskiej lub habilitacyjnej oraz w miarę zwięzły opis uzyskanych wyników przedstawiony w możliwie przystępny sposób a także wnioski końcowe.

W notce biograficznej autora poza standardowymi informacjami powinny zostać zamieszczone następujące dane: termin obrony pracy doktorskiej lub kolokwium habilitacyjnego, Rada Wydziału, przed którą toczył się przewód, nazwisko promotora (dotyczy rozpraw doktorskich) oraz nazwiska recenzentów.

Serdecznie zapraszamy doktorów habilitowanych oraz doktorów, których prace zostały wyróżnione w ciągu ostatniego roku do nadsyłania swoich prac.

PODZIĘKOWANIA

Komitet Redakcyjny „Wiadomości Chemicznych” pragnie złożyć słowa podziękowania za okazaną pomoc i wsparcie finansowe w 2012 roku:

- prof. dr hab. Leszkowi Z. Ciunikowi, Dziekanowi Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (do 31.08.2012 roku),
- prof. dr hab. Annie M. Trzeciak, Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (od 1.09.2012 roku),
- prof. dr hab. Andrzejowi Jeżowskiemu, Dyrektorowi Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu.

Kierujemy również słowa podziękowania dla autorów, którzy nadesłali prace w 2012 roku a także recenzentów. Dzięki ich pracy możliwe było utrzymanie odpowiedniego poziomu naukowego czasopisma.

prof. dr hab. Zdzisław Latajka
Redaktor Naczelny

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

Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990, red. Z. Stasicka, cena 25 zł
Podstawowa terminologia stereochemii oraz Słownik podstawowych terminów w nauce o polimerach. Zalecenia 1996, red. O. Achmatowicz, B. Szechner i P. Kubisa, cena 12 zł

Nomenklatura węglowodanów. Zalecenia 1996, tłum. i red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 18 zł

I.Z. Siemion, *Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej*, cena 18 zł

K. Maruszewski, *Fizykochemia molekuł zamkniętych w zeolitach i zol-żelach*, cena 18 zł

Praca zbiorowa, *Uporządkowane materiały mezoporowate*, red. B. Burczyk, cena 18 zł

Skorygowana nomenklatura rodników, jonów, jonorodników i podobnych indywiduali chemicznych. Zalecenia 1993, red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 15 zł

I.Z. Siemion, *Lutum sapientiae, czyli Notatek chaotycznych część pierwsza*, cena 18 zł

M. Zabłocka-Malicka, *Ruchliwość jonów w podwójnych układach stopionych soli*, cena 8 zł.

Praca zbiorowa, *Nanomateriały*, red. D. Hreniak, W. Łojkowski, W. Stręć, M. Suszyńska, cena 25 zł.

Praca zbiorowa, *Ogniwa paliwowe – nowe kierunki rozwoju*, red. H. Drulis, J. Hanuza, D. Hreniak, M. Miller, G. Paściak, W. Stręć, cena 20 zł

Glosariusz nazw klas związków organicznych i reaktywnych produktów pośrednich oparty na strukturze (Zalecenia IUPAC 1994), red. i tłum. F. Kaźmierczak i J. Gawroński, cena 16 zł.

Od substancji prostych do życia. Świat RNA – początki życia na Ziemi, Zdzisław Chilmonczyk – NAKŁAD WYCZERPANY.

Profesor Bogusława Jeżowska-Trzebiatowska. 1908–1991 w setną rocznicę urodzin, cena 12,00 zł.

Chemia koordynacyjna w Polsce. Część I, cena 17,50 zł.

Chemia koordynacyjna w Polsce. Część II, cena 17,50 zł.

Chemosensory optyczne oraz materiały rozpoznawcze dla jonów metali w roztworach, Krzysztof Kledzik, cena 22,00 zł.

Obliczenia teoretyczne stałej ekranowania magnetycznego i stałych strzężeń spinowo-spinowych. Teobald Kupka cena 20,00 zł.

Książki wysyłamy na koszt zamawiającego. Zamówienia prosimy kierować pod adresem: Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław. Opłaty należy wносить na konto: Bank PEKAO SA O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, NRB 48 1240 6670 1111 0000 5649 8781.

REGULAMIN I INFORMACJE DLA AUTORÓW PUBLIKUJĄCYCH W CZASOPIŚMIE „WIADOMOŚCI CHEMICZNE”

1. Informacje ogólne

„Wiadomości Chemiczne” są recenzowanym czasopismem naukowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego, które publikuje przede wszystkim artykuły przeglądowe. Ponadto publikowane są tutaj inne **wartościowe** materiały o charakterze edukacyjno-informacyjnym takie jak: artykuły oparte na pracach doktorskich lub habilitacyjnych, które zostały wyróżnione przez Rady Wydziałów, przed którymi toczyły się odpowiednie procesy; materiały informacyjne na temat uczonych oraz jednostek naukowych/firm chemicznych lub pokrewnych chemii; materiały o aktualnych osiągnięciach w szeroko pojętych naukach chemicznych.

Dodatkową ofertę Wydawnictwa stanowią dwie odrębne serie, „Biblioteka Wiadomości Chemicznych” oraz seria „Habilitacje”. W serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych” publikowane są dłuższe artykuły przeglądowe lub monografie poświęcone ważnym i aktualnym problemom współczesnej chemii, w ramach serii wydawniczej pod nazwą „Habilitacje” mogą być publikowane prace habilitacyjne z obszaru chemii. Zważywszy, że zgodnie z ustawą, dopuszczalne jest przedstawianie rozpraw habilitacyjnych albo w formie monografii, albo w formie pliku powiązanych publikacji, poprzedzonych omówieniem w języku polskim (tzw. autoreferatem), Redakcja przewiduje drukowanie obydwu tych wariantów. Autorzy, którzy chcieliby takie prace napisać, powinni wcześniej skontaktować się z Redakcją, a następnie przesłać wstępnie przygotowaną publikację (redagowaną na wzór artykułów w czasopiśmie „Wiadomości Chemicznych”) lub informację na temat przygotowywanej pracy – tytuł przygotowywanej publikacji, przybliżoną liczbę stron, tabel, rysunków. W chwili obecnej Redakcja nie posiada środków na finansowanie prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych” oraz serii „Habilitacje”. W zależności od sytuacji finansowej Wydawnictwa, Redakcja zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

„Wiadomości Chemiczne” znajdują się na liście czasopism punktowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Zawartość czasopisma dostępna jest zarówno w formie drukowanej jak i elektronicznej. Elektroniczny dostęp do pełnych tekstów prac jest możliwy poprzez stronę Dolnośląskiej Biblioteki Cyfrowej, <http://www.dbc.wroc.pl/>.

Anglojęzyczne streszczenia wszystkich opublikowanych prac są dostępne na stronie internetowej „Wiadomościach Chemicznych”, <http://old.pages.wchuwr.pl/wiadchem.html>.

Czasopismo od wielu lat jest indeksowane/abstraktowane w dwóch bazach danych (Chemical Abstracts oraz AGRO), a od roku 2012 zostały umieszczone w bazie Polskiej Bibliografii Naukowej, <https://pbn.nauka.gov.pl/journals/24384>.

2. Informacje dla autorów na temat wymagań i zasad publikowania prac

- Prace nie były wcześniej publikowane, ani nie są złożone w redakcji innego czasopisma.
- Autorzy prac stosują się do wymagań praw autorskich tzn. w przypadku zamieszczania rysunków, tabel itp., pochodzących z opracowań opublikowanych w innych czasopismach lub publikacjach zwartych, posiadają pisemną zgodę na ich przedruk.
- Opublikowana raz praca bez zgody Redakcji, nie może być wydawana gdzie indziej.
- Autorzy przysyłający prace po raz pierwszy powinni podać swój numer telefonu oraz adresy poczty tradycyjnej i elektronicznej. Jest to niezbędny warunek sprawnego przebiegu opracowania redakcyjnego tekstu.
- Autorzy zobowiązani są do wykonania korekty tekstu. W pracach przyjętych do druku Redakcja ma prawo dokonywania niezbędnej korekty.
- Jeżeli autorzy nie zastrzegą inaczej w momencie zgłoszenia pracy, wydawca nabywa ogólnych praw autorskich do wydrukowanych prac (w tym prawo wydawania na nośnikach elektronicznych oraz w Internecie). Tytułem powyższego wykorzystania utworów autorom nie są wypłacane honoraria.
- Wszystkie nadsyłane prace są poddawane wstępnej ocenie, która określa czy odpowiadają randze i profilowi „Wiadomości Chemicznych” oraz czy zostały przygotowane zgodnie z formalnymi wymogami MNiSW oraz Redakcji.
- Po uzyskaniu pozytywnej wstępnej oceny wszystkie prace są recenzowane przez co najmniej dwóch niezależnych recenzentów, zgodnie ze wskazówkami zawartymi w broszurze informacyjnej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, http://www.nauka.gov.pl/fileadmin/user_upload/ministerstwo/Publikacje/201110216_MNISW_broszura_210x210.pdf.
- O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny.
- Prace, które Komitet Redakcyjny na podstawie uzyskanych recenzji stwierdził, że nie należy przyjąć do druku w czasopiśmie, po uwzględnieniu sugestii recenzentów mogą być powtórnie przesłane do czaso-

pisma. W takim przypadku praca traktowana jest jako nowy tekst i ponownie przechodzi pełną procedurę recenzowania.

- Ponadto Komitet Redakcyjny informuje, że tzw. „ghostwiting” (ktoś wniósł znaczący wkład w powstanie publikacji, a nie został przedstawiony jako współautor lub też nie został wymieniony w podziękowaniu zamieszczonym w publikacji) lub „guest authorship” (udział autora jest znikomy lub też w ogóle nie miał miejsca, a mimo to jest współautorem publikacji) są przejawem nierzetelności naukowej. Wszelkie przejawy nierzetelności naukowej, łamanie i naruszanie zasad etyki obowiązującej w nauce będą ujawniane, włącznie z powiadomieniem jednostek zatrudniających autorów.
- Autorzy mają prawo do zaproponowania co najmniej trzech niezależnych recenzentów, jednak ostateczny wybór anonimowych recenzentów dokonuje Redakcja.

3. Koszty

Autorzy czasami mogą ponosić częściowe koszty wydania swoich artykułów. Tak jest w przypadku tzw. **stron nadliczbowych** tj. powyżej 25 stron. Za każdą rozpoczętą nadliczbową stroną jest naliczana opłata w wysokości około 50 zł. Najczęściej kwota ta pokrywana jest z funduszy pozyskiwanych przez Autorów lub przez Wydziały które wspomagają wydawanie „Wiadomości Chemicznych”. Niezależnie od rodzaju pracy opłata pobierana jest również za **kolorowe rysunki i wykresy** (zgodnie z faktycznym kosztem druku).

Redakcja zastrzega sobie możliwość zmiany wysokości opłat, w zależności od wielkości dofinansowania z MNiSW oraz wypracowanych środków własnych. Faktura wystawiana jest po ukazaniu się pracy.

W przypadku prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych” oraz „Habilitatione”, Redakcja nie posiada środków na finansowanie i zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

4. Informacje szczegółowe dotyczące przygotowania maszynopisu do druku

4.1. Wymagania merytoryczne

Tekst należy napisać zwięźle, prostym stylem, według zasad pisowni polskiej, z zachowaniem poprawnego i obowiązującego nazewnictwa fachowego. Nie należy zamieszczać nadmiaru szczegółów odsyłając Czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego, które to powinno uwzględniać najnowsze informacje, dotyczące napisanej pracy. Literaturę należy cytować ze źródeł oryginalnych.

4.2. Wymagania techniczne składu tekstu

- W przypadku prac współfinansowanych przez autorów, liczba stron oraz forma kolorystyczna manuskryptu nie jest ograniczona (wymagane jest wcześniejsze uzgodnienie z Redakcją).
- Maszynopisy prac autorów którzy nie chcą ponosić dodatkowych kosztów, nie powinny przekraczać 25 stron całej pracy (po wydruku w czasopiśmie) oraz drukowane będą w wersji czarno białej.
- Główny tekst nadsyłanych prac powinien być napisany w edytorze Word, czcionką Times New Roman, 12p z zachowaniem interlinii 1,5 oraz z 5 cm marginesem z prawej strony. Przy podziale tekstu należy stosować numerację cyfrową wielorzędową. Numerujemy tylko tytuły rozdziałów, **nie numerujemy działów**: Abstract, Wykaz stosowanych skrótów, Wprowadzenie, Uwagi końcowe, Podziękowanie, Piśmiennictwo cytowane. Jednolity sposób numeracji konsekwentnie stosuje się wewnątrz tekstu (w całym tekście tj. zarówno przy numerowaniu rozdziałów, przy przytaczaniu piśmiennictwa cytowanego oraz odwoływaniu się do tabel rysunków itp., **nie należy stosować odsyłaczy hipertekstowych**).
- Tekst powinien być napisany poprawnym językiem, wszystkie skróty muszą być wyjaśnione, oznaczenia i jednostki miar należy podawać według układu SI, pozycje cytowanej literatury należy oznaczać numerami umieszczonymi w nawiasach kwadratowych, w kolejności cytowania wg wzorów [1, 5, 7] (dla prac 1, 5 i 7) lub [1-5, 7] (dla prac od 1 do 5 oraz pracy 7).
- Jeśli w artykułach znajdują się przedruki rysunków, czy innych elementów prac cudzych, w opisach (polskich i angielskich) należy zamieścić stosowną informację.
- Zaleca się umieszczać w tekście pracy rysunki, tabele oraz podpisy (jeśli są przygotowane w edytorze Word), jednak w przypadku plików o bardzo dużych rozmiarach należy zaznaczyć miejsca na ich umieszczenie (zob. Pliki jakie należy przekazać do Redakcji).
- **Pierwsza strona pracy powinna zawierać kolejno:**
 - tytuł pracy w języku polskim (Times New Roman, 14 p, pogrubiony, WERSALIKI), i angielskim (Times New Roman, 14 p, WERSALIKI),
 - pełne imię i nazwisko autora (autorów) pracy (Times New Roman, 15p, pogrubione),
 - pełne nazwy ośrodków przypisane do autorów pracy (wraz z adresem ośrodka i adresem e-mail autora korespondującego (Times New Roman, 10,5, kursywa),
 - spis treści pracy z zastosowaniem następującego podziału:

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Tytuł rozdziału

1.1. Tytuł podrozdziału itp.

Uwagi końcowe

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane

• **Kolejne strony pracy powinny zawierać:**

- **notki o autorach** pracy wraz z tytułami naukowymi (można dołączyć osobno pliki z fotografiami autorów (zob. **Pliki jakie należy przekazać do Redakcji**),
- **obszerne streszczenie pracy w języku angielskim** (od 1800 do 2700 znaków ze spacjami) z uwzględnieniem cytowanego piśmiennictwa oraz odsyłaczami do tabel, rysunków zamieszczonych w tekście (Rys. 1, Tab. 1-2, Schemat 1) oraz **słowa kluczowe** – nie więcej niż 6, uzyskane najlepiej z bazy haseł przedmiotowych podawane w języku angielskim i polskim,
- **wykaz stosowanych skrótów** – w przypadku niewielkiej liczby skrótów lub akronimów nie jest konieczne zamieszczanie tej pozycji, wówczas, skróty wyjaśniamy w tekście przy pierwszym użyciu. Angielskie skróty należy podać i wyjaśnić wg poniżej podanego wzoru lub w oparciu o inne prace zamieszczone w „Wiadomościach Chemicznych”. Przykład: dla skrótu SSRI – selektywne inhibitory zwrotnego wychwytu serotoniny (ang. *Selective Serotonin Reuptake Inhibitor*),
- **dalszy tekst pracy zgodny z podawanym wcześniej spisem treści.**

• **Tabele, rysunki, fotografie**

Jeżeli tabele i rysunki zostały wykonane w edytorze Word, zaleca się, aby były zamieszczone w tekście artykułu, w innym przypadku wymagane jest dołączenie oryginalnych plików.

Tabele i rysunki powinny być przejrzyste, zawierać informacje niezbędne do zrozumienia treści, bez konieczności poszukiwania objaśnień w tekście pracy, należy je numerować cyframi arabskimi oraz podać tytuł (polski/angielski, nad tabelą, pod rysunkiem, Times New Roman, 10 p).

Wszystkie fotografie – należy przesłać w postaci plików zapisanych w formacie tif, jpg lub podobnym, każdą zapisać w oddzielnym pliku o rozdzielczości co najmniej 300 dpi.

• **Piśmiennictwo cytowane**

Piśmiennictwo należy zestawić numerycznie według kolejności cytowania w tekście, należy cytować wyłącznie pozycje istotne dla treści pracy w sposób precyzyjny.

W przypadku **artykułów z czasopism tradycyjnych**, opis powinien zawierać kolejno następujące elementy: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, **numer wolumenu zaznaczony pogrubioną czcionką**, numer pierwszej strony cytowanej pracy, np.

[1] J. Kowalski, Wiad.Chem., 2007, **61**, 473.

[2] W. Kowalski, A. Nowak, Przem. Spoż. 2010, **51**, 3.

W przypadku **książek** najprostszy opis powinien zawierać: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł książki, nazwę wydawcy, miejsce wydania, rok wydania, np.

[1] J. Malinowski, Tytuł książki, PWN, Warszawa, 2004.

[2] W. Kowalski, Tytuł książki, Volumed, Wrocław, 1999

W przypadku zasobów Internetowych najprostszy opis powinien zawierać: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł (artykułu) dokumentu online, [dostęp], wydawca, [data dostępu]. Warunki dostępu, np.

[7] J. Kowalski, Tytuł artykułu. [online], wydawca, [dostęp: 2010-05-20]. Dostępny w Internecie:

<http://www.....>

4.3. Materiały jakie należy przygotować w celu przesłania pracy do Redakcji

Przed podjęciem decyzji o zakwalifikowaniu pracy do druku w celu oceny merytorycznej należy przesłać **jeden** plik kompletnej pracy zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji.

Po uzyskaniu pozytywnej recenzji i po ustosunkowaniu się do uwag Recenzenta oraz Redakcji należy przesłać ostateczną wersję pracy w następującej postaci:

- 1 plik tekstu zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji;
- 1 plik zawierający krótkie notki biograficzne o autorach nadesłanej pracy (każda notka do 150 wyrazów powinna zawierać: tytuł naukowy, miejsce pracy oraz inne ważne informacje o autorze);

- pliki zawierające zdjęcia portretowe autorów, w nazwie powinny wskazywać autora, którego zdjęcie dotyczy (dobrowolne, przesłanie plików jest jednoznaczne ze zgodą na jego opublikowanie);
- 1 plik zawierający: stronę tytułową, streszczenie (abstrakt), słowa kluczowe, podpisy pod rysunki, tabele, schematy (wszystko w obu wersjach językowych); jeśli zachodzi potrzeba to również oddzielne pliki z rysunkami, schematami, tabelami (zob. Tabele, rysunki, fotografie).

Prace nie odpowiadające wyżej wymienionym wymaganiom nie będą przyjmowane do druku. Redakcja zastrzega sobie prawo dokonywania poprawek stylistycznych i skrótów. Autorzy są zobowiązani do wykonania korekty artykułu i jego zwrotu do Redakcji w ciągu kilku dni od otrzymania.

Na etapie przygotowania szczytki, w przypadku przesyłania prac z kolorowymi stronami prosimy o zaznaczenie, stron które w formie druku mają być czarno-białe. Brak tej czynności może **skutkować wystawieniem faktury za wydruk kolorowych stron**. W przypadku zmian kolorowych rysunków na czarno białe prosimy również o zasygnalizowanie, że w postaci elektronicznej, życzą sobie Państwo wersję w kolorze.

Autor wskazany w liście przewodnim jako osoba kontaktowa otrzymuje drogą elektroniczną plik opublikowanej pracy w formacie pdf.

Prace prosimy przysyłać pocztą elektroniczną na adres: beata.swiatek-tran@chem.uni.wroc.pl lub wchem@chem.uni.wroc.pl, zaś dokumenty wymagające podpisów autorów (np. list intencyjny, oświadczenia autorów, kopie zgody na przedruk potwierdzone za zgodność z oryginałem) pocztą tradycyjną na adres Redakcji.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

SPIS TREŚCI

Bogdan BURCZYK: Ditlenek węgla w syntezie organicznej	1
Dorota KRASOWSKA: 2,2'- Dihydroksy-1,1'-binaftyl (BINOL) i jego pochodne. Wybrane syntezy i zastosowanie. Część II.	55
Jacek BORKOWSKI, Magdalena CZERWIŃSKA: Metody syntezy i właściwości fizykochemiczne 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurtzitanu (HNIW)	93
Kinga Adach, Janusz Skolimowski, Katarzyna Mitura: Chemiczna modyfikacja nanoproszków diamentowych otrzymanych metodą detonacyjną	111
Beata MISIOŁEK, Anna KLIMEK-TUREK, Tadeusz H. DZIDO : Wpływ modyfikatora fazy ruchomej na selektywność rozdzielania w odwróconym układzie faz wysokosprawnej chromatografii cieczowej .	133
Jubileusze – Sylwetki uczonych – Prezentacje placówek naukowych	
Lidia DĘBOWSKA: Profesor Bogdan Baranowski – stopnie życia	161
Informacje	195

W NASTĘPNYCH ZESZYTACH UKAŻĄ SIĘ:

- Michalina ADASZYŃSKA, Maria SWARCEWICZ: Wybrane wtórne metabolity roślinne jako środki przeciwdrobnoustrojowe
- Magdalena MALINOWSKA, Elżbieta SIKORA, Jan OGONOWSKI: Transport przeznaskórkowy aktywnych składników kosmetycznych.
- Ignacy Z. SIEMION, Alicja SZASTYŃSKA-SIEMION: O eksperymentach Michała Jana Borchy (1753–1811) dotyczących chemiluminescencji
- Hanna LISZKIEWICZ, Anna NOWICKA, Wanda Paulina NAWROCKA: Syntezy, struktury i aktywność biologiczna pochodnych imidazo[4,5-b]pirydyny. Część II
- Anna STACHIEWICZ, Andrzej MOLSKI: Nanopory: budowa, właściwości, modele, zastosowania
- Anna NOWICKA, Wanda Paulina NAWROCKA: Syntezy wybranych, nowych pochodnych 2-amino-1H-benzimidazolu i ich mechanizmy działania biologicznego
- Grzegorz KUROWSKI, Otmar VOGT, Jan OGONOWSKI: Substancje aktywne preparatów do usuwania powłok lakierniczych

ZESZYT POŚWIĘCONY PROF. JACKOWI GAWROŃSKIEMU

- Karol KACPRZAK, Paweł CZARNECKI: Alkaloidy kory chinowej – małe cząsteczki, które wiele mogą
- Jakub GRAJEWSKI: Kwas winowy i jego pochodne we współczesnej chemii organicznej
- Małgorzata PETRYK, Marcin KWIT: *Trans*-1,2-diaminocykloheksan – kariera outsidera
- Jadwiga GAJOWY: Katalizowane cynkiem asymetryczne hydrosililowanie ketonów i imin
- Natalia PRUSINOWSKA: Reakcje asymetrycznego otwierania pierścienia azyrydyn