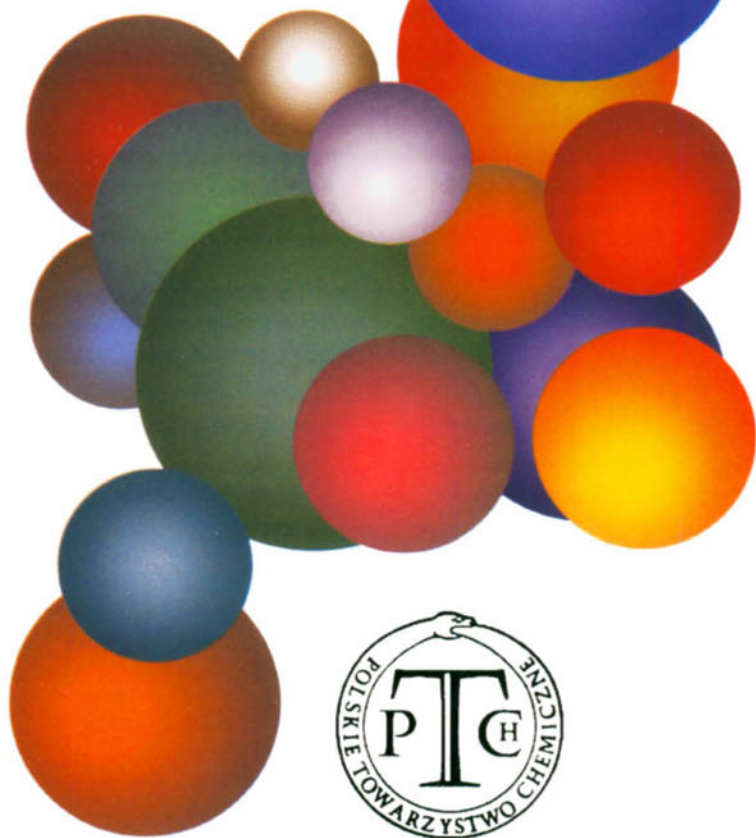


WIADOMOŚCI *chemiczne*



PROF. DR HANS-JÜRGEN ENGELL (1925–2007)
– WSPOMNIENIE

PROF. DR HANS-JÜRGEN ENGELL (1925–2007)
– AN OBITUARY

Prof. dr hab. Maria Janik-Czachor – IChF PAN, Warszawa

Prof. dr hab. Stanisław Mrowec – IIM AGH, Kraków

Dr Norbert Łukomski – IChF PAN, Warszawa



Dnia 20 września 2007 roku zmarł w swojej posiadłości w Ratingen (Niemcy) wybitny fizykochemik niemiecki Prof. dr hab. Hans-Jürgen Engell.

Prof. Engell urodził się 15.10.1925 r. Studiował chemię na Uniwersytetach w Greifswaldzie i Rostocku. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał w 1952 r. za pracę nad adsorpcją na powierzchni półprzewodników, wykonaną pod kierunkiem znanego chemika, prof. K. Hauffe. W 1953 r. rozpoczął samodzielną działalność naukową jako kierownik pracowni w Instytucie Maxa Plancka (MPI) Żelaza i Stali w Düsseldorfie. Pod jego kierunkiem powstało szereg ważnych i do dziś powszechnie cytowanych prac z zakresu roztwarzania i pasywności metali, nietrwałości stanu pasywnego prowadzącej do korozji lokalnej, utleniania metali w wysokich temperaturach i kru-

chości wodorowej. W 1961 r. Prof. Engell podjął również badania w dziedzinie fizykochemii procesów metalurgicznych. Wraz z L.V. Bogdadnym wydał w 1964 r. monografię „*Die Reduktion der Eisenerze*”, która uzyskała międzynarodowe uznanie i została przetłumaczona na język angielski, rosyjski, chiński i japoński.

W 1971 r. Prof. Engell został dyrektorem Instytutu Maxa Plancka (MPI) Żelaza i Stali w Düsseldorfie i wydawcą międzynarodowego czasopisma „*Werkstoffe und Korrosion*”. Pod jego kierunkiem MPI rozwinął się jako ośrodek badawczy nowych materiałów strukturalnych, ważnych dla współczesnej techniki. Prowadzone też były prace podstawowe w dziedzinie fizykochemii powierzchni ciał stałych, przy użyciu metod elektrochemicznych, spektroskopowych i mikroskopowych. Prof. Engell był autorem ponad 140 prac naukowych oraz promotorem kilkudziesięciu doktoratów z zakresu szeroko pojętej fizykochemii powierzchni, metalurgii i procesów transportowych w stopionych tlenkach i związkach międzymetalicznych.

Przez wiele lat Prof. Engell sprawował szereg odpowiedzialnych funkcji państwowych, wpływając na politykę w dziedzinie badań naukowych i nauczania akademickiego w swoim kraju. Był wieloletnim członkiem, a następnie przewodniczącym Rady do Spraw Nauki przy Bundestagu.

Prof. Engell, jako uczoney i jako człowiek, cieszył się uznaniem fizykochemików na całym świecie. Był członkiem honorowym wielu towarzystw naukowych, m.in. Japońskiego Towarzystwa Żelaza i Stali, Francuskiego Towarzystwa Metalurgicznego, Amerykańskiego Towarzystwa Metalurgicznego, Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, oraz doktorem *honoris causa* Uniwersytetu w Erlangen i Technicznego Uniwersytetu w Berlinie. W 1993 r. Polskie Towarzystwo Chemiczne nadało mu tytuł Członka Honorowego, a Instytut Chemii Fizycznej PAN – z okazji swojego 40-lecia – Medal Honorowy Instytutu. Z okazji 65-lecia Prof. Engella, ukazały się noty biograficzne w wielu czasopismach, m.in. w *Berichte der Bunsenge-*

sellschaft für Physikalische Chemie, Steel Research i *Zeitschrift für Metallkunde* [1–6]. International Society of Electrochemistry (ISE) ustanowiło nagrodę im. Hansa-Jürgena Engella dla młodych elektrochemików za wybitne osiągnięcia w dziedzinie korozji, elektroosadzania metali lub modyfikacji powierzchni [7].

Związki Prof. Engella z polską chemią mają swoją długą historię. Od swej pierwszej wizyty w Polsce w 1972 r. Prof. Engell utrzymywał stały kontakt naukowy z naszym krajem, a w szczególności z IChF PAN. Umożliwił wiele długoterminowych staży naukowych pracownikom IChF PAN i AGH w swoim Instytucie, gdzie mogli m.in. korzystać ze znajdującej się tam najnowocześniejszej aparatury badawczej i literatury naukowej, niedostępnej wówczas w kraju. W ramach wymiany naukowej popierał i finansował krótkoterminowe wizyty wielu polskich naukowców w niemieckich ośrodkach badawczych, a także swoich pracowników w Polsce.

Współpraca polskich naukowców z Instytutem Maxa Plancka w Düsseldorfie zaowocowała kilkunastoma wspólnymi publikacjami. Dzięki poparciu Prof. Engella, IChF PAN otrzymał w darze cenny spektrometr elektronów Augera (AES 500 RIBER).

W czasie stanu wojennego w naszym kraju i później Prof. Engell udzielił kilkakrotnie znaczącej pomocy humanitarnej polskim fizykochemikom [8].

Odejście Prof. Engella jest wielką stratą dla świata nauki. Międzynarodowa społeczność fizykochemików traci szczególnie utalentowanego uczonego i organizatora badań naukowych, a także człowieka niezwykle wielkodusznego i hojnego, który przez wiele lat inspirował kilka generacji młodych naukowców i wspierał ich na drodze do samodzielności naukowej, człowieka głęboko rozumiejącego zarówno współczesną Chemię, jak i szeroko pojętą Naukę i jej związki ze społeczeństwem.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Werkst. Korros. 1990, **9**, 41.
- [2] Z. Metallk. 1990, **81**, 774.
- [3] Ber. Bunsenes. Phys. Chem., 1990, **94**, 1056.
- [4] Steel Research, 1990, **61**, 428.
- [5] Orbital, 1994, **6/94**, 7.
- [6] Werkst. Korros., 1995, **46**, 552.
- [7] Electrochim. Acta, 1998 VII–IX, **7**, 43.
- [8] Kwartalnik historii nauki i techniki PAN, 2005, **50**, 163.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 listopada 2007 r.

Z BIEŻĄCYCH PRAC CHEMIKÓW POLSKICH

**AKTYWACJA CZĄSTECZEK ORGANICZNYCH
PRZEZ JONY Cu^+ W ZEOLITACH**

**ACTIVATION OF ORGANIC MOLECULES
BY Cu^+ IONS IN ZEOLITES**

Ewa Kukulska-Zajac, Paweł Kozyra, Jerzy Datka

*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków*

Abstract

Wstęp

1. Materiały i metody; 1.1. Materiały, 1.2. Obliczenia kwantowochemiczne
2. Aktywacja wiązania C=C w alkenach przez jony Cu^+ w zeolitach; 2.1. Oddziaływanie cząsteczek but-1-enu z jonami Cu^+ w CuX , CuY oraz CuZSM-5 , 2.2. Aktywacja wiązań C=C i C-H w alkenach przez jony Cu^+ w zeolitach – badania IR, 2.3. Aktywacja wiązań C=C i C-H w alkenach przez jony Cu^+ w zeolitach – modelowanie kwantowochemiczne, 2.4. Wpływ ilości wprowadzonego alkeny, 2.5. Izomeryzacja but-1-enu na jonach Cu^+ w zeolicie CuZSM-5 , 2.6. Oddziaływanie alkenów z kationami Cu^+ w zeolitach CuNaY oraz CuNaX o różnej zawartości miedzi. Heterogeniczność jonów Cu^+ , 2.7. Wpływ adsorpcji alkenów na drgania sieci w zeolicie CuZSM-5 , 2.8. Wnioski dotyczące oddziaływania alkenów z jonami Cu^+
3. Oddziaływanie cząsteczek acetylenu z jonami Cu^+ w zeolitach i materiałach mezoporowatych; 3.1. Aktywacja cząsteczek acetylenu przez jony Cu^+ ; 3.1.1. Badania IR, 3.1.2. Model oddziaływania, 3.2. Wpływ ilości wprowadzonego acetylenu, 3.3. Wnioski dotyczące oddziaływania acetylenu z jonami Cu^+
4. Oddziaływanie benzenu z kationami miedzi(I) w zeolitach; 4.1. Widma IR benzenu sorbowanego w zeolitach zawierających miedź, 4.2. Aktywacja benzenu przez jony Cu^+ w zeolicie CuZSM-5 – modelowanie kwantowo-chemiczne, 4.3. Wpływ sorpcji benzenu na drgania sieci w zeolicie CuZSM-5 , 4.4. Wnioski dotyczące oddziaływania benzenu z jonami Cu^+
5. Aktywacja wiązania C=O w acetonie przez jony Cu^+ w zeolitach; 5.1. Sorpcja acetonu w zeolicie CuZSM-5 , 5.2. Aktywacja wiązania C=O w acetonie – modelowanie kwantowochemiczne, 5.3. Wpływ sorpcji acetonu na drgania sieci w zeolicie CuZSM-5 , 5.4. Wnioski dotyczące oddziaływania acetonu z jonami Cu^+
6. Oddziaływanie cząsteczek formaldehydu z jonami Cu^+ w zeolicie CuZSM-5 ; 6.1. Aktywacja wiązania C=O w cząsteczce formaldehydu, 6.2. Oddziaływanie cząsteczek formaldehydu z kationami Cu^+ – obliczenia kwantowochemiczne, 6.3. Utlenianie formaldehydu w zeolicie CuZSM-5 , 6.4. Wnioski dotyczące oddziaływania formaldehydu z jonami Cu^+

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Jerzy Datka. Cała działalność naukowa Prof. dr Jerzego Datki (studia, doktorat i habilitacja) jest związana z Uniwersytetem Jagiellońskim. Tytuł profesora otrzymał w roku 1992, a aktualnie zajmuje stanowisko profesora zwyczajnego na Wydziale Chemii UJ. Tematyka jego badań obejmuje zastosowanie spektrometrii IR do problemów katalizy i chemii zeolitów. Prof. J. Datka jako jeden z pierwszych w Polsce i w świecie, podjął tego typu badania. Najważniejsze problemy będące obiektem jego zainteresowań to: badania własności kwasowych zeolitów (określenie stężenia, mocy kwasowej i heterogeniczności centrów kwasowych typu Brønstedera i Lewisa), badania własności zasadowych zeolitów oraz badania własności kationów metali przejściowych (np. Cu^+ i Co^{2+} , V^{5+}) w zeolitach i oddziaływań cząsteczek reagentów z centrami aktywnymi. Metodą badawczą jest (jak wspomniano uprzednio) spektrometria IR oraz modelowanie kwantowo-chemiczne.

Dr Paweł Kozyra jest adiunktem w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Jego zainteresowania począwszy od pracy magisterskiej (1999), dotyczyły modelowania właściwości kationów metali przejściowych jako centrów katalitycznych. Praca doktorska (2002) dotyczyła modelowania i badania oddziaływania centrów miedzi w zeolicie ZSM-5 z cząsteczkami sondami. W kolejnych latach swoje zainteresowania rozszerzył o inne centra kationowe, szereg cząsteczek, a warsztat badawczy wzbogacił o nowe narzędzia obliczeniowe (np. QM/MM).

Odbyte staże zagraniczne: Université Pierre et Marie Curie (Francja) – Tempus i stypendium rządowe, Università di Genova (Włochy).

Jest współautorem 25 publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz 55 prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Dr Ewa Kukulska-Zajęc – stopień magistra uzyskała w 2002 roku, a stopień doktora w 2006 roku na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

Jej zainteresowania naukowe skupiają się wokół zastosowania spektroskopii w podczerwieni do badań zeolitów zawierających kationy metali przejściowych. Zeolity zawierające kationy metali przejściowych są ważnymi katalizatorami w reakcjach utleniania i redukcji, a także w niektórych reakcjach typu „*fine chemistry*”.

Jest współautorką 14 publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i 32 prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych.

ABSTRACT

The present paper describes the activation of organic molecules containing multiple bonds by donation of electrons to π^* antibonding orbitals of the molecules. The data concerning the adsorption of alkenes (ethene, propene, *cis*-but-2-ene, *trans*-but-2-ene), acetylene, benzene, acetone, and formaldehyde on Cu^+ sites in zeolites CuX, CuY, and CuZSM-5 will be presented. The spectroscopic IR data, as well as the results of quantum chemical DFT calculations will be considered. Both IR studies and DFT calculations evidenced a weakening of C=C and C–C bonds. IR red shift reaches $78\text{--}115\text{ cm}^{-1}$ for C=C band and 168 cm^{-1} for acetylene. Moreover, in the case of ethene and acetylene the stretching modes of the C=C and C–C bonds which were IR inactive in free molecules became IR active when interacting with Cu^+ , indicating the loss of symmetry. On the contrary, the C=C stretching in *trans*-but-2-ene was still IR inactive when *trans*-but-2-ene interacted with Cu^+ . At high loading some Cu^+ ions were able to bond two alkene molecules. Although the activation is small, it occurs also for aromatic C–C bond in benzene adsorbed on Cu^+ site; the red band shift was 13 cm^{-1} i.e. much less than in the case of alkenes and acetylene. Similarly, the activation of C=O bond in acetone and formaldehyde interacting with Cu^+ also results in the red band shift of 38 and 56 cm^{-1} .

All the systems have been studied by DFT modeling which reveals the function of zeolite as a host for transition metal cationic centres which act as electron transmitters. Flow of electrons and subsequent activation is determined by the electronic structure of the molecules, their electron affinity and symmetry as well as the ability of a site to π -backdonation.

Keywords: IR spectroscopy, Cu^+ cations, DFT calculations, zeolites CuX, CuY, CuZSM-5

Słowa kluczowe: Spektroskopia IR, kationy Cu^+ , obliczenia DFT, zeolity CuX, CuY, CuZSM-5

WSTĘP

Zeolity stanowią grupę związków o ogromnym znaczeniu i dla nauki, i dla przemysłu. Od kilkudziesięciu lat służą jako katalizatory w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym w wielu procesach, takich jak kraking, alkiłowanie czy polimeryzacja. Zeolity, zarówno syntetyczne jak i naturalne, stosowane są również jako sorbenty, wymiennicze jonowe, stanowią też jeden ze składników ekologicznych, bezfosforanowych proszków do prania. W ostatnich latach coraz większe znaczenie mają zeolityczne katalizatory utleniania i redukcji; są to zazwyczaj zeolity zawierające kationy metali przejściowych w pozycjach wymiennych lub w pozycjach tetraedrycznych, czy też związki metali przejściowych zlokalizowane w kanałach zeolitycznych.

Niniejszy artykuł przeglądowy jest poświęcony analizie zdolności kationu Cu^+ , zlokalizowanego w otoczeniu sieci zeolitu, do aktywacji wybranych cząsteczek związków organicznych: alkenów, alkinów, węglowodorów aromatycznych, aldehydów i ketonów. Od momentu, kiedy to Iwamoto i in. [1–4] doniósł o aktywności CuZSM-5 w rozkładzie tlenku azotu(II), zeolity zawierające miedź znajdują się w kręgu zainteresowań wielu grup badawczych na całym świecie, zarówno na poziomie badań podstawowych, jak i stosowanych. Obliczenia DFT [5–8] pokazały, że aktywność kationu Cu^+ może być przypisana wysokiej energii HOMO oraz π -donacji zwrotnej elektronów d kationu miedzi Cu^+ na antywiążące orbitale cząsteczki NO. Obydwa te czynniki warunkują efektywne osłabienie wiązania w cząsteczce NO, z czego wynika aktywność CuZSM-5 w rozkładzie NO. Sieć zeolitu otaczająca kation miedzi powoduje częściowe zobojętnienie jego ładunku – ładunek obliczony zmniejsza się z +1 do +0,3, w wyniku umieszczenia kationu w klastrze będącym fragmentem sieci ZSM-5; z tego samego powodu energia HOMO ulega podwyższeniu. Jak twierdzi Goursot i in. [9], sieć zeolitu pełni tu rolę rezerwuaru elektronów – ujemny ładunek przenoszony na cząsteczkę NO pochodzi głównie z sieci przy niewielkiej zmianie ładunku na samym kationie Cu^+ .

Niezależnie od aktywności zeolitów zawierających miedź w rozkładzie tlenku azotu(II), wykazano ich aktywność w wielu reakcjach z udziałem cząsteczek organicznych [10–23]. Ostatnio doniesiono między innymi [11, 12], że CuMCM-41 jest katalizatorem reakcji izomeryzacji *n*-butenu do izobutenu (metylopropenu), znanej jako reakcja kwasowo katalizowana. Co więcej, CuMCM-41 jest bardziej aktywny w tej reakcji niż HMCM-41 , mimo że charakteryzuje się niższą kwasowością Brønsteda, co z kolei świadczy o ważnej roli jonów Cu^+ jako centrów aktywnych katalitycznie w tej reakcji. Piffer i in. [23] stwierdzili z kolei, że zeolity typu fojazyt, zawierające miedź, są aktywnymi katalizatorami w reakcji cyklodimeryzacji Dielsa-Aldera but-1,3-dienu do winylocykloheksenu. Ponadto miedziowe formy zeolitów wykazują również aktywność w wielu reakcjach utleniania alkenów [13–16, 18–22].

W prezentowanej pracy zostaną przedstawione szczegółowe wyniki badań IR oraz obliczeń DFT dotyczące aktywacji wiązań: podwójnych w alkenach, potrójnego w acetylenie, wiązania C–C w benzenie oraz C=O w acetonie i formaldehydzie.

1. MATERIAŁY I METODY

1.1. MATERIAŁY

W niniejszym rozdziale opisane zostaną wyniki dotyczące zeolitów CuZSM-5, CuX oraz CuY. Charakterystykę wszystkich badanych próbek zamieszczono w Tabeli 1.

Przed każdym eksperymentem zeolity aktywowano „*in situ*” w kuwecie IR, w próżni, w temperaturach 670–770 K przez 1 godzinę. Aktywacja taka powodowała, oprócz usunięcia wody z kanałów zeolitycznych, także redukcję większości jonów Cu^{2+} do Cu^+ . Z danych IR wynika jednak, że pewna niewielka część jonów Cu^{2+} nie uległa redukcji [24].

Wszystkie widma IR zarejestrowano w trybie transmisyjnym spektrometrem BRUKER IFS 48.

Tabela 1. Zestawienie badanych materiałów

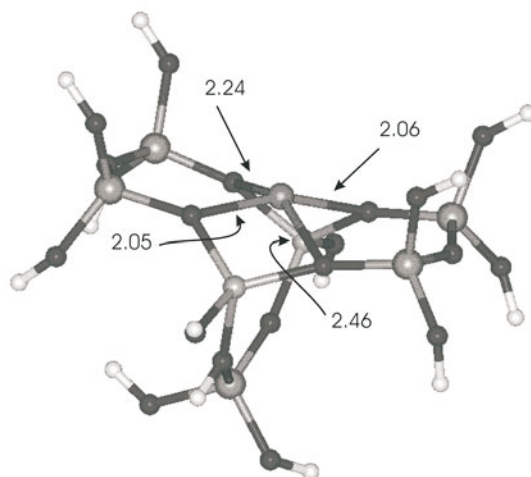
Preparat	Forma preparatu	Si/Al	Stopień wymiany	
			Cu/Al	% mas Cu
ZSM-5	NaZSM-5	35	–	–
	HZSM-5	35	H/Al=0,95	0,05
	CuZSM-5	35	Cu/Al=0,45	1,41
X	NaX	1,31	–	–
	CuNaX	1,31	Cu/Al=0,11	4,18
	CuNaX	1,31	Cu/Al=0,22	8,36
	CuX	1,31	Cu/Al=0,43	16,40
Y	NaY	2,56	–	–
	HY	2,56	H/Al=0,77	0,43
	CuNaY	2,56	Cu/Al=0,11	3,05
	CuNaY	2,56	Cu/Al=0,26	7,20
MCM-41	HCMC-41	15	–	–
	CuMCM-41	15	–	2,30

1.2. OBLICZENIA KWANTOWOCHEMICZNE

Obliczenia w ramach teorii DFT zostały przeprowadzone dla klasterowego modelu za pomocą pakietu obliczeniowego DMol firmy MSI [25]. DMol jest implementacją numerycznego rozwiązywania równań Kohna-Shama. Zastosowano standardowe parametry obliczeniowe: potencjał korelacyjno-wymienny VWN, bazę

numeryczną DNP. Orbitale rdzeni atomów zostały zamrożone w procesie obliczeniowym. Taki wybór parametrów został uznany jako satysfakcjonujący kompromis pomiędzy efektywnością obliczeń i spodziewaną dokładnością. Właściwości uzyskane z obliczeń, które zostaną poddane analizie, to parametry geometryczne, analiza rozkładu ładunku (według Hirshfelda), rzędy wiązań Mayera.

Wstępny model centrum miedzi Cu^+ został wycięty ze struktury MFI na podstawie bazy danych struktur zawartych w pakiecie obliczeniowym. Składał się on z siedmiu atomów T tworzących dwa pierścienie z pięcioma atomami T i jeden pierścień sześcioczłonowy stanowiący najbliższe otoczenie dla kationu Cu^+ . Optymalna pozycja kationu Cu^+ została wyznaczona w drodze optymalizacji struktury klastra z kationem przy zamrożeniu pozycji terminalnych atomów wodoru, którymi zostały wysyczone wiązania tlenu na obrzeżach klastra (Rys. 1).



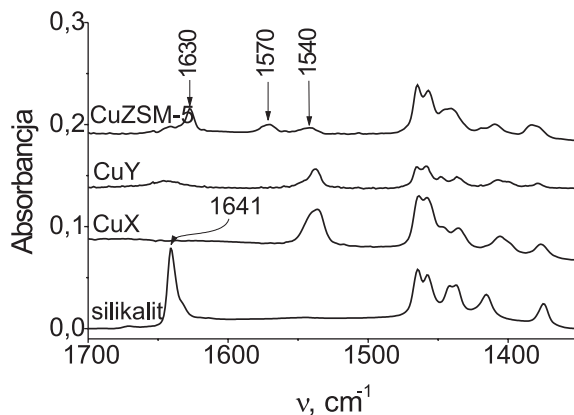
Rysunek 1. Model centrum kationowego Cu^+

Układ po adsorpcji był modelowany przez takie centrum Cu^+ uzupełnione o odpowiednią cząsteczkę adsorbentu: but-1-enu, *cis*-but-2-enu, *trans*-but-2-enu, propenu, etenu, acetyleny, benzenu i acetonu. Tak skonstruowany układ został poddany optymalizacji, a następnie przeprowadzono na nim obliczenia pozwalające uzyskać potrzebne wielkości – między innymi przeprowadzono analizę wibracyjną każdego z modeli, gdyż po uzyskaniu częstości drgań możliwa jest bezpośrednia korelacja obliczeń z eksperymentami.

2. AKTYWACJA WIĄZANIA $\text{C}=\text{C}$ W ALKENACH PRZEZ JONY Cu^+ W ZEOLITACH

2.1. ODDZIAŁYWANIE CZĄSTECZEK BUT-1-ENU Z JONAMI Cu^+ W CuX , CuY ORAZ CuZSM-5

Widma IR cząsteczek but-1-enu sorbowanych w zeolitach CuX , CuY oraz CuZSM-5 jak również but-1-enu fizysorbowanego na silikalicie przedstawiono na Rys. 2. But-1-en adsorbowano w temperaturze pokojowej na zeolitach typu fojażyty, natomiast w 170 K w przypadku CuZSM-5 oraz silikalitu. Porównując widma but-1-enu fizysorbowanego oraz but-1-enu adsorbowanego na miedziowych formach badanych zeolitów można stwierdzić, iż oddziaływanie zaadsorbowanych cząsteczek alkenu z jonami miedzi powoduje wyraźne osłabienie wiązania $\text{C}=\text{C}$, co przejawia się jako przesunięcie w widmie IR pasma odpowiadającego temu wiązaniu z 1641 cm^{-1} (częstość typowa dla cząsteczek fizysorbowanych) do częstości około 1540 cm^{-1} ($\Delta\nu \approx 100\text{ cm}^{-1}$). W przypadku zeolitu CuZSM-5 , obecne jest drugie maksimum przy częstości około 1570 cm^{-1} . Interpretacja tego pasma zostanie omówiona później.

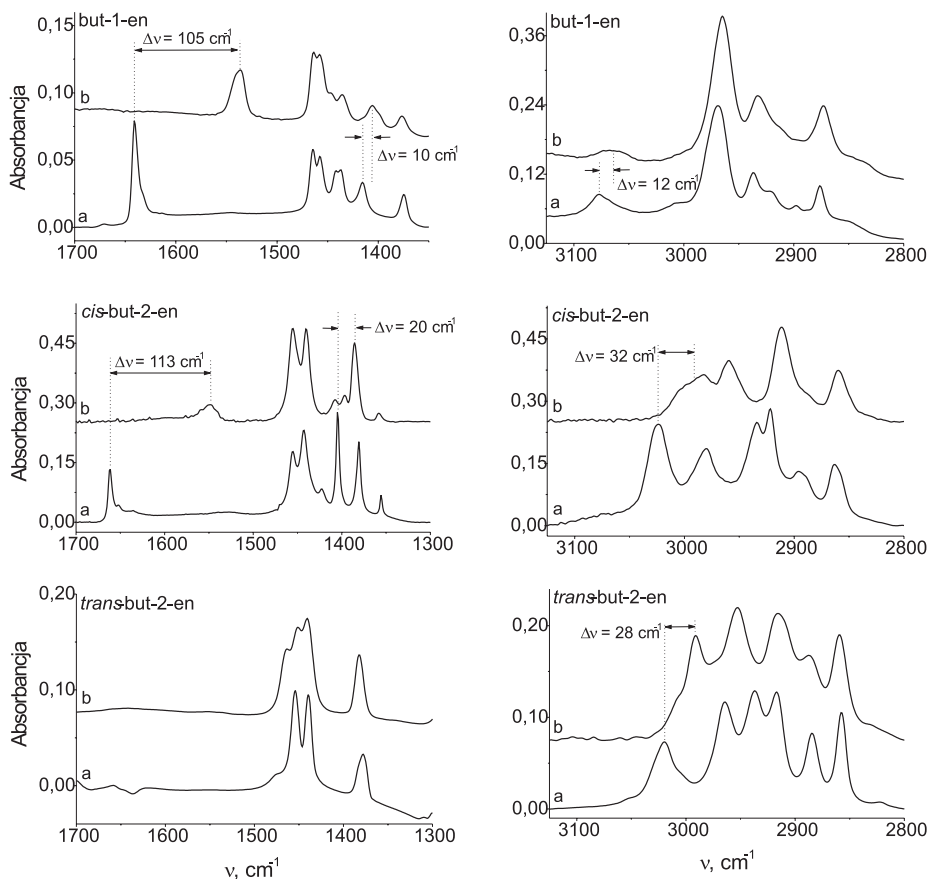


Rysunek 2. Widma IR but-1-enu fizysorbowanego na silikalicie oraz adsorbowanego na CuX , CuY i CuZSM-5

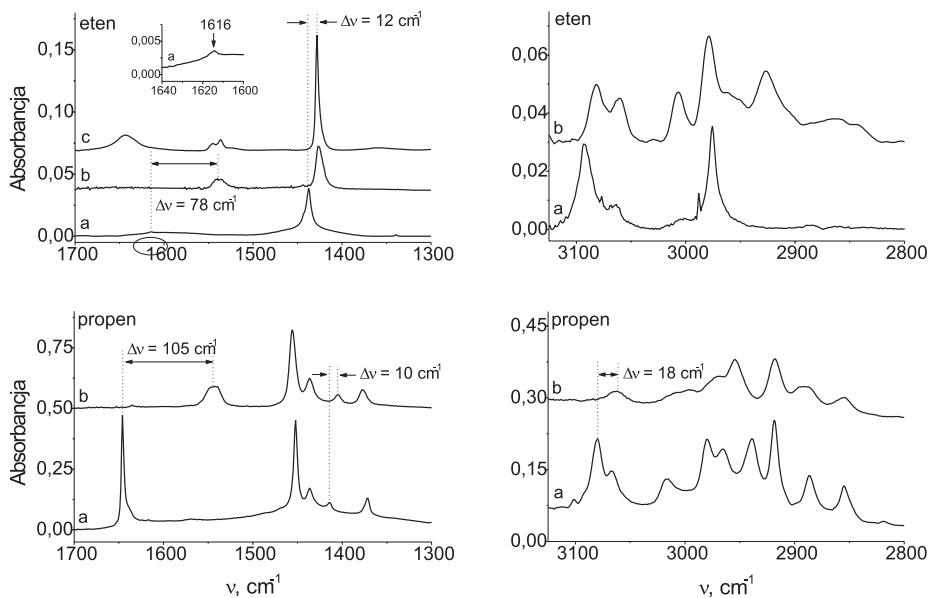
Jest prawdopodobnym, że obniżenie częstości drgań wiązania podwójnego $\text{C}=\text{C}$ w alkenach jest wynikiem π -donacji zwrotnej elektronów d jonów miedzi(I) na orbitale π^* antywiązące adsorbowanych cząsteczek alkenów. Takie wytłumaczenie tego zjawiska zostało również zaproponowane przez Hübnera i in. [26, 27]. W rozdziale 2.3. przedstawiono wyniki naszych obliczeń kwantowochemicznych, dotyczących aktywacji alkenów przez centra Cu^+ .

2.2. AKTYWACJA WIĄZAŃ C=C I C-H W ALKENACH PRZEZ JONY Cu^+ W ZEOLITACH – BADANIA IR

Widma IR cząsteczek but-1-enu, *cis*-but-2-enu, *trans*-but-2-enu, propenu oraz etenu oddziałujących z jonami Cu^+ w zeolicie CuX przedstawiono na Rys. 3 oraz 4.



Rysunek 3. Widma IR but-1-enu, *cis*-but-2-enu oraz *trans*-but-2-enu fizysoorbowanych na silikalicie (a) i sorbowanych w zeolicie CuX (b)



Rysunek 4. Widma IR etenu i propenu fizysoorbowanych na silikalicie (a) oraz sorbowanych w zeolitach CuX (b) i CuY (c)

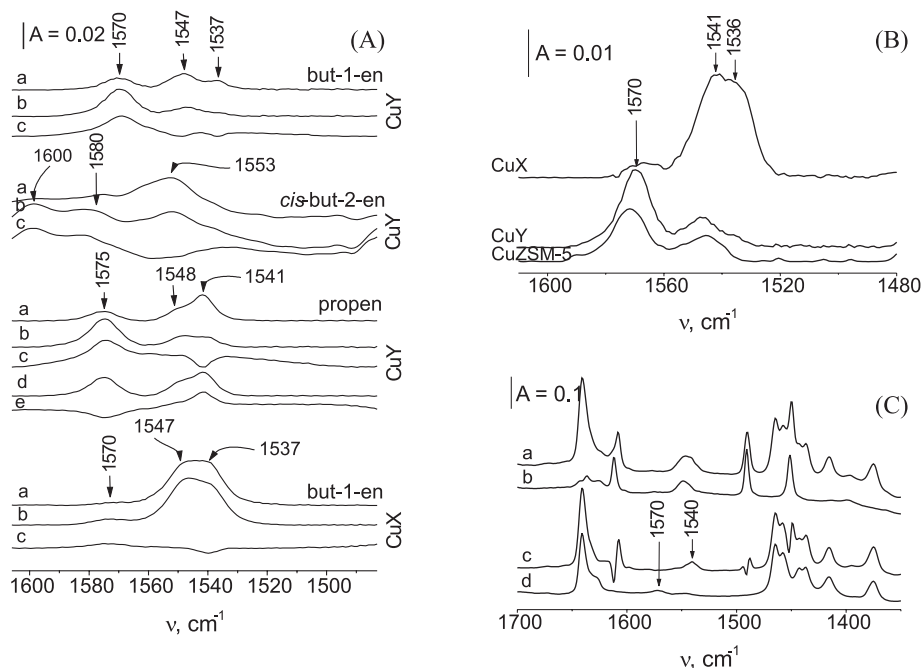
W przypadku wszystkich adsorbowanych alkenów (z wyjątkiem *trans*-but-2-enu), oddziaływanie z kationami miedzi(I) powoduje przesunięcie w widmie w podczerwieni pasma wiązania podwójnego C=C ($1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) w stronę niższych częstotliwości od 78 cm^{-1} (dla etenu) do 113 cm^{-1} (dla *cis*-but-2-enu). Ponadto drganie wiązania C=C w etenie, które jest nieaktywne w podczerwieni w wolnej cząsteczce, po adsorpcji na centrum Cu^+ staje się aktywne (Rys. 4). W widmie IR etenu fizysoorbowanego na silikalicie widoczne jest bardzo słabe pasmo przy częstotliwości 1616 cm^{-1} , natomiast adsorpcja na zeolicie CuX powoduje pojawienie się wyraźnego pasma przy 1538 cm^{-1} ($\Delta\nu = 78\text{ cm}^{-1}$). Otrzymany wynik wskazuje, że cząsteczka etenu zmienia swoją symetrię po adsorpcji na kationie Cu^+ . Jednakże taka zmiana symetrii nie jest obserwowana w przypadku adsorpcji *trans*-but-2-enu (pasma pochodzące od drgania wiązania podwójnego C=C w tej cząsteczce nie jest widoczne nawet po adsorpcji na jonach Cu^+ – Rys. 3).

Analiza widm przedstawionych na Rys. 3 oraz 4 pokazała, że oddziaływanie z jonami Cu^+ wpływa nie tylko na wiązanie C=C w zaadsorbowanych cząsteczkach, ale ma również wpływ na wiązania $=\text{CH}_2$ oraz $=\text{C}\text{--}\text{H}$ w pobliżu wiązania podwójnego. Oddziaływanie to powoduje przesunięcie pasm IR drgań rozciągających $=\text{CH}_2$ oraz $=\text{C}\text{--}\text{H}$ ($3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) w stronę niższych częstotliwości od 12 cm^{-1} dla but-1-enu do 32 cm^{-1} w przypadku *cis*-but-2-enu. Pasma charakterystyczne dla drgań nożycowych $=\text{CH}_2$ ($1450\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$) są również przesunięte w widmie IR o $10\text{--}12\text{ cm}^{-1}$ (dla but-1-enu, propenu i etenu), a pasmo odpowiadające drganiu zginającemu

$=C-H$ (1400 cm^{-1}) w *cis*-but-2-enie o 20 cm^{-1} do niższych częstotliwości (dokładne wartości zaobserwowanych częstotliwości zebrano w Tabeli 2). Natomiast pasma charakterystyczne dla drgań grup CH_3 oraz CH_2 , nie znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie wiązania podwójnego, ulegają zaburzeniu tylko w nieznacznym stopniu. Podobne wyniki otrzymano podczas sorpcji alkenów w zeolitach CuY oraz CuZSM-5 (widm nie przedstawiono). Warto jednak odnotować, że w przypadku sorpcji etenu w zeolicie CuY (Rys. 4.) pasmo drgania wiązania podwójnego $C=C$ posiada dwa maksima przy częstotliwościach 1546 oraz 1535 cm^{-1} ($\Delta\nu_{C=C} = 70$ i 81 cm^{-1}). Podobne wyniki otrzymał Hübner [27] podczas adsorpcji etenu na jonach Cu^+ w zeolicie CuY ($\Delta\nu_{C=C} = 78$ i 88 cm^{-1}). Dokładna analiza widm przedstawionych na Rys. 3 i 4 oraz na Rys. 5A sugeruje, że pasmo charakterystyczne dla wiązania $C=C$ składa się także z dwóch maksimów, gdy inne alkeny (but-1-en oraz propen) oddziałują z jonami Cu^+ w zeolitach typu fojazytu. To rozszczepienie nie zawsze jest tak dobrze widoczne jak w przypadku etenu adsorbowanego na CuY, ale można zaobserwować dwa nakładające się submaksima. Wydaje się, że najbardziej prawdopodobną przyczyną takiego rozszczepienia pasm może być obecność jonów Cu^+ w różnych otoczeniach kationowych, zatem w różnych otoczeniach w strukturze zeolitu CuY.

Tabela 2. Wartości częstotliwości drgań rozciągających $C=C$, $=CH_2$ oraz $=C-H$, nożycowych $=CH_2$ oraz zginających $=C-H$ dla cząsteczek alkenów sorbowanych w zeolicie CuX

Adsorbowane cząsteczki	$\nu_{\text{rozc. } C=C}$			$\nu_{\text{rozc. } =CH_2 \text{ oraz } =C-H}$			$\nu_{\text{nożyc. } =CH_2 \text{ oraz zgin. } =C-H}$		
	fiz.	na jonach Cu^+	$\Delta\nu$	fiz.	na jonach Cu^+	$\Delta\nu$	fiz.	na jonach Cu^+	$\Delta\nu$
but-1-en	1641	1536	105	3077	3065	12	1415	1405	10
<i>cis</i> -but-2-en	1661	1548	113	3023	2991	32	1405	1385	20
<i>trans</i> -but-2-en	–	–	–	3020	2992	28	–	–	–
eten	1616	1538	78	–	–	–	1438	1426	12
propen	1647	1542	105	3080	3062	18	1414	1404	10



Rysunek 5. Widma IR:

A – but-1-enu, *cis*-but-2-enu i propenu sorbowanych w zeolitach CuY oraz CuX: alkeny adsorbowane w ilości nieprzekraczającej możliwej ilości centrów adsorpcji w zeolicie (a), nadmiar alkenów (b), widma różnicowe b–a (c), desorpcja nadmiaru propenu z zeolitu CuY (d) oraz widmo różnicowe d–b (e).

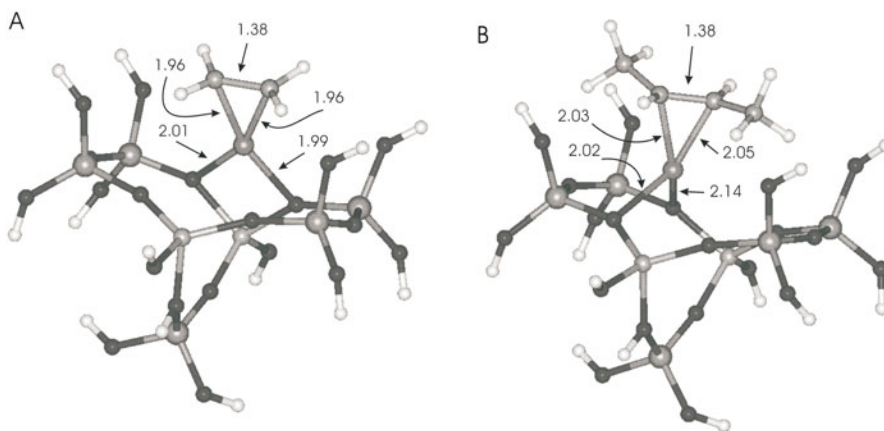
B – nadmiaru but-1-enu sorbowanego w 170 K w zeolitach CuX, CuY oraz CuZSM-5.

C – but-1-enu sorbowanego w 170 K w zeolicie CuZSM-5 z preadsorbowanymi cząsteczkami pirydyny: widmo zarejestrowane po adsorpcji pirydyny w temperaturze 450 K i desorpcji w 590 K (a), adsorpcja but-1-enu na zeolicie z preadsorbowanymi cząsteczkami pirydyny (b), widmo różnicowe b–a (c) oraz widmo but-1-enu adsorbowanego na zeolicie w nieobecności pirydyny (d)

2.3. AKTYWACJA WIĄZAŃ C=C I C–H W ALKENACH PRZEZ JONY Cu^+ W ZEOLITACH – MODELOWANIE KWANTOWOCHEMICZNE

Obliczenia kwantowochemiczne [28] dla cząsteczek z początku szeregu homologicznego alkenów, tj. etenu, propenu, but-1-enu, *cis*-but-2-enu oraz *trans*-but-2-enu, zaadsorbowanych na kationowym centrum miedzi(I) wykazały silne oddziaływanie. Atomy węgla przy podwójnym wiązaniu są niemal równo odległe (ok. 2 Å) od kationu miedzi, który pozostaje związany z dwoma sieciowymi atomami tlenu; dwa atomy tlenu i dwa atomy węgla tworzą w przybliżeniu otoczenie kwadratowe. Przykładowe geometrie pokazano na Rys. 6A i 6B. Ponieważ niektóre atomy wodoru cząsteczek węglowodoru są w odległości pozwalającej na tworzenie wiązań wodorowych z sieciowymi atomami tlenu, przypuszczamy, że poza oddziaływaniem podwójnego wiązania z kationem, ma miejsce wiązanie wodorowe. Przypuszczamy

także, że obecność tych wiązań ma swój udział w wyższej energii adsorpcji (ok. 200 kJ/mol), niż to miało miejsce w przypadku dwuatomowych cząsteczek-sond (ok. 100 kJ/mol). Za taką hipotezą przemawiają wyniki badań w podczerwieni. Adsorpcja alkenów z preadsorpcją tlenku węgla(II) prowadzi bowiem do zastąpienia wcześniej zaadsorbowanych cząsteczek, które same tworzą stosunkowo stabilne kompleksy Cu^+-CO i $\text{Cu}^+(\text{NO})_2$ [28, 29].



Rysunek 6. Geometrie modeli centrum Cu^+ oddziałujących z cząsteczkami etenu (A) i *trans*-but-2-enu (B)

Silne oddziaływanie cząsteczka alkenu – centrum kationowe znajduje swój wyraz głównie w obrębie wiązania podwójnego. Wyniki obliczeń wskazują, że w zaadsorbowanych cząsteczkach alkenów wiązanie to ulega wydłużeniu o ok. 0,05 Å, rząd wiązania Mayera zmniejsza się o ok. 0,6 – wiązanie z podwójnego nabiera charakteru pośredniego między pojedynczym a podwójnym (Tab. 3.). Obliczone częstości cząsteczek zaadsorbowanych są niższe od tych dla cząsteczek w fazie gazowej o ok. 130 cm^{-1} . Zmiany geometrii, rzędu wiązania oraz częstości wskazują na silną aktywację alkenów, co jest zgodne z wnioskami płynącymi z eksperymentu. Miarą aktywacji może być częstość drgania rozciągającego $\text{C}=\text{C}$. Jego przesunięcie zmierzone i obliczone dobrze się ze sobą zgadzają. Niezależnie od częstości, obliczono wartości współczynnika absorpcji dla drgania wiązania $\text{C}=\text{C}$. Dla wolnych cząsteczek etenu oraz *trans*-but-2-enu wynoszą one zero. Oddziaływanie z centrum oraz zmiana geometrii tych cząsteczek powodują, że przejścia odpowiadające temu drganiu stają się dozwolone. Mimo że symetryczne cząsteczki, takie jak cząsteczka etenu, adsorbują się *side-on*, to drganie staje się aktywne w wyniku odchylenia atomów wodoru od pierwotnej płaszczyzny cząsteczki. Wzrost obliczonego oraz zmierzonego współczynnika absorpcji koreluje z wielkością tego odkształcenia.

Tabela 3. Zestawienie obliczonych zmian długości wiązania $\text{C}=\text{C}$ (ΔR), rzędów wiązania $\text{C}=\text{C}$ (Δr_z), obniżenia częstości drgania rozciągającego wiązania $\text{C}=\text{C}$ ($\Delta \nu_{\text{obl}}$) oraz zmierzonych przesunięć pasma $\text{C}=\text{C}$ ($\Delta \nu_{\text{dosw}}$) dla cząsteczek alkenów oddziałujących z centrami kationowymi Cu^+

	$\Delta R / \text{\AA}$	Δr_z	$\Delta \nu_{\text{obl}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \nu_{\text{dosw}} / \text{cm}^{-1}$
eten	+0,050	-0,64	-133	-78
propen	+0,047	-0,60	-133	-104
but-1-en	+0,046	-0,54	-141	-105
<i>cis</i> -but-2-en	+0,050	-0,51	-124	-113
<i>trans</i> -but-2-en	+0,043	-0,58	-112	a

a – nie można dokonać pomiaru.

Ponadto obliczone częstości drgań rozciągających oraz deformacyjnych angażujących wiązanie $\text{C}=\text{H}$ przy wiązaniu podwójnym także ulegają obniżeniu. Przeciwnie, częstości drgań $\text{C}-\text{H}$, jeśli nie wiążą się one wiązaniem wodorowym, ulegają niewielkim zmianom, w porównaniu do wielkości obliczonych dla cząsteczek izolowanych. Powyższe obserwacje są zgodne z założeniem, że cząsteczki alkenów oddziałują z centrum kationowym poprzez wiązanie podwójne – im dalej od niego, tym zmiany w cząsteczce są mniejsze.

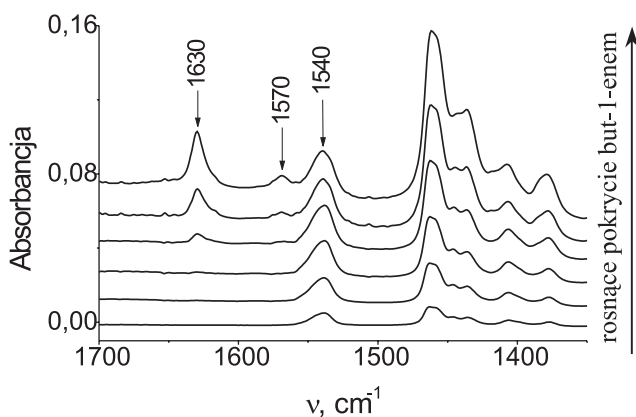
Dodatkowych informacji dostarczyły obliczenia dla układów referencyjnych, którymi były kationy sodowy oraz miedziowy(I), nie umieszczone w otoczeniu sieci zeolitu. W przypadku oddziaływania cząsteczek alkenów z wolnymi kationami, następuje również osłabienie wiązania podwójnego, jednak tym razem przepływ elektronów powoduje, że na cząsteczkach występuje ładunek dodatni; większy w przypadku kationu Cu^+ . Sytuacja taka potwierdza, że tym razem znacznie mniejsza jest π -donacja zwrotna niż miało to miejsce w przypadku, gdy kation znajdował się w otoczeniu zeolitu. Zatem rolą tego ostatniego wydaje się być, jak wspomniano uprzednio, stanowienie rezerwuaru elektronów, który to znacznie zwiększa możliwości π -donacji zwrotnej centrum kationowego.

Różnica w oddziaływaniu cząsteczek alkenów z tym samym kationem miedzi(I) wolnym bądź umieszczonym w pozycjach kationowych zeolitu polega na znacznie większym udziale π -donacji zwrotnej od kationu do cząsteczki w przypadku obecności otoczenia zeolitowego. Świadczy o tym analiza rozkładu ładunku. Na obojętnej wcześniej cząsteczce alkenów gromadzi się ładunek ujemny, natomiast dodatni ładunek centrum kationowego miedzi(I) wzrasta. Zmiany te potwierdzają, że globalny przepływ elektronów następuje od dodatniego centrum do cząsteczki adsorbentu.

2.4. WPLYW ILOŚCI WPROWADZONEGO ALKENU

W tym rozdziale zostaną opisane wyniki dotyczące zdolności wiązania dwóch cząsteczek alkenów przez jeden jon Cu^+ .

Widma przedstawione na Rys. 7 zostały zarejestrowane po adsorpcjach kolejnych porcji but-1-enu w temperaturze pokojowej na zeolicie CuX. Przy niskich pokryciach alkenem w widmach obecne są tylko pasma cząsteczek but-1-enu oddziałujących z jonami Cu^+ (pasma przy częstości 1540 cm^{-1}). Intensywność tych pasm zwiększa się wraz z ilością adsorbowanego but-1-enu. Przy wyższych pokryciach pasmo przy 1540 cm^{-1} przestaje rosnąć i pojawia się pasmo but-1-enu wiązanego z grupami OH przy częstości 1630 cm^{-1} . Otrzymane wyniki wskazują, że cząsteczki but-1-enu reagują w pierwszej kolejności z kationami Cu^+ , a dopiero po ich wysyceniu tworzą wiązanie wodorowe z grupami OH. Zatem wiązanie but-1-enu z jonami Cu^+ jest silniejsze niż wiązanie wodorowe z grupami OH. Ponadto, przy wyższych pokryciach alkenem, pojawia się nowe pasmo przy 1570 cm^{-1} (Rys. 7), podobnie jak w przypadku but-1-enu sorbowanego w 170 K w zeolicie CuZSM-5 (Rys. 2).



Rysunek 7. Widma IR zarejestrowane podczas sorpcji kolejnych porcji but-1-enu w zeolicie CuX

Analogiczne wyniki otrzymano dla pozostałych adsorbowanych alkenów, w przypadku wszystkich badanych miedziowych form zeolitów. We wszystkich przypadkach pasmo alkenu oddziałującego z jonami Cu^+ pojawia się przed pasmem alkenu tworzącego wiązanie wodorowe z grupami OH. Natomiast przy wyższych pokryciach alkenem w widmie IR pojawia się nowe pasmo przy częstości około 1570 cm^{-1} .

Informacji o naturze cząsteczek alkenów odpowiedzialnych za pasmo przy 1570 cm^{-1} dostarczyły doświadczenia, w których widma były rejestrowane po sorpcji różnej ilości alkenów (but-1-enu, *cis*-but-2-enu oraz propenu) w zeolitech CuY oraz CuX. Widma zarejestrowane po adsorpcji alkenów w ilości nieprzekraczającej możliwej ilości centrów adsorpcji w zeolicie, nadmiaru alkenów (1–3 Tr w fazie

gazowej) oraz widma różnicowe przedstawiono na Rys. 5A. W większości przypadków alkeny adsorbowano w temperaturze pokojowej, tylko adsorpcję but-1-enu na zeolicie CuY przeprowadzono w temperaturze 260 K celem uniknięcia procesu izomeryzacji. Dla zeolitu CuY przedstawiono również widmo zarejestrowane po desorpcji nadmiaru zaadsorbowanych cząsteczek propenu.

Adsorpcja nadmiaru alkenów (we wszystkich badanych przypadkach) powodowała wzrost intensywności pasma przy częstotliwości 1570 cm^{-1} i jednoczesny spadek intensywności pasma 1540 cm^{-1} . Efekty te (dobrze widoczne w widmach różnicowych) są bardziej wyraźne dla zeolitu CuY niż dla CuX. W przypadku tego pierwszego zeolitu, podczas desorpcji nadmiaru zaadsorbowanych cząsteczek propenu zaobserwowano również drugi efekt, tzn. zmniejszenie intensywności pasma 1575 cm^{-1} , któremu towarzyszy wzrost intensywności pasma 1541 cm^{-1} . Otrzymane wyniki sugerują, że pasmo przy częstotliwości ok. 1570 cm^{-1} może odpowiadać sytuacji, w której dwie cząsteczki alkeny są wiązane przez jeden kation Cu^+ . Wiadomo, że jony Cu^+ mają zdolność do wiązania dwóch cząsteczek NO oraz dwóch lub trzech cząsteczek CO, zatem nie jest wykluczone, iż mogą również wiązać dwie cząsteczki alkeny [31, 32].

Zdolność jonów Cu^+ w zeolitach CuX, CuY oraz CuZSM-5 do jednoczesnego wiązania dwóch cząsteczek alkeny może być porównana w doświadczeniach, w których na badanych zeolitach zaadsorbowano nadmiar but-1-enu w temperaturze 170 K. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 5B. Stosunek intensywności pasm 1570 do 1540 cm^{-1} rośnie w następującej kolejności: $\text{CuX} < \text{CuZSM-5} < \text{CuY}$. Na tej podstawie można stwierdzić, że zdolność jonów Cu^+ do wiązania dwóch cząsteczek alkeny rośnie w tym samym kierunku.

Jak już wspomniano wcześniej, w widmach zarejestrowanych przy niższych pokryciach cząsteczkami alkenów (Rys. 5A) w zakresie drgań rozciągających wiązania podwójnego $\text{C}=\text{C}$ (około 1540 cm^{-1}) widoczne są dwa submaksima. Porównanie tych widm z widmami różnicowymi pokazuje, że submaksimum o niższej częstotliwości (większe $\Delta\nu$) znika jako pierwsze po adsorpcji większej ilości alkeny. Sugeruje to, że jony Cu^+ , które wiążą alkeny dając pasmo przy niższej częstotliwości, charakteryzują się większą zdolnością do wiązania drugiej cząsteczki alkeny.

W przypadku adsorpcji but-1-enu na zeolicie CuZSM-5 w niskiej temperaturze, pasma przy częstotliwościach 1570 oraz 1540 cm^{-1} pojawiają się jednocześnie, nawet przy stosunkowo niskich pokryciach alkenem. Można to tłumaczyć „kondensacją” w niskiej temperaturze cząsteczek but-1-enu przy wejściach do porów, co na skutek wysokiego stężenia but-1-enu powoduje, że wiązanie dwóch cząsteczek alkeny przez jeden kation Cu^+ jest preferowane.

Nie można również wykluczyć, że wyższa częstota drgań rozciągających wiązania $\text{C}=\text{C}$ (pasma przy 1570 cm^{-1}) może być spowodowana przekazywaniem ładunku elektrycznego od kationu Cu^+ do alkeny, który jest dzielony między dwie adsorbowane cząsteczki.

Potwierdzenie hipotezy, że jeden jon Cu^+ może wiązać dwie cząsteczki butenu, otrzymano w doświadczeniach, w których w zeolicie CuZSM-5 w pierwszej kolejności sorbowano cząsteczki pirydyny (w temperaturze 450 K), a dopiero potem cząsteczki but-1-enu w temperaturze 170 K (Rys. 5C). Sorpcja pirydyny (widmo *a*) powoduje pojawienie się w widmie IR pasm jonów pirydyniowych (1635, 1545 oraz 1490 cm^{-1}) [33] oraz pasm pirydyny związanej z jonami Cu^+ (1612 oraz 1450 cm^{-1}). Adsorpcja but-1-enu (widmo *b*) powoduje niewielkie przesunięcia pasm zaadsorbowanej pirydyny (pasma przy 1612, 1490 oraz 1450 cm^{-1}) i pojawienie się pasma przy częstotliwości 1540 cm^{-1} but-1-enu związanego z jonami Cu^+ . Jest to jedyne pasmo wiązania podwójnego C=C oddziałującego z Cu^+ . Pasma przy częstotliwości 1570 cm^{-1} (przypisywane wiązaniu dwóch cząsteczek but-1-enu przez jeden kation Cu^+) nie jest obserwowane, mimo że jest ono obecne po sorpcji but-1-enu w tych samych warunkach doświadczalnych, ale w zeolicie, w którym nie sorbowano wcześniej pirydyny (widmo *d*). Otrzymany wynik potwierdza wcześniejszą hipotezę, iż pasmo przy 1570 cm^{-1} odpowiada sytuacji, gdy jeden jon Cu^+ wiąże dwie cząsteczki alkeny. Jeśli natomiast kation Cu^+ wiąże cząsteczkę pirydyny, to nie ma już miejsca na wiązanie dwóch cząsteczek alkeny. Za taką interpretacją przemawia również większa intensywność pasma przy 1540 cm^{-1} , w sytuacji gdy centrum miedzi(I) wiąże też cząsteczkę pirydyny. Prawdopodobnie w obecności pirydyny większość jonów Cu^+ może wiązać jedną cząsteczkę alkeny, podczas gdy przy nieobecności pirydyny tylko część kationów Cu^+ tworzy kompleksy z alkenami w stosunku 1:1, a większość tych kationów wiąże dwie cząsteczki alkeny.

2.5. IZOMERYZACJA BUT-1-ENU NA JONACH Cu^+ W ZEOLICIE CuZSM-5

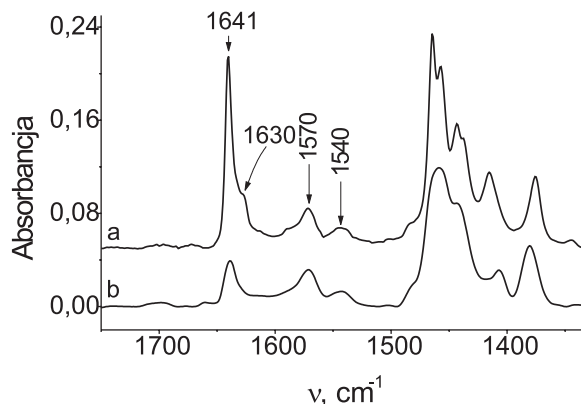
Cząsteczki alkenów adsorbowane na protonowych formach zeolitów (lub innych katalizatorach kwasowych) mają zdolność do przyjmowania protonów i tworzenia jonów karbeniowych. W przypadku zeolitów jony te są zlokalizowane wewnątrz kanałów lub komór, a ich dodatni ładunek jest stabilizowany przez ujemny ładunek sieci zeolitu. Jony karbeniowe ulegają przemianom do bardziej stabilnych form (drugorzędowych lub trzeciorzędowych jonów karbeniowych), co prowadzi w końcu do izomeryzacji cząsteczek alkeny.

Interesujące stało się zbadanie, czy wiązanie cząsteczek alkeny z jonami Cu^+ w zeolitach powoduje, że są one mniej czy też bardziej podatne na przyjmowanie protonów i następnie na izomeryzację. Oczekiwano, że cząsteczki alkeny związane z jonami Cu^+ okażą się bardziej podatne na przyjmowanie protonów niż wolne lub fizySORBOWANE cząsteczki, ze względu na fakt, iż π -donacja zwrotna (donacja elektronów *d* jonów miedzi(I) na orbitale π^* antywiążące alkenów) powoduje pojawienie się ujemnego ładunku na cząsteczce alkeny. Potencjalnymi donorami protonów są centra kwasowe Br nsteda (grupy Si-OH-Al), zawsze obecne w miedziowych formach zeolitów.

Proces izomeryzacji badano na przykładzie cząsteczek but-1-enu adsorbowanych na zeolicie CuZSM-5 zawierającym zarówno jony Cu^+ , jak i stosunkowo silne centra kwasowe Brønsteda, czyli grupy Si-OH-Al powstające w trakcie hydrolizy jonów Cu^{2+} . Porównano także przebieg izomeryzacji cząsteczek but-1-enu wiązanych z jonami Cu^+ (pasma w widmie IR przy częstościach 1570 oraz 1540 cm^{-1}) oraz fizySORBOWANYCH (pasmo 1641 cm^{-1}). W obydwu przypadkach do utworzenia jonu karbeniowego oraz katalizowania procesu izomeryzacji niezbędne jest przekazanie protonu.

Izomeryzacji cząsteczek but-1-enu towarzyszy zmniejszanie intensywności pasma 1630 cm^{-1} , pochodzącego od drgań rozciągających grupy winylowej $\text{C}=\text{C}$, i pojawienie się słabego pasma przy częstości 1645 cm^{-1} , przypisanego drganiom rozciągającym grupy winyldenowej w *cis*-but-2-enie.

Widma zarejestrowane podczas sorpcji but-1-enu w zeolicie CuZSM-5 w temperaturze 210 K oraz po ogrzaniu do 285 K, przedstawiono na Rys. 8.



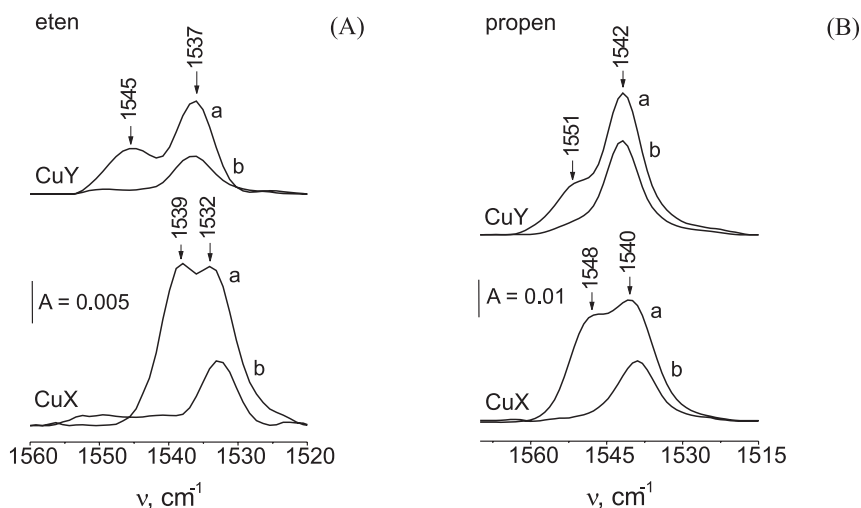
Rysunek 8. Izomeryzacja but-1-enu sorbowanego w zeolicie CuZSM-5 w temperaturze 210 K (a) i po ogrzaniu do 285 K (b)

W widmie but-1-enu adsorbowanego w temperaturze 210 K obecne są pasma cząsteczek alkenu: wiązanych z jonami Cu^+ (1570 oraz 1540 cm^{-1}), tworzących wiązanie wodorowe z grupami OH (1630 cm^{-1}) oraz fizySORBOWANYCH (1641 cm^{-1}). Ogrzanie układu do temperatury 285 K powoduje wyraźne zmniejszenie intensywności pasma 1641 oraz 1630 cm^{-1} , podczas gdy pasma but-1-enu wiązane z jonami Cu^+ przy częstościach 1570 i 1540 cm^{-1} pozostają praktycznie bez zmian. Świadczy to o znacznie wolniejszym procesie izomeryzacji cząsteczek but-1-enu adsorbowanego na jonach Cu^+ , aniżeli cząsteczek tworzących wiązanie wodorowe lub fizySORBOWANYCH. Oznacza to, że adsorpcja alkenu na jonie Cu^+ powoduje zmniejszenie podatności cząsteczki organicznej na atak protonu, utworzenie jonu karbeniowego i w końcu na izomeryzację.

Prawdopodobnie przyczyną odporności but-1-enu związanego z jonami Cu^+ na przyjmowanie protonów (mimo, że na cząsteczce jest zgromadzony ładunek ujemny na skutek π -donacji zwrotnej) może być fakt, że atom węgla w grupie $-\text{C}=\text{C}$ but-1-enu silnie związanego z Cu^+ ma wyższą liczbę koordynacyjną niż w wolnej lub fizySORBOWANEJ cząsteczce i, w konsekwencji, jest mniej podatny na przyjmowanie protonów z centrów Br nsteda.

2.6. ODDZIAŁYWANIE ALKENÓW Z KATIONAMI Cu^+ W ZEOLITACH CuNaY ORAZ CuNaX O RÓŻNEJ ZAWARTOŚCI MIEDZI. HETEROGENICZNOŚĆ JONÓW Cu^+

Kolejny rozdział dotyczy aktywacji alkenów przez jony Cu^+ w zeolitach CuNaY oraz CuNaX o różnej zawartości miedzi. Jak już wcześniej wspomniano, pasmo wiązania podwójnego $\text{C}=\text{C}$ alkenu oddziałującego z jonami Cu^+ (przy około 1540 cm^{-1}) jest asymetryczne, co sugerowało, że składa się z kilku maksimów. Otrzymane wyniki potwierdziły obecność w badanych zeolitach co najmniej dwóch rodzajów centrów Cu^+ . Postanowiono zatem przeprowadzić dodatkowe badania, których celem było uzyskanie większej ilości informacji o heterogeniczności jonów Cu^+ w zeolitach typu fojazytu oraz sprawdzenie, czy proporcja pomiędzy tymi dwoma rodzajami centrów Cu^+ zależy od ilości miedzi w zeolicie. Interesujący wydawał się być także problem desorpcji alkenów z zeolitów oraz wpływ π -donacji i π -donacji zwrotnej na siłę wiązania alkenów przez jony Cu^+ .



Rysunek 9. Widma IR:

- A – etenu sorbowanego w zeolicie CuNaY ($\text{Cu}/\text{Al} = 0,26$ (a) i $0,11$ (b)) oraz w zeolicie CuNaX ($\text{Cu}/\text{Al} = 0,22$ (a) i $0,11$ (b)) o różnej zawartości Cu
 B – propenu sorbowanego w zeolicie CuNaY ($\text{Cu}/\text{Al} = 0,26$ (a) i $0,11$ (b)) oraz w zeolicie CuNaX ($\text{Cu}/\text{Al} = 0,22$ (a) i $0,11$ (b)) o różnej zawartości Cu

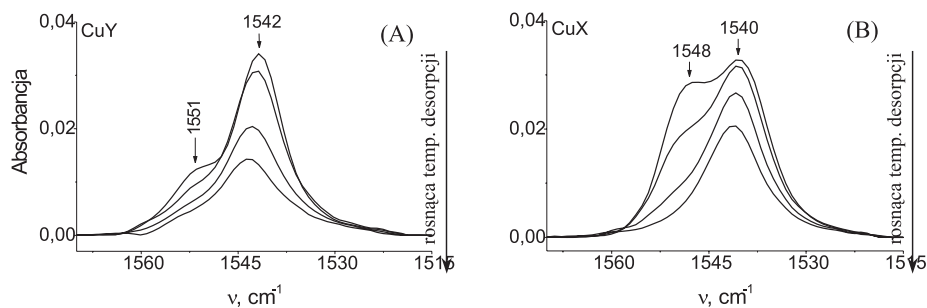
Widma etenu i propenu sorbowanego w zeolitach CuNaY oraz CuNaX (później będą oznaczane jako zeolity CuY oraz CuX) o różnej zawartości Cu przedstawiono na Rys. 9. We wszystkich widmach obecne jest pasmo przy częstotliwości $1550\text{--}1520\text{ cm}^{-1}$ drgania wiązania podwójnego $\text{C}=\text{C}$ oddziałującego z jonami Cu^+ . Pasma te są przesunięte o $80\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ w stronę niższych częstotliwości, względem pozycji typowej dla niezaburzonej cząsteczki ($\sim 1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$). Otrzymane wartości przesunięć $\Delta\nu$ są znacznie większe niż obserwowane dla cząsteczek etenu i propenu oddziałujących z kationami Na^+ w zeolitach NaY oraz NaX ($\Delta\nu = 1\text{--}15\text{ cm}^{-1}$, widm nie przedstawiono).

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że w zeolitach o wyższej zawartości miedzi ($\text{Cu}/\text{Al} > 0,2$) pasmo wiązania $\text{C}=\text{C}$ składa się z dwóch maksimów. Maksima te oznaczono jako *high frequency* (h.f.) oraz *low frequency* (l.f.). Stwierdzono również, że jeśli alkeny są sorbowane w zeolitach CuY oraz CuX o niższej zawartości Cu ($\text{Cu}/\text{Al} = 0,11$), to pasmo l.f. jest jedynym pasmem w widmie lub pasmem dominującym w widmie.

Uzyskane wyniki świadczą o obecności zarówno w zeolicie CuY , jak i CuX dwóch rodzajów centrów Cu^+ o różnej zdolności do aktywacji wiązania podwójnego. Wyniki te są zgodne z wynikami otrzymanymi przez Hübnera i in [26, 27], którzy badali adsorpcję etenu i acetyleny na zeolicie CuY i zinterpretowali te centra jako jony Cu^+ w różnych pozycjach kationowych. Obecność dwóch rodzajów centrów Cu^+ o różnych właściwościach elektronodonorowych stwierdzono już wcześniej podczas badań adsorpcji tlenku węgla(II) na zeolitach CuY oraz CuX .

Analiza wyników sorpcji alkenów w zeolitach CuY oraz CuX o różnej zawartości miedzi wskazuje, że jony Cu^+ wprowadzone jako pierwsze do zeolitów Y i X (przy niższej zawartości Cu) tworzą centra o silniejszych właściwościach elektronodonorowych (większa wartość $\Delta\nu_{\text{C}=\text{C}}$), a podczas ich oddziaływania z wprowadzonym alkenem tworzy się pasmo l.f. Natomiast jony wprowadzane do zeolitów w drugiej kolejności (przy wyższej zawartości Cu) tworzą centra o słabszych właściwościach elektronodonorowych (mniejsza wartość $\Delta\nu_{\text{C}=\text{C}}$), a podczas ich oddziaływania z wprowadzonym alkenem tworzy się pasmo h.f.

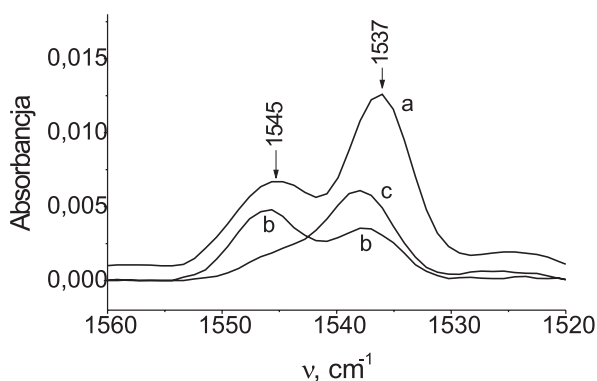
Z kolei badania desorpcji alkenów z zeolitów CuY oraz CuX dostarczyły informacji o sile wiązania tych cząsteczek z jonami Cu^+ . Ilości alkenów (etenu i propenu) odpowiadające pokryciu wszystkich jonów Cu^+ , adsorbowano w temperaturze pokojowej. Następnie alkeny desorbowano w próżni, w rosnących temperaturach (w zakresie $300\text{--}400\text{ K}$). Widma zarejestrowane podczas desorpcji propenu z zeolitów typu fojazytu przedstawiono na Rys. 10.



Rysunek 10. Widma IR:

A – zarejestrowane podczas desorpcji propenu z zeolitu CuNaY w rosnących temperaturach
 B – zarejestrowane podczas desorpcji propenu z zeolitu CuNaX w rosnących temperaturach

W obydwu przypadkach, jako pierwsze (w niższych temperaturach desorpcji) zanika pasmo oznaczone jako h.f. Wskazuje to, że jony Cu^+ o silniejszych właściwościach elektronodonorowych (charakteryzowane przez pasmo l.f. wiązania $\text{C}=\text{C}$) wiążą alkeny mocniej niż centra mniej elektronodonorowe. Analogiczne wyniki otrzymano podczas desorpcji cząsteczek etenu. Jednakże, jeśli na zeolicie CuY zaadsorbowano tylko niewielką ilość tego alkeny (związano około 30% jonów Cu^+), to eten wiąże się z jonami Cu^+ o różnych właściwościach elektronodonorowych, bez preferowania tych najbardziej korzystnych energetycznie. W wyższej temperaturze zaobserwowano jednak, że cząsteczki etenu oddziałujące z centrami słabiej wiążącymi (mniej elektronodonorowymi) desorbują się i readsorbują na centrach, które wiążą alkeny silniej, bez opuszczania komór zeolitu. Efekt ten jest dobrze widoczny na Rys. 11. (widma *b* i *c*). Intensywność pasma l.f. rośnie kosztem pasma h.f. podczas ogrzewania próbki od temperatury pokojowej do około 370 K.



Rysunek 11. Widma IR etenu sorbowanego w temperaturze 300 K w CuNaY (100% pokrycia jonów Cu^+ (a), ~30% pokrycia Cu^+ (b) oraz widmo jak w *b* po ogrzaniu do 370 K (c))

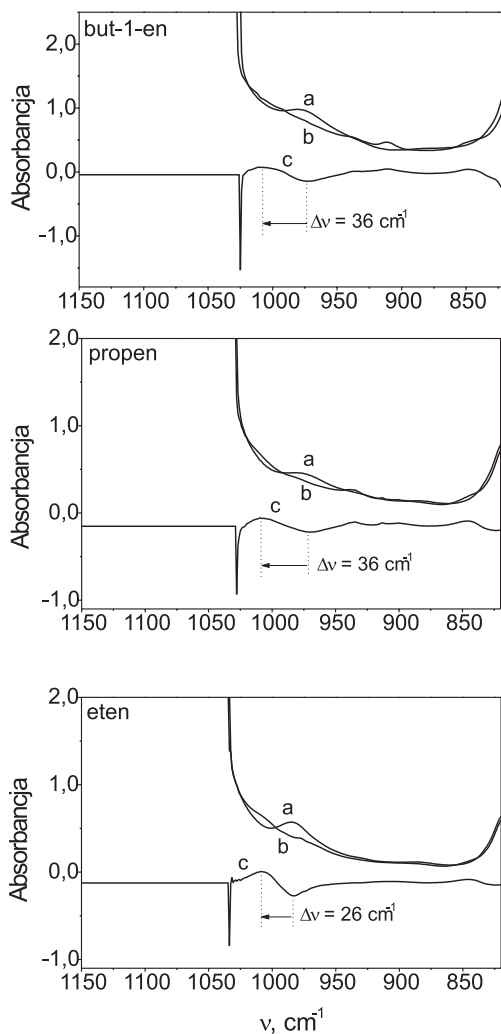
Na siłę wiązania alkenów z jonami Cu^+ mają wpływ dwa efekty: π -donacja (donacja elektronów od cząsteczki do centrum adsorpcji) oraz π -donacja zwrotna (donacja elektronów od centrum Cu^+ do cząsteczki alkenu). Im bardziej elektronodonorowe jest centrum adsorpcji, tym słabsza jest π -donacja, a silniejsza π -donacja zwrotna. Fakt, że alkeny są mocniej związane z centrami Cu^+ o silniejszych właściwościach elektronodonorowych sugeruje, iż π -donacja zwrotna ma większy udział w sile wiązania alkenów z jonami Cu^+ . Wyniki te są przeciwne do otrzymanych podczas desorpcji cząsteczek CO z zeolitów CuY oraz CuX. Cząsteczki CO oddziałujące z jonami Cu^+ o silniejszych właściwościach elektronodonorowych (pasmo l.f. wiązania CO) desorbują się z zeolitu jako pierwsze, co oznacza, że są słabo związane przez jony miedzi(I). Dzieje się tak dlatego, że w przypadku cząsteczek CO to donacja elektronów od cząsteczki do centrum adsorpcji (σ -donacja) ma większy udział w sile wiązania CO z jonami Cu^+ niż π -donacja zwrotna.

2.7. WPLYW ADSORPCJI ALKENÓW NA DRGANIA SIECI W ZEOLICIE CuZSM-5

Badanie drgań sieci zeolitów i wpływu oddziaływań sieci z kationem oraz kationów z adsorbowanymi cząsteczkami jest jednym ze sposobów badania właściwości kationów w zeolitach wysokokrzemowych. Metoda ta została zaproponowana przez Sarkany'ą [34–38], a następnie stosowana z powodzeniem przez Wichterlovą [39–41].

Wprowadzenie kationów w pozycje kationowe do struktury MFI i również do innych struktur zeolitycznych (na przykład do ferrierytów) powoduje deformację pierścienia tlenowego zeolitu i, w konsekwencji, przesunięcie pasma IR drgania pierścienia z około 1020 cm^{-1} (pozycja typowa dla niezaburzonych pierścieni) do niższych częstości. W wyniku oddziaływania kationu z siecią zeolitu w widmie „w oknie transmisji” („*transmission window*” – przedstawia lukę transmisyjną pomiędzy dwoma intensywnymi pasmami drgań szkieletowych) pojawia się słabe maksimum pomiędzy 980 a 930 cm^{-1} . Pozycja tego maksimum zależy od stopnia deformacji pierścienia przez kation, a jego intensywność – od ilości wprowadzonego kationu. Z kolei oddziaływanie kationu z zaadsorbowanymi cząsteczkami, takimi jak: CO, NO, NO_2 , NH_3 czy H_2O [42] powoduje „wyciąganie” kationu z pierścienia tlenowego i tym samym relaksację pierścienia w kierunku pierwotnej geometrii. Pasma IR drgania pierścienia przesuwają się do wyższych częstości, odpowiadających częstościom drgań pierścieni niezaburzonych. Zatem obserwacja w widmie IR pasm drgań pierścieni tlenowych w zakresie 980 – 930 cm^{-1} może być pomocna w badaniu właściwości kationów w zeolitach i ich oddziaływań z zaadsorbowanymi cząsteczkami. Metoda ta jest szczególnie przydatna w przypadku zeolitów wysokokrzemowych, w których właściwości kationów nie mogą być badane metodą XRD.

Widma „w oknie transmisji” zeolitu CuZSM-5, zarejestrowane w temperaturze 170 K przed i po adsorpcji alkenów, oraz widma różnicowe (otrzymane przez odjęcie widma przed adsorpcją alkenów od widma po adsorpcji alkenów) przedstawiono na Rys. 12.



Rysunek 12. Widma „w oknie transmisji” zeolitu CuZSM-5, zarejestrowane w temperaturze 170 K przed (a) i po adsorpcji (b) cząsteczek but-1-enu, propenu oraz etenu, a także widma różnicowe b-a (c)

W widmie aktywowanego zeolitu CuZSM-5 zaobserwowano słabe pasmo przy częstości około 980 cm^{-1} , które może być interpretowane jako pasmo drgań pierścieni tlenowych, zdeformowanych przez oddziaływanie z kationami Cu^+ . Natomiast

wpływ adsorpcji alkeny na położenie tego pasma jest najlepiej widoczny w widmach różnicowych. Adsorpcja etenu, propenu oraz but-1-enu powoduje przesunięcie pasma drgań pierścieni o $26\text{--}36\text{ cm}^{-1}$ w stronę wyższych częstotliwości. Otrzymane wartości przesunięć ($\Delta\nu$) są znacznie większe niż obserwowane w przypadku adsorpcji cząsteczek CO ($\Delta\nu = 7\text{ cm}^{-1}$) [43], co świadczy o tym, iż relaksacja pierścienia tlenowego po „wyciągnięciu” kationu Cu^+ z sieci przez cząsteczki alkenów jest bardziej znacząca niż w przypadku adsorpcji CO. Uzyskane wyniki są kolejnym potwierdzeniem faktu, że oddziaływanie jonów Cu^+ z alkenami jest dużo silniejsze niż oddziaływanie z cząsteczkami CO.

Więcej informacji na temat oddziaływania alkenów z jonami Cu^+ przedstawiono w pracach [28, 42, 44–46].

2.8. WNIOSKI DOTYCZĄCE ODDZIAŁYWANIA ALKENÓW Z JONAMI Cu^+

1. Oddziaływanie alkenów (etenu, propenu, but-1-enu oraz *cis*-but-2-enu) z kationami Cu^+ w zeolitach powoduje silną aktywację wiązania podwójnego C=C. Pasma drgania rozciągającego wiązania podwójnego ulega przesunięciu do niższych częstotliwości o $78\text{--}113\text{ cm}^{-1}$, co świadczy o wyraźnym osłabieniu wiązania C=C. Oddziaływanie alkenów z jonami Cu^+ wpływa też na zmianę częstotliwości pasm IR drgań rozciągających, nożycowych i zginających wiązań C–H w grupach $=\text{CH}_2$ oraz $=\text{C–H}$ w pobliżu wiązania podwójnego.
2. W przypadku etenu drganie rozciągające wiązania C=C, które jest nieaktywne w podczerwieni w wolnej cząsteczce, po adsorpcji na centrum Cu^+ staje się aktywne, co świadczy o zmianie symetrii tej cząsteczki. Natomiast drganie rozciągające C=C w cząsteczce *trans*-but-2-enu pozostaje dalej nieaktywne w podczerwieni, nawet po adsorpcji na centrum Cu^+ .
3. Przy odpowiednio wysokich pokryciach alkenami część jonów Cu^+ może wiązać jednocześnie dwie cząsteczki alkeny. Jony Cu^+ , które wiążą alkeny dając pasmo IR wiązania C=C o niższej częstotliwości (czyli jony o silniejszych właściwościach elektronodonorowych), charakteryzują się większą zdolnością do wiązania drugiej cząsteczki alkeny.
4. Cząsteczki but-1-enu wiązane z jonami Cu^+ są mniej podatne na przyjmowanie protonów pochodzących z centrów kwasowych Brønsteda i tym samym – na proces izomeryzacji. Prawdopodobnie wynika to z wyższej liczby koordynacyjnej atomu węgla wiązanego z Cu^+ niż w wolnej cząsteczce.
5. W zeolitach CuY oraz CuX obecne są dwa rodzaje jonów Cu^+ o różnych właściwościach elektronodonorowych. Pasma w widmie IR alkenów oddziałujących z jonami Cu^+ w zakresie drgań rozciągających C=C składa się z dwóch maksimum. Centra o silniejszych właściwościach elektronodonorowych (tworzone przez jony Cu^+ wprowadzone w pierwszej kolejności do zeolitu – przy niższej zawartości Cu) aktywują i wiążą cząsteczki alke-

nów silniej. Sugeruje to, że π -donacja zwrotna ma większy udział w sile wiązania alkenów z jonami Cu^+ niż π -donacja.

6. Dowodem silnego oddziaływania cząsteczek alkenów z jonami Cu^+ jest także znaczne przesunięcie w stronę wyższych częstotliwości, po sorpcji alkeny, pasma IR pochodzącego od drgań pierścieni tlenowych zdeformowanych przez obecność jonów Cu^+ . Wskazuje to na znaczną relaksację pierścieni, spowodowaną „wyciąganiem” kationów przez cząsteczki alkenów.
7. Obliczenia kwantowochemiczne wykazały, że aktywacja cząsteczek alkenów przez jony Cu^+ w zeolitach, podobnie jak w przypadku NO, odbywa się na drodze π -donacji zwrotnej elektronów d jonów miedzi(I) na orbitale π^* antywiążące adsorbowanych cząsteczek alkenów. Jest to możliwe dzięki modyfikującej właściwości kationu roli zeolitu. Efekt ten widoczny jest między innymi w neutralizacji ładunku kationu przez sieciowe atomy tlenu. Kation miedzi(I), wzbogacony o elektrony d , staje się jeszcze bardziej efektywnym π donorem.

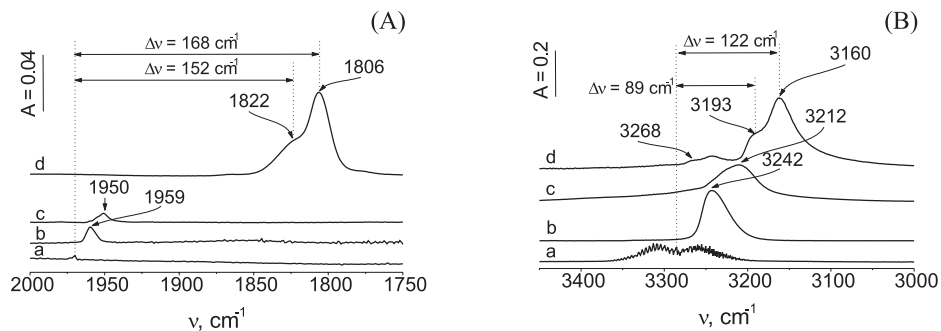
3. ODDZIAŁYWANIE CZĄSTECZEK ACETYLENU Z JONAMI Cu^+ W ZEOLITACH I MATERIAŁACH MEZOPOROWATYCH

Wpływ lokalizacji jonów Cu^+ w zeolicie CuY na właściwości adsorbowanych cząsteczek acetyleny był już badany przez Hübnera i in. [27]. W pracy zostaną przedstawione dane dotyczące aktywacji wiązania potrójnego $\text{C}\equiv\text{C}$ w cząsteczce acetyleny przez jony Cu^+ oraz wpływu składu zeolitu na stopień aktywacji cząsteczek acetyleny. Zostaną przedstawione wyniki uzyskane dla zeolitów CuX, CuY oraz CuZSM-5 o różnej zawartości tetraedrów $[\text{AlO}_4]^-$, czyli o różnym ładunku ujemnym całej sieci zeolitu, a także materiału mezoporowatego CuMCM-41. Zostaną też przedstawione dane odnośnie jednoczesnego wiązania dwóch cząsteczek acetyleny przez jeden kation Cu^+ .

3.1. AKTYWACJA CZĄSTECZEK ACETYLENU PRZEZ JONY Cu^+

3.1.1. Badania IR

Cząsteczka acetyleny wykazuje wysoką symetrię ($D_{\infty h}$), ma 5 drgań normalnych: trzy z nich są aktywne w widmie ramanowskim, a dwa w widmie IR. Aktywne w podczerwieni drgania to: antysymetryczne drganie rozciągające $\equiv\text{C}-\text{H}$ i asymetryczne drganie zginające $\equiv\text{C}-\text{H}$. Drganie rozciągające $\text{C}\equiv\text{C}$ jest w podczerwieni nieaktywne (częstość drgania w widmie ramanowskim 1974 cm^{-1}).

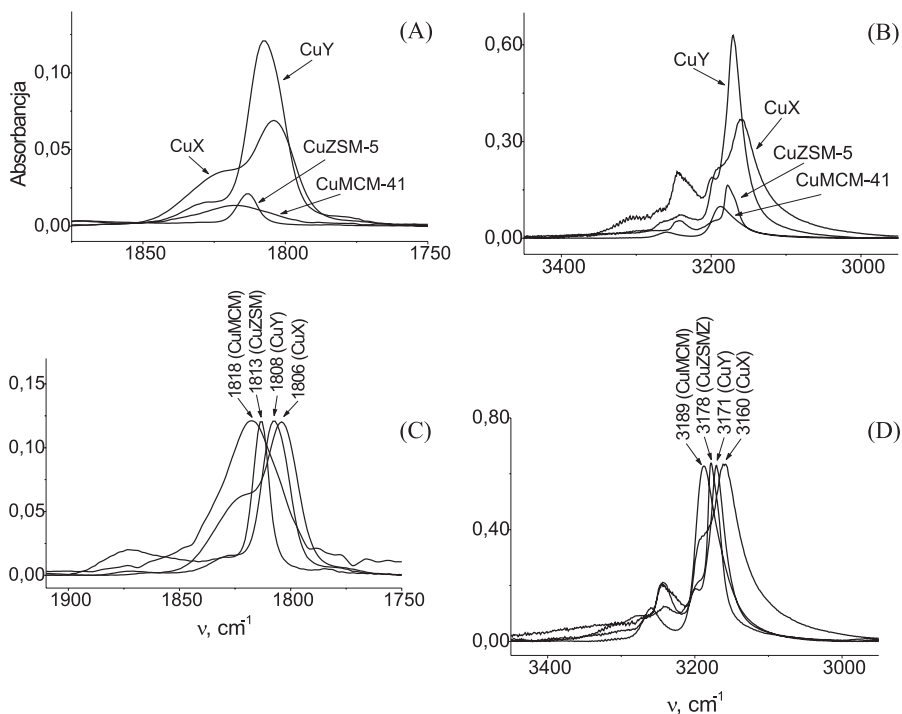


Rysunek 13. Widma IR acetyleny: gazowego (a), adsorbowanego na SiO_2 (b), sorbowanego w zeolicie HY (c) oraz sorbowanego w zeolicie CuX (d)

Na Rys. 13 przedstawiono widma IR acetyleny gazowego, adsorbowanego na SiO_2 , a także sorbowanego w HY oraz CuX. Nieaktywne w podczerwieni w wolnej cząsteczce pasmo drgania rozciągającego $\text{C}\equiv\text{C}$ pojawia się jako bardzo słabe maksimum po adsorpcji na SiO_2 oraz HY, co świadczy o tym, że cząsteczki acetyleny tracą po adsorpcji swoją symetrię (podobnie jak cząsteczki etenu). Niewielka wartość przesunięcia pasma $\text{C}\equiv\text{C}$ ($\Delta\nu = 15$ i 24 cm^{-1} dla cząsteczek adsorbowanych odpowiednio na SiO_2 oraz sorbowanych w HY) może być spowodowana tworzeniem wiązania wodorowego acetyleny z grupami Si-OH oraz Si-OH-Al i stosunkowo słabym efektem π -donacji elektronów z π -wiążących orbitali cząsteczek do atomów wodoru w grupach wodorotlenowych. Adsorpcja acetyleny na SiO_2 oraz HY powoduje również przesunięcie w stronę niższych częstości pasma drgań rozciągających C-H , o odpowiednio 40 i 70 cm^{-1} (Rys. 13B).

Natomiast w widmie IR acetyleny oddziałującego z jonami Cu^+ w zeolicie CuX (Rys. 13, widma d) obecne są dwa pasma pochodzące od drgań rozciągających wiązania potrójnego $\text{C}\equiv\text{C}$ (drganie $\text{C}\equiv\text{C}$ jest nieaktywne w podczerwieni w wolnej cząsteczce) przy częstościach 1822 oraz 1806 cm^{-1} ($\Delta\nu = 152$ oraz 168 cm^{-1}), jak również dwa pasma drgań rozciągających C-H przy 3193 oraz 3160 cm^{-1} ($\Delta\nu = 89$ oraz 122 cm^{-1}). Podobne wyniki otrzymał Hübner [27] podczas adsorpcji acetyleny na jonach Cu^+ w zeolicie CuY. Otrzymane pasma przypisał cząsteczkom acetyleny wiązonym z jonami Cu^+ w pozycjach S_{II} oraz S_{III} . Maksima o wyższej częstości drgań (mniejsza wartość $\Delta\nu$) odpowiadają mniej elektronodonorowym centrom S_{II} , natomiast pasma charakteryzujące się niższą częstością drgań (większa wartość $\Delta\nu$) centrom bardziej elektronodonorowym S_{III} . Zgodnie z wiedzą autorów niniejszej pracy, pozycje kationów Cu^+ w zeolicie CuX nie są znane, ale można przypuszczać, że zaobserwowane pasma drgań rozciągających $\text{C}\equiv\text{C}$ oraz C-H przy niższych częstościach odpowiadają cząsteczkom acetyleny wiązonym z jonami Cu^+ o silniejszych właściwościach elektronodonorowych, podczas gdy maksima o wyższych częstościach drgań charakteryzują cząsteczki acetyleny wiązane z mniej elektronodonorowymi centrami Cu^+ . Otrzymane wyniki wskazują, że oddziaływanie acetyleny z jo-

nami Cu^+ powoduje nie tylko osłabienie wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$ w zaadsorbowanych cząsteczkach, ale ma również wpływ na wiązania $\equiv\text{C}-\text{H}$ w pobliżu wiązania potrójnego. Warto również odnotować, że podobne efekty obserwowano w przypadku sorpcji alkenów. Jednakże przesunięcie pasma drgań rozciągających $\equiv\text{C}-\text{H}$ w acetylenie jest znacznie większe niż w przypadku wiązania $=\text{C}-\text{H}$ w alkenach. Może to być związane z większą polaryzacją wiązania $\text{C}-\text{H}$ w acetylenie i jego bardziej kwasowym charakterem.



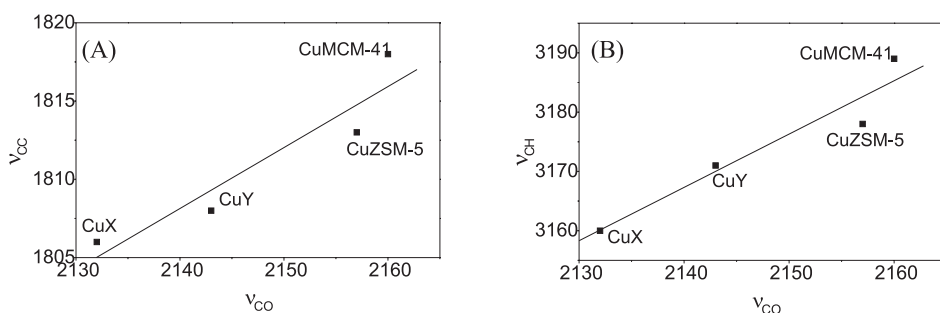
Rysunek 14. Widma IR acetyleny sorbowanego w CuX, CuY, CuZSM-5 oraz CuMCM-41 normalizowane do 10 mg próbki (A,B) oraz do tej samej intensywności pasm $\text{C}\equiv\text{C}$ oraz $\equiv\text{C}-\text{H}$ (C, D)

Na Rys. 14 przedstawiono z kolei widma acetyleny oddziałującego z jonami Cu^+ w zeolitach CuX, CuY, CuZSM-5 oraz w materiale CuMCM-41. Jak już wcześniej wspomniano, acetylen adsorbowano w temperaturze pokojowej, jedynie w przypadku zeolitu CuZSM-5 adsorpcję prowadzono w temperaturze 250 K. Widma przedstawione na Rys. 14A i B znormalizowano do 10 mg zeolitu, natomiast widma C i D znormalizowano do tej samej intensywności pasm $\text{C}\equiv\text{C}$ oraz $\equiv\text{C}-\text{H}$. Różne intensywności pasm $\text{C}\equiv\text{C}$ oraz $\equiv\text{C}-\text{H}$ w widmach normalizowanych do tej samej masy mogą być związane z różną ilością jonów Cu^+ dostępnych dla adsorbowanych cząsteczek acetyleny i/lub różnym współczynnikiem absorpcji. W widmie cząsteczek acetyleny sorbowanych w zeolicie CuY obecne są dwa maksima przy częstościach

1830 oraz 1808 cm^{-1} . Pasma te przypisano cząsteczkom acetylenu oddziałującym z jonami Cu^+ zlokalizowanymi odpowiednio w pozycjach S_{II} oraz S_{III} . Natomiast w widmach acetylenu wiązanego z jonami Cu^+ w zeolicie CuZSM-5 oraz materiale CuMCM-41 zaobserwowano obecność tylko jednego pasma drgań wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$.

Analiza widm znormalizowanych do tej samej intensywności pasm $\text{C}\equiv\text{C}$ oraz $\equiv\text{C}-\text{H}$ (Rys. 14C i D) pokazuje, że pozycje głównych maksimów tych pasm są różne w różnych preparatach. Częstość drgań pasma $\text{C}\equiv\text{C}$ rośnie w szeregu $\text{CuX} < \text{CuY} < \text{CuZSM-5} < \text{CuMCM-41}$, co wskazuje, że aktywacja wiązania potrójnego jest najsilniejsza w zeolicie CuX, a najslabsza w materiale CuMCM-41. Może to być związane z różnicami we właściwościach elektronodonorowych kationów Cu^+ w różnych preparatach oraz wpływem sieci zeolitu na wartość ładunku elektrycznego kationu.

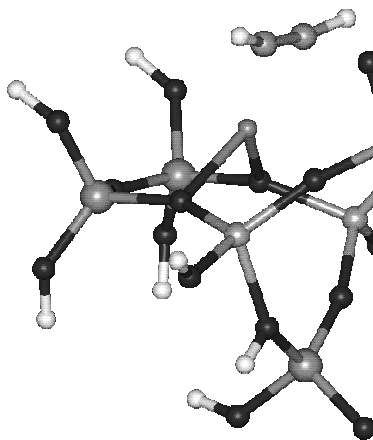
Informacji o ładunku elektrycznym jonów Cu^+ w zeolitach mogą dostarczyć badania IR sorpcji cząsteczek CO. Jak wiadomo, im bardziej elektronodonorowe jest centrum adsorpcji, tym słabszy jest efekt σ -donacji z cząsteczki CO (silniejszy efekt π -donacji zwrotnej z centrum Cu^+) i niższa obserwowana częstość drgań rozciągających cząsteczki CO. Korelacje pomiędzy częstościami drgań rozciągających $\text{C}\equiv\text{C}$ i $\equiv\text{C}-\text{H}$ adsorbowanych cząsteczek acetylenu oraz $\text{C}\equiv\text{O}$ przedstawiono na Rys. 15. Częstość drgań rozciągających CO zmniejsza się w szeregu: $\text{CuMCM-41} > \text{CuZSM5} > \text{CuY} > \text{CuX}$, co z kolei dowodzi, że właściwości elektronodonorowe jonów Cu^+ rosną w tym samym kierunku. Być może jest to wynikiem wzrastającej ilości tetraedrów $[\text{AlO}_4]^-$ w sieci zeolitu i tym samym większym stopniem neutralizacji ładunku Cu^+ przez coraz bardziej ujemną sieć. Zatem, im mniej dodatni jest kation Cu^+ , tym silniejsze są jego właściwości elektronodonorowe, silniejszy jest efekt π -donacji zwrotnej oraz niższa częstość drgań rozciągających $\text{C}\equiv\text{C}$. Zgodnie z wynikami przedstawionymi na Rys. 15B, częstość antysymetrycznych drgań rozciągających $\equiv\text{C}-\text{H}$ zmniejsza się w tym samym kierunku, tzn. $\text{CuMCM-41} > \text{CuZSM5} > \text{CuY} > \text{CuX}$.



Rysunek 15. Korelacje pomiędzy częstościami pasm $\text{C}\equiv\text{C}$ i $\equiv\text{C}-\text{H}$ adsorbowanych cząsteczek acetylenu oraz częstościami drgań rozciągających cząsteczek CO

3.1.2. Model oddziaływania

Geometria adsorpcji acetyleny (Rys. 16) wskazuje, że oba atomy węgla są równoodległe od kationu miedzi (ok. 2 Å), który to kation pozostaje związany z dwoma sieciowymi atomami tlenu (ok. 2,05 Å). Kation miedzi znajduje się w koordynacji kwadratowej, stąd stosunkowo silne związanie cząsteczki acetyleny przez centrum (energia adsorpcji 223 kJ/mol). W wyniku adsorpcji typu *site on* ma miejsce silna aktywacja wiązania potrójnego. Wydłuża się ono o 0,05 Å, rząd wiązania obniża się o 0,76, a częstość drgania rozciągającego obniża się o 181 cm⁻¹ (Tab. 4). Należy odnotować, że wartość $\Delta\nu$ obliczona metodą DFT jest zgodna z wartością eksperymentalną 168 cm⁻¹. Cząsteczka acetyleny, według analizy rozkładu ładunku Hirshfelda, pozostaje obojętna. Odnosząc jej oddziaływanie z centrum Cu⁺ do adsorpcji alkenów można powiedzieć, że acetylen jest aktywowany silniej – efektywniejsze obsadzenie orbitali antywiązących, niż to miało miejsce w przypadku alkenów, powoduje, że acetylen nie jest dodatni – przepływy gęstości elektronowej do i od kationu kompensują się.



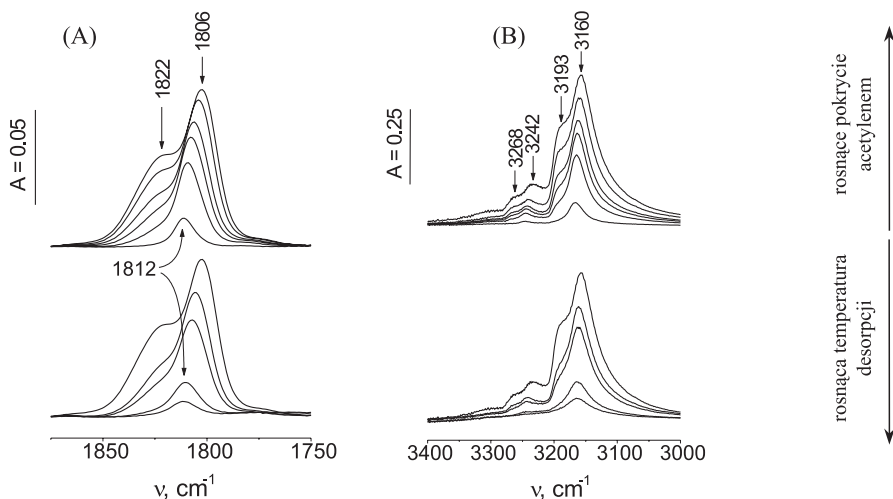
Rysunek 16. Geometria modelu centrum Cu⁺ oddziałującego z cząsteczką acetyleny

Tabela 4. Zestawienie obliczonych zmian długości wiązania C=C (ΔR), rzędów wiązania C=C (Δr_z), obniżenia częstości drgania rozciągającego wiązania C=C ($\Delta\nu_{obl}$) oraz zmierzonych przesunięć pasma C=C ($\Delta\nu_{dosw}$) dla cząsteczek alkenów oddziałujących z centrami kationowymi Cu⁺

	R / Å	rz	$\nu_{obl} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{dosw} / \text{cm}^{-1}$
C ₂ H ₂	1,21	2,90	2011	1974
C ₂ H ₂ -Cu ⁺ M7	1,26	2,14	1830	1806
zmiana	+0,05	-0,76	-181	-168

3.2. WPŁYW ILOŚCI WPROWADZONEGO ACETYLENU

Widma zarejestrowane w temperaturze pokojowej podczas sorpcji kolejnych porcji acetyleny w zeolicie CuX przedstawiono na Rys. 17.

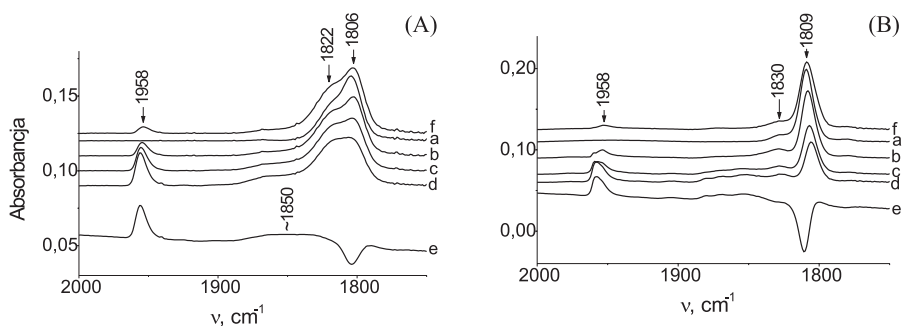


Rysunek 17. Widma IR zarejestrowane w zakresie drgań wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$ (A) oraz $\equiv\text{C}-\text{H}$ (B): podczas sorpcji kolejnych porcji acetyleny w zeolicie CuX (300 K) oraz podczas desorpcji acetyleny z zeolitu CuX (300–470 K)

W widmach obecne są dwa pasma pochodzące od drgań rozciągających $\text{C}\equiv\text{C}$ (1822 oraz 1812–1806 cm^{-1}), a także dwa pasma drgań rozciągających $\equiv\text{C}-\text{H}$ (3193 oraz 3160 cm^{-1}). Pasma przy niższych częstościach (większe $\Delta\nu$) odpowiadają cząsteczkom acetyleny oddziałującym z jonami Cu^+ o silniejszych właściwościach elektronodonorowych, podczas gdy maksima o wyższych częstościach drgań są charakterystyczne dla cząsteczek acetyleny wiązanych z mniej elektronodonorowymi centrami Cu^+ . Sorpcja małych porcji acetyleny powoduje pojawienie się w pierwszej kolejności pasma przy niższej częstości, co sugeruje, że przy niższych pokryciach acetyleny reaguje preferencyjnie z jonami Cu^+ o silniejszych właściwościach elektronodonorowych. Desorpcja w rosnących temperaturach (300–470 K) powoduje usuwanie w pierwszej kolejności (w niższych temperaturach desorpcji) cząsteczek acetyleny wiązanych z jonami Cu^+ o słabszych właściwościach elektronodonorowych, natomiast desorpcja w wyższej temperaturze powoduje usunięcie również cząsteczek wiązanych przez kationy Cu^+ o silniejszych właściwościach elektronodonorowych. Dokładna analiza widm na Rys. 17A pokazuje, że pasmo acetyleny oddziałującego z kationami Cu^+ o silniejszych właściwościach elektronodonorowych przesunęło się do niższych częstości (z 1812 do 1806 cm^{-1}) wraz ze wzrostem ilości adsorbowanego acetyleny. Sugeruje to, iż nawet bardziej elektronodonorowe centra Cu^+ wykazują pewne różnice we właściwościach oraz zdolności do aktywacji cząsteczek acetyleny. Otrzymane wyniki potwierdzają także fakt heterogeniczności

jonów Cu^+ w zeolicie CuX i obecność w tym zeolicie co najmniej dwóch rodzajów kationów Cu^+ o różnych właściwościach elektronodonorowych i różnej sile wiązania cząsteczek acetylenu.

Badania sorpcji alkenów w miedziowych formach zeolitów (opisane w rozdziale 2.4) pokazały, że przy wyższych pokryciach cząsteczkami alkenu jeden kation Cu^+ może wiązać dwie cząsteczki alkenu. Postanowiono zatem sprawdzić czy analogiczna sytuacja będzie miała miejsce w przypadku sorpcji cząsteczek acetylenu. W tym celu na zeolitach CuX oraz CuY zaadsorbowano w 300 K acetylen w ilości odpowiadającej utworzeniu kompleksów acetylen- Cu^+ w stosunku 1:1, tzn. jedna cząsteczka acetylenu na jeden kation Cu^+ . Następnie w tak przygotowanych próbkach sorbowano kolejne porcje acetylenu w temperaturze 250 K. Otrzymane widma przedstawiono na Rys. 18.



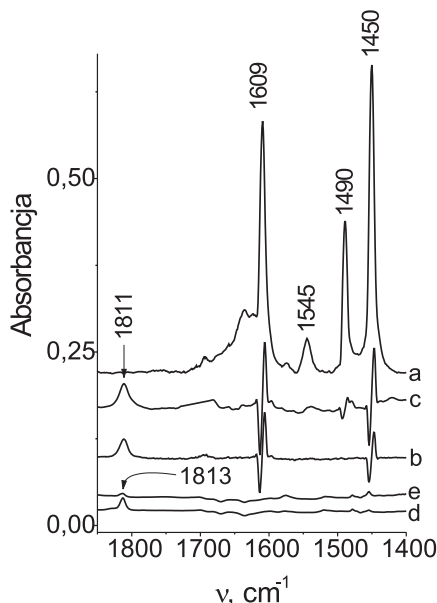
Rysunek 18. Widma acetylenu sorbowanego w zeolitach CuX (A) oraz CuY (B). Sorpcja acetylenu, w temperaturze 300 K, w ilości odpowiadającej utworzeniu kompleksów acetylen- Cu^+ w stosunku 1:1 (a), sorpcja kolejnych porcji acetylenu w 250 K (b,c), sorpcja nadmiaru acetylenu w 250 K – ok. 1 Tr w fazie gazowej (d), widma różnicowe d–a (e) oraz widma po desorpcji w 250 K (f)

W przypadku zeolitu CuX (Rys. 18A) w widmie kompleksów 1:1 (widmo *a*) obecne są dwa maksima przy 1822 oraz 1806 cm^{-1} , przypisane centrom Cu^+ odpowiednio mniej i bardziej elektronodonorowym. Sorpcja kolejnych porcji acetylenu w 250 K powoduje zmniejszenie intensywności pasma 1806 cm^{-1} oraz pojawienie się słabego i szerokiego maksimum przy około 1850 cm^{-1} . Efekt ten jest lepiej widoczny w widmie różnicowym *e*. Można przypuszczać, że pasmo 1850 cm^{-1} odpowiada sytuacji, w której dwie cząsteczki acetylenu są związane przez jeden kation Cu^+ (kompleksy 2:1). Krótka desorpcja w 250 K (widmo *f*) powoduje zanik pasma 1850 cm^{-1} i odbudowę pasma 1806 cm^{-1} , odpowiadającego kompleksom 1:1. Mała intensywność pasma 1850 cm^{-1} może natomiast sugerować, że deformacja cząsteczki acetylenu, która jest odpowiedzialna za zmianę symetrii i pojawienie się w widmie IR pasma drgania $\text{C}\equiv\text{C}$, jest mniej znacząca w przypadku kompleksów 2:1 aniżeli 1:1. Przesunięcie pasma drgania rozciągającego $\text{C}\equiv\text{C}$ dla kompleksów 2:1 jest także mniejsze niż dla kompleksów 1:1 (odpowiednio 120 i 168 cm^{-1}), co świadczy

o słabszej aktywacji adsorbowanych cząsteczek przez jony Cu^+ , wiążące dwie cząsteczki acetylenu. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że tylko jony Cu^+ o silniejszych właściwościach elektronodonorowych (pasmo 1806 cm^{-1}) mogą wiązać jednocześnie dwie cząsteczki acetylenu. Natomiast pasmo 1822 cm^{-1} , acetylenu wiązanego z centrami mniej elektronodonorowymi nie ulega zmianie przy wysokich pokryciach acetylenem.

Podobne wyniki jak dla CuX otrzymano w przypadku zeolitu CuY (Rys. 18B). Intensywność pasma acetylenu oddziałującego z jonami Cu^+ w pozycjach S_{III} (1809 cm^{-1}) zmniejsza się przy wyższych pokryciach acetylenem sorbowanym w 250 K , a jednocześnie w widmie pojawiają się słabe maksima w zakresie $1885\text{--}1860\text{ cm}^{-1}$, przypisywane kompleksom 2:1. Krótka desorpcja powoduje zanik pasm $1885\text{--}1860\text{ cm}^{-1}$ i odbudowę pasma 1809 cm^{-1} .

Kolejnych dowodów na tworzenie kompleksów 2:1 dostarczyły badania, w których sorbowano acetylen w zeolicie CuZSM-5 z preadsorbowanymi cząsteczkami pirydyny. Ponieważ cząsteczki pirydyny adsorbowane na jonach Cu^+ uniemożliwiają wiązanie drugiej cząsteczki acetylenu na tym samym centrum, wyższe pokrycia acetylenem nie powinny prowadzić do zmniejszenia intensywności pasma 1813 cm^{-1} , odpowiadającego kompleksom 1:1 (jedna cząsteczka acetylenu na jeden kation Cu^+ w zeolicie CuZSM-5).



Rysunek 19. Widma IR acetylenu sorbowanego w 250 K w zeolicie CuZSM-5 z preadsorbowanymi cząsteczkami pirydyny (b,c) oraz w nieobecności pirydyny (d,e). Widmo pirydyny sorbowanej w CuZSM-5 w 420 K po desorpcji w 570 K (a), sorpcja acetylenu (w ilości nieprzekraczającej możliwej ilości centrów adsorpcji) w zeolicie z pirydyną (b) oraz bez pirydyny (d), sorpcja nadmiaru acetylenu (ok. 1 Tr w fazie gazowej) w zeolicie z pirydyną (c) oraz bez pirydyny (e)

Analiza danych przedstawionych na Rys. 19. potwierdza tę hipotezę. W widmie zarejestrowanym po adsorpcji pirydyny w temperaturze 420 K (widmo *a*) obecne są pasma jonów pirydyniowych przy 1545 oraz 1490 cm^{-1} , jak również pirydyny związanej z jonami Cu^+ przy 1609 oraz 1450 cm^{-1} . Sorpcja acetyleny w 300 K (widma *b* i *c*) powoduje niewielkie przesunięcia pasm 1609 oraz 1450 cm^{-1} i pojawienie się pasma drgań rozciągających $\text{C}\equiv\text{C}$ przy częstości 1811 cm^{-1} . W obecności pirydyny (widmo *c*) intensywność pasma 1811 cm^{-1} nie ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem ilości adsorbowanego acetyleny w odróżnieniu od sytuacji, w której pirydyna jest nieobecna w zeolicie (widmo *e*). Zatem otrzymane wyniki potwierdzają wcześniejszą hipotezę, iż zmniejszanie intensywności pasma 1813 cm^{-1} jest wynikiem tworzenia kompleksów 2:1.

Więcej informacji na temat oddziaływań acetyleny z jonami Cu^+ przedstawiono w publikacji [47].

3.3. WNIOSKI DOTYCZĄCE ODDZIAŁYWANIA ACETYLENU Z JONAMI Cu^+

1. Oddziaływanie acetyleny z kationami Cu^+ w zeolitach powoduje silną aktywację wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$, prawdopodobnie według mechanizmu π -donacji zwrotnej. Pasma drgania rozciągającego wiązania potrójnego ulega przesunięciu do niższych częstości o 152–168 cm^{-1} , co świadczy o wyraźnym osłabieniu tego wiązania. Oddziaływanie acetyleny z jonami Cu^+ wpływa też na zmianę położenia pasm IR drgań rozciągających wiązania $\equiv\text{C}-\text{H}$ ($\Delta\nu = 89-122 \text{ cm}^{-1}$).
2. W przypadku acetyleny, drganie rozciągające wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$, które jest nieaktywne w podczerwieni w wolnej cząsteczce, po adsorpcji na centrum Cu^+ staje się aktywne, co wskazuje na zmianę symetrii tej cząsteczki.
3. W zeolitach CuX i CuY obecne są co najmniej dwa rodzaje centrów Cu^+ posiadające różną zdolność do aktywacji cząsteczek acetyleny (dwa pasma drgań rozciągających $\text{C}\equiv\text{C}$ oraz $\equiv\text{C}-\text{H}$).
4. Częstość drgań rozciągających pasm $\text{C}\equiv\text{C}$ oraz $\equiv\text{C}-\text{H}$ zmniejsza się w szeregu: $\text{CuMCM-41} > \text{CuZSM-5} > \text{CuY} > \text{CuX}$. Świadczy to, że zdolność do aktywacji cząsteczek acetyleny na drodze π -donacji zwrotnej wzrasta od CuMCM-41 do CuX . Może to być spowodowane wzrostem ilości tetraedrów $[\text{AlO}_4]^-$, co z kolei prowadzi do zwiększenia ujemnego ładunku sieci zeolitu i zwiększenia właściwości elektronodonorowych jonów Cu^+ .
5. Przy odpowiednio wysokich pokryciach acetylenem część jonów Cu^+ może wiązać jednocześnie dwie cząsteczki alkinu. Jedynie jony Cu^+ , które są charakteryzowane przez pasma $\text{C}\equiv\text{C}$ o niższej częstości, mają zdolność do wiązania drugiej cząsteczki acetyleny.

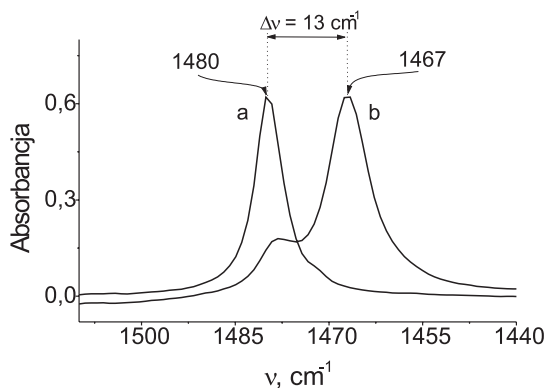
4. ODDZIAŁYWANIE BENZENU Z KATIONAMI MIEDZI(I) W ZEOLITACH

Niniejszy rozdział dotyczy aktywacji cząsteczek benzenu przez jony Cu^+ w zeolitach. Wyniki dotyczące benzenu są ciekawe, gdyż różni się on od opisanych wcześniej cząsteczek alkenów i acetyleny, a orbital LUMO benzenu posiada słabo antywiązący charakter. Transfer elektronów na ten orbital powinien więc powodować aktywację wiązania C–C w pierścieniu aromatycznym cząsteczki benzenu, ale tylko w nieznacznym stopniu. W celu weryfikacji postawionej hipotezy przeprowadzono sorpcję benzenu w zeolitach CuZSM-5, CuX oraz CuY.

4.1. WIDMA IR BENZENU SORBOWANEGO W ZEOLITACH ZAWIERAJĄCYCH MIEDŹ

Na Rys. 20 przedstawiono wyniki dotyczące oddziaływania cząsteczek benzenu z jonami Cu^+ w zeolicie CuZSM-5 oraz widmo benzenu rozpuszczonego w CCl_4 .

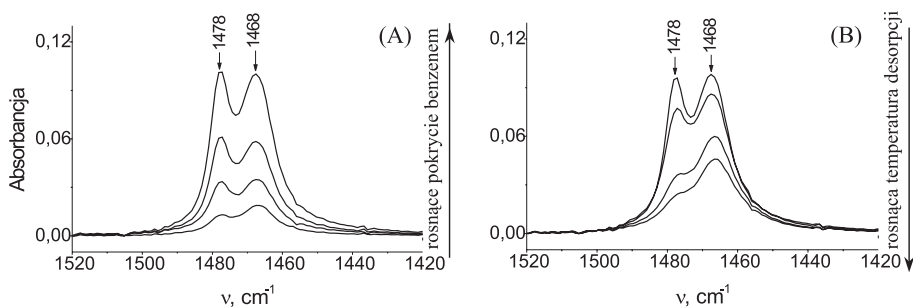
W widmie benzenu w podczerwieni obecne jest wyraźne pasmo przy częstotliwości 1480 cm^{-1} , odpowiadające drganiom C–C (ν_{19}) pierścienia aromatycznego. Pasma to jest dobrze widoczne w widmie benzenu rozpuszczonego w CCl_4 (widmo *a* na Rys. 20). Oddziaływanie benzenu z jonami Na^+ w zeolicie NaZSM-5 oraz grupami OH w zeolicie HZSM-5 (widm nie przedstawiono) powoduje jedynie niewielkie przesunięcie tego pasma w kierunku niższych częstotliwości ($\Delta\nu = 1\text{--}2\text{ cm}^{-1}$). Natomiast oddziaływanie z jonami Cu^+ w zeolicie CuZSM-5 (widmo *b*) powoduje przesunięcie pasma drgań C–C o 13 cm^{-1} w stronę niższych częstotliwości, co świadczy o nieznacznym osłabieniu wiązań C–C w pierścieniu aromatycznym.



Rysunek 20. Widma IR benzenu rozpuszczonego w CCl_4 (a) i sorbowanego w CuZSM-5 (b)

Sorpcja benzenu w innych zeolitach zawierających kationy miedzi (CuX oraz CuY) powoduje, podobnie jak w przypadku CuZSM-5, pojawienie się pasma przy

częstości ok. 1470 cm^{-1} . Na Rys. 21A przedstawiono widma zarejestrowane podczas sorpcji kolejnych porcji benzenu, w temperaturze pokojowej, w zeolicie CuX. W widmach obecne są dwa pasma, które pojawiają się prawie równocześnie, a stosunek ich intensywności nie ulega większym zmianom wraz z rosnącym pokryciem benzenem. Pasma przy 1478 cm^{-1} odpowiada cząsteczkom benzenu związanym z jonami Na^+ (które pozostały z pierwotnej formy sodowej zeolitu), natomiast pasmo przy 1468 cm^{-1} przypisywane jest cząsteczkom benzenu oddziałującym z jonami Cu^+ . Otrzymane wyniki dowodzą, że benzen, nawet przy niskich pokryciach, reaguje zarówno z jonami Cu^+ , jak i Na^+ . Jednakże desorpcja benzenu w rosnących temperaturach (Rys. 21B) powoduje zmniejszanie w pierwszej kolejności (w niższych temperaturach desorpcji) pasma 1478 cm^{-1} , a więc benzenu związanego z jonami Na^+ . Świadczy to o większej sile wiązania cząsteczek benzenu z jonami Cu^+ niż Na^+ . Fakt, iż podczas sorpcji stosunek intensywności pasm 1478 oraz 1468 cm^{-1} nie ulega większym zmianom wraz z ilością wprowadzanego benzenu (Rys. 21A) można tłumaczyć tym, że cząsteczki benzenu reagują z centrami Cu^+ i Na^+ bez wyboru tych najbardziej korzystnych energetycznie. Zazwyczaj cząsteczki związane z mniej uprzywilejowanymi jonami Na^+ desorbują się i następnie adsorbują na bardziej korzystnych energetycznie centrach Cu^+ . Ze względu zaś na fakt, iż desorpcja jest procesem aktywowanym, to zachodzi ona wolno w stosunkowo niskiej temperaturze pokojowej.

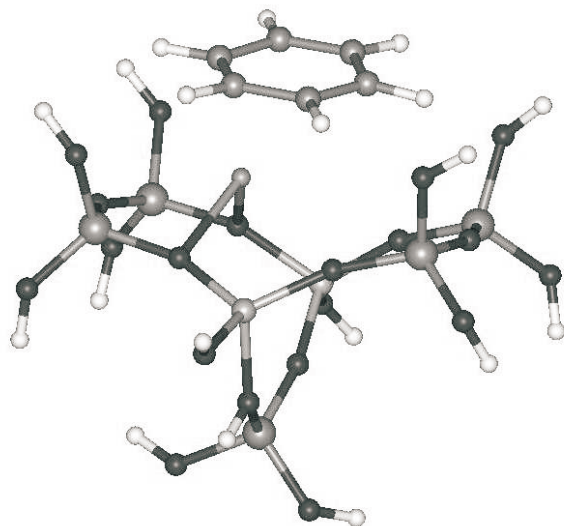


Rysunek 21. Widma IR, zarejestrowane podczas sorpcji małych porcji benzenu w zeolicie CuX (A) oraz desorpcji w rosnących temperaturach (B)

Aktywacja wiązania C–C w benzenie odbywa się prawdopodobnie (jak w przypadku alkenów lub acetyleny) na drodze π -donacji zwrotnej elektronów d kationów miedzi(I) na orbitale π^* antywiązące adsorbowanej cząsteczki. Jak już wcześniej wspomniano, orbital LUMO benzenu ma słabo antywiązący charakter. Zatem transfer elektronów z elektronodonorowego centrum Cu^+ na ten orbital powoduje jedynie nieznaczne osłabienie wiązania C–C w pierścieniu aromatycznym. To z kolei wyjaśnia niewielkie przesunięcie pasma drgania C–C ($\Delta\nu = 13\text{ cm}^{-1}$) w stronę niższych częstości w widmie IR (dla porównania: $\Delta\nu = 78\text{--}113\text{ cm}^{-1}$ dla alkenów oraz $\Delta\nu = 168\text{ cm}^{-1}$ w przypadku acetyleny).

4.2. AKTYWACJA BENZENU PRZEZ JONY Cu^+ W ZEOLICIE CuZSM-5 – MODELOWANIE KWANTOWOCHEMICZNE

Cząsteczka benzenu adsorbuje się na centrum miedziowym w ten sposób, że atomy węgla są odległe od centrum miedziowego od 2,03 do 3,03 (Rys. 22).



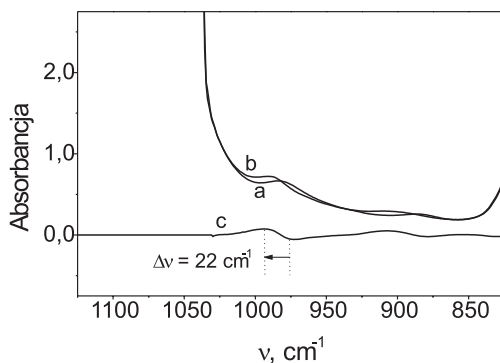
Rysunek 22. Geometria modelu centrum Cu^+ oddziałującego z cząsteczką benzenu

Energia adsorpcji jest umiarkowana (-186 kJ/mol). Wiązania węgiel–węgiel znajdujące się bliżej kationu Cu^+ ulegają większej aktywacji – długości wiązań mieszczą się w przedziale $1,38 \div 1,41$ (przed adsorpcją $1,39$). Niewielka aktywacja cząsteczki benzenu przejawia się również w obniżeniu częstości drgania pierścienia o 23 cm^{-1} (z 1461 do 1438 cm^{-1}). Podobnej zmianie ulega nieaktywne w widmie IR symetryczne drganie (z 1408 do 1395 cm^{-1}). Rzędy wiązań ulegają obniżeniu z $1,39$ do $1,31 \div 1,17$. Ładunek cząsteczki benzenu po adsorpcji jest ujemny ($-0,06$), wzrasta zatem dodatni ładunek na centrum miedzi (z $+0,32$ do $+0,35$), ale ponieważ donacja wsteczna powoduje dodatkowe obsadzenie jedynie słabo niewiążących orbitali, to efekt osłabienia wiązań w benzenie jest stosunkowo mały – najmniejszy w grupie badanych cząsteczek.

4.3. WPŁYW SORPCJI BENZENU NA DRGANIA SIECI W ZEOLICIE CuZSM-5

Jak już wcześniej wspomniano, obserwacja w widmie IR pasm drgań pierścieni tlenowych w zakresie $980\text{--}930 \text{ cm}^{-1}$ może być pomocna w badaniu właściwości kationów w zeolitach i ich oddziaływań z zaadsorbowanymi cząsteczkami.

Widma „w oknie transmisji” zeolitu CuZSM-5, zarejestrowane przed i po adsorpcji benzenu oraz widmo różnicowe (otrzymane przez odjęcie widma przed adsorpcją benzenu od widma po adsorpcji benzenu) przedstawiono na Rys. 23. Sorpcję benzenu prowadzono w temperaturze 300 K, ale widma rejestrowano w temperaturze 170 K. Tak niska temperatura rejestracji powoduje, że pasma IR są węższe, a efekty znacznie lepiej widoczne. W widmie aktywowanego zeolitu CuZSM-5 (widmo *a*) obecne jest słabe pasmo przy częstotliwości około 980 cm^{-1} , które może być interpretowane jako pasmo drgań pierścieni tlenowych, zdeformowanych przez oddziaływanie z kationami Cu^+ . Wpływ sorpcji benzenu na położenie tego pasma jest lepiej widoczny w widmie różnicowym. Sorpcja benzenu powoduje przesunięcie pasma drgań pierścieni o 22 cm^{-1} w stronę wyższych częstotliwości (w kierunku częstotliwości typowych dla pierścieni niezaburzonych). Otrzymana dla benzenu wartość $\Delta\nu$ jest mniejsza niż obserwowana w przypadku sorpcji alkenów (np. dla but-1-enu $\Delta\nu = 36\text{ cm}^{-1}$), co sugeruje, że benzen ma mniejszą zdolność do „wyciągania” kationu Cu^+ z pierścienia tlenowego zeolitu. Z drugiej strony, wartość ta ($\Delta\nu = 22\text{ cm}^{-1}$) jest znacznie większa niż w przypadku sorpcji cząsteczek CO ($\Delta\nu = 7\text{ cm}^{-1}$), co z kolei dowodzi większej relaksacji pierścienia tlenowego po „wyciągnięciu” kationu Cu^+ przez cząsteczki benzenu niż CO. Otrzymany wynik wskazuje, że mimo słabej aktywacji cząsteczki benzenu przez jony Cu^+ , oddziaływanie centrum adsorpcji z adsorbowaną cząsteczką jest wciąż bardzo silne (silniejsze niż oddziaływanie z CO).



Rysunek 23. Widma IR „w oknie transmisji” zeolitu CuZSM-5, zarejestrowane w temperaturze 170 K przed (a) i po sorpcji (b) benzenu, a także widmo różnicowe b–a (c)

Więcej informacji na temat oddziaływania benzenu z jonami Cu^+ przedstawiono w publikacji [48].

4.4. WNIOSKI DOTYCZĄCE ODDZIAŁYWANIA BENZENU Z JONAMI Cu^+

1. Jony Cu^+ w zeolitach aktywują wiązanie C–C w pierścieniu aromatycznym cząsteczki benzenu. W wyniku tego oddziaływania, w widmie IR, pasmo charakterystyczne dla drgania C–C (ν_{19}) ulega przesunięciu do niższych częstości o 13 cm^{-1} . Otrzymana wartość przesunięcia jest znacznie mniejsza niż w przypadku alkenów ($\Delta\nu = 78\text{--}113 \text{ cm}^{-1}$) oraz acetylenu ($\Delta\nu = 168 \text{ cm}^{-1}$). Stosunkowo słaba aktywacja (prawdopodobnie na drodze π -donacji zwrotnej) wiązania C–C w benzenie wynika z faktu, iż orbital LUMO benzenu ma słabo antywiązący charakter.
2. Oddziaływanie cząsteczek benzenu z jonami Cu^+ jest stosunkowo silne, czego dowodem jest znaczne przesunięcie w stronę wyższych częstości, po sorpcji benzenu, pasma IR pochodzącego od drgań pierścieni tlenowych, zdeformowanych przez jony Cu^+ . Wskazuje to na znaczną relaksację pierścieni spowodowaną „wyciąganiem” kationów przez cząsteczki benzenu.

5. AKTYWACJA WIĄZANIA C=O W ACETONIE PRZEZ JONY Cu^+ W ZEOLITACH

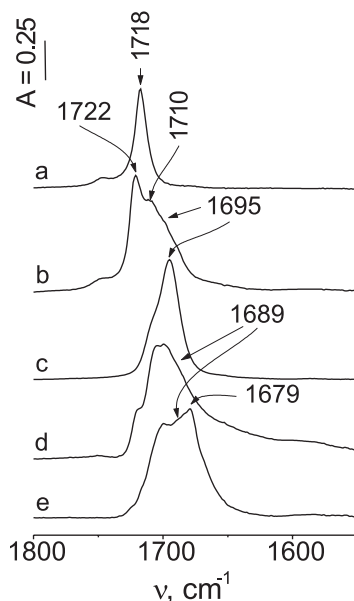
W obecnym rozdziale zostaną opisane wyniki dotyczące oddziaływania kationów Cu^+ w zeolitach z grupą karbonylową C=O w cząsteczce acetonu, która (podobnie jak cząsteczki alkenów) posiada puste orbitale π^* antywiązące. Oddziaływanie cząsteczek organicznych zawierających grupy karbonylowe (acetaldehydu i acetonu) z grupami Si–OH–Al w zeolicie HZSM-5 było już wcześniej przedmiotem badań przy użyciu różnych technik: NMR [49], IR [50] czy też ^{13}C MAS NMR [51, 52]. Natomiast, zgodnie z wiedzą autorów, brak jest doniesień literaturowych dotyczących oddziaływania acetonu z jonami Cu^+ w zeolitach.

5.1. SORPCJA ACETONU W ZEOLICIE CuZSM-5

Na Rys. 24 przedstawiono wyniki dotyczące oddziaływania cząsteczek acetonu z jonami Cu^+ w zeolicie CuZSM-5 , a także widma acetonu rozpuszczonego w CCl_4 , adsorbowanego na SiO_2 oraz sorbowanego w silikalicie i zeolicie HZSM-5.

W widmie IR wolnej cząsteczki acetonu (aceton w roztworze CCl_4 – widmo *a* na Rys. 24) widoczne jest pasmo drgania rozciągającego C=O przy częstości 1718 cm^{-1} . Sorpcja acetonu w silikalicie (widmo *b*) powoduje pojawienie się nowego pasma przy częstości 1710 cm^{-1} , przypisanego cząsteczkom acetonu, które tworzą wiązanie wodorowe z grupami Si–OH. W tym samym widmie zaobserwowano również submaksimum przy 1695 cm^{-1} , które po adsorpcji acetonu na SiO_2 (o dużym stężeniu powierzchniowych grup Si–OH) staje się głównym pasmem w widmie (widmo *c*). Wiązanie wodorowe acetonu z grupami Si–OH, jest także dobrze widoczne

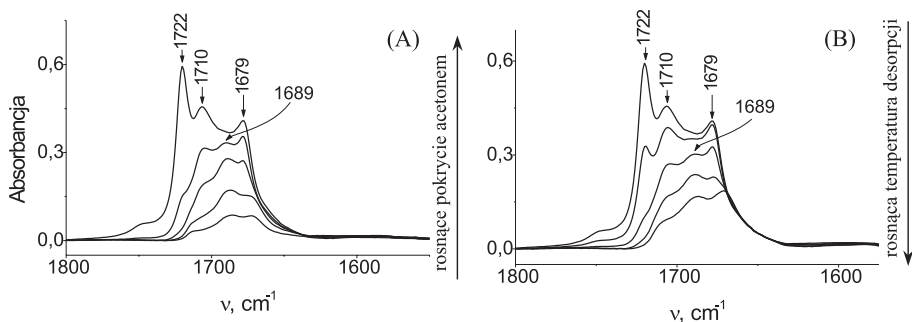
w zakresie drgań O–H (widm nie przedstawiono). Sorpcja acetonu w zeolicie HZSM-5 (widmo *d*), zawierającym zarówno grupy Si–OH, jak i kwasowe grupy Si–OH–Al, powoduje pojawienie się (podobnie jak w przypadku SiO₂) pasm przy 1710 oraz 1695 cm⁻¹. Na stoku tego ostatniego pasma (1695 cm⁻¹) zaobserwowano submaksimum przy około 1689 cm⁻¹, które może być przypisane cząsteczkom acetonu związanym wiązaniem wodorowym z kwasowymi grupami Si–OH–Al.



Rysunek 24. Widma IR acetonu: w roztworze CCl₄ (a), adsorbowanego na silikalicie (b), SiO₂ (c), zeolicie HZSM-5 (d) oraz zeolicie CuZSM-5 (e)

Natomiast sorpcja acetonu w zeolicie CuZSM-5 (widmo *e*) powoduje pojawienie się wszystkich wymienionych powyżej pasm, a więc: acetonu fizysozorbowanego (1722 cm⁻¹) i związanego z grupami Si–OH oraz Si–OH–Al (1710 i 1695–1689 cm⁻¹). Ponadto pojawia się nowe pasmo przy 1679 cm⁻¹, którego obecności nie stwierdzono w przypadku sorpcji acetonu w zeolitach nie zawierających miedzi. Pasma te odpowiadają cząsteczkom acetonu oddziałującym z centrami Cu⁺ w zeolicie CuZSM-5.

Informacje o trwałości kompleksów acetonu związanego z grupami OH oraz jonami Cu⁺ uzyskano na podstawie sorpcji małych porcji acetonu w zeolicie CuZSM-5, a następnie desorpcji w rosnących temperaturach. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 25.



Rysunek 25. Widma IR zarejestrowane podczas sorpcji kolejnych porcji acetonu w zeolicie CuZSM-5 (A) i desorpcji acetonu w rosnących temperaturach (B)

Sorpcja małej ilości acetonu (Rys. 25A) powoduje powstanie w pierwszej kolejności pasm acetonu wiązanego z grupami OH oraz kationami Cu^+ . Przy wyższych pokryciach pojawia się pasmo acetonu fizysorbowanego (1722 cm^{-1}). Desorpcja w rosnących temperaturach powoduje natomiast usuwanie w pierwszej kolejności cząsteczek acetonu fizysorbowanego oraz wiązanego z grupami OH (1710 i 1689 cm^{-1}), podczas gdy pasmo acetonu związanego z Cu^+ (1679 cm^{-1}) pozostaje, nawet po desorpcji w najwyższej badanej temperaturze. Świadczy to o tym, że aceton jest wiązany silniej z jonami Cu^+ aniżeli z grupami wodorotlenowymi.

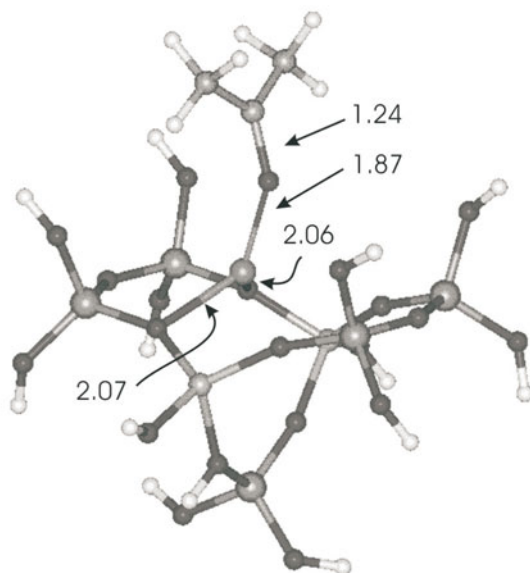
Przesunięcie w widmie IR pasma drgania $\text{C}=\text{O}$ acetonu oddziałującego z jonami Cu^+ o 39 cm^{-1} (dla CuZSM-5) dowodzi, iż następuje aktywacja wiązania $\text{C}=\text{O}$.

5.2. AKTYWACJA WIĄZANIA $\text{C}=\text{O}$ W ACETONIE – MODELOWANIE KWANTOWOCHEMICZNE

Jak wykazano, centrum miedzi(I) aktywuje w znacznym stopniu cząsteczki alkenów. Cząsteczka acetonu różni się od cząsteczek alkenów, jednakże podobnie jak one zawiera układ π -elektronowy. Według naszych obliczeń, aceton adsorbuje się na modelu centrum kationowego nieco silniej ($E_{\text{ads}} = 233\text{ kJ/mol}$) niż alkeny (E_{ads} ok. 200 kJ/mol). Ta energia adsorpcji na centrach Cu^+ jest większa również od energii adsorpcji acetonu na grupach OH w zeolicie HZSM-5. Energia ta, wyznaczona z eksperymentu, wynosi 130 kJ/mol [51], a z obliczeń 139 kJ/mol [53].

Geometria wyznaczona na drodze obliczeń (Rys. 26) lokuje cząsteczkę acetonu blisko kationu Cu^+ – skierowaną do niego atomem tlenu ($R_{\text{Cu-O}} = 1,87\text{ \AA}$). Aceton głównie oddziałuje zatem grupą karbonylową, jednakże na wysoką wartość energii adsorpcji ma także wpływ stabilizacja acetonu przez sieć: oddziaływanie atomów wodoru z sieciowymi atomami tlenu. Oddziaływanie acetonu z centrum kationowym powoduje wyciągnięcie kationu Cu^+ z sieci zeolitu w ten sposób, że nie oddziałuje już z czterema atomami tlenu, a tylko z dwoma sieciowymi, należącymi do zeolitu, oraz trzecim, należącym do acetonu. Osłabienie oddziaływania kationu Cu^+

z siecią w wyniku adsorpcji acetonu powoduje pewną relaksację sieci, co znajduje potwierdzenie w przesunięciu pasma drgań sieciowych (960 cm^{-1}) o 26 cm^{-1} w stronę częstości pasma niezaburzonego.



Rysunek 26. Geometria modelu centrum Cu^+ oddziałującego z cząsteczką acetonu

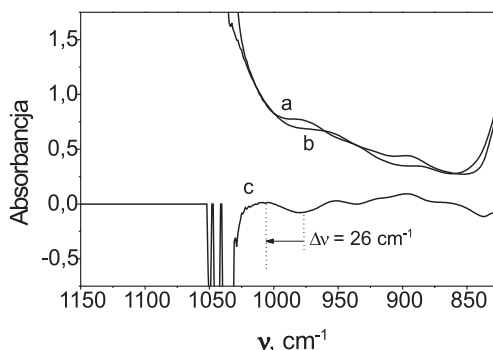
Według obliczeń, kąt $\text{Cu}-\text{O}-\text{C}$ wynosi 150° , co wskazuje na pewne odchylenie od adsorpcji liniowej. Wiązanie w grupie karbonylowej $\text{C}=\text{O}$ jest wydłużone o $0,014\text{ \AA}$, czyli trzy razy mniej niż w przypadku wiązania $\text{C}=\text{C}$ w alkenach. Obliczone przesunięcie pasma drgania rozciągającego $\text{C}=\text{O}$ wynosi 61 cm^{-1} i dobrze koresponduje z otrzymanymi doświadczalnie wartościami ($39\text{--}51\text{ cm}^{-1}$) i jest niższe od obserwowanego dla alkenów ($78\text{--}130\text{ cm}^{-1}$). Znaczna różnica w stosunku do alkenów zaznacza się w strukturze elektronowej adduktu aceton–centrum kationowe. Aktywacja wiązania $\text{C}=\text{O}$ może być również wynikiem π -donacji wstecznej elektronów d kationu Cu^+ na antywiązące orbitale cząsteczki acetonu. Jednakże w przypadku cząsteczki acetonu znacząca może być również donacja do centrum kationowego. Istotnie: analiza rozkładu ładunku pokazała, że cząsteczka acetonu po adsorpcji stała się dodatnia ($+0,15$), co oznacza, że przepływ ładunku od cząsteczki do centrum kationowego przeważa nad π -donacją zwrotną, a więc efektywny przepływ gęstości elektronowej jest właśnie od cząsteczki. Aceton, w porównaniu z alkenami czy acetylenem ($-6,5\text{--}-7,5\text{ eV}$), ma stosunkowo wysoką wartość energii HOMO, równą $-5,8\text{ eV}$, co wyznacza rolę acetonowi jako donorowi elektronów.

Warto nadmienić, że ładunek kationu Cu^+ , w wyniku adsorpcji acetonu, nie ulega zmianie – nadal wynosi $+0,32$ – co oznacza, że elektrony z cząsteczki acetonu

za pośrednictwem kationu miedzi(I) znalazły się na sieci zeolitu. Ponownie zatem zeolit pełni tu rolę rezerwuaru, przyjmując elektrony – przeciwnie do sytuacji obserwowanej dla alkenów, które zyskiwały ładunek ujemny.

5.3. WPŁYW SORPCJI ACETONU NA DRGANIA SIECI W ZEOLICIE CuZSM-5

Widma „w oknie transmisji” zeolitu CuZSM-5, zarejestrowane w temperaturze 170 K przed i po adsorpcji acetonu oraz widmo różnicowe (otrzymane przez odjęcie widma przed adsorpcją acetonu od widma po adsorpcji acetonu) przedstawiono na Rys. 27.



Rysunek 27. Widma „w oknie transmisji” zeolitu CuZSM-5, zarejestrowane w temperaturze 170 K przed (a) i po adsorpcji (b) acetonu, a także widmo różnicowe b-a (c)

W widmie aktywowanego zeolitu CuZSM-5 (widmo *a*) zaobserwowano słabe pasmo przy częstości około 980 cm^{-1} , które może być interpretowane jako pasmo drgań pierścieni tlenowych, zdeformowanych przez oddziaływanie z kationami Cu^+ . Natomiast wpływ sorpcji acetonu w 300 K na położenie tego pasma jest lepiej widoczny w widmie różnicowym. Sorpcja acetonu powoduje przesunięcie pasma drgań pierścieni o 26 cm^{-1} w stronę wyższych częstości (w kierunku częstości typowych dla pierścieni niezaburzonych). Przesunięcie pasma w widmie IR dowodzi, że oddziaływanie jonu Cu^+ z cząsteczką acetonu powoduje „wyciąganie” kationu z pierścienia tlenowego i tym samym relaksację pierścienia w kierunku pierwotnej geometrii. Otrzymane wartości przesunięć ($\Delta\nu$) są porównywalne do wartości otrzymanych podczas sorpcji alkenów, ale są znacznie większe niż obserwowane w przypadku adsorpcji cząsteczek CO ($\Delta\nu = 7\text{ cm}^{-1}$), co świadczy o tym, że oddziaływanie jonów Cu^+ z cząsteczkami acetonu jest dużo silniejsze niż z cząsteczkami CO.

Więcej informacji na temat oddziaływania acetonu z jonami Cu^+ przedstawiono w publikacji [54].

5.4. WNIOSKI DOTYCZĄCE ODDZIAŁYWANIA ACETONU Z JONAMI Cu^+

1. Oddziaływanie acetonu z kationami Cu^+ w zeolitach powoduje aktywację wiązania $\text{C}=\text{O}$ w grupie karbonylowej. Pasma pochodzące od drgania rozciągającego wiązania $\text{C}=\text{O}$ ulega przesunięciu do niższych częstotliwości o $39\text{--}51\text{ cm}^{-1}$, co świadczy o osłabieniu wiązania $\text{C}=\text{O}$.
2. Oddziaływanie cząsteczek acetonu z jonami Cu^+ jest silne, czego dowodem jest znaczne przesunięcie w stronę wyższych częstotliwości, po sorpcji acetonu, pasma IR pochodzącego od drgań pierścieni tlenowych zdeformowanych przez jony Cu^+ . Wskazuje to na znaczną relaksację pierścieni, spowodowaną „wyciąganiem” kationów przez cząsteczki acetonu.
3. Według obliczeń, cząsteczka acetonu oddziałując z centrum Cu^+ grupą karbonylową jest donorem netto elektronów w wyniku zaangażowania wolnej pary elektronowej na atomie tlenu; jednocześnie w obliczeniach odtworzony został efekt aktywacji wiązania $\text{C}=\text{O}$ jako obniżenie częstotliwości.

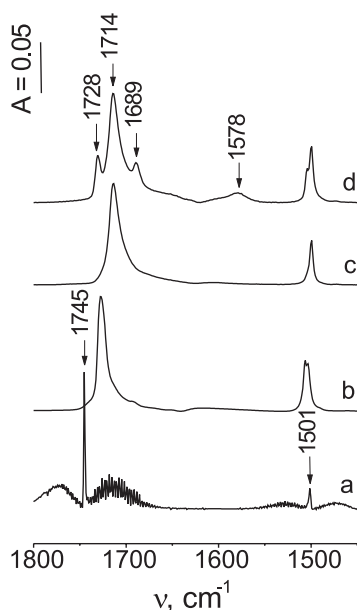
6. ODDZIAŁYWANIE CZĄSTECZEK FORMALDEHYDU Z JONAMI Cu^+ W ZEOLICIE CuZSM-5

Ten rozdział poświęcono aktywacji cząsteczek formaldehydu przez jony Cu^+ w zeolicie CuZSM-5 oraz reakcjom następczym, jakim ulega formaldehyd sorbowany w tym zeolicie. Wybór formaldehydu jako adsorbentu spowodowany był dwoma czynnikami. Po pierwsze, cząsteczka formaldehydu ma stosunkowo prostą budowę i jest cząsteczką podobną do acetonu. Po drugie, znany jest proces redukcji NO metanem, w którym zgodnie z jedną z hipotez, metan ulega najpierw częściowemu utlenieniu do metanolu i formaldehydu, które są właściwymi reduktorami dla cząsteczek NO.

6.1. AKTYWACJA WIĄZANIA $\text{C}=\text{O}$ W CZĄSTECZCE FORMALDEHYDU

Widma IR formaldehydu gazowego, a także sorbowanego w zeolitach NaZSM-5 , HZSM-5 oraz CuZSM-5 przedstawiono na Rys. 28. W widmie formaldehydu gazowego (widmo *a*) obecne jest wyraźne pasmo przy 1745 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających wiązania $\text{C}=\text{O}$ w grupie karbonylowej oraz mniej intensywne pasmo przy 1501 cm^{-1} , przypisane drganiom nożycowym w grupie CH_2 . Oddziaływanie formaldehydu z jonami Na^+ w zeolicie NaZSM-5 (widmo *b*) powoduje przesunięcie pasma wiązania $\text{C}=\text{O}$ do częstotliwości 1728 cm^{-1} , natomiast utworzenie wiązania wodorowego z grupami OH w zeolicie HZSM-5 przesuwają pasmo drgań rozciągających wiązania $\text{C}=\text{O}$ do częstotliwości 1714 cm^{-1} (widmo *c*). Sorpcja formaldehydu w zeolicie CuZSM-5 (widmo *d*) powoduje pojawienie się obydwu wymienionych wyżej pasm,

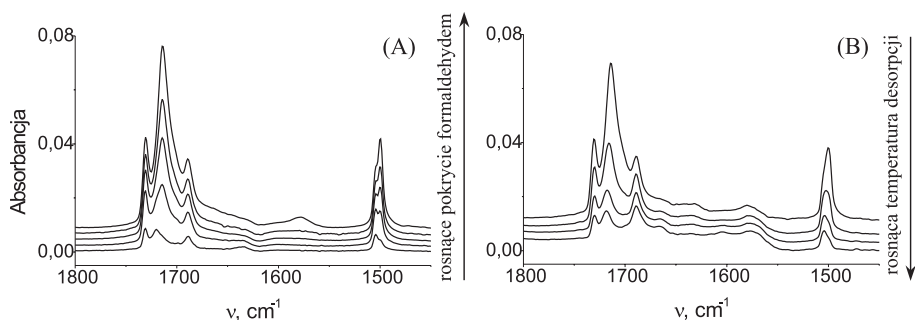
ponieważ część jonów Na^+ jest wciąż obecna w zeolicie po niecałkowitej wymianie (stopień wymiany Cu^+/Na^+ 90%), a grupy OH są produkowane w procesie aktywacji, w wyniku hydrolizy jonów Cu^{2+} . Z kolei trzecie zaobserwowane w tym widmie pasmo przy 1689 cm^{-1} można przypisać oddziaływaniu jonów Cu^+ z grupą karbonylową w cząsteczce formaldehydu. Częstość tego pasma jest o 56 cm^{-1} niższa niż w wolnej cząsteczce formaldehydu. Otrzymana wartość przesunięcia ($\Delta\nu = 56\text{ cm}^{-1}$) świadczy o aktywacji i osłabieniu wiązania $\text{C}=\text{O}$ w cząsteczce formaldehydu. Warto również odnotować, że efekt ten jest bardziej znaczący niż w przypadku acetonu ($\Delta\nu = 39\text{ cm}^{-1}$). W widmie formaldehydu sorbowanego w CuZSM-5 (widmo *d*) obecne jest jeszcze jedno pasmo przy 1578 cm^{-1} , interpretacja tego pasma będzie dyskutowana w dalszej części tego rozdziału.



Rysunek 28. Widma IR formaldehydu gazowego (a), sorbowanego w zeolicie NaZSM-5 (b), HZSM-5 (c) oraz zeolicie CuZSM-5 (d)

Na Rys. 29. przedstawiono widma zarejestrowane podczas sorpcji małych porcji formaldehydu w zeolicie CuZSM-5 oraz desorpcji formaldehydu w rosnących temperaturach (w zakresie 300–370 K). Wyniki otrzymane podczas sorpcji (Rys. 29A) sugerują, że cząsteczki formaldehydu reagują z wszystkimi rodzajami centrów adsorpcji (Na^+ , grupy OH oraz Cu^+) bez preferowania tych najbardziej korzystnych energetycznie. Jednakże widma zarejestrowane podczas desorpcji pokazują, że pasma formaldehydu wiązanego z jonami Na^+ i grupami OH (pasma 1728 oraz 1714 cm^{-1}) maleją szybciej (po desorpcji w niższych temperaturach) niż pasmo formaldehydu związanego z jonami Cu^+ (1689 cm^{-1}). Wskazuje to na silniejsze wiązanie formal-

dehydu z jonami Cu^+ aniżeli Na^+ lub grupami OH. Podobne wyniki otrzymano w przypadku cząsteczki acetonu.



Rysunek 29. Widma IR, zarejestrowane podczas sorpcji małych porcji formaldehydu w zeolicie CuZSM-5 (A) oraz desorpcji formaldehydu w rosnących temperaturach (B)

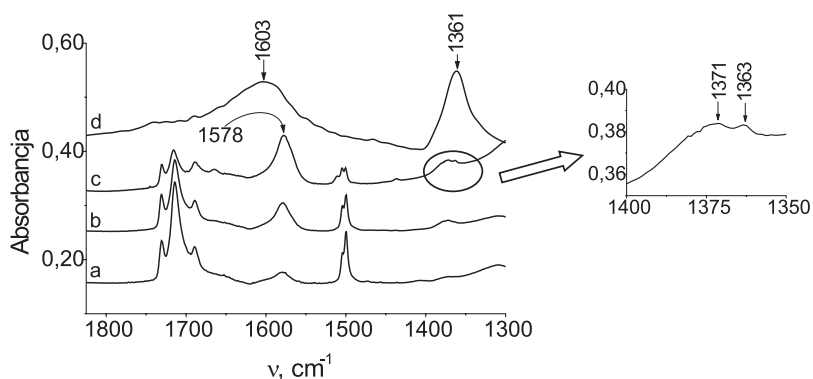
6.2. ODDZIAŁYWANIE CZĄSTECZKI FORMALDEHYDU Z KATIONAMI Cu^+ – OBLICZENIA KWANTOWOCHEMICZNE

Eksperymenty w podczerwieni pokazały znaczną aktywację wiązania $\text{C}=\text{O}$ ($\Delta\nu = 56 \text{ cm}^{-1}$), wynikającą z π -donacji zwrotnej elektronów d z kationu Cu^+ na antywiązące orbitale cząsteczki formaldehydu. Jednakże obliczenia DFT wykazały, że przepływ ładunku netto następuje od cząsteczki do kationu (posiadającego ładunek dodatni); cząsteczka formaldehydu zyskuje również ładunek dodatni (+0,10). Pokazuje to, że oprócz π -donacji zwrotnej następuje przepływ elektronów od cząsteczki z dużym udziałem wolnej pary elektronowej na atomie tlenu. Ten ostatni przepływ przeważa ilościowo, co wynika ze stwierdzenia dodatniego ładunku na cząsteczce. Podobna sytuacja miała miejsce w przypadku acetonu, a przeciwna – w przypadku alkenów czy benzenu. Według naszych obliczeń, ładunek na kationie Cu^+ oddziałującym z cząsteczką formaldehydu nie zmienia się, zatem elektrony przemieszczają się od formaldehydu poprzez kation Cu^+ do sieci zeolitu, której ujemny ładunek wzrasta: przed adsorpcją formaldehydu miała ładunek $-0,32$ a po $-0,42$.

Jak wspomniano wyżej, efekt aktywacji wiązania $\text{C}=\text{O}$ w formaldehydzie został stwierdzony doświadczalnie za pomocą spektroskopii IR. Obliczenia kwantowochemiczne uzupełniają te informacje o pewne szczegóły. Geometria adduktu wykazuje kątowne ustawienie cząsteczki formaldehydu ($\angle(\text{C}=\text{O}-\text{Cu}^+) = 130^\circ$). Osłabienie wiązania $\text{C}=\text{O}$ znajduje potwierdzenie w jego wydłużeniu z $1,212$ do $1,233$ oraz obniżeniu rzędu wiązania z $2,10$ do $1,84$. Obliczona częstość ulega również zmniejszeniu z 1784 cm^{-1} do 1658 cm^{-1} . Podobnie jak w eksperymencie, obniżenie częstości jest większe w przypadku formaldehydu (126 cm^{-1}) niż w przypadku acetonu (61 cm^{-1}).

6.3. UTLENIANIE FORMALDEHYDU W ZEOLICIE CuZSM-5

Jak już wcześniej wspomniano, w widmie formaldehydu sorbowanego w zeolicie CuZSM-5 , oprócz pasm grupy C=O oddziałującej z Na^+ , grupami OH oraz Cu^+ (1728 , 1714 oraz 1689 cm^{-1}), obecne jest jeszcze jedno pasmo przy częstotliwości 1578 cm^{-1} (widmo *d* na Rys. 28). Intensywność tego pasma rośnie po pozostawieniu zaadsorbowanego formaldehydu na pewien czas w temperaturze pokojowej lub ogrzewaniu formaldehydu w zamkniętej kuwecie (Rys. 30). Dokładna analiza widm przedstawionych na Rys. 30 pokazuje, że pasmo 1578 cm^{-1} rośnie wraz z dwoma słabymi pasmami przy 1371 oraz 1363 cm^{-1} . Według Knözingera i in. [55, 56] oraz Millera i in. [57] wymienione powyżej pasma można przypisać antysymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym COO^- (odpowiednio 1578 oraz 1363 cm^{-1}) oraz drganiom zginającym C-H w jonie mrówczanowym (1371 cm^{-1}). Utworzenie jonów mrówczanowych świadczy o utlenieniu cząsteczek formaldehydu w zeolicie CuZSM-5 . Utlenienie formaldehydu powoduje zmniejszanie intensywności pasm formaldehydu, ale warto podkreślić, że w pierwszej kolejności utlenia się formaldehyd wiązany z jonami Na^+ oraz grupami OH (maleją pasma 1728 oraz 1714 cm^{-1}), podczas gdy pasmo formaldehydu związanego z jonami Cu^+ (1689 cm^{-1}) praktycznie nie ulega zmianie. Świadczy to o tym, że stosunkowo silne wiązanie cząsteczek formaldehydu z jonami Cu^+ spowalnia proces utleniania tych cząsteczek.

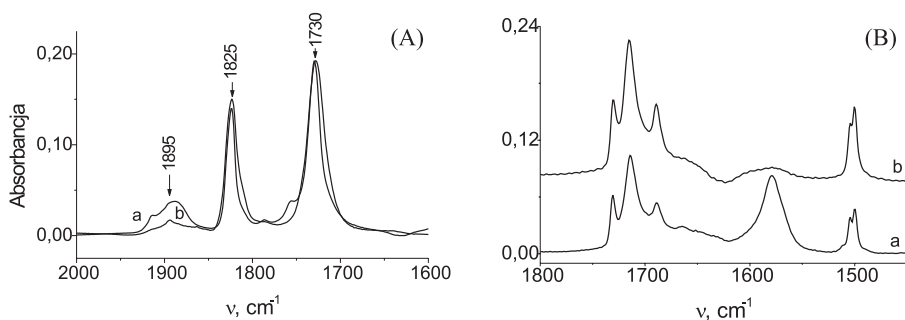


Rysunek 30. Widma IR formaldehydu sorbowanego w zeolicie CuZSM-5 w temperaturze pokojowej (a), po pozostawieniu zaadsorbowanego formaldehydu na pewien czas (b), po ogrzaniu do 370 K (c) oraz widmo mrówczanu sodu (d)

Powstałe jony mrówczanowe ulegają rozkładowi podczas desorpcji powyżej temperatury 430 K (widm nie przedstawiono), a powyżej 570 K w widmie IR nie ma już żadnych pasm pochodzących od tych jonów. Głównymi produktami rozkładu jonów mrówczanowych są tlenek węgla(IV) oraz wodór [58].

Rolę utleniacza w reakcji utleniania formaldehydu do jonów mrówczanowych w zeolicie CuZSM-5 przypisano jonom Cu^{2+} , które nie uległy całkowitej autoredukcji do Cu^+ podczas aktywacji. Aby potwierdzić obecność jonów Cu^{2+} , przeprowa-

dzono doświadczenie, w którym na zeolicie CuZSM-5 (aktywowanym w próżni) zaadsorbowano w temperaturze 170 K cząsteczki NO. W tym doświadczeniu NO odegrał rolę cząsteczki-sondy na obecność jonów Cu^{2+} , a niska temperatura sorpcji miała zapobiec dalszemu utlenianiu jonów Cu^+ do Cu^{2+} przez cząsteczki NO. W widmie NO sorbowanego w 170 K w zeolicie CuZSM-5 (Rys. 31A, widmo *a*) obecne są dwa intensywne pasma przy 1825 oraz 1730 cm^{-1} , odpowiadające antysymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym dinitrozyli $\text{Cu}^+(\text{NO})_2$ oraz słabe pasmo przy 1895 cm^{-1} – NO wiązane z jonami Cu^{2+} . Dowodem, iż to właśnie jony Cu^{2+} są odpowiedzialne za utlenienie formaldehydu do jonów mrówczanowych, może być fakt, że ilość jonów Cu^{2+} maleje podczas reakcji z formaldehydem. Efekt ten jest dobrze widoczny w widmie, które otrzymano po sorpcji w zeolicie CuZSM-5 cząsteczek formaldehydu (co pozwoliło na otrzymanie jonów mrówczanowych), a następnie desorpcji powstałych jonów mrówczanowych w 570 K i sorpcji na tak przygotowanym preparacie cząsteczek NO (Rys. 31A, widmo *b*). Jak łatwo zauważyć, intensywność pasma Cu^{2+}NO (1895 cm^{-1}) po reakcji z formaldehydem jest znacznie mniejsza niż bez formaldehydu.



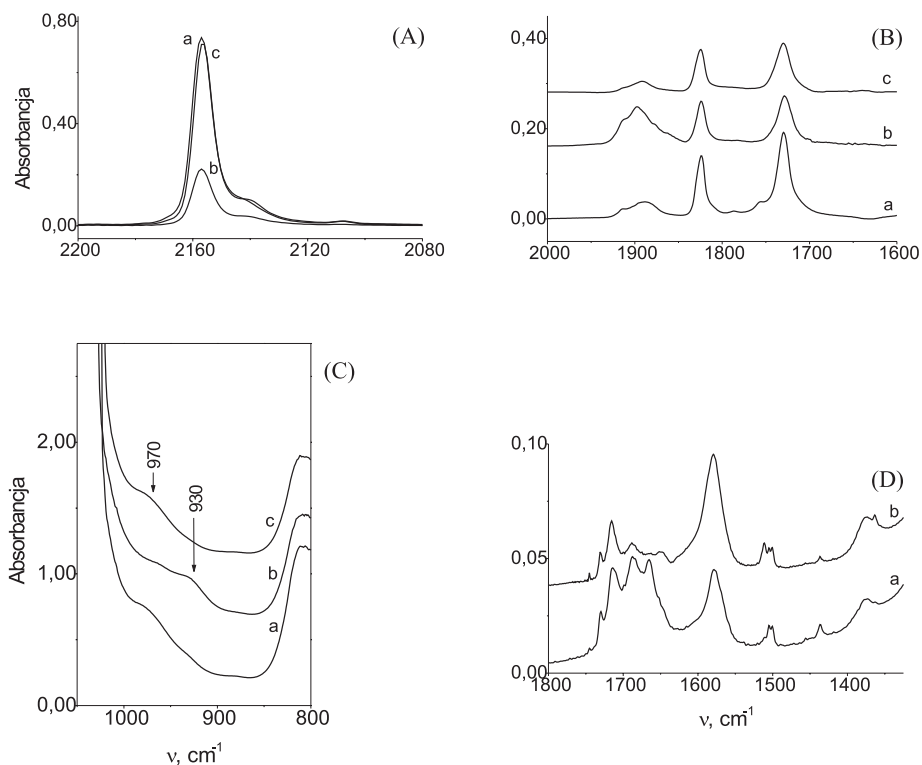
Rysunek 31. Widma IR:

A – cząsteczek NO, sorbowanych w 170 K w zeolicie CuZSM-5 aktywowanym w próżni (*a*) oraz w zeolicie, w którym jony mrówczanowe, powstałe w reakcji utlenienia formaldehydu, rozłożono podczas desorpcji w 570 K (*b*),

B – jonów mrówczanowych, zarejestrowane po sorpcji formaldehydu i następnie ogrzaniu do 370 K w zeolicie aktywowanym w próżni (*a*) oraz w zeolicie, w którym jony mrówczanowe były obecne a następnie rozłożone (*b*)

Kolejny dowód potwierdzający wcześniejszą hipotezę o roli jonów Cu^{2+} w tworzeniu jonów mrówczanowych otrzymano przeprowadzając doświadczenie, w którym cząsteczki formaldehydu sorbowano w zeolicie CuZSM-5 świeżo aktywowanym (Rys. 31B, widmo *a*) oraz w zeolicie, w którym wcześniej utworzono, a następnie rozłożono jony mrówczanowe (Rys. 31B, widmo *b*). W tym drugim przypadku, tzn. w sytuacji gdy jony Cu^{2+} zostały wcześniej zużyte, jony mrówczanowe nie zostały utworzone (pasma pochodzące od tych jonów jest praktycznie nieobecne w widmie IR).

Ilość jonów Cu^{2+} w zeolicie CuZSM-5 można zwiększyć przez utlenienie jonów miedzi(I) tlenem. Zatem przeprowadzono również badania, w których utlenienie formaldehydu do jonów mrówczanowych miało miejsce w zeolicie CuZSM-5 aktywowanym w tlenie. Potwierdzenie, że rzeczywiście jony Cu^+ uległy utlenieniu do jonów Cu^{2+} , otrzymano w doświadczeniach, w których sorbowano cząsteczki CO oraz NO jako cząsteczki-sondy. Sorpcja CO w zeolicie, który poddano aktywacji w tlenie, powoduje wyraźne zmniejszenie intensywności pasma monokarbonyli Cu^+CO (2157 cm^{-1}), natomiast sorpcja NO na takim zeolicie powoduje zwiększenie intensywności pasma Cu^{2+}NO przy 1895 cm^{-1} (Rys. 32A i B, widma *a, b*). Dowodu na obecność jonów Cu^{2+} dostarcza również analiza pasm drgań pierścieni tlenowych w zakresie $1000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$. W widmie zeolitu aktywowanego w próżni (Rys. 32C, widmo *a*) obecne jest pasmo przy około 970 cm^{-1} , pochodzące od drgań pierścieni tlenowych zdeformowanych przez oddziaływanie z kationami Cu^+ , które w widmie zeolitu poddanego aktywacji w tlenie przesuwa się do 930 cm^{-1} , a więc częstości typowej dla drgań pierścieni tlenowych zdeformowanych przez jony Cu^{2+} .



Rysunek 32. Widma IR CO sorbowanego w 300 K (A) oraz NO sorbowanego w 170 K (B), widma „w oknie transmisji” (C) oraz widma jonów mrówczanowych, powstałych w reakcji formaldehydu w zeolicie CuZSM-5 (D) świeżo aktywowanym (a), utlenianym w tlenie (b) oraz w zeolicie po rozkładzie utworzonych jonów mrówczanowych (c)

Na Rys. 32D przedstawiono również widma jonów mrowczanowych powstałych w wyniku utlenienia sorbowanego formaldehydu w zeolicie CuZSM-5, aktywowanym w próżni (widmo *a*) oraz utlenianym w tlenie (widmo *b*). Widma zarejestrowano w temperaturze 370 K. Intensywność pasma jonów mrowczanowych jest większa w przypadku zeolitu CuZSM-5, który poddano procesowi utleniania. Otrzymany wynik potwierdza kolejny raz, że to jony Cu^{2+} odgrywają ważną rolę w tworzeniu jonów mrowczanowych.

Warto również w tym miejscu odnotować, że jony Cu^{2+} powstałe w wyniku utlenienia jonów Cu^+ ulegają redukcji ponownie do jonów Cu^+ podczas reakcji z formaldehydem. Świadczy o tym wzrost intensywności pasma Cu^+CO , spadek intensywności pasma Cu^{2+}NO oraz przesunięcie „w oknie transmisji” pasma drgań pierścieni tlenowych do pozycji typowej dla drgań pierścieni zdeformowanych przez jony Cu^+ (970 cm^{-1}) w zeolicie, w którym w pierwszej kolejności utworzono, a następnie rozłożono jony mrowczanowe. Zatem utlenianie formaldehydu sorbowanego w zeolicie CuZSM-5 jest realizowane przez utlenienie jonów Cu^+ do Cu^{2+} , które są właściwym utleniaczem dla cząsteczek formaldehydu. Na podstawie otrzymanych wyników można również przypuszczać, że mechanizm utleniania innych cząsteczek organicznych na miedziowych formach zeolitów może być podobny.

Więcej informacji na temat oddziaływania formaldehydu z centrami Cu^+ przedstawiono w pracy [58].

6.4. WNIOSKI DOTYCZĄCE ODDZIAŁYWANIA FORMALDEHYDU Z JONAMI Cu^+

1. Badania IR dowiodły, że oddziaływanie cząsteczek formaldehydu z jonami Cu^+ w zeolicie CuZSM-5 powoduje aktywację i osłabienie wiązania $\text{C}=\text{O}$ w grupie karbonylowej. Pasma drgania rozciągającego $\text{C}=\text{O}$ przesuwają się o 56 cm^{-1} w stronę niższych częstości. Aktywacja wiązania $\text{C}=\text{O}$ w formaldehydzie jest wynikiem π -donacji zwrotnej elektronów *d* kationów Cu^+ na orbitale π^* antywiążące formaldehydu.
2. Cząsteczki formaldehydu sorbowane w zeolicie CuZSM-5 są utleniane do jonów mrowczanowych (charakterystyczne pasma 1578, 1371 oraz 1363 cm^{-1}). Jony Cu^{2+} , które nie uległy całkowitej autoredukcji do jonów Cu^+ podczas aktywacji w próżni, mogą pełnić rolę utleniacza w reakcji utleniania cząsteczek formaldehydu. Jednocześnie jony Cu^{2+} są redukowane do Cu^+ podczas reakcji z formaldehydem.

PODSUMOWANIE

Wnioski dotyczące oddziaływań cząsteczek organicznych z jonami Cu^+ :

- Oddziaływanie alkenów (etenu, propenu, but-1-enu oraz *cis*-but-2-enu) z kationami Cu^+ w zeolitach powoduje silną aktywację wiązania podwójnego $\text{C}=\text{C}$. Pasma drgania rozciągającego wiązania podwójnego ulega przesunięciu do niższych częstości o $78\text{--}113\text{ cm}^{-1}$, co świadczy o wyraźnym osłabieniu wiązania $\text{C}=\text{C}$. Oddziaływanie alkenów z jonami Cu^+ wpływa też na zmianę częstości pasm IR drgań rozciągających, nożycowych i zginających wiązań C-H w grupach $=\text{CH}_2$ oraz $=\text{C-H}$ w pobliżu wiązania podwójnego.
- Kationy Cu^+ w zeolitach powodują również silną aktywację wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$ w acetylenie. Pasma drgania rozciągającego wiązania potrójnego ulega przesunięciu do niższych częstości o $152\text{--}168\text{ cm}^{-1}$. Oddziaływanie acetylenu z jonami Cu^+ wpływa też na zmianę położenia pasm IR drgań rozciągających wiązania $\equiv\text{C-H}$ ($\Delta\nu = 89\text{--}122\text{ cm}^{-1}$).
- W przypadku etenu i acetylenu drgania rozciągające wiązań $\text{C}=\text{C}$ oraz $\text{C}\equiv\text{C}$, które są nieaktywne w podczerwieni w wolnej cząsteczce, po adsorpcji na centrum Cu^+ stają się aktywne, co świadczy o zmianie symetrii tych cząsteczek.
- Przy odpowiednio wysokich pokryciach alkenami (lub acetylenem), część jonów Cu^+ może wiązać jednocześnie dwie cząsteczki alkeny (lub acetylenu).
- Jony Cu^+ w zeolitach aktywują wiązanie C-C w pierścieniu aromatycznym cząsteczki benzenu oraz wiązanie C=O w grupie karbonylowej acetonu. Pasma charakterystyczne dla tych drgań ulegają przesunięciu do niższych częstości o odpowiednio 13 cm^{-1} dla benzenu oraz $39\text{--}51\text{ cm}^{-1}$ w przypadku acetonu. W przypadku benzenu nieznaczna aktywacja wiązania C-C wynika z faktu, iż orbital LUMO benzenu ma słabo antywiązący charakter.
- Oddziaływanie cząsteczek formaldehydu z jonami Cu^+ w zeolicie CuZSM-5 powoduje aktywację i osłabienie wiązania C=O w grupie karbonylowej. Pasma drgania rozciągającego C=O przesuwają się o 56 cm^{-1} w stronę niższych częstości.
- Cząsteczki formaldehydu sorbowane w zeolicie CuZSM-5 są utleniane do jonów mrówczanowych. Jony Cu^{2+} , które nie uległy całkowitej autoredukcji do jonów Cu^+ podczas aktywacji w próżni, mogą pełnić rolę utleniacza w tej reakcji. Jednocześnie jony Cu^{2+} są redukowane do Cu^+ podczas reakcji z formaldehydem.
- Obliczenia kwantowe, przeprowadzone dla oddziaływującego modelu miedziowego centrum kationowego z takimi cząsteczkami jak: eten, propen, buteny, acetylen, benzen, aceton i formaldehyd, pozwoliły na wyliczenie przesunięć częstości, które dobrze korelują z danymi zarejestrowanymi eksperymentalnie.

- Analiza rozkładu ładunku wykazała, że zeolit pełniąc funkcję rezerwuaru elektronów pozostawia kationowi w pozycji wymiennej rolę przekaźnika ładunku między adsorbującą się cząsteczką a siecią zeolitu.
- Przepływ ładunku i następującą aktywację cząsteczek na centrach Cu^+ można wyjaśnić dzięki obliczeniom na poziomie molekularnym, z uwzględnieniem struktury elektronowej tych cząsteczek, ich powinowactwa elektronowego, symetrii oraz w oparciu o wyliczone właściwości samego centrum kationowego (np. zdolność do π -donacji zwrotnej ze względu na wysoko położony poziom HOMO).

PODZIĘKOWANIE

Praca w znacznej części finansowana w ramach grantu promotorskiego nr 3 T09A 006 27.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Iwamoto, H. Furokawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya, S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1272.
- [2] M. Iwamoto, S. Yakoo, K. Sakai, S.J. Kagawa, *Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1981, **77**, 1629.
- [3] M. Iwamoto, H. Yachiro, Y. Mine, S. Kagawa, *Chem. Lett.*, 1989, 213.
- [4] M. Iwamoto, H. Yachiro, T. Kutsuno, S. Bunyu, S. Kagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1989, **62**, 583.
- [5] E. Broclawik, J. Datka, B. Gil, W. Piskorz, P. Kozyra, *Topics in Catalysis*, 2000, **11/12**, 335.
- [6] E. Broclawik, J. Datka, B. Gil, P. Kozyra, [w:] A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Viedrine (Eds.), *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*, Elsevier Science B.V., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, **135**, 15P13.
- [7] E. Broclawik, J. Datka, B. Gil, P. Kozyra, [w:] R. Aiello, G. Giordano, F. Testa (Eds.), *Impact of zeolites and other porous materials on the new technologies at the beginning of the new millennium*, Elsevier Science B.V., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2002, **142**, 1971.
- [8] J. Datka, E. Kukulska-Zajac, P. Kozyra, *Catal. Today*, 2004, **90**, 109.
- [9] A. Goursot, B. Coq, F. Fajula, *J. Catal.*, 2003, **216**, 324–332.
- [10] S. Velu, L. Wang, M. Okazaki, S. Tomura, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2002, **54**, 113.
- [11] N. Kumar, V. Nieminen, L. E. Lindfors, T. Salmi, D.Y. Murzin, E. Laine, T. Heikkilä, *Catal. Lett.*, 2002, **78**, 105.
- [12] V. Nieminen, N. Kumar, J. Päivärinta, J. Datka, M. Hotokka, E. Laine, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, **60**, 159.
- [13] S. Zulfugarova, [w:] A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Viedrine (Eds.), *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*, Elsevier Science B.V., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, **135**, 27P13.
- [14] U. Arnold, R.S. da Cruz, D. Mandelli, U. Schuchardt, in: A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Viedrine (Eds.), *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*, Elsevier Science B.V., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, **135**, 27P06.

- [15] M.S. Batista, E.A. Urquieta-Gonzales, [w:] A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedin (Eds.), *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*, Elsevier Science B.V., Stud. Surf. Sci. Catal., 2001, **135**, 27P12.
- [16] A.P. Antunes, J.M. Silva, M.F. Ribeiro, F.R. Ribeiro, P. Magnoux, M. Guisnet, [w:] A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedin (Eds.), *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*, Elsevier Science B.V., Stud. Surf. Sci. Catal., 2001, **135**, 30P23.
- [17] M. Laniecki, [w:] A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedin (Eds.), *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*, Elsevier Science B.V., Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, **135**, 24P23.
- [18] T. Kubota, F. Kumada, H. Tominaga, *Int. Chem. Eng.*, 1973, **13**, 539.
- [19] H. Arai, T. Yamashiro, T. Kubo, H. Tominaga, *Bull. Jpn. Pet. Inst.*, 1976, **18**, 39.
- [20] P.H. Espeel, G. de Peuter, M.C. Tielen, P.A. Jacobs, *Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11588.
- [21] Kh. Minachev, V.V. Kharlamov, *Acta Phys. Chem.*, 1985, **31**, 497.
- [22] I. Mochida, S. Hayata, A. Kato, T. Seiyama, *J. Catal.*, 1970, **19**, 405.
- [23] R. Piffer, H. Förster, W. Niemann, *Catal. Today*, 1991, **9**, 491.
- [24] J. Datka, P. Kozyra, E. Kukulka-Zajac, M. Szutiak, N. Kumar, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2004, **154**, 1655.
- [25] Dmol, Insight II release 96.0, User Guide, San Diego: Molecular Simulations, 1996.
- [26] G. Hübner, G. Rauhut, H. Stoll, E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1073.
- [27] G. Hübner, G. Rauhut, H. Stoll, E. Roduner, *J. Phys. Chem B.*, 2003, **107**, 8568.
- [28] E. Broclawik, P. Rejmak, P. Kozyra, J. Datka, *Catal Today*, 2006, **114**, 162.
- [29] J. Datka, E. Kukulka-Zajac, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 11760.
- [30] J. Datka, E. Kukulka-Zajac, W. Kobyzewa, *Catal. Today*, 2006, **114**, 169.
- [31] E. Broclawik, J. Datka, B. Gil, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **125**, I. Kiricsi, G. Pal-Borbely, J.B. Nagy, H.G. Karge, Eds., 1999, 603.
- [32] J. Datka, P. Kozyra, E. Kukulka-Zajac, *Catal. Today*, 2004, **90**, 109.
- [33] M.R. Basilia, *Appl. Spectroscopy Rev.*, 1968, **1**, 289.
- [34] J. Sarkany, W.M.H. Sachtler, [w:] *Catalysis by Microporous Materials*, H.K. Beyer, H.G. Karge and J.B. Nagy, Eds., Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 1995, **94**, 649.
- [35] G.D. Lei, B.J. Adelman, J. Sarkany, W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. B*, 1995, **5**, 245.
- [36] J. Sarkany, *J. Mol. Struct.*, 1997, **410-411**, 95.
- [37] J. Sarkany, *J. Mol. Struct.*, 1997, **410-411**, 137.
- [38] J. Sarkany, *J. Mol. Struct.*, 1997, **410-411**, 145.
- [39] Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, B.J. Wichterlova, *Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 1077.
- [40] Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, B. Wichterlova, [w:] *Proceedings of 12th IZC Conference*, M.M.J. Treacy, B.K. Marcus Bisher, M.E. Higgings, Eds., Materials Research Society, Baltimore, 1998, 2339.
- [41] Z. Sobalik, J.Z. Dedecek, B. Wichterlova, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1998, 525.
- [42] J. Datka, E. Kukulka-Zajac, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 17760.
- [43] E. Broclawik, J. Datka, B. Gil, P. Kozyra, *Phys. Chem., Chem. Phys.*, 2000, **2**, 401.
- [44] E. Broclawik, P. Kozyra, J. Datka, *Comptes Rendus Chimie*, 2005, **8**, 491.
- [45] P. Kozyra, E. Kukulka-Zajac, J. Datka, *J. Mol. Structure*, 2006, **778**, 35.
- [46] J. Datka, E. Kukulka-Zajac, P. Kozyra, *J. Mol. Structure*, 2006, **794**, 261.
- [47] J. Datka, E. Kukulka-Zajac, *Catal. Today*, 2005, **101**, 123.
- [48] E. Kukulka-Zajac, P. Kozyra, J. Datka, *Applied Catalysis*, 2006, **307**, 46.
- [49] W. Bohlmann, D. Michel, *J. Catal.*, 2001, **202**, 421.
- [50] J. Florian, L. Kobelkova, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 8734.

- [51] J. Sepa, C. Lee, R.J. Gorte, D. White, E. Kassab, E.M. Evleth, H. Jessri, M. Allaverna, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 18515.
- [52] S.O. Lee, S.J. Kitchin, K.D.M. Harris, G. Senker, M. Dugal, J.M. Thomas, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 1322.
- [53] B. Boekfa, P. Sirijareansre, J. Limtrakul, *Proceedings of 14th International Zeolite Conference, Cape Town*, E. van Steen, L.H. Callanan, M. Claeys, C. T. O'Connor, Eds., 2004, CD edition, p. 1582.
- [54] J. Datka, P. Kozyra, E. Kukulska-Zajęc, W. Kobyzewa, *Catal. Today*, 2005, **101**, 117.
- [55] F. Solymosi, H. Knözinger, *J. Catal.*, 1990, **122**, 166.
- [56] M. Kantchewa, E. V. Albano, G. Ertl, H. Knözinger, *Appl. Catal.*, 1983, **8**, 71.
- [57] G. J. Miller, C. H. Rochester, K. C., Waught, *J. Catal.*, 1995, **155**, 52.
- [57] E. Kukulska-Zajęc, P. Kozyra, J. Datka, *J. Phys. Chem.*, 2007, **111**, 3471.

Praca wpłynęła do Redakcji 20 kwietnia 2007

MIKROFALE W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

MIKROWAVES IN ORGANIC SYNTHESIS

**Marta J. Sawicka, Jacek A. Soroka,
Krystyna B. Soroka i Monika Gąsiorowska**

*Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska, Zakład Analizy Instrumentalnej
Aleja Piastów 42, 71-065 Szczecin*

Abstract

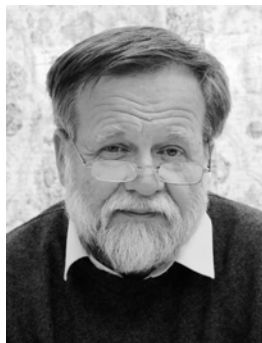
Wprowadzenie

1. Mechanizm pochłaniania promieniowania mikrofalowego przez materię
2. Wpływ promieniowania mikrofalowego na przebieg reakcji chemicznych
3. Urządzenia wykorzystywane w trakcie pracy z mikrofalami
4. Rozwiązania stosowane w syntezach prowadzonych z użyciem mikrofal

Piśmiennictwo cytowane



Dr inż. Marta J. Sawicka, od 2002 r. doktorant, a od 2007 r. asystent w Zakładzie Analizy Instrumentalnej Instytutu Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska Politechniki Szczecińskiej. Zajmuje się syntezą organiczną, solwatochromią i analizą instrumentalną.



Dr hab. inż. Jacek A. Soroka, prof. Politechniki Szczecińskiej. Członek PTCh, PTF, EPA, COIC. Od 2000 r. kierownik Zakładu Analizy Instrumentalnej Instytutu Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska Politechniki Szczecińskiej. Tematyka jego zainteresowań obejmuje syntezę organiczną, fotochemię i spektroskopię, efekty podstawnikowe i rozpuszczalnikowe, chemometrię, luminescencję i techniki laserowe oraz analitykę.



Dr inż. Krystyna B. Soroka, od 1983 r. adiunkt w Zakładzie Analizy Instrumentalnej Instytutu Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska Politechniki Szczecińskiej. Członek PTCh i PTF. Jej zainteresowania naukowe dotyczą barwników, luminescencji, efektów rozpuszczalnikowych i analityki.



Dr inż. Monika Gąsiorowska, od 2005 r. asystent, a od 2007 r. adiunkt w Zakładzie Analizy Instrumentalnej Instytutu Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska Politechniki Szczecińskiej. Członek PTCh. Prowadzi badania obejmujące syntezę organiczną, solwatochromię i analitykę.

ABSTRACT

The interest in the microwave assisted organic synthesis has been growing during the recent years. It results from an increasing knowledge of fundamentals of the dielectric heating theory, availability of an equipment designed especially for the laboratory use as well as the discovery of the special techniques of the microwave syntheses.

There are two different mechanisms of transformation of microwave energy into heat [6, 38–39]. The first one is the dipolar polarization. The electric field of electromagnetic irradiation causes such a change in the polar molecules orientation, that they align their dipole moments with the force field lines (Fig. 1). Another way of the microwave – molecule interaction that leads to heat evolution bases on the ionic conduction phenomenon. It originates from a presence of ionic species in the materials. Under the influence of the alternating dielectric field ions start to move through the solution, resulting in an increased collision rate, and the kinetic energy is converted into heat (Fig. 2).

The microwave activation in organic synthesis leads to considerable acceleration of a chemical reaction as compared to the traditional thermal process. It originates from the thermal effects, *i.e.* a change of the temperature profile during the process, the existence of so-called „hot spots” and the ability of solvent heating above its normal boiling point as well as the specific (no thermal) effects, connected with a change of the activation energy of the reaction and the activity of molecules [38].

Moreover, microwave irradiation can also change direction, yield and selectivity of a chemical reaction. The extent of these changes depends on a solvent polarity and polarity of the ground and transition states of reagents (Fig. 3–5) [45].

The microwave syntheses are performed in multimode or single-mode cavities, with respect to the mode of the irradiation distribution over the working compartment [3, 4, 38]. The most popular techniques of microwave enhanced syntheses are as follow: syntheses in a solvent, solvent-free syntheses and supported syntheses. The application of one of them depends on the solvent and/or reagents properties as well as the reaction conditions [3, 38].

Keywords: microwave irradiation, microwave assisted organic synthesis, dielectric heating, microwave equipment, microwave techniques

Słowa kluczowe: mikrofałe, synteza organiczna indukowana mikrofalami, ogrzewanie dielektryczne, urządzenia mikrofalowe, techniki mikrofalowe

WPROWADZENIE

Ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej może odbywać się dwiema metodami: w sposób tradycyjny lub przy użyciu mikrofal. W pierwszym przypadku, ciepło kierowane do ogrzewanego układu za pomocą płyt grzejnych lub różnego rodzaju łąźni przechodzi najpierw przez ścianki naczyń, a dopiero potem, nierównomiernie wzdłuż gradientu temperatury, dociera do reagentów.

Ogrzewanie za pomocą mikrofal związane jest z wykorzystaniem zdolności niektórych cieczy i ciał stałych do przetwarzania promieniowania elektromagnetycznego w ciepło. Zastosowanie mikrofal powoduje generowanie ciepła *in situ* w mieszaninie reakcyjnej, na skutek bezpośredniego oddziaływania promieniowania z reagującym układem i następujących potem zderzeń międzycząsteczkowych. Pozwala to uzyskać szybki wzrost temperatury i bardziej jednorodny jej rozkład w całej masie. Nie tworzą się ponadto lokalne przegrzania, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia ilości produktów ubocznych, które mogłyby powstać w wyniku pirolizy substratów lub produktów [1–4]. Taki bezpośredni sposób dostarczania energii do centrum reakcyjnego przypomina egzo- i endoergiczne procesy enzymatyczne. Biorące w nich udział enzymy mogą za pomocą centrów aktywnych specyficznie wiązać substraty, dostarczając energię bezpośrednio wprost do miejsca reakcji, dzięki czemu procesy biologiczne są tak efektywne.

W widmie promieniowania elektromagnetycznego mikrofałe zajmują obszar położony pomiędzy podczerwienią a promieniowaniem radiowym, co odpowiada długościom fali z zakresu 1 mm–1 m i częstotliwościom pomiędzy 0,3 i 300 GHz [5]. Do pracy domowych i przemysłowych kuchenek mikrofalowych wydzielono z tego zakresu jedynie częstotliwości 2,45 GHz (12,2 cm) oraz 900 MHz (33,3 cm), przy czym wyższa z nich jest wykorzystywana zdecydowanie częściej [6].

Pierwszy patent dotyczący ogrzewania za pomocą mikrofal został zgłoszony w 1946 r. przez firmę Raytheon. Pierwsze dostępne komercyjnie kuchenki mikrofalowe pojawiły się już rok później. Kosztowały wtedy ok. 5 tys. dolarów, miały ok. 2 m wysokości i ważyły ponad 350 kg [6]. W chemii nieorganicznej mikrofałe zastosowano już w latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia, natomiast ich wdrożenie do chemii organicznej nastąpiło dopiero 10 lat później [3]. Pierwsze badania z tej tematyki opublikowano w 1986 r. [7, 8]. Ich autorzy zauważyli, że obecność promieniowania mikrofalowego wyraźnie przyspiesza takie reakcje, jak cykloaddycja Dielsa–Aldera, kondensacja Claisena, utlenianie czy estryfikacja.

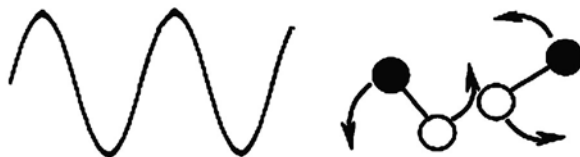
Początkowo prowadzenie syntez organicznych w obecności mikrofal nie cieszyło się zbyt dużą popularnością, co wynikało z braku możliwości zapanowania nad przebiegiem procesów, a więc ich ograniczoną powtarzalnością, i wiązało się ze znacznym ryzykiem wystąpienia eksplozji mogącej nie tylko uszkodzić sprzęt, ale też stwarzać niebezpieczeństwo dla badaczy. Nie bez znaczenia był również niski poziom wiedzy dotyczącej teoretycznych podstaw dielektrycznego ogrzewania w polu mikrofal. Od połowy lat dziewięćdziesiątych liczba publikacji na temat syn-

tez prowadzonych w polu mikrofal wyraźnie wzrosła, co wynika z dostępności urządzeń zaprojektowanych specjalnie w tym celu oraz z opanowania techniki prowadzenia reakcji bez użycia rozpuszczalnika [3]. Znaczne zwiększenie szybkości reakcji prowadzonych w obecności mikrofal, a tym samym skrócenie czasu ich trwania, jest najważniejszym powodem olbrzymiej popularności tego typu syntez również w ostatnich latach. Mikrofałe z powodzeniem są dziś stosowane w reakcjach acyloowania [9, 10], alkilowania [11, 12], aromatycznej substytucji nukleofilowej [13, 14], kondensacji [15, 16], cykloaddycji [17, 18], blokowania aktywnych grup funkcyjnych [19, 20] i ich odblokowywania [21, 22], przegrupowania [23, 24], estryfikacji [25, 26], utleniania [27, 28] i redukcji [19, 29] oraz w syntezie określonych klas związków organicznych, np. związków heterocyklicznych [30, 31], organometalicznych [32, 33], znanych struktur biologicznie aktywnych i ich analogów [34, 35], czy wreszcie polimerów [36, 37]. Wymienione publikacje są jedynie przykładami reakcji opisanych w ostatnim czasie, których całkowita liczba sięga tysiąca rocznie. Większość z nich opisuje wykorzystanie promieniowania mikrofalowego do konkretnych zastosowań i zalety tak biegnących syntez, w porównaniu z tradycyjnym sposobem ich prowadzenia, jednak bez zagłębienia się w mechanizm oddziaływania i bez wyjaśnienia przyczyny obserwowanego stanu rzeczy. W niniejszym artykule przedstawimy istotę ogrzewania przy pomocy mikrofal, ich wpływ na przebieg reakcji chemicznej oraz warunki techniczne umożliwiające wykorzystanie mikrofal w syntezie organicznej.

1. MECHANIZM POCHŁANIANIA PROMIENIOWANIA MIKROFALOWEGO PRZEZ MATERIE

Promieniowanie mikrofalowe może być pochłaniane przez materię na dwa różne sposoby. Pierwszym z nich jest orientacyjna polaryzacja dipoli, natomiast drugi wiąże się z przewodnictwem elektrycznym [6, 38, 39].

Mechanizm orientacyjnej polaryzacji dipoli dotyczy tylko tych cząsteczek, które posiadają trwały moment dipolowy. Substancje będące dipolami są wrażliwe na działanie zewnętrznego pola elektrycznego. Pole elektryczne promieniowania elektromagnetycznego powoduje zmianę orientacji dipoli, które ustawiają się zgodnie z kierunkiem i zwrotem linii sił tego pola (Rys. 1). Natychmiastowa zmiana orientacji dipoli możliwa jest tylko w fazie gazowej. Bliskie sąsiedztwo innych cząstek w cieczach sprawia, że podobne zachowanie można uzyskać dopiero po doprowadzeniu do nich energii promieniowania mikrofalowego, a przebieg zjawiska uzależniony jest od częstotliwości przyłożonego promieniowania oraz lepkości ośrodka. Przy niskich częstotliwościach, rotacja dipoli odbywa się w fazie zgodnej ze zmiennym polem elektrycznym, przez co efekt cieplny jest nieznaczny. Przy wysokich wartościach częstotliwości, dipole mają zbyt mało czasu na reorientację i nie wiążą. Brak ruchu uniemożliwia przekazywanie energii, a co za tym idzie nie obserwuje się żadnego efektu cieplnego.



Rysunek 1. Orientowanie się dipoli względem zewnętrznego zmiennego pola elektrycznego [3]

Zastosowanie częstotliwości z zakresu promieniowania mikrofalowego pozwala uzyskać efekt pośredni. Częstotliwość ta jest na tyle mała, że dipole mają wystarczającą ilość czasu, by dostosować swą orientację do zmiennego pola, a więc mogą się poruszać, a też na tyle wysoka, by ta reorientacja nie była do końca precyzyjna, przez co oscylacje pola i rotacje dipoli mogą odbywać się w różnych fazach. Dzięki temu energia promieniowania mikrofalowego ulega przekształceniu w energię kinetyczną cząsteczek, które w czasie zderzeń przekazują ją sobie nawzajem. Zastosowane częstotliwości celowo nie odpowiadają obszarowi największej absorpcji promieniowania mikrofalowego, przez co nie są absorbowane tylko przez warstwy powierzchniowe, ale mogą wnikać w głąb ogrzewanej materii. W ten sposób ciepło rozprzestrzenia się równomiernie.

Zdolność materiału do przekształcania energii promieniowania mikrofalowego w ciepło jest charakteryzowana przez nachylenie wykresu strat dielektrycznych, czyli przez tangens kąta strat, który można przedstawić jako stosunek prądu strat (I_l) do prądu ładowania (I_c) [40]:

$$\tan \delta = I_l / I_c = \epsilon'' / \epsilon' \quad (1)$$

Pojawiająca się w powyższym wyrażeniu stała dielektryczna ϵ' (statyczna) oznacza zdolność materiału dielektrycznego do pochłaniania potencjalnej energii elektrycznej pod wpływem stałego pola elektrycznego. Współczynnik strat ϵ'' określa w sposób ilościowy efektywność przekształcania zaabsorbowanej energii w ciepło przy zmiennym polu elektrycznym. Obie wielkości są składowymi zespolonej przenikalności elektrycznej (ϵ^*) [40]:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2)$$

Dla ogrzewania dielektrycznego wygodnie jest posługiwać się przewodnością dielektryczną, równą iloczynowi częstości kołowej promieniowania i współczynnika strat, który obejmuje wszystkie efekty rozpraszania (dysypacji) energii:

$$\sigma = \omega\epsilon'' \quad (3)$$

Może ona przedstawiać zarówno domieszkową przewodność omową, spowodowaną ruchem naładowanych nośników, jak również straty energii związane z zależnością ϵ'' od częstotliwości (dyspersja) – np. wskutek tarcia przy zmianie orientacji dipoli (efekt mikrolepkości) [40].

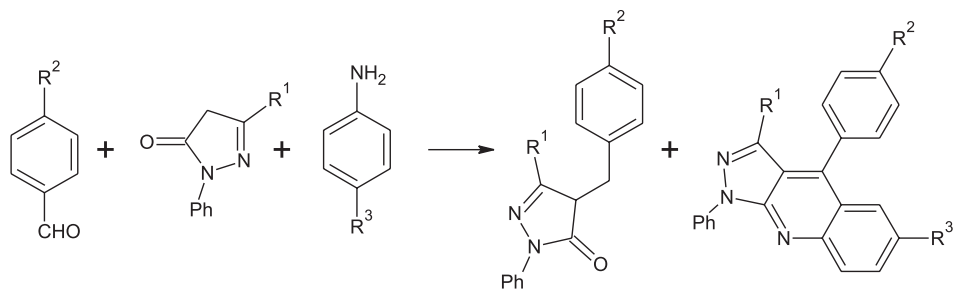


Rysunek 2. Ruch jonów zgodny z kierunkiem zewnętrznego pola elektrycznego [3]

Drugi mechanizm pochłaniania promieniowania mikrofalowego dotyczy substancji, w których głównie występują jony. Zmienne pole elektryczne wywołuje ruch wibracyjny jonów, które poruszają się w roztworze zgodnie z kierunkiem pola elektrycznego (Rys. 2). Opór ośrodka w stosunku do przepływających jonów, które na swej drodze napotykać inne cząsteczki i zderzają się z nimi, wywołuje efekt cieplny, przy czym będzie on tym większy, im większe jest stężenie i ruchliwość jonów.

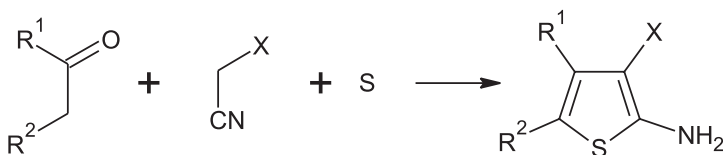
2. WPŁYW PROMIENIOWANIA MIKROFALOWEGO NA PRZEBIEG REAKCJI CHEMICZNYCH

Prowadzenie syntez związków organicznych w polu mikrofal charakteryzuje się przede wszystkim znacznym skróceniem czasu trwania reakcji. Doskonałym przykładem jest synteza 1H-pirazolo[3,4-b]chinolin, którą opisał Chaczatryan wraz ze współpracownikami [41]. Zaproponowany przez autorów sposób otrzymywania tych związków polegał na ogrzewaniu w ciągu 2 godzin, w środowisku glikolu dietylenowego, mieszaniny aniliny podstawionej w pozycji 4, *para*-podstawionego benzaldehydu oraz 1-fenyl-4,5-dihydro-1H-pirazolo-5-onu podstawionego w pozycji 3 metylem lub fenylem (Schemat 1). Zastosowanie promieniowania mikrofalowego pozwoliło dziesięciokrotnie skrócić czas trwania reakcji do 10–20 minut przy podobnej wydajności preparatywnej.



Schemat 1

Sridhar i współpracownicy [42] opisali syntezę 2-aminotiofenów, polegającą na reakcji odpowiedniego ketonu z aktywnym nitylem i siarką, zachodzącej w obecności KF na Al_2O_3 (Schemat 2). Zastąpienie tradycyjnego ogrzewania promieniowaniem mikrofalowym pozwoliło, w tym przypadku, skrócić czas syntezy sześćdziesięciokrotnie, z 3,5–7 godzin do 3,5–8 minut.



Schemat 2

Zwiększenie szybkości reakcji pod wpływem mikrofal ma dwojakie przyczyny: termiczne oraz specyficzne (inne niż termiczne). Wśród termicznych największa wynika z różnego niż w przypadku tradycyjnego ogrzewania profilu temperaturowego, istnienia tzw. „gorących miejsc” (ang. *hot spots*) oraz możliwości ogrzania rozpuszczalników powyżej ich normalnej temperatury wrzenia. Do pozostałych, innych niż termiczne, powodów przyspieszenia reakcji zalicza się zmianę energii aktywacji oraz ruchliwości cząsteczek [38].

Szybkość ogrzewania za pomocą mikrofal jest bardzo duża, często niemożliwa do osiągnięcia innymi technikami. Nic zatem dziwnego, że rezultat prowadzonych w ten sposób reakcji może różnić się od uzyskiwanego drogą syntezy realizowanej w sposób tradycyjny, nawet jeżeli ostateczna temperatura procesu jest identyczna w obu przypadkach [3]. Bywa jednak i tak, że temperatura reakcji prowadzonej w obecności mikrofal jest niższa, niż można było oczekiwać. Promieniowanie mikrofalowe bezpośrednio aktywuje bowiem większość cząsteczek będących dipolami lub jonami. Ponieważ przekazanie energii o częstotliwości ponad gigahercowej zachodzi w czasie krótszym niż nanosekundy, cząsteczki nie są w stanie ulec relaksacji ani też osiągnąć stanu równowagi, czego efektem jest znaczny wzrost chwilowej temperatury cząsteczki, będącej funkcją mocy przyłożonego promieniowania. Ta chwilowa temperatura nie jest wprawdzie makroskopowo mierzalna, ale jest znacznie wyższa niż temperatura całej mieszaniny reakcyjnej i może zwiększać szybkość procesu nawet milion razy [2]. W 1992 r. Laurent [43] zasugerował, że właśnie istnienie tzw. gorących miejsc może być przyczyną aktywującego działania mikrofal. Temperatura prowadzenia syntezy w obecności mikrofal może być również wyższa od zazwyczaj uzyskiwanej w sposób tradycyjny. Wynika to z faktu, iż temperatura wrzenia rozpuszczalników ogrzewanych za pomocą mikrofal jest wyższa nawet o 26°C od ich normalnej temperatury wrzenia [3, 39]. Zjawisko to, nazywane przegrzaniem cieczy, trwa tak długo, jak długo ogrzewana substancja znajduje się pod wpływem przyłożonego promieniowania.

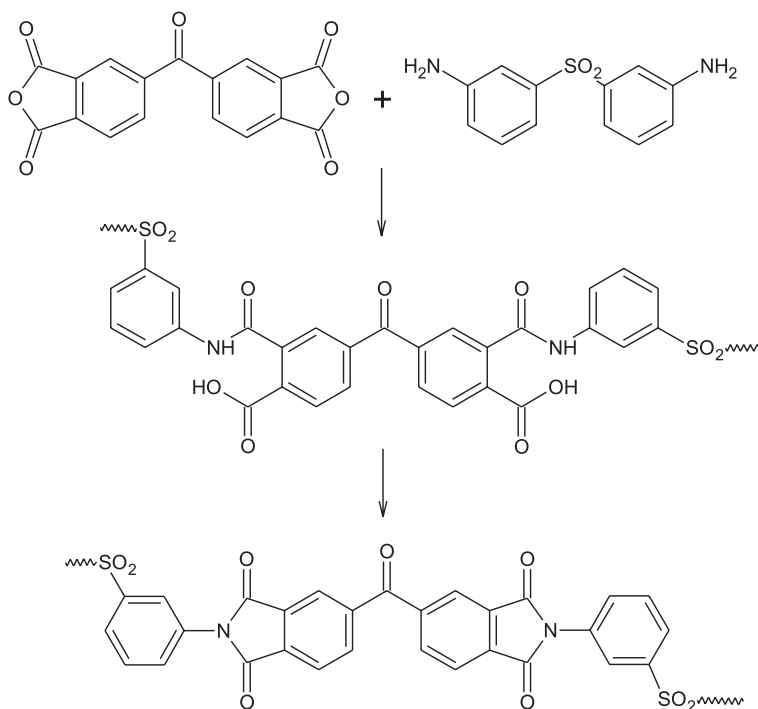
Szybkość reakcji chemicznych można opisać równaniem Arrheniusa:

$$k = Ae^{-\Delta E/RT}$$

lub Eyringa:

$$k = \frac{k}{k} k^{-\Delta k/RT} = \frac{R}{k} k^{-\Delta k/RT}$$

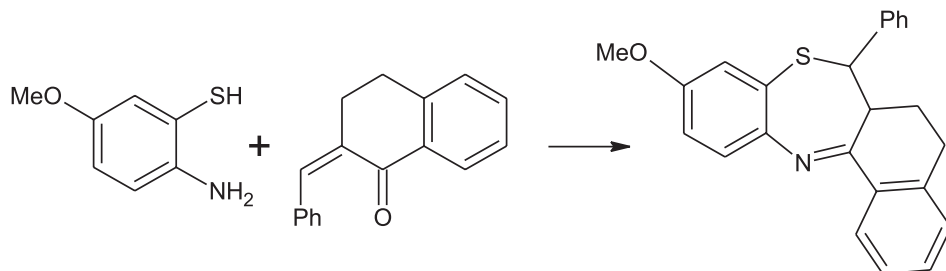
Dla procesów przebiegających w polu mikrofal, występująca w powyższym wyrażeniu temperatura powinna dotyczyć chwilowej temperatury cząsteczek, często różnej od temperatury mierzalnej w całej masie. W ten sposób Lewis i jego współpracownicy [44] wyjaśnili wyznaczone przez nich różne wartości energii aktywacji reakcji cyklizacji kwasu poliamidowego BTDA-DDS (Schemat 3), prowadzonej w sposób tradycyjny i przy użyciu mikrofal, które wyniosły odpowiednio 105 ± 14 kJ/mol i 57 ± 5 kJ/mol. Za pomocą równania Arrheniusa autorzy wyliczyli, iż różnica między temperaturą mierzoną w skali mikro- i makroskopowej wynosi 54°C , dla temperatury mierzonej w masie reakcyjnej wynoszącej 150°C , oraz 50°C dla reakcji prowadzonej w temperaturze 160°C .



Schemat 3

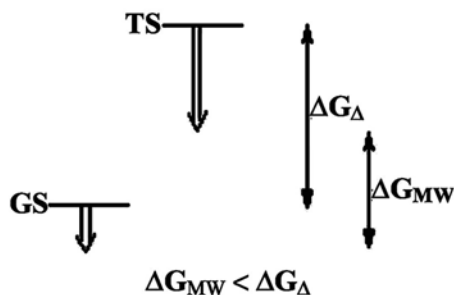
Temperatura nie jest jednak jedynym czynnikiem, który może wpłynąć na kinetykę reakcji prowadzonej w polu mikrofal. Zmiana któregokolwiek ze współczynników równania (4) lub (5) może również wynikać z oddziaływania materii z mikrofalami, stanowiąc tym samym specyficzne (nietermiczne) przyczyny przyspieszenia reakcji. Jedną z takich przyczyn może być wyraźne zmniejszenie wartości energii aktywacji zachodzące pod wpływem mikrofal, będące wynikiem zwiększenia wartości wyrażenia $-T\Delta S$ we wzorze $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, związane z większym równoczesnym uporządkowaniem molekuł substratu i reagenta ulegających orientacyjnej polaryzacji [45]. Binner i in. [46] wyjaśnili wzrost szybkości syntezy węgla tytanu w polu mikrofal wzrostem wartości współczynnika A w równaniu Arrheniusa, odpowiadającego zmianom entropowym i wyrażającego prawdopodobieństwo zderzeń międzycząsteczkowych, których efektywność zależy od wzajemnej orientacji cząsteczek, mogącej ulec zmianie pod wpływem przyłożonego promieniowania mikrofalowego.

Dandia i współpracownicy [47] zaproponowali inny mechanizm przyspieszenia reakcji. Prowadzona przez nich synteza tetracyklicznych dihydro-1,4-benzotiazepin (Schemat 4), aktywowana mikrofalami, pozwalała uzyskać 77% wydajność po 17 minutach, podczas gdy w wariancie tradycyjnym udawało się jedynie otrzymać 36% wydajności i to po 2 godzinach ogrzewania.



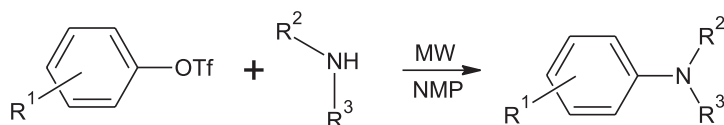
Schemat 4

W ramach wyjaśnienia, autorzy zasugerowali, że bardziej polarny kompleks aktywny (TS) ogrzewa się w szybszym tempie niż mało polarne substraty (GS), co jest wynikiem lepszego pochłaniania mikrofal przez bardziej polarne cząsteczki. W ten sposób, przyłożone promieniowanie mikrofalowe wpływa wyraźnie na różnicę energii między substratami a stanem przejściowym, dzięki czemu wartość energii aktywacji reakcji prowadzonej w polu mikrofal jest znacznie mniejsza niż w przypadku tej samej reakcji prowadzonej w sposób tradycyjny (Rys. 3).



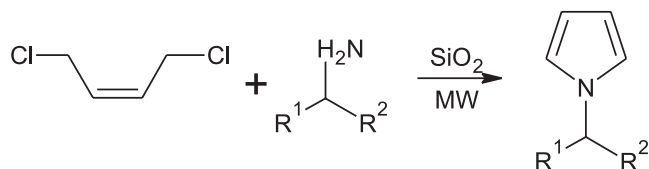
Rysunek 3. Zmiana energii aktywacji pod wpływem mikrofal w przypadku, gdy kompleks aktywny jest bardziej polarny niż stan podstawowy [45]

Promieniowanie mikrofalowe może wpłynąć nie tylko na szybkość reakcji chemicznych, ale również na ich kierunek, wydajność i selektywność. W literaturze znane są syntezy, które zachodzą tylko w polu mikrofal, a których nie można przeprowadzić w sposób tradycyjny. Taką reakcją jest aktywowanie mikrofalami arylowanie drugorzędowych amin trifluorometanosulfonianami aryłowymi w 1-metylo-pirydyno-2-onie (Schemat 5) [48]. Bez użycia jakiegokolwiek katalizatora, reakcja ta biegnie w obecności mikrofal w ciągu 45–60 minut, podczas gdy tradycyjne ogrzewanie wspomnianych reagentów, w tej samej temperaturze, nawet przez 2 dni nie daje mierzalnych ilości oczekiwanych pochodnych aniliny.



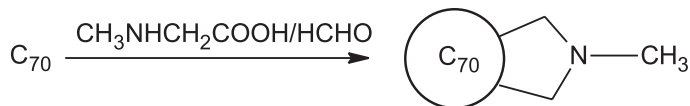
Schemat 5

Innym przykładem może być zachodząca w obecności mikrofal reakcja *cis*-1,4-dichloro-2-butenu z odpowiednimi aminami, aminoalkoholami i aminoestrami na silikażelu, prowadząca do otrzymania pochodnych pirolu (Schemat 6). Produktem tej samej reakcji prowadzonej w sposób tradycyjny, w takich rozpuszczalnikach jak toluen, DMF, metanol lub benzen w temperaturze 50–60°C, jest 3-pirolina [49].



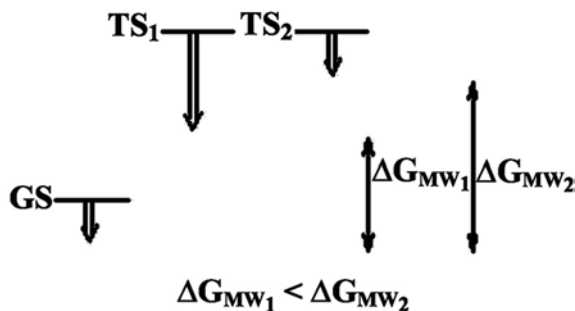
Schemat 6

Langa i in. [50–52], badając syntezę izomerycznych *N*-metylopirolidynofulerenów (Schemat 7), zaproponowali wyjaśnienie wpływu mikrofal na selektywność reakcji chemicznych.



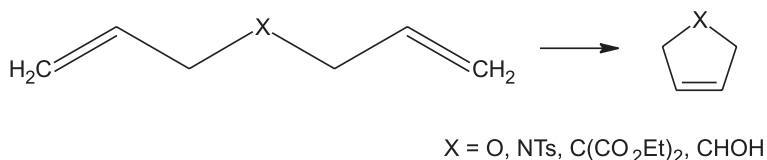
Schemat 7

Według nich, w przypadku konkurencyjnych reakcji, posiadających ten sam stan podstawowy (*GS*), ale różne stany przejściowe, promieniowanie mikrofalowe faworyzuje tę drogę syntezy, która odznacza się bardziej polarnym stanem przejściowym (*TS*) (Rys. 4).



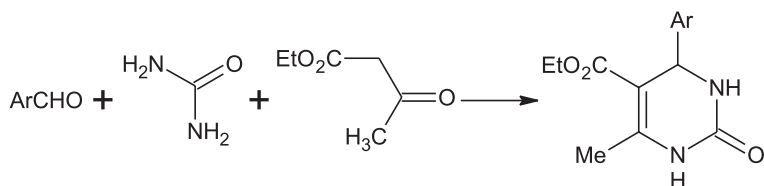
Rysunek 4. Wpływ promieniowania mikrofalowego na selektywność reakcji [45]

O tym, jak duży jest wpływ promieniowania mikrofalowego na przebieg reakcji decyduje kilka czynników. Jednym z nich jest polarność rozpuszczalnika, stanowiącego środowisko reakcji. Im mniej polarny rozpuszczalnik, tym większy efekt przyłożonego promieniowania. Berlan i jego współpracownicy [53] zauważyli, że reakcja 2,3-dimetylo-1,3-butadienu z ketonem metylowinylowym przebiega znacznie szybciej w środowisku mało polarnego ksylenu, niż bardziej polarnego eteru dibutylowego. Mało polarne rozpuszczalniki, tj. ksylen, toluen, węglowodory, nie absorbują lub też absorbują w bardzo niewielkim stopniu promieniowanie mikrofalowe, przez co prawie cała energia przyłożonego pola może być pochłonięta przez reagenty. Jeżeli są one polarne, to różnica między ogrzewaniem tradycyjnym a wykorzystaniem mikrofal może być wyraźna [45]. Znaczne zwiększenie wydajności reakcji prowadzonych w rozpuszczalniku, który nie absorbuje promieniowania z zakresu mikrofal, np. dichlorometanu, zaobserwowano w przypadku cyklizacji m.in. eterów diallilowych oraz dialliloamin katalizowanych kompleksami rodzaju [54] i rutenu [55, 56] (Schemat 8, Δ : 5 godz., 75%; MW: 5 min, 97%).



Schemat 8

Użycie rozpuszczalnika o dużej polarności powoduje, że mikrofałe są pochłaniane głównie przez polarne cząsteczki rozpuszczalnika, a zatem należy się spodziewać, że szybkość tak prowadzonej reakcji będzie zbliżona do tej, którą obserwuje się przy tradycyjnym ogrzewaniu [45]. Badania Ranera i Straussa [57] potwierdzają słuszność tego stwierdzenia. Wyznaczone przez nich parametry równania Arrheniusa dla reakcji estryfikacji kwasu 2,4,6-trimetylobenzoowego 1-propanolem, przebiegającej w polu mikrofal, nie różniły się od wartości uzyskanych dla tradycyjnego sposobu ogrzewania. Podobny efekt zauważyli Stadler i Kappe [58], którzy badali syntezę Biginelliego dihydropiryminy (Schemat 9), prowadzoną w etanolu pod ciśnieniem atmosferycznym w sposób tradycyjny oraz w polu mikrofal. Znaczny wzrost szybkości reakcji oraz wydajności zaobserwowano dopiero wtedy, gdy wspomnianą reakcję prowadzono bez rozpuszczalnika. Brak rozpuszczalnika, oprócz korzyści wynikających z łatwiejszego wydzielenia produktów oraz zmniejszenia kosztów i ilości odpadów, pozwala bowiem ograniczyć oddziaływanie między materią a promieniowaniem mikrofalowym tylko do reagentów, przez co efekt działania mikrofal jest maksymalny [45].

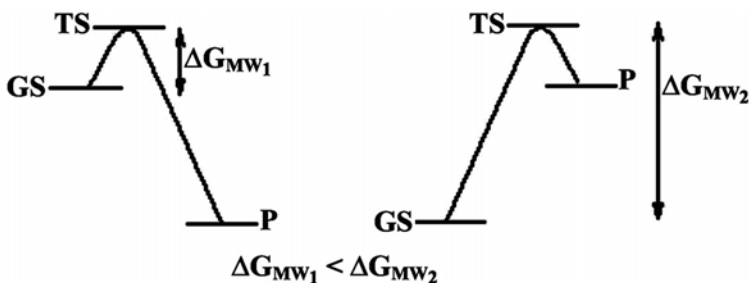


Schemat 9

Sama polarność ośrodka nie determinuje jednak wielkości efektu mikrofalowego. Przykładowo, Raner i Strauss [59] nie zaobserwowali żadnego wpływu mikrofal na przebieg reakcji Dielsa–Aldera pomiędzy antracenenem i maleinianem dietylu, mimo iż była ona prowadzona we wrzącym *o*-ksylenie. Duże znaczenie ma bowiem również mechanizm reakcji. Ponieważ zmiana przebiegu syntez organicznych pod wpływem mikrofal jest wynikiem pochłaniania promieniowania przez środowisko reakcji, zachodzącego według mechanizmu orientacyjnej polaryzacji dipoli, siła efektu mikrofalowego zależeć będzie od tego, jak bardzo polarność układu zmienia się w czasie postępu reakcji. Znacznego wpływu można oczekiwać w przypadku tych procesów, w których polarność rośnie w trakcie trwania reakcji, poczynając od stanu

podstawowego poprzez stan przejściowy. Większa stabilizacja stanu przejściowego niż stanu podstawowego wiąże się ze zwiększeniem reaktywności na skutek zmniejszenia energii aktywacji (Rys. 3). A zatem, jeżeli polarność stanu podstawowego będzie zbliżona do polarności stanu przejściowego, jak to ma miejsce w przypadku cykloaddycji Dielsa–Aldera, przegrupowania Cope’a lub też reakcji enów, wpływ promieniowania mikrofalowego będzie nieznaczny. Znaczna różnica w polarności między stanem podstawowym a stanem przejściowym, dająca się zaobserwować np. w reakcjach alkilowania amin, addycji do grupy karbonylowej, substytucji nukleofilowej S_N2 albo β -eliminacji, spowoduje już znaczny efekt mikrofalowy [45].

Istotne znaczenie odgrywa ponadto pozycja stanu przejściowego w stosunku do stanu podstawowego. Jeżeli reakcja charakteryzuje się małą energią aktywacji, wówczas stan przejściowy przypomina stan podstawowy (stan przejściowy typu reagentów). Związana z tym mała różnica polarności między stanem podstawowym a przejściowym powoduje, iż wpływ promieniowania mikrofalowego na przebieg takiej reakcji będzie niewielki. Jeżeli natomiast energia aktywacji jest duża, stan przejściowy pojawia się znacznie później, jako stan przejściowy typu produktów. Duża różnica w polarności między stanem podstawowym a przejściowym odpowiada tym razem za wyraźne zmiany w przebiegu reakcji pod wpływem pola mikrofal (Rys. 5) [45]. Powyższą tezę potwierdził Lewis [60], który zauważył, że promieniowanie mikrofalowe ma większy wpływ na procesy powolne niż na przebiegające z dużą szybkością, nie uwzględniając oczywistych efektów ekonomicznych.



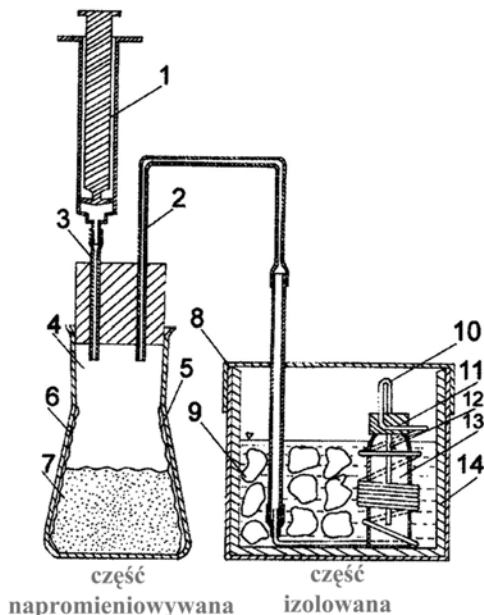
Rysunek 5. Wpływ wielkości energii aktywacji na rozmiar efektu mikrofalowego [45]

3. URZĄDZENIA WYKORZYSTYWANE W TRAKCIE PRACY Z MIKROFALAMI

Urządzenia wykorzystywane w syntezie organicznej wspieranej mikrofalami podzielić można na dwie grupy: pracujące w polu pojedynczej fali stojącej lub pracujące w układzie takich fal. Kryterium podziału stanowi rozkład promieniowania w przestrzeni, w której znajduje się naczynie z mieszaniną reakcyjną. W kuchenkach pracujących w układzie kilku fal, źródło promieniowania, zazwyczaj magneton, jest najczęściej zamontowane bezpośrednio w komorze urządzenia, której roz-

miar i kształt pozwala na prowadzenie reakcji przy użyciu dużych ilości reagentów. Wyemitowane promieniowanie ulega odbiciu od metalowych ścian komory, generując w ten sposób trójwymiarowy trwały układ fal stojących, wskutek czego pole znajdujące się we wnętrzu kuchenki jest heterogeniczne. Niejednorodność pola, o której świadczy obecność tzw. gorących i zimnych miejsc, nie odgrywa większego znaczenia w przypadku ogrzewania umieszczonej na obrotowym talerzu żywności, będącego pierwotnym zadaniem tego typu urządzeń. Jest ona jednak istotna w syntezie organicznej, zwłaszcza w przypadku próbek o małych objętościach, dla których efektywność ogrzewania może się znacznie zmieniać w zależności od umiejscowienia mieszaniny reakcyjnej w przestrzeni aparatu. Aby osiągnąć powtarzalność wyników należy zastosować duże naczynie reakcyjne oraz efektywne mieszanie reagentów lub obrót mieszaniny reakcyjnej wraz z naczyniem, wewnątrz kuchenki [1, 3, 4, 38].

Typowym przykładem urządzenia pracującego w powyższy sposób jest zwykła domowa kuchenka mikrofalowa, która może generować od trzech do sześciu układów fal stojących. W porównaniu z urządzeniami specjalnie zaprojektowanymi do przeprowadzania syntez organicznych w polu mikrofal, domowe kuchenki mają szereg ograniczeń. Nie są wyposażone w przyrządy umożliwiające kontrolę makroskopowej temperatury napromieniowywanej próbki ani stopnia i miejsca skupienia promieniowania mikrofalowego [1]. Zmiana mocy promieniowania w tych urządzeniach wiąże się tak naprawdę z okresowym wyłączaniem magnetronu. Z tego też powodu, rozkład energii elektromagnetycznej we wnętrzu kuchenki jest nieznan, i tylko jej część jest absorbowana przez próbkę, podczas gdy zdecydowana większość jest przekształcana w ciepło lub wraca do magnetronu [38]. Poza tym, urządzenia te są zaprojektowane dla typowego wsadu o wadze ok. 1 kg i przy pracy z mniejszymi próbkami mogą okazać się zawodne [4]. Pomimo tych wad, jeszcze do niedawna, niemal wszystkie syntezы prowadzone były w zwykłych kuchenkach mikrofalowych domowego użytku. Na ich popularność wpłynęły dostępność, stosunkowo niska cena oraz możliwość prowadzenia kilku syntez w tym samym czasie [1]. Również dziś, kuchenki mikrofalowe pracujące w polu wielokrotnej fali stojącej sprawdzają się w przypadku wielu syntez, zwłaszcza gdy są wyposażone dodatkowo w chłodnicę zwrotną i wentylację [4]. Istotny jest fakt, iż istnieje możliwość zamontowania tego typu oprzyrządowania bez konieczności technicznych zmian w konstrukcji kuchenki. W 2000 r. Soroka i Ciukowska [61] opisali schemat aparatury umieszczonej w całości wewnątrz komory zwykłej kuchenki mikrofalowej domowego użytku, umożliwiającej ilościowe oddestylowanie wody i lotnych węglodorów z próbek gleby (Rys. 6).



Rysunek 6. Schemat aparatury umożliwiającej przeprowadzenie procesu destylacji w kuchence mikrofalowej domowego użytku, bez konieczności jej technicznych modyfikacji:

1 – strzykawka do wydmuchiwania wykraplającej się pary wodnej, 2 – silikonowy wężyk do odprowadzania destylatu, 3 – silikonowy wężyk do wprowadzania powietrza ze strzykawki, 4 – szklany pojemnik dla próbki, 5, 6 – bibuła filtracyjna nasączona roztworem elektrolitu, 7 – próbka gleby, 8 – metalowy pojemnik z wewnętrzną izolacją cieplną, 9 – mieszanina oziębiająca, 10 – chłodnica, 11 – aluminiowa pokrywka, 12 – boczny otwór, 13 – szklany odbieralnik, 14 – warstwa izolacyjna [61]

Opisane przez autorów rozwiązanie zostało wprawdzie wykorzystane do ekstrakcji węglowodorów z wilgotnego gruntu, do ich ilościowego oznaczenia, ale może być z powodzeniem użyte również do innych celów, np. do prowadzenia syntez organicznych. Zastosowany tu metalowy pojemnik stanowił klatkę Faradaya izolującą zawartość od zewnętrznego pola mikrofalowego. To rozwiązanie umożliwiło równoczesne uzyskanie w komorze kucharki mikrofalowej zarówno zimnych, jak i gorących miejsc. Zatem możliwe jest ogrzewanie jedynie kolby z mieszaniną reakcyjną, podczas gdy pozostałe elementy aparatury, np. chłodnica zwrotna, pozostają chłodne. Jedynym ograniczeniem jest tutaj rozmiar komory, w której musi się zmieścić kompletna aparatura do prowadzenia reakcji.

W urządzeniach pracujących w polu pojedynczej fali stojącej, promieniowanie mikrofalowe jest przepuszczane przez komorę długim falowodem, a wytworzona fala stojąca ma maksymalną amplitudę dokładnie w miejscu, gdzie znajduje się naczynie z mieszaniną reakcyjną. Rozmiar komory, a tym samym objętość mieszaniny reakcyjnej, są w tym przypadku ograniczone długością fali generowanego promieniowania, co uniemożliwia prowadzenie syntez w dużej skali. W falowodzie, przed komorą, zainstalowane jest specjalnie urządzenie, które mierzy absorpcję promieniowania mikrofalowego przez próbkę oraz redukuje falę odbitą. W efekcie straty

energii są minimalne, przez co istnieje możliwość osiągnięcia wymaganych dla danej syntezy warunków, przy znacznie niższej mocy promieniowania [38]. W dobrze zaprojektowanym urządzeniu istnieje możliwość uzyskania jednorodnego pola, co pozwala osiągnąć optymalną wydajność oraz lepszą powtarzalność i przewidywalność wyników, nawet w przypadku próbek o małych objętościach. Możliwość uzyskania silniejszego pola umożliwia ponadto przyspieszenie ogrzewania [3].

Jeżeli syntezę prowadzi się w większej skali, należy pamiętać, że wielkość ogrzewanej próbki wpływa na moc użytego promieniowania. Jeżeli np. 3 ml danego rozpuszczalnika można ogrzać do temperatury 150°C w ciągu 20 s przy użyciu promieniowania o mocy 300 W, to do ogrzania 150 ml tego samego rozpuszczalnika, w tym samym czasie potrzebne będzie już promieniowanie o mocy 15 kW [3]. W takim przypadku wygodne staje się wykorzystanie reaktora przepływowego. Ma on kształt rury z materiału przezroczystego dla promieniowania mikrofalowego (kwarcu, teflonu lub wybranego gatunku szkła) umieszczonej we wnętrzu kuchenki mikrofalowej. Czas naświetlania jest wówczas kontrolowany szybkością przepływu mieszaniny reakcyjnej przez reaktor, którego pewne fragmenty, w celu uzyskania możliwości chłodzenia i uniknięcia zjawiska przegrzania, znajdują się poza wnętrzem aparatu. W tego typu reaktorze można prowadzić syntezę biegnące i w rozpuszczalniku, i bez jego udziału [3, 38].

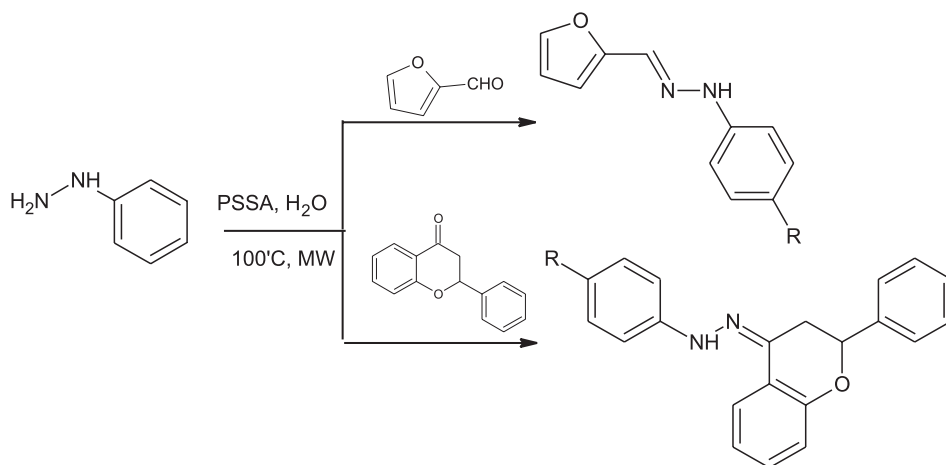
Do dziś do prowadzenia syntez organicznych w obecności mikrofal używa się zarówno przepływowych jak i okresowych reaktorów. Firmy, takie jak CEM Corp. (USA), Milestone Inc. (Włochy), Personal Chemistry AB (Szwecja) czy Prolabo (Francja), w swoich produktach stosują własne rozwiązania, pozwalające na kontrolę mocy promieniowania, temperatury, a także umożliwiające rozszerzenie skali syntez prowadzonych w polu mikrofal [38].

4. ROZWIĄZANIA STOSOWANE W SYNTEZACH PROWADZONYCH Z UŻYCIEM MIKROFAL

Syntezy przebiegające w obecności mikrofal mogą być prowadzone w obecności rozpuszczalnika, bez jego udziału lub też na odpowiednio dobranym nośniku. Dobór odpowiedniej procedury zależy m.in. od właściwości rozpuszczalnika i/lub reagentów oraz warunków, w jakich reakcja zachodzi, i jest szczególnie istotny ze względu na to, iż nawet niewielka zmiana jednego parametru może znacząco zmienić rezultat całego procesu.

Kuchenki mikrofalowe, w których prowadzi się reakcje w obecności rozpuszczalnika, powinny być przystosowane do zamontowania w naczyniu reakcyjnym chłodnicy zwrotnej w taki sposób, by promieniowanie mikrofalowe nie wydostało się poza komorę urządzenia. Jeżeli urządzenia te nie są wyposażone w oprzyrządowanie umożliwiające kontrolę temperatury i ciśnienia, istnieje duże ryzyko wystąpienia eksplozji [38]. Aby do niej nie doszło, reakcje należy prowadzić w otwar-

tym naczyniu albo zastosować wysokowrzące rozpuszczalniki. Należy również pamiętać by temperatura prowadzenia procesu nie przekraczała normalnej temperatury wrzenia rozpuszczalnika o więcej niż 13–26°C. Wprawdzie zjawisko przegrzania przyspiesza reakcje, jednak zbyt wysoka temperatura może doprowadzić do uzyskania wyników zupełnie innych od oczekiwanych [3]. W związku z faktem, iż tego typu syntezy przebiegają zazwyczaj w warunkach identycznych jak w wariancie tradycyjnym, a więc przy tym samym stosunku substratów i w tym samym rozpuszczalniku, jedynym ograniczeniem jest polarność rozpuszczalnika i reagentów. W przypadku niepolarnych reagentów, stosuje się rozpuszczalniki polarne lub niepolarne z dodatkiem silnie polarnych substancji, np. cieczy jonowych [38]. Te ostatnie wydają się szczególnie interesujące ze względu na to, iż bardzo efektywnie absorbują promieniowanie mikrofalowe, a dodatkowo wykazują bardzo niską przewodność par. Są one ponadto znakomitymi rozpuszczalnikami dla wielu związków organicznych, zarówno polarnych, jak i niepolarnych [3]. Popularnym rozpuszczalnikiem wykorzystywanym w reakcjach prowadzonych w obecności mikrofal jest również woda. Jej ogrzewanie w zamkniętym naczyniu powyżej temperatury wrzenia powoduje zmniejszenie polarności. Dzięki temu, nabiera ona pseudo-organicznych właściwości, stając się dobrym rozpuszczalnikiem również dla związków, które w normalnych warunkach się w niej nie rozpuszczają. Duża pojemność cieplna wody pozwala na precyzyjną kontrolę temperatury reakcji prowadzonej w jej środowisku, zaś niepalność zapewnia bezpieczeństwo pracy w przypadku egzotermicznych procesów, prowadzonych pod zwiększonym ciśnieniem [4]. Przykładem reakcji prowadzonej w środowisku wody jest synteza cyklicznych, bicyklicznych i heterocyklicznych hydrazonów, zachodząca w obecności kwasu polistyrenosulfonowego (PSSA), użytego w charakterze katalizatora, którą opisali Polshettiwar i Varma [62] (Schemat 10).



Schemat 10

Reakcje prowadzone bez udziału rozpuszczalnika dotyczą zwykle układów, które w warunkach prowadzenia procesu są homogeniczne, tj. mieszanin ciekłych reagentów lub też połączenie stałego substratu topiącego się lub rozpuszczającego się w ciekłym składniku. Zaletą tej techniki jest możliwość eliminacji pracy z lotnymi i palnymi rozpuszczalnikami, które w trakcie prowadzenia reakcji mogą przyczynić się do niepożądanego wzrostu ciśnienia i eksplozji, zwłaszcza jeżeli syntezę prowadzi się w zwykłej domowej kuchence mikrofalowej. Brak rozpuszczalnika ułatwia ponadto wydzielenie produktów po reakcji, a także zmniejsza koszt syntezy. Jeżeli substraty nie są lotne, tego typu reakcje prowadzi się w otwartym naczyniu [38].

W przypadku prowadzenia syntez na nośniku, jeden z reagentów poddaje się adsorpcji lub innej immobilizacji na powierzchni nośnika, a utworzony w ten sposób układ traktuje się drugim substratem. Reakcja może przebiegać w obecności rozpuszczalnika lub też bez jego udziału. Pierwsza z wymienionych możliwości cieszy się coraz większą popularnością, ze względu na łatwość wydzielenia produktów, która wiąże się jedynie z odsączeniem nośnika, a następnie odparowaniem rozpuszczalnika. W drugim przypadku, rozpuszczalnik jest używany jedynie do zaadsorbowania substratów na nośniku przed reakcją oraz do wymycia produktów po jej zakończeniu. Wadą reakcji prowadzonych na nośniku jest problem kontroli temperatury na powierzchni nośnika, co utrudnia kontrolę przebiegu całego procesu, a przez to ogranicza przewidywalność wyników i ich powtarzalność. [38].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] N.N. Romanova, P.V. Kudan, A.G. Gravis, Y. G. Bundel, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2000, **36**, 10, 1130.
- [2] B.L. Hayes, *Aldrichimica Acta*, 2004, **37**, 2, 66.
- [3] P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 9225.
- [4] F. Mavandadi, A. Pilotti, *DDT*, 2006, **11**, 3/4, 165.
- [5] W. Zieliński, A. Rajca, *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, WNT, Warszawa, 2000
- [6] J.P. Tierney, P. Lidström, *Microwave Assisted Organic Synthesis*, Blackwell Publishing, 2005.
- [7] R.N. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 279.
- [8] R.J. Giguere, T.L. Bray, S.M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 4945.
- [9] K.O.V. Flores, A.P. de Aguiar, M.R.M. P. de Aguiar, L.C. de Santa Maria, *Materials Lett.*, 2007, **61**, 4–5, 1190.
- [10] C.-S. Jia, Y.-W. Dong, S.-J. Tu, G.-W. Wang, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 4, 892.
- [11] M.-S. Park, H.-S. Oh, H. Cho, K.-H. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 6, 1053.
- [12] M.D. Romero, G. Ovejero, M.A. Uguina, A. Rodriguez, J.M. Gómez, *Microporous Mesoporous Materials*, 2007, **98**, 1–3, 317.
- [13] J.J. Caldwell, K.-M. Cheung, I. Collins, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 6, 1053.
- [14] M. Matloobi, C.O. Kappe, *J. Comb. Chem.*, 2007, **9**, 2, 275.
- [15] S. Chandrasekhar, P. Karri, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 5, 785.
- [16] T. Guo, R.C. Hunter, R. Zhang, W.J. Greenlee, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 4, 613.

- [17] J. Pospíšil, M. Potáček, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 2, 337.
- [18] M. Mabrouk, K. Bougrin, R. Benhida, A. Loupy, M. Soufiaoui, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 3, 443.
- [19] A. Ueki, Y. Nakahara, H. Hojo, Y. Nakahara, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 10, 2170.
- [20] A.R. Katritzky, P. Angrish, *Synthesis*, 2006, **24**, 4135.
- [21] M. Quai, C. Repetto, W. Barbaglia, E. Cereda, *Tetrahedron Letters*, 2007, **48**, 7, 1241.
- [22] N. Gupta, Sonu, G.L. Kad, J. Singh, *Catal. Commun.*, 2007, **8**, 9, 1323.
- [23] M. Torincsi, P. Kolonits, E. Palosi, L. Novak, *Synthesis*, 2007, **2**, 284.
- [24] J.D. Moseley, P. Lenden, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 19, 4120.
- [25] A.K. Sinha, A. Sharma, A. Swaroop, V. Kumar, *Tetrahedron*, 2007, **1154**, 1–2, 473.
- [26] H. Staroszczyk, P. Tomasik, P. Janas, A. Poreda, *Carbohydr. Polym.*, 2007, **69**, 2, 299.
- [27] S.P. Meenakshisundaram, M. Gopalakrishnan, S. Nagarajan, N. Sarathi, *Catal. Commun.*, 2007, **8**, 4, 713.
- [28] E. Gershonov, E. Katz, Y. Karton, Y. Zafrani, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 18, 3762.
- [29] M.S. Park, H.S. Oh, H. Cho, K.H. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 6, 1053.
- [30] M.A. Letavic, K. S. Ly, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 13, 2339.
- [31] M.L.N. Rao, D.K. Awasthi, D. Banerjee, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 3, 431.
- [32] A. Artillo, G. D. Sala, M. De Santis, A. Llordes, S. Ricart, A. Spinella, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 6, 1277.
- [33] Z. Biyiklioglu, H. Kantekin, M. Oezil, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 12, 2436.
- [34] K. Arya, M. Agarwal, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2007, **17**, 1, 86.
- [35] G. Shanthi, G. Subbulakshmi, P.T. Perumal, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 9, 2057.
- [36] Y. Wada, T. Kobayashi, H. Yamasaki, T. Sakata, N. Hasegawa, H. Mori, Y. Tsukahara, *Polymer*, 2007, **48**, 6, 1441.
- [37] T. Sun, D. Zhou, F. Mao, Y. Zhu, *Eur. Polym. J.*, 2007, **43**, 2, 652.
- [38] D.V. Kuznetsov, V.A. Raev, G.L. Kuranov, O.V. Arapov, R.R. Kostikov, *J. Org. Chem.*, 2005, **41**, 12, 1719.
- [39] M. Larhed, A. Hallberg, *DDT*, 2001, **6**, 8, 406.
- [40] R. von Hippel, *Dielektryki i fale*, PWN, Warszawa, 1963
- [41] K. Chaczatryan, G. Chaczatryan, A. Danel, P. Tomasik, *Pol. J. Chem.*, 2003, **77**, 9, 1141.
- [42] M. Sridhar, R.M. Rao, N.H.K. Baba, R.M. Kumbhare, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 18, 3171.
- [43] R. Laurent, A. Laporterie, J. Dubac, S. Lefeuvre, M. Audhuy, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 7099.
- [44] D.A. Lewis, J.D. Summers, T.C. Ward, J.E. Grath, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1992, **30**, 1647.
- [45] L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 9199.
- [46] J.G.P. Binner, N.A. Hassine, T.E. Cross, *J. Mater. Sci.*, 1995, **30**, 5389.
- [47] A. Dandia, M. Sati, K. Arya, A. Loupy, *Heterocycles*, 2003, **60**, 563.
- [48] G. Xu, Y.-G. Wang, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 985.
- [49] F. Aydogan, M. Basarir, C. Yolacan, A.S. Demir, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 39, 9746.
- [50] F. Langa, P. de la Cruz, A. de la Hoz, E. Espildora, F.P. Cossio, B. Lecea, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 2499.
- [51] F. Langa, P. de la Cruz, A. de la Hoz, E. Espildora, F.P. Cossio, B. Lecea, *International Conference on Microwave Chemistry*, Antibes, France, September 4–7, 2000
- [52] A. Diaz-Ortiz, A. de la Hoz, A. Moreno, F. Langa, *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 3659.
- [53] J. Berlan, P. Giboreau, S. Lefeuvre, C. Marchand, *Tetrahedron Lett.*, 1991, **32**, 2363.
- [54] K.G. Mayo, E.H. Nearhoof, J.J. Kiddle, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 1567.
- [55] C. Yang, W.V. Murray, L.J. Wilson, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 1783.
- [56] R. Grigg, W. Martin, J. Morris, V. Sridharan, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 4899.
- [57] K.D. Raner, C.R. Strauss, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 6231.

-
- [58] A. Stadler, C.O. Kappe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2000, **27**, 1363.
[59] K.D. Raner, C.R. Strauss, F. Vyskoc, L. Mokbel, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 950.
[60] D.A. Lewis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, **269**, 21.
[61] J.A Soroka, K. Ciukowska, Patent RP 196196.
[62] V. Polshettiwar, R.S. Varma, *Tetrahedron Lett.*, 2007, 48, **32**, 5649.

Praca wpłynęła do Redakcji 29 października 2007

NOWOCZESNE MATERIAŁY WYBUCHOWE – TRZECIA GENERACJA

MODERN HIGH EXPLOSIVES – THIRD GENERATION

Bogdan Zygmunt

*Wydział Mechatroniki Wojskowej Akademii Technicznej
ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa*

Abstract

Wstęp

1. Epoka prochu czarnego
2. Wybuchowe związki chemiczne – druga generacja materiałów wybuchowych
3. Nowoczesne odmiany materiałów wybuchowych – trzecia generacja.
 - 3.1. Saletrol (ANFO)
 - 3.2. Zawiesinowe materiały wybuchowe
 - 3.3. Emulsyjne materiały wybuchowe

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. inż. Bogdan Zygmunt specjalizuje się w badaniach i zastosowaniach materiałów wybuchowych oraz paliw raketowych w technice uzbrojenia. Absolwent Wydziału Chemii i Fizyki Technicznej Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie (1972), gdzie pracował jako adiunkt do r. 1988. W latach 1989–2000 był zastępcą dyrektora Instytutu Przemysłu Organicznego w Warszawie, następnie, w latach 2001–2004, był doradcą prezesa zarządu i wiceprezesem ds. rozwoju w Przedsiębiorstwie Innowacyjno-Wdrożeniowym WIFAMA-PREXER sp. z o.o. w Łodzi. Obecnie jest profesorem w WAT i prodziekanem ds. naukowych na Wydziale Mechatroniki.

ABSTRACT

Explosives are chemical compounds or mixtures which, under the influence of an external energetic stimulus of sufficient intensity, develop a rapid exothermic reaction generating large quantity of gas at very high pressure and temperature. Explosives are a chemical energy source of high power (quantity of energy released in a time unit) and high density (quantity of energy per unit of volume). From the application point of view, explosives are divided into blasting, propelling and initiating ones. Of these, blasting explosives are the most common and their production worldwide reaches many millions of tons a year. Detonation is the basic form of their explosive transformation. It can be started by a relatively intense energetic stimulus, for example by a disruptive or other detonator. The linear velocity of propagation of explosive's chemical decomposition during detonation (detonation velocity) reaches several thousand meters per second. During detonation of a blasting explosive, the pressure of detonation products reaches the level of several GPa for mining explosives and as much as 50 GPa for the most powerful military explosives. The detonation pressure value is the measure of an explosive's brisance. It is the brisance that is used to destroy (crush) the structure of a medium.

Due to the fast development of mining industry, the demand for effective, safe and inexpensive mining explosives was growing. In the mid-fifties of the 20th century new types of blasting explosives appeared on the US market without typical explosive material as part of the composition. The materials were a mixture of ammonium nitrate as oxidant (base ingredient) and an organic or inorganic combustible ingredient. Within a short time, ammonium nitrate fuel oil (ANFO), a mixture of granulated ammonium nitrate and fuel oil characterized by a good flow handy in use, became the most widely used material. Nowadays, ANFO makes more than half of all explosives used in the mining industry worldwide. Simultaneously, another revolutionary innovation was introduced – substantial quantity of water, previously regarded as an ingredient that ruined the explosive properties of mixtures, was purposefully added to the explosive composition. The resulting slurry and emulsion explosives containing a saturated water solution of ammonium nitrate had a semi-liquid consistency, which made it possible to mechanise their manufacture and to load boreholes with explosives on the mining site.

The author has specified new, safe varieties of explosives which do not contain typical explosive compounds, with ammonium nitrate as a predominant ingredient. They are named „third generation explosives”, the first generation being black gunpowder used for a millennium as the versatile explosive and the second generation being explosive chemical compounds (mostly nitrocompounds, aromatic nitroamines and the esters of nitric acid(V) and aliphatic polyalcohols).

In Poland, a research on new varieties of third generation explosives was started in the early 1970s at IPO (ammonium nitrate type) and at WAT (slurry and emulsion type). Based on the research, several modern versions of explosives were developed and brought into production to be used subsequently in the country's open and underground pits.

The paper presents the basic historical developments in the field of mining explosives, from black gunpowder to modern safe materials devoid of explosive constituents. Based on the author's own research, the physical and chemical properties of third generation explosives have been characterized in depth, such as ANFO, slurries and emulsions. Particular attention has been paid to the physical structure of mixtures, which plays a key role in determining their explosive characteristics.

Keywords: mining high explosives, history of development, explosive properties

Słowa kluczowe: górnictwo, materiały wybuchowe, historia rozwoju, właściwości wybuchowe

WSTĘP

Materiały wybuchowe (MW) to związki chemiczne lub mieszaniny, w których pod wpływem zewnętrznego impulsu energetycznego o odpowiedniej intensywności rozwinię się szybka, egzotermiczna reakcja z wydzieleniem dużych ilości gazów o bardzo wysokim ciśnieniu i temperaturze. MW są chemicznymi źródłami energii o wielkiej mocy (ilości energii uwalnianej w jednostce czasu) i wysokiej gęstości energii (ilości energii zawartej w jednostce objętości). Ze względu na zastosowania praktyczne, rozróżnia się MW kruszące, miotające oraz inicjujące. Najbardziej rozpowszechnione są MW kruszące, produkowane na świecie w skali wielu milionów ton rocznie. Kruszące MW charakteryzują się umiarkowaną wrażliwością na bodźce energetyczne, są więc względnie bezpieczne w produkcji, magazynowaniu i stosowaniu. Podstawowym rodzajem ich przemiany wybuchowej jest detonacja, którą można wywołać odpowiednio intensywnym impulsem energetycznym, np. spłonką pobudzającą lub detonatorem. Liniowa prędkość rozprzestrzeniania się reakcji chemicznego rozkładu MW w trakcie detonacji (prędkość detonacji) osiąga wartość kilku tysięcy m/s. W czasie detonacji kruszących MW ciśnienie produktów detonacji osiąga poziom kilku GPa (dla górniczych MW), a nawet 50 GPa (dla najsilniejszych wojskowych MW). Wartość ciśnienia detonacji jest miarą kruszności MW. Cechę tę wykorzystuje się do niszczenia struktury ośrodka (kruszenia).

Przez wiele stuleci uniwersalnym MW był proch czarny stanowiący drobnodziarnistą mieszaninę azotan(V) potasu (saletry), węgla drzewnego i siarki. Szybki rozwój chemii i technologii MW, który rozpoczął się na początku XIX w., doprowadził do odkrycia wielu stosowanych do dziś związków chemicznych o własnościach wybuchowych. Wynalazki i technologie opracowane przez Alfreda Nobla w drugiej połowie XIX w. – spłonka pobudzająca oraz produkcja nitrogliceryny (triazotan(V) gliceryny) i dynamitu – przyczyniły się do masowego użycia kruszących MW (zwłaszcza zawierających nitroglicerynę) przy budowie tuneli komunikacyjnych, portów, kanałów i dróg. W pierwszej połowie XX w. sformułowano teorię detonacji, zbadano i zastosowano efekt kumulacji wybuchowej w pociskach przeciwpancernych, zastosowano w technice wojskowej silne kruszące MW, jak trotyl, tetryl, pentryt, heksogen, oktogen i in.

W związku z szybkim rozwojem przemysłu wydobywczego surowców mineralnych, rosło zapotrzebowanie na efektywne, bezpieczne i tanie górnicze MW. W połowie lat pięćdziesiątych XX w. pojawiły się w Stanach Zjednoczonych nowe rodzaje kruszących MW, nie zawierające w składzie klasycznego związku wybuchowego. Materiały te były mieszaninami saletry amonowej, jako utleniacza, stanowiącej podstawowy składnik, oraz organicznego lub nieorganicznego składnika palnego. Największe zastosowanie w stosunkowo krótkim czasie znalazł saletrol (ANFO), będący mieszaniną granulowanej saletry amonowej z olejem napędowym, charakteryzujący się dobrą sypkością, przydatną w użytkowaniu. Saletrol stanowi obecnie ponad połowę zużywanych w światowym górnictwie materiałów wybucho-

wych. W tym samym czasie dokonano drugiej rewolucyjnej innowacji – do składu chemicznego materiału wybuchowego celowo i w znacznych ilościach wprowadzono wodę, uważaną do tej pory za składnik niszczący własności wybuchowe mieszanin. Zawiesinowe i emulsyjne materiały wybuchowe zawierające wodny nasycony roztwór saletry amonowej cechowała półpłynna konsystencja, co umożliwiło zmechanizowanie produkcji oraz ładowania materiałem otworów strzałowych w kopalniach.

Autor określił nowe, bezpieczne odmiany MW, nie zawierające klasycznych związków wybuchowych, z saletrą amonową jako przeważającym składnikiem, nazwą: trzecia generacja materiałów wybuchowych. Pierwszą generacją był proch czarny, przez tysiąclecie spełniający rolę uniwersalnego MW. Druga generacja MW to związki chemiczne o własnościach wybuchowych (głównie nitrozwiązki i nitroaminy aromatyczne oraz estry kwasu azotowego (V) i polialkoholi alifatycznych.

Tendencja wypierania z użycia tradycyjnych materiałów, zawierających klasyczne składniki wybuchowe, dominuje we wszystkich krajach posiadających rozwinięty przemysł wydobywczy. Badania nowych odmian MW trzeciej generacji w Polsce rozpoczęto na początku lat siedemdziesiątych XX w. w Instytucie Przemysłu Organicznego w Warszawie (saletrole) oraz w Wojskowej Akademii Technicznej (zawiesinowe oraz emulsyjne materiały). Na tej podstawie opracowano i wdrożono do produkcji kilka wersji nowoczesnych MW wykorzystanych w krajowych kopalniach odkrywkowych i podziemnych.

W pracy przedstawiono podstawowe fakty historyczne dotyczące rozwoju dziedziny górniczych MW, poczynając od prochu czarnego, a na nowoczesnych, bezpiecznych MW niezawierających wybuchowych składników kończąc. Na podstawie badań własnych autora, szerzej opisano fizykochemiczne własności MW trzeciej generacji: saletrołu oraz zawiesinowych i emulsyjnych MW. Szczególną uwagę zwrócono na strukturę fizyczną mieszanin, odgrywającą kluczową rolę w kształtowaniu ich parametrów wybuchowych.

1. EPOKA PROCHU CZARNEGO

Za najstarszy MW, którego cechą charakterystyczną była zdolność do palenia bez dostępu powietrza, uważa się mieszaninę drobno sproszkowanych substancji: saletry potasowej, węgla drzewnego i siarki, nazwaną prochem czarnym. Za wynalazców prochu czarnego uważa się Chińczyków, którzy ponad dziesięć wieków temu zauważyli, że wspomniana wyżej mieszanina sproszkowanych substancji posiada zdolność do łatwego zapłonu i gwałtownego spalania z wydzielaniem gazów i jasnego dymu. Mieszanina zawdzięcza swoją nazwę barwie węgla drzewnego, która pokrywa biały kolor saletry i jasnożółty siarki. Wymienione trzy podstawowe składniki prochu czarnego były wówczas dostępne na obszarze Azji, gdzie sięgały rozległe wpływy polityczne i powiązania handlowe imperium chińskiego. Najtrudniejszym do zdobycia składnikiem była saletra potasowa, zwana też indyjską – od miejsca pochodzenia tego minerału. Łatwo zapalna mieszanina, wytwarzająca intensywny

plomień i duże ilości jasnego dymu była stosowana do celów sygnalizacyjnych oraz widowiskowych. Tzw. fajerwerki (sztuczne ognie), zachwycające widzów w czasie nocnych pokazów pirotechnicznych, wywodzą się z Chin, skąd rozpowszechniły się na cały świat [1].

Za przełomowy w karierze prochu czarnego należy uznać moment, kiedy systematycznym zbadaniem tajemniczej mieszaniny zajął się angielski franciszkanin Roger Bacon (r. 1267). Tego średniowiecznego uczonego można uznać za pierwszego europejskiego badacza, który swoje przemyślenia weryfikował eksperymentalnie. Bacon podał skład chemiczny prochu czarnego, według niego, najlepszy do celów wojennych: 7 części wagowych saletry potasowej (co odpowiada 41,2%) oraz po 5 części wagowych węgla drzewnego i siarki (po 29,4%). W późniejszych czasach ustalono optymalny skład prochu, obowiązujący obecnie – 75% saletry, 15% węgla i 10% siarki.

W średniowiecznej Europie panowały wyjątkowo sprzyjające warunki do wykorzystania prochu czarnego. Długotrwałe wojny, toczone między królestwami na całym kontynencie, sprzyjały powstawaniu i wytwarzaniu nowych rodzajów broni. Każdy z władców dbał o liczebność swojej armii i o jej bojowe wyposażenie, dające przewagę nad przeciwnikiem. Prymitywna broń palna, którą stosowali Arabowie w walkach z krzyżowcami, musiała zwrócić uwagę na wykorzystanie energii prochu czarnego do miotania pocisków. W 1380 r. niemiecki franciszkanin Berthold Schwartz zakończył badania dotyczące ładunków prochu czarnego do miotania kamiennych i metalowych kul, które okazały się efektywnym narzędziem do niszczenia z bezpiecznej odległości murów obronnych ówczesnych warowni.

Bardzo ważną okolicznością w rozwoju broni palnej był poziom techniczny ówczesnej metalurgii. W chrześcijańskiej Europie, jak nigdzie indziej na świecie, rozwinęła się sztuka odlewania dzwonów (ludwisarstwo), niezbędnego atrybutu prestiżu każdej świątyni. Dobrze opanowaną technikę odlewania dzwonów ze spiżu – stopu miedzi i cyny – zaadaptowano do wytwarzania pierwszych moździerz o stosunkowo krótkiej lufie. Kształty dzwonu i moździerza są podobne, a różnice można sprowadzić do proporcji geometrycznych (Rys. 1) [2]. Takie były początki nowego rodzaju groźnej broni – artylerii, zdolnej miotać pociski o dużej masie na znaczną odległość, z dość dobrą dokładnością. Kilka wieków później Napoleon uznał artylerię za „boga wojny” – rodzaj broni niejednokrotnie rozstrzygającą losy bitew i wojen.



Rysunek 1. Ilustracja podobieństwa kształtów dzwonu i luf wykonywanych techniką odlewania ze spiżu w glinianych formach

Do połowy XIX w. proch czarny był jedynym i uniwersalnym materiałem wybuchowym stosowanym do celów wojennych i dopiero znacznie później wykorzystywanym w górnictwie skalnym. W zależności od stworzonych warunków palenia, proch czarny wykorzystywany był do wykonania różnych funkcji. Główne zastosowanie prochu jako miotającego MW wykorzystywało właściwość szybkiego wytworzenia ciśnienia w lufie do miotania pocisków na znaczne odległości. Proch czarny pełnił również funkcję paliwa raketowego wykorzystywanego w działaniach wojennych do ostrzeliwania rozległych celów (miasta) pociskami zapalającymi [3]. Proch czarny posiada także własności kruszące. Zapalenie ładunku prochu zamkniętego wewnątrz żeliwnej kuli powoduje gwałtowny wzrost ciśnienia prowadzący do rozerwania ścianek na fragmenty rozlatujące się z dużą prędkością. Taka była zasada rażenia pocisków typu szrapnel lub kartacz. Na większą skalę kruszące własności prochu wykorzystano po raz pierwszy w Europie Środkowej, w XVI w., do urabiania złóż rud metali.

Do inicjowania ładunków miotających lub wybuchowych również używano prochu czarnego w postaci sznurów nasyconych składnikami prochu (lonty), rurek napełnionych ubitym prochem lub usypanej luźno na gruncie tzw. ścieżki prochowej. Bardzo finezyjny wyrób z prochem czarnym pojawił się w końcowych latach jego hegemonii jako uniwersalnego środka wybuchowego. W 1831 r. Wiliam Bickford na maszynie do wyrobu sznurów otoczył ścieżkę sypanego prochu bawełnianym opłotem wytwarzając lont prochowy, do dziś noszący nazwę lontu Bickforda. Dobra niezawodność i powtarzalność szybkości palenia lontu prochowego zdecydowanie podniosła bezpieczeństwo prac strzałowych w górnictwie, przyczyniając się do szybkiej popularyzacji nowego środka inicjowania.

Epoka stosowania prochu czarnego jako uniwersalnego wojskowego i górniczego MW trwała ponad tysiąc lat i została zamknięta w końcu XIX w. dzięki osiągnięciom naukowym uzyskanym w dziedzinie chemii organicznej.

2. WYBUCHOWE ZWIĄZKI CHEMICZNE – DRUGA GENERACJA MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH

Od połowy XIX w. szybkość wydarzeń w dziedzinie materiałów wybuchowych uległa przyspieszeniu dzięki nowym odkryciom chemików. Włoch Ascanio Sobrero w reakcji kwasu azotowego z gliceryną (1846 r.) otrzymał trójazotan gliceryny (nitroglicerynę), której silne wybuchowe własności wkrótce wykorzystano na całym świecie. W tym samym czasie Christian Schoinbein, traktując celulozę (bawełnę) kwasem azotowym, otrzymał nitrocelulozę, którą nazwano bawełną strzelniczą (*gun-cotton*). W 1863 r. niemiecki chemik Joseph Wilbrand otrzymał trójnitrotoluen (trotyl), który pół wieku później ostatecznie zastąpił proch czarny w roli wojskowego kruszącego MW.

Własności palne nitrocelulozy, brak substancji stałych w produktach spalania oraz znaczna energia uwalniana w trakcie palenia szybko zwróciły uwagę na możliwość zastosowania nowego produktu jako materiału miotającego, zwłaszcza dla ciężkiej artylerii. W drugiej połowie XIX w. ogromny postęp dokonał się również w metalurgii, zwłaszcza w Niemczech i w Anglii, w dużej mierze dzięki rozwojowi komunikacji kolejowej. Nowe wynalazki były równolegle wprowadzane do techniki wojskowej. Spiszowe działa zostały zastąpione lżejszymi, lecz znacznie bardziej wytrzymałymi działami ze stalowymi lufami, wyposażonymi w zamek odtylcowy. Zastosowano również gwintowanie lufy, co nadawało pociskom w locie ruch obrotowy wokół osi, zdecydowanie poprawiając celność strzelania. Najslabszym składnikiem broni palnej okazał się tradycyjny materiał miotający: proch czarny, przez wiele wieków jej najistotniejszy element. W końcu XIX w. artyleria większości armii stosowała jako podstawowy materiał miotający bawełnę strzelniczą, substancję, której niestabilność chemiczna była przyczyną wybuchów wielu składów amunicji, w tym prawdziwych katastrof w początkach XX w. spowodowanych wybuchami na okrętach wojennych, zakończonych zatopieniem okrętów.

Erę dominacji prochu czarnego zakończyły ostatecznie przełomowe wynalazki Alfreda Nobla [4]. Studiując chemię w Paryżu, młody Nobel spotkał odkrywcę nitrogliceryny A. Sobrero i zafascynował się siłą wybuchu tej substancji. Wspólnie z ojcem i bratem przez następne lata zajmowali się poszukiwaniami bezpiecznej metody produkcji i wykorzystania ogromnej mocy tej oleistej cieczy. Pierwszy sukces badacze osiągnęli w 1863 r., kiedy opracowali skuteczny sposób pobudzania wybuchu nitrogliceryny za pomocą niewielkiego ładunku prochu czarnego, zapalnego lontem Bickforda. Poznali na tyle proces wytwarzania nitrogliceryny, że fabryki produkujące niebezpieczną ciecz szybko powstawały w Europie i w obu Amerykach. Wybuchy instalacji produkcyjnych zdarzały się jednak bardzo często, w jednym z nich zginął brat A. Nobla. W połowie lat sześćdziesiątych XIX w. Nobel dokonał najbardziej znanego odkrycia. Zauważył, że niebezpieczna nitrogliceryna zaabsorbowana w porowatym materiale staje się bezpiecznym, dość odpornym na uderzenie, tarcie i wstrząsy materiałem, zachowującym jednak swoją niszczącą siłę

do wybuchu po sprowokowaniu. W 1867 r. Nobel opatentował dynamit składający się z 75% nitrogliceryny zaabsorbowanej przez 25% ziemi okrzemkowej. Dynamit miał dobre własności plastyczne przydatne w użytkowaniu i był zdecydowanie bardziej bezpieczny w transporcie i magazynowaniu, w porównaniu z nitrogliceryną. Dynamit w czasie następnych kilkunastu lat wyeliminował proch czarny, przede wszystkim do urabiania twardych skał i do prac podwodnych. Dynamit charakteryzuje się wysoką odpornością na oddziaływanie wody, która obniża lub nawet powoduje utratę własności wybuchowych MW, a prochu czarnego w szczególności.

Mniej docenianym, lecz niezwykle istotnym dla dalszego rozwoju MW, wynalazkiem A. Nobla, który przetrwał bez większych zmian do dziś, jest splotka detonująca, zawierająca sprasowany ładunek piorunianu rtęci. Splotka detonująca okazała się kluczem do ujawniania wybuchowej natury wielu związków chemicznych. Umożliwiła odkrycie nowych MW, takich jak trotyl (1863 r.), kwas pikrynowy (1873 r.), tetryl, pentryl, heksogen (początek XX w.).

3. NOWOCZESNE ODMIANY MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH – TRZECIA GENERACJA

W połowie lat pięćdziesiątych XX w. pojawiły się w Stanach Zjednoczonych nowe rodzaje materiałów wybuchowych (MW) nie zawierające w składzie klasycznego związku wybuchowego – nitrozwiązku lub estru kwasu azotowego(V). Materiały te były mieszaninami saletry amonowej jako utleniacza, stanowiącego podstawowy składnik, oraz organicznego lub nieorganicznego składnika palnego. Największe zastosowanie w stosunkowo krótkim czasie znalazł saletrol (ANFO), będący stechiometryczną mieszaniną granulowanej saletry amonowej z olejem napędowym. Saletrol stanowi obecnie ponad połowę zużywanych w światowym górnictwie materiałów wybuchowych [5]. W tym samym czasie dokonano drugiej rewolucyjnej innowacji – do składu chemicznego materiału wybuchowego wprowadzono w znacznych ilościach wodę, uważaną do tej pory za składnik wręcz niepożądany [6]. Zawierające wodny roztwór saletry zawieszinowe wybuchowe cechowała półpłynna konsystencja, co umożliwiło zmechanizowanie produkcji oraz ładowania materiałem otworów strzałowych w kopalniach. W latach siedemdziesiątych XX w. opracowano emulsyjne MW, stanowiące mieszaninę saletrolu z wodą, pozbawione klasycznego składnika wybuchowego. Nieporównanie wyższe bezpieczeństwo w użytkowaniu nowych odmian materiałów wybuchowych oraz ich zadowalające własności energetyczne doprowadziły do szybkiego zastępowania w górniczej technice strzelniczej nitroglicerynowych materiałów wybuchowych, pełniących na tym rynku dominującą rolę przez prawie sto lat, nowymi odmianami mieszanin wybuchowych, zawierającymi saletrę amonową jako podstawowy składnik.

3.1. SALETROL (ANFO)

Jako podstawowy składnik górniczego MW, na masową skalę saletra amonowa (SA) została zastosowana w składzie nitramonu, opracowanego przez M.A. Cooka w połowie lat trzydziestych XX w., w USA. Nitramon zawierał 92% krystalicznej saletry splastyfikowanej, 4% dinitrotoluenu i 4% parafiny. Stosowany był w odkrywkowych kopalniach rud metali i węgla kamiennego. Brak nitrogliceryny w składzie podwyższał bezpieczeństwo pracy, jednak do zainicjowania ładunków nitramonu należało stosować stosunkowo silne detonatory z trotylu lub dynamitu. Przez dwa dziesięciolecia w Ameryce Płn. nitramon był najpopularniejszym MW.

Na początku lat pięćdziesiątych XX w. Robert W. Akre, pracujący jako handlowiec w Hercules Powder Company, zaproponował zastosowanie pyłu węgla kamiennego lub sadzy w roli składnika palnego w mieszaninie z saletrą. Nowa mieszanina wybuchowa zawierała 94% saletry w postaci granulowanej oraz dodatek 6% węgla. Nowy materiał nosił nazwę handlową akremit, od nazwiska wynalazcy. Nowością w opracowaniu technologii tego MW było całkowite wyeliminowanie nitrozwiązków i nitroestrów z receptury MW. Brak niebezpiecznych składników umożliwił wytwarzanie materiału wybuchowego na miejscu jego użycia, w zakładzie górniczym (*in situ*), poprzez proste wymieszanie odważonych składników. Obniżały się więc wyraźnie koszty transportu i magazynowania MW, jak również wzrastał poziom bezpieczeństwa przemysłowego i publicznego. Komercyjny sukces nowego MW przyspieszył próby z zastosowaniem innych składników palnych w mieszaninie z saletrą granulowaną [7].

Niewątpliwym przełomem w górniczej technice strzelniczej było zastosowanie w 1955 r. w kopalniach odkrywkowych rud żelaza należących US Steel Corp. – Oliver Mining Division w USA oraz w Kanadzie, mieszaniny rolniczej granulowanej saletry amonowej i oleju napędowego stosowanego do silników wysokoprężnych. Ciekły składnik wnikał łatwo w pory i w pęknięcia granul, co nadawało heterogenicznej mieszaninie zadowalającą jednorodność i wystarczającą trwałość fizyczną. Za pomysłodawców tego rozwiązania uważa się pracowników firmy Spencer Chemical Company, którzy zachęcili przedsiębiorcę i praktyka w stosowaniu MW – Williama F. LeClaira do prób w kopalni rud żelaza. Materiał zawierający ok. 6% oleju, który został nazwany ANFO (akronim pochodzący od składników – *ammonium nitrate, fuel oil*, polska nazwa – saletrol), w ciągu jednej dekady stał się głównym narzędziem do urabiania złóż surowców mineralnych i w pracach inżynierskich na całym świecie. Ponieważ saletrol nie zawiera nitrozwiązków lub nitroestrów, jest bezpieczny w produkcji i w użyciu, tanie składniki są łatwo dostępne, wytwarzanie *in situ* eliminuje zagrożenie w trakcie transportu, ograniczył znacząco stosowanie dominujących przez prawie wiek nitroglicerynowych MW wynalezionych i rozpowszechnionych przez Alfreda Nobla oraz pozostałych amonosaletraznych MW uwrażliwianych nitrozwiązkami.

Podstawową wadą saletrolu jest higroskopijność, której nie zmniejsza dodatek oleju napędowego. Stosowanie saletrolu w środowisku wilgotnym jest z tej przy-

czynny ograniczone. Parametry detonacyjne saletrolu są znacznie niższe, w porównaniu z własnościami dynamitów. Saletrol charakteryzuje się gęstością poniżej 1 g/cm^3 , a pomierzona prędkość detonacji nie przekracza wartości 4 km/s w warunkach kopalnianych. Z tego powodu, w twardych skałach zdolność urabiania złoża jest niższa, w porównaniu z dynamitem. Do pobudzenia saletrolu w otworach o dużych średnicach należy stosować detonatory wykonane z kruszących MW, zwykle z trotylu lub amonitu, o masie co najmniej kilkuset gramów. Typowy saletrol jest stechiometryczną mieszaniną porowatej SA (94,5%) i oleju mineralnego (5,5%). Olej powinien być tak dobrany, aby nie był zbyt lepki, zwłaszcza w niskiej temperaturze. Powszechnie stosuje się olej napędowy – paliwo do silników wysokoprężnych, z uwagi na jego zdefiniowane własności oraz dostępność.

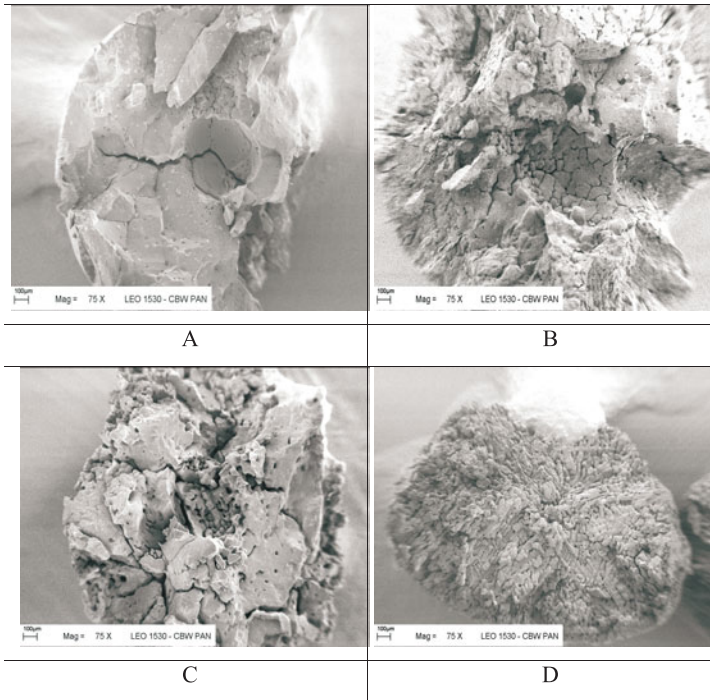
Stosowaną do produkcji saletrolu porowatą SA można wytwarzać dwoma sposobami:

- ze stężonego roztworu saletry o temp. 160°C , metodą granulacji wieżowej;
- z nieporowatej rolniczej SA, stosując obróbkę termiczną [8–11].

W metodzie wieżowej granuluje się roztwór zawierający kilka procent wody. Podczas następującego po granulacji suszenia woda odparowuje, pozostawiając puste przestrzenie, czyli pory. Dalsza część produkcji jest zbliżona do procesu wytwarzania saletry rolniczej. W porównaniu z granulacją nawozowej SA, przy produkcji porowatej SA wprowadzono następujące modyfikacje:

- stosuje się zateżone roztwory saletry o większej zawartości wody (ok. 5%);
- proces suszenia zgranulowanej saletry trwa więc dłużej i bardziej rozbudowane są urządzenia suszące.

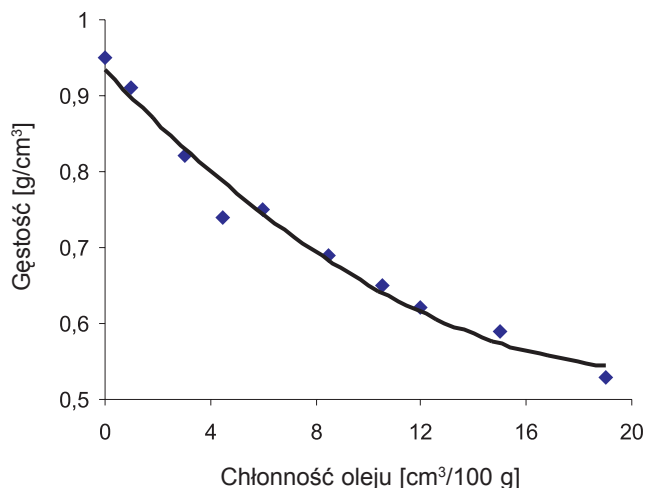
Przetwarzanie saletry rolniczej na produkt porowaty polega na wykorzystaniu przemiany polimorficznej $\text{IV} \leftrightarrow \text{III}$, zachodzącej w temp. 32°C , której towarzyszy zauważalna zmiana gęstości, czego skutkiem jest powstanie porowatych, popękanych granul. W celu otrzymania porowatych granul, saletrę odpowiedniego gatunku poddaje się obróbce cieplnej, polegającej na ogrzaniu powyżej 32°C , utrzymaniu w podwyższonej temperaturze przez określony czas, a następnie ochłodzeniu. W celu uzyskania wysokiej porowatości granul, zabiegi te powtarza się kilkakrotnie. Taką metodą można otrzymać próbki saletry o zróżnicowanej porowatości, mierzonej chłonnością oleju, czyli zdolnością do trwałej absorpcji oleju napędowego. Chłonność oleju jest określana jako największa ilość oleju napędowego, którą może wchłonąć 100 g saletry.



Rysunek 2. Mikroskopowe zdjęcia przełamów granул saletry rolniczej nieporowatej (A), po obróbce termicznej – o chłonności $8 \text{ cm}^3/100\text{g}$ (B), po obróbce termicznej – o chłonności $15 \text{ cm}^3/100\text{g}$ (C) i saletra porowata cewo (D). Powiększenie $75\times$

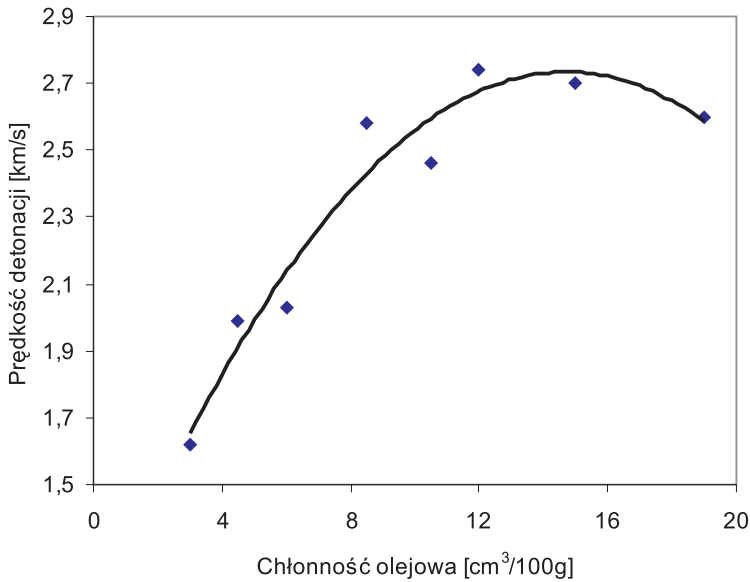
Na Rys. 2 przedstawiono fotogramy przełamów granул saletry o różnej porowatości, wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym. Jako obiekt badań mikroskopowych wybrano przełomy pojedynczych granул saletry rolniczej (nieporowatej) oraz saletry średnio- i wysoko porowatej (chłonności olejowe odpowiednio $8,0$ i $15 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$), otrzymanej w wyniku obróbki termicznej. Dla porównania zamieszczono zdjęcia porowatej SA, otrzymanej specjalnie dla produkcji saletrolu metodą granulacji wieżowej (Rys. 2D). Produkt ten charakteryzuje się chłonnością oleju równą $11 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$.

Ze wzrostem porowatości granул zauważalnie maleje gęstość usypowa SA, ważny parametr użytkowy. Nieobrobiona cieplnie saletra nie wykazywała chłonności oleju, a jej gęstość usypowa wynosiła $0,95 \text{ g/cm}^3$. SA poddana kilku cyklom obróbki termicznej z dodatkiem wody wykazywała chłonność na poziomie $19,0 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ i gęstość usypową $0,53 \text{ g/cm}^3$. Wpływ porowatości granул na gęstość usypową przedstawiono na wykresie (Rys. 3.)



Rysunek 3. Zależność gęstości usypowej granulowanej saletry (SAG) od chłonności olejowej

Prędkość detonacji jest jedną z podstawowych cech MW. Na wykresie (Rys. 4) przedstawiono zależność prędkości detonacji saletrolu od porowatości SAG, z której wykonano ładunek. Jako miarę porowatości przyjęto chłonność oleju przez SAG. Jak wynika z wykresu, początkowo, wraz ze zwiększaniem porowatości SAG, rośnie prędkość detonacji wykonanego z niej saletrolu. Ładunki saletrolu sporządzonego z saletry o chłonności mniejszej niż $3,0 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ nie detonowały w warunkach badania. Minimalna chłonność SAG, przy której obserwowano stabilną detonację całego ładunku, to $3,0 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$, a zmierzona prędkość detonacji wynosiła $1,6\text{--}1,7 \text{ km/s}$. Przy chłonności SAG rzędu $12\text{--}15 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$, prędkość detonacji saletrolu wynosiła ok. $2,7 \text{ km/s}$ i przy zwiększaniu porowatości nie wykazywała tendencji do wzrostu, a wręcz nieznacznie malała. Rozpatrując wykres z Rys. 4 należy zauważyć, że wraz ze wzrostem chłonności olejowej od $3,0$ do $15 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ następuje spadek gęstości ładunku saletrolu o ok. 25% , a mimo to prędkość detonacji wzrasta o ponad 70% . Taki przebieg zależności prędkości detonacji od gęstości jest odmienny od zależności charakterystycznych dla klasycznych MW, dla których wraz ze spadkiem gęstości następuje spadek prędkości detonacji. Punkty pomiarowe na wykresach charakteryzują się znacznym rozrzutem wynikającym z błędów określenia chłonności SAG, a także z niejednorodności mieszaniny spowodowanej spływaniem oleju z powierzchni granul przy mniejszej porowatości saletry oraz niejednorodnością samego ładunku saletrolu.



Rysunek 4. Zależność prędkości detonacji saletrolu od porowatości saletry amonowej

Właściwości wybuchowe saletrolu są w decydującym stopniu zdeterminowane przez porowatość SAG. Zaobserwowany przebieg zależności prędkości detonacji saletrolu od porowatości jest odmienny od zależności typowej dla klasycznych, kryształicznych MW, dla których obserwuje się spadek prędkości detonacji ze wzrostem porowatości ładunku.

3.2. ZAWIESINOWE MATERIAŁY WYBUCHOWE

W połowie lat 50. XX w. nową koncepcję wytwarzania materiałów wybuchowych zaproponował M.A. Cook. Pracując dla Iron Ore Company of Canada, w kopalni Knob Lake na półwyspie Labrador, w grudniu 1956 r. zaproponował do urabiania zawodnionych złóż twardych skał wybuchową mieszaninę saletry amonowej, sproszkowanego aluminium, trotylu oraz wody [6]. Dodatek wody do MW należy ocenić, z perspektywy czasu, jako propozycję rewolucyjną. Do tej pory uważano wodę (nawet wilgoć) za składnik MW niepożądany, obniżający parametry wybuchowe i, w końcowym efekcie, powodujący całkowitą utratę zdolności do wybuchu. Według koncepcji Cooka, woda będąca składnikiem mieszaniny utworzyła stężony roztwór saletry o wysokiej lepkości, w którym zawieszono były cząstki stałe (aluminium, trotyl i nierozpuszczona część saletry). Jako zagęstnik roztworu zastosowano polimery organiczne np. guar gum. Ze względu na półpłynną konsystencję mieszaniny, nazwano ją *slurry blasting explosives* (dla mieszanin z trotylem) lub *slurry blasting agent* (sproszkowane aluminium). Polska nazwa obu typów tych mieszanin

to: zawiesinowe MW. Bezpieczeństwo przy produkcji i w operacjach z zawiesinowymi MW było wyjątkowo wysokie. Praktycznie nie były wrażliwe na bodźce mechaniczne i cieplne. Do pobudzenia takich materiałów należało użyć bardzo silnego detonatora o masie kilku kilogramów. Ponieważ zawierały kilkanaście procent wody, tworzącej z saletrą nasycony roztwór, były również odporne na niszczące działanie wody znajdującej się w otworach strzałowych. Dzięki wysokiej gęstości mieszaniny, wynoszącej nawet $1,5 \text{ g/cm}^3$, w otworze strzałowym można było umieścić ładunek o większej energii wybuchu, co pozwoliło na oszczędności w kosztach wiercenia otworów, przewyższających z reguły koszty użycia materiałów wybuchowych i środków strzałowych. Dzięki wysokiej gęstości, zawiesinowe MW charakteryzują się prędkością detonacji ok. 5 km/s , co powoduje, że efektywnie kruszą twarde skały.

Niska wrażliwość zawiesinowych MW oraz ich płynna konsystencja umożliwiła zastosowanie nowych technik wytwarzania, transportu i mechanicznego ładowania do otworów strzałowych. Zawiesinowe MW znalazły zastosowanie przede wszystkim w kopalniach odkrywkowych w zawodnionych otworach o dużych średnicach. Ponieważ wartość średnicy krytycznej nowych MW z reguły była większa niż 100 mm , w pierwszych kilkunastu latach od wynalezienia nie znalazły zastosowania w kopalniach podziemnych, gdzie strzelania prowadzi się w otworach o mniejszej średnicy. W połowie lat sześćdziesiątych XX w. w pracach prowadzonych przez Cooka i Farnama [12], dotyczących nowych odmian zawiesinowych MW, wykorzystano efekt zwiększania wrażliwości przez mikroskopijne pęcherzyki powietrza zawieszone w fazie ciekłej. Wynaleziona przez M.A. Cooka nowa generacja MW szybko ulegała wzbogaceniu o nowe odmiany. Zespół pracowników M.A. Cooka opracował zawiesinowy MW o niskiej średnicy krytycznej i zdolny do pobudzenia przez sponkę detonującą do strzelań w otworach o małych średnicach. Dodatkowo uwrażliwiający stężony wodny roztwór azotanów nieorganicznych okazał się płatkowany, hydrofobizowany pył aluminiowy. Pierwszy patent na takie rozwiązanie był podstawą uruchomienia produkcji iremitów przez firmę IRECO, założoną przez M.A. Cooka w 1958 r. Materiały te charakteryzowały się wysoką zdolnością do detonacji w ładunkach o małych średnicach, przy jednoczesnej bardzo niskiej wrażliwości na wszystkie rodzaje bodźców pobudzających, oprócz uderzeniowego zainicjowania detonacji.

W końcu lat sześćdziesiątych XX w. równoległe prowadzone prace w koncernie Du Pont de Nemour (USA) doprowadziły do opracowania stosunkowo wrażliwych zawiesinowych MW (*tovex*), zawierających jako składnik uwrażliwiający klasyczny MW – azotan monometyloaminy (AMMA). Związek ten jest bardziej higroskopijny i rozpuszczalny w wodzie, w porównaniu z azotanem amonu. Tovexy zawierały ok. 20–25% AMMA, ok. 10% wody, lecz głównym składnikiem była saletra amonowa. W niektórych odmianach stosowano dodatek aluminium, w celu podniesienia energii wybuchu. Zagęszczona dodatkami 1% guar gumy ciekła mieszanina zawierała dodatkowo ok. 10% objętościowych gazów w postaci mikroskopij-

nych pęcherzyków. To właśnie te elementy nadawały wyraźnych własności wybuchowych stężonemu roztworowi utleniacza (saletra) i AMMA. Gęstość różnych odmian towezu wynosiła 1,1 do 1,35 g/cm³, a prędkość detonacji 4–5 km/s. Sukces handlowy towezu spowodował, że w 1977 r. firma Du Pont całkowicie zaprzestała produkcji tradycyjnych dynamitów w USA.

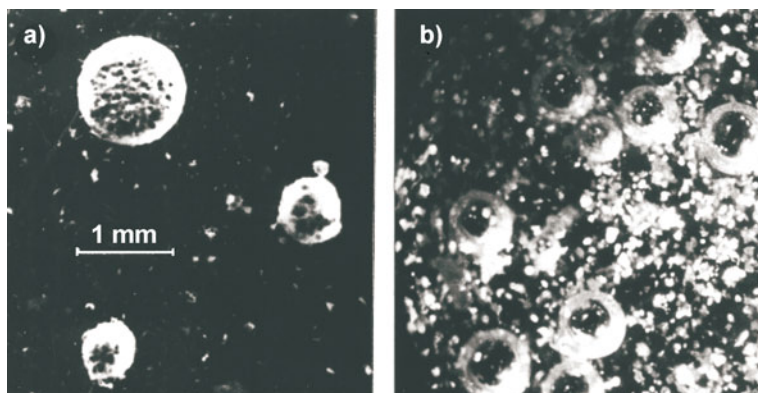
W Polsce badania zawieszinowych MW rozpoczęto na początku lat siedemdziesiątych XX w. Największe osiągnięcia uzyskał zespół pracowników Wojskowej Akademii Technicznej pod kierunkiem prof. E. Włodarczyka, który opracował i wdrożył do praktyki kilka odmian zawieszinowych MW uczulanych pyłem aluminiowym [13–18].

Istotę koncepcji zawieszinowych MW (*slurry explosives*), która okazała się rewolucyjną zmianą w projektowaniu mieszanin wybuchowych, stanowi dodanie wody do wybuchowej mieszaniny saletry amonowej i rozdrobnionego aluminium lub klasycznego MW – trotylu (trinitrotoluen). Niewielki dodatek substancji znacznie zwiększającej lepkość powstałej ciekłej mieszaniny zapobiega sedymentacji stałych składników. Cechy różniące nową odmianę MW od wyjściowej suchej mieszaniny są istotne:

- znaczne obniżenie wrażliwości na bodźce mechaniczne i cieplne, co wyraźnie poprawia bezpieczeństwo pracy w produkcji, transporcie i w użytkowaniu;
- ciekła konsystencja mieszaniny o niskiej wrażliwości umożliwia zmechanizowanie produkcji i załadunku do otworów strzałowych z użyciem odpowiednich pomp, co obniża koszty pracochłonnych operacji;
- wzrost gęstości mieszaniny skutkuje wzrostem jej parametrów detonacyjnych, co poprawia rezultaty urabiania skał oraz umożliwia obniżenie kosztów prac wiertniczych.

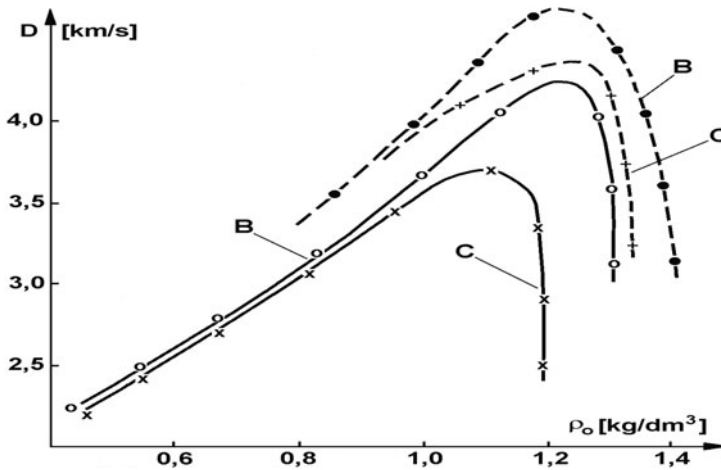
Spośród wielu odmian zawieszinowych materiałów wybuchowych na szczególną uwagę zasługują materiały nie zawierające klasycznych składników wybuchowych. Najbardziej efektywnym składnikiem uwrażliwiającym dla zawieszinowych MW okazał się płatkowany pył aluminiowy, który wraz z mikroskopijnymi pęcherzykami powietrza tworzy mieszaninę wybuchową o średnicy krytycznej poniżej 10 mm [19]. Z fizycznego punktu widzenia, takie MW są wieloskładnikowymi trójfazowymi mieszaninami, przy czym fazą stałą są cząstki Al, fazę ciekłą stanowi nasycony roztwór azotanów nieorganicznych (głównie amonu), a pęcherzyki tworzące fazę gazową są wypełnione najczęściej powietrzem. Pęcherzyki gazu spełniają istotną rolę w procesie detonacji omawianych MW [20], których własności detonacyjne silnie zależą od objętościowej zawartości gazu w mieszaninie. Przy zawartościach powietrza poniżej 8–10% objętościowych materiały te praktycznie tracą zdolność do detonacji. Spełnienie powyższego warunku nie jest jednak równoznaczne z nadaniem mieszaninie odpowiednio wysokiej zdolności do detonacji. Duże znaczenie ma bowiem wzajemne usytuowanie cząstek pyłu aluminiowego w stosunku do pozostałych faz mieszaniny (tekstura). Autorzy pracy [17] zidentyfi-

kowali teksturę B mieszaniny wybuchowej, w której występuje bezpośredni kontakt płatków glinu z powietrzem zawartym w pęcherzyku, oraz teksturę C, gdzie płatki glinu zatopione są w roztworze saletry i nie stykają się z powietrzem. Na Rys. 5 przedstawiono mikroskopowe zdjęcia obrazujące teksturę B i C.



Rysunek 5. Mikroskopowe zdjęcia mieszanin z teksturą B (a) oraz z teksturą C (b). Powiększenie ok. 20×

Stwierdzono występowanie silnej zależności między zdolnością materiału zawiesinowego do detonacji, a jego teksturą. W celu określenia wpływu tekstury na parametry detonacji, sporządzono kilka mieszanin zawiesinowych MW o zdecydowanie zróżnicowanej teksturze. Mieszaniny oznaczone numerami 1 i 2 posiadały identyczny skład chemiczny (8% pyłu Al) i gęstość zbliżoną do gęstości optymalnej dla tekstury C, lecz różniły się rodzajem tekstury. Mieszanina nr 1 posiadała teksturę B, natomiast mieszanina nr 2 charakteryzowała się teksturą C. Maksymalne parametry detonacyjne osiągnięto dla mieszaniny o teksturze B, w której cząstki glinu znajdują się wewnątrz pęcherzyków i mają zapewniony kontakt z zawartym w nim powietrzem [17].



Rysunek 6. Zależność prędkości detonacji mieszanin zawieszinowych od gęstości. Linia ciągłą oznaczono wyniki uzyskane dla ładunków w cienkiej folii o średnicy 36 mm, linią przerywaną – w rurach stalowych. Literami oznaczono typ tekstury mieszaniny

3.3. EMULSYJNE MATERIAŁY WYBUCHOWE

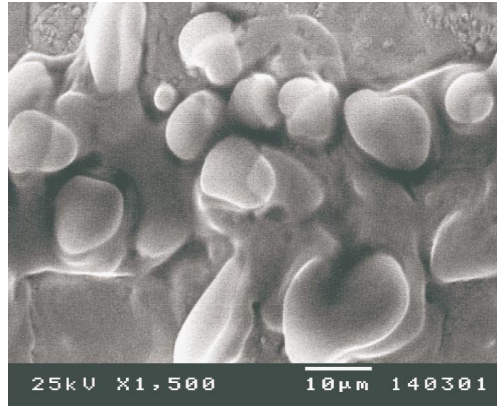
Woda i oleje są cieczami nie mieszającymi się ze sobą. Z łatwością można jednak wytworzyć z nich trwałe emulsje, czego znanym przykładem jest majonez spożywczy stanowiący emulsję oleju i wody. Niezbędny jest dodatek żółtka kurzego, spełniający rolę efektywnego emulgatora i stabilizatora powstałej emulsji. Emulsja jest układem fizycznym (koloidem) złożonym z dwóch wzajemnie nierozpuszczalnych cieczy, z których jedna jest rozproszona w drugiej w postaci drobnych kropelek. Ciecz, która tworzy zawieszane krople, stanowi fazę rozproszoną, a ciecz, w której zawieszane są krople – fazę ciągłą (ośrodek dyspersyjny). W zależności od roli, jaką pełnią w tworzeniu emulsji, rozróżnia się dwa typy emulsji olejowych: olej w wodzie (O/W) i woda w oleju (W/O). W pierwszym przypadku, krople oleju tworzą fazę rozproszoną w ośrodku wodnym, a w drugim – krople wody tworzą fazę rozproszoną w oleju.

Emulsja powstaje w wyniku energicznego mechanicznego wymieszania składników w obecności emulgatora, który jest substancją spowinowaoną swoimi właściwościami fizycznymi z obiema fazami emulsji. Cząsteczki emulgatora w największym stężeniu występują na granicy faz, tworząc barierę zapobiegającą łączeniu się elementów fazy rozproszonej (koalescencji). Stopień dyspersji zależy od warunków tworzenia się emulsji i dla układu woda–oleje roślinne średnica cząstek fazy rozproszonej mieści się w granicach 0,1–100 μm . Szczególnym przypadkiem emulsji jest tzw. emulsja odwrócona, w której faza rozpraszająca stanowi znacznie mniejszą część masy układu, a składnik przeważający jest fazą rozproszoną.

Analogiczne przypadki emulsji olejowych można otrzymać dla nasyconych wodnych roztworów saletry amonowej i węglowodorów ciekłych, dobranych w proporcji objętościowej ok. 15:1. Skład ten odpowiada stechiometrycznej reakcji pełnego utlenienia węglowodorów przez utleniacz, jakim jest saletra. Dla uzyskania mieszaniny wybuchowej o wysokich parametrach detonacyjnych (duża prędkość detonacji, mała średnica krytyczna detonacji), należy dążyć do osiągnięcia możliwie wysokiego stopnia dyspersji roztworu saletry (utleniacz) i oleju (składnik palny). Klasyczna emulsja (krople oleju w wodnym roztworze saletry) nie spełnia tego warunku. Dalsze intensywne dyspergowanie emulsji w obecności efektywnego emulgatora prowadzi do utworzenia emulsji odwróconej – składnik mniejszościowy (olej) staje się fazą rozpraszającą, która otacza oddzielne mikrokrople roztworu saletry. Ze względu na duży nadmiar fazy wodnej, z proporcji objętościowych obu ciekłych składników wynika, że krople roztworu saletry są rozdzielone cienką warstwą oleju o grubości rzędu 10 nm (100 Å). Uwzględniając budowę cienkiego filmu fazy olejowej, która od zewnątrz jest pokryta warstwą emulgatora, można mówić o wysokim rozwinięciu powierzchni styku reagentów mieszaniny, nadające jej wybuchowe własności. Mikroskopową strukturę emulsji wybuchowej – stężony roztwór azotanu amonu w oleju przedstawiono na Rys. 7.

W świetle powyższych rozważań, emulsyjne MW można uznać za nanomateriał, co potwierdzają ich własności wybuchowe, zwłaszcza wysoka, jak na wybuchową mieszaninę, wartość prędkości detonacji, zbliżona do wartości uzyskiwanych dla klasycznych związków wybuchowych, np. dla trotylu (trinitrotoluen), przy porównywalnych gęstościach ładunków.

Pierwszymi emulsyjnymi materiałami wybuchowymi (MWE) były mieszaniny, w których fazę ciągłą stanowił roztwór azotanu amonu, a fazę rozproszoną ciekły węglowódor [21]. Były to klasyczne emulsje typu „olej w wodzie” (O/W), których struktura nie zapewniała wysokiej zdolności do detonacji. Dopiero w patencie Bluhma [22] opisano sposób uzyskania wybuchowej emulsji typu „woda w oleju” (W/O), która przy odpowiedniej sensybilizacji (dodaniu mikrobalonów wykonanych z tworzywa sztucznego lub napowietrzaniu mechanicznym) wykazywała względnie wysoką zdolność do detonacji.



Rysunek 7. Zdjęcie powierzchni emulsji odwróconej wykonane elektronowym mikroskopem skaningowym. Kuliste obiekty to mikrokrople nasyconego roztworu azotanu amonu (faza rozproszona) rozdzielone warstwą oleju (faza ciągła). Fot. dr inż. A. Dębski

Skład chemiczny przykładowej emulsji wybuchowej można zapisać następująco [23]: azotan(V) amonu – 66,9%, azotan(V) wapnia – 14,6%, woda – 12,0%, olej mineralny – 5,0% oraz emulgator. Mieszanina o powyższym składzie, w postaci emulsji odwróconej, charakteryzuje się gęstością ok. $1,4 \text{ g/cm}^3$. Nie wykazuje wyraźnych własności wybuchowych. W procesie technologicznym nazywana jest „matrycą” i dopiero przez wprowadzenie mikroskopijnych pęcherzyków gazu, obniżających gęstość poniżej $1,25 \text{ g/cm}^3$, nabiera wyraźnych cech materiału wybuchowego. Rola pęcherzyków gazu w nadawaniu mieszaninie właściwości wybuchowych jest analogiczna, jak w przypadku zawiesinowych MW. Wprowadzenie fazy gazowej w postaci pęcherzyków do emulsji może nastąpić w sposób mechaniczny (przez intensywne mieszanie), chemiczny (z wydzieleniem gazu w roztworze) i przez dodatek mikrobalonów wykonanych ze szkła lub tworzywa syntetycznego. W 1 cm^3 emulsyjnego MW znajduje się liczba rzędu 10^5 pęcherzyków gazu, pełniących w procesie detonacji rolę inicjatorów wybuchowej reakcji chemicznej utleniacza z paliwem.

Badanie wpływu rozmiaru szklanych mikrobalonów i ich zawartości na własności wybuchowe opisano w pracy [23] dotyczącej emulsji o podanym wyżej składzie. W Tab. 1 podano wyniki badań prędkości detonacji emulsyjnego MW dla ładunków o średnicy 26 mm, w funkcji rozmiarów mikrobalonów szklanych dla optymalnej gęstości badanej mieszaniny wynoszącej $1,1 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 1. Prędkość detonacji emulsyjnego MW uczulanego szklanymi mikrobalonami o różnej średnicy

Średnica mikrobalonów [mm]	Gęstość emulsyjnego MW [g/cm ³]	Prędkość detonacji [km/s]
0.153	1.10	4.21
0.111	1.10	4.28
0.108	1.10	4.37
0.082	1.10	4.55
0.064	1.11	4.69

PODSUMOWANIE

Tendencja wypierania z użycia tradycyjnych materiałów zawierających klasyczne składniki wybuchowe (nitrozwiązki lub estry kwasu azotowego) dominuje we wszystkich krajach posiadających rozwinięty przemysł wydobywczy. Autor określił nowe, bezpieczne odmiany materiałów wybuchowych zawierających jako przeważający składnik saletrę amonową jako **trzecią generację materiałów wybuchowych**. Materiały wybuchowe trzeciej generacji zrewolucjonizowały technikę strzałową w górnictwie, dzięki podwyższeniu warunków bezpieczeństwa w trakcie produkcji i użytkowania oraz obniżeniu kosztów stosowania przez zmechanizowanie operacji technologicznych, poczynając od wytwarzania materiału aż do jego załadunku do otworów strzałowych.

Niejednorodna struktura fizyczna saletroli oraz zawieszinowych i emulsyjnych MW, determinująca ich właściwości wybuchowe, jest wyróżnikiem nowej grupy mieszanin wybuchowych nie zawierających składników o wysokiej wrażliwości na bodźce pobudzające. Jako elementy struktury fizycznej należy rozumieć takie czynniki, jak gęstość, rozdrobnienie i porowatość ziaren MW, obecność wtrąceń obcych ciał oraz rozwinięcie powierzchni kontaktu składników w przypadku mieszanin wybuchowych. Czynniki te w sposób zasadniczy determinuje zdolność badanych MW do detonacji oraz wartość pozostałych parametrów detonacyjnych, wyznaczając ilość oraz efektywność gorących punktów tworzących się w czasie uderzeniowego sprężania ośrodka w procesie inicjowania i propagacji detonacji.

Wyniki badań eksperymentalnych mogą stanowić podstawę do sformułowania hipotezy odnośnie mechanizmu działania gorących punktów w zawieszinowych materiałach wybuchowych [20]. Można przypuszczać, że podobnie jak w ciekłych materiałach wybuchowych, dojście fali uderzeniowej do pęcherzyka gazowego powoduje deformację jego kształtu i uformowanie się strumienia ciekłej fazy mieszaniny. Jednocześnie następuje kompresja gazu w pęcherzyku, powodująca jego nagrzanie. Uderzenie strumienia w przeciwległą ściankę pęcherzyka powoduje ogrzanie cieczy i jej rozpylenie w gazie. Proces ten jest bardziej efektywny w przypadku, gdy

pęcherzyk kontaktuje się z fazą stałą mieszaniny (płatki Al). Wtedy bowiem strumień cieczy uderza w ciało stałe o dużej impedancji uderzeniowej.

Przejmowanie ciepła przez rozproszoną fazę ciekłą od nagrzanego gazu powoduje wzrost temperatury roztworu utleniacza (azotan amonu) i, w efekcie, jego rozkład. Produkty rozkładu utleniacza powodują z kolei wysoko egzotermiczną reakcję utleniania glinu lub węgłowodoru. Dla jej przebiegu istotne jest dobre rozwinięcie powierzchni kontaktu reagentów. Z tego punktu widzenia korzystny jest bezpośredni kontakt cząstek glinu lub warstwy węgłowodoru z pęcherzykami gazu, wewnątrz których przebiega pierwsza faza procesu. Zatem rola struktury fizycznej omawianych mieszanin wybuchowych przejawia się zarówno w intensyfikacji procesów rozpraszania i nagrzewania fazy ciekłej w pęcherzykach gazu, jak i w zapewnieniu warunków do kontaktu reagentów. Charakterystyczną cechą materiałów wybuchowych trzeciej generacji jest ich wysoka selektywność na zdolność pobudzenia detonacji wyłącznie w sposób uderzeniowy (silną falą uderzeniową lub detonacją innego ładunku MW, co odróżnia je od tradycyjnych materiałów wybuchowych i decyduje o ich relatywnie wysokim bezpieczeństwie w produkcji, transporcie i użytkowaniu.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G.I. Brown, *Historia materiałów wybuchowych*, Książka i Wiedza, Warszawa 2001 (tłum. R. Trębiński).
- [2] B. Zygunt, A. Maranda, D. Buczkowski, *Материалы выbuchowe trzeciej generacji*, WAT, Warszawa 2007.
- [3] I. Nowak, *Broń zapalająca*, MON, Warszawa 1986.
- [4] http://nobelprize.org/alfred_nobel/biographical/articles.
- [5] D.A. Kramer, *Explosives – US Geological Survey Minerals*, 2000.
- [6] M.A. Cook, *The science of high explosives*, Reinhold Publ. Corp., New York 1959.
- [7] <http://www.austehc.unimelb.edu.au/tia/612.html>.
- [8] W. Pałowski, B. Zygunt, Polish Technical Review, 1993, 2–3, 13.
- [9] D. Buczkowski, B. Zygunt, 5th Int. Seminar „New trends in research of energetic materials”, Pardubice, 2003.
- [10] B. Zygunt, D. Buczkowski, Wiad. Chem., 2006, 5–6, 365.
- [11] B. Zygunt, D. Buczkowski, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2007, 5, 411.
- [12] M.A. Cook, H.E. Farnam, pat. USA 2930685, 1960.
- [13] A. Maranda, J. Nowaczewski, E. Włodarczyk, B. Zygunt, Biul. WAT, 1978, 27, 5, 11.
- [14] J. Krupa, M. Maciejewski, A. Maranda, J. Nowaczewski, E. Włodarczyk, B. Zygunt, Technika poszukiwań geofizycznych, 1978, 1, 11.
- [15] B. Zygunt, J. Nowaczewski, A. Maranda, Z. Rowiński, J. Jamrozek, A. Wojas, Technika Poszukiwań Geologicznych, 1980, 2, 5.
- [16] J. Charewicz, A. Maranda, M. Maciejewski, J. Nowaczewski, J. Statuch, E. Włodarczyk, B. Zygunt, Przegląd Górniczy, 1981, 4, 196.
- [17] Б. Зыгунт, Е. Влодарчык, А. Маранда, 1982, 3, 112.
- [18] A. Maranda, J. Nowaczewski, M. Postek, B. Zygunt, Biul. WAT, 1982, 31, 2, 109.

- [19] R.W. van Dolah, C.M. Mason, D.R. Forshey. Report of Investigations 7195. US Dept. of the Interior, Bureau of Mines 1968.
- [20] B. Zygmunt, *Organika – Prace Nauk. Instytutu Przemysłu Organicznego*, wyd. specj., 1998, 5.
- [21] J. Eagly, pat. USA 3 161 551, 1964.
- [22] F. Bluhm, pat. USA 3 447 978, 1969.
- [23] B. Gołąbek, J. Kasperski, *Wpływ składu i struktury emulsyjnych materiałów wybuchowych na ich parametry detonacyjne*, Rozprawa doktorska, Dunińów 2006.

Praca wpłynęła do Redakcji 17 września 2007

**ZWIĄZKI GALU –
SZANSA DLA MEDYCYNY XXI WIEKU**
**GALLIUM COMPOUNDS
– CHANCE FOR MEDICINE OF XXI CENTURY**

Magdalena Miernicka, Elżbieta Budzisz

*Zakład Chemii Surowców Kosmetycznych
Wydział Farmaceutyczny Uniwersytetu Medycznego w Łodzi,
ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź*

Abstract

Zestawienie użytych skrótów

Wstęp

1. Proste sole galu(III)

- 1.1. Właściwości chemiczne soli galu(III)
- 1.2. Biodystrybucja galu i rola transferyny
- 1.3. Mechanizmy biologicznego działania związków galu(III)
 - 1.3.1. Mechanizmy związane z zakłóceniem metabolizmu zależnego od żelaza
 - 1.3.2. Hamowanie polimeraz wrzeciona kariokinetycznego
 - 1.3.3. Bezpośrednie oddziaływanie z DNA
 - 1.3.4. Inne możliwe mechanizmy uzupełniające. Indukcja apoptozy
- 1.4. Interakcje farmakodynamiczne związków galu(III) z innymi związkami anty-nowotworowymi

2. Związki kompleksowe galu(III) – alternatywa dla soli prostych

- 2.1. Związki kompleksowe galu(III) z tiosemikarbazonami
- 2.2. Związki kompleksowe galu(III) z pochodnymi kenpaullonu
- 2.3. Związki kompleksowe galu(III) z asymetrycznymi ligandami tridentnymi
- 2.4. Związki kompleksowe galu(III) z kurkumina i jej pochodnymi
- 2.5. Związki kompleksowe galu(III) transportowane przez glikoproteinę P

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Mgr farmacji Magdalena Miernicka ukończyła studia na Wydziale Farmaceutycznym Uniwersytetu Medycznego w Łodzi w 2006 roku. Tematem jej pracy dyplomowej była „Synteza kompleksów platyny(II), palladu(II) i miedzi(II) z pirydynopirazolami”. Od października 2006 roku jest studentką Studium Doktoranckiego Uniwersytetu Medycznego w Łodzi w Zakładzie Chemii Surowców Kosmetycznych na Wydziale Farmaceutycznym. Kontynuuje pracę nad syntezą związków kompleksowych wybranych metali z *N,N*-donorowymi ligandami.

Dr hab. n. farm. Elżbieta Budzisz ukończyła studia na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Łódzkiego. Po skończeniu studiów rozpoczęła pracę w Instytucie Podstawowych Nauk Chemicznych na Wydziale Farmaceutycznym w Łodzi w zespole prof. dr hab. Krzysztofa Kostki. W 1991 roku obroniła pracę doktorską, a w 2004 roku uzyskała stopień doktora habilitowanego nauk farmaceutycznych. Od 1 października 2005 roku jest kierownikiem Zakładu Chemii Surowców Kosmetycznych Katedry Kosmetologii na Wydziale Farmaceutycznym w Łodzi. Jest współautorem kilkunastu prac dotyczących syntezy i aktywności przeciwnowotworowej pochodnych chromonu, flawonu i kumaryny oraz ich kompleksów z wybranymi metalami. Obecnie zajmuje się syntezą kompleksów metali z pochodnymi chromonu o aktywności przeciwutleniającej.

ABSTRACT

Gallium(III) salts have been explored for their antineoplastic properties since 60. of XX century, but clinical experience has revealed unfavorable toxicological and pharmacokinetic properties. Much of the present knowledge about the biodistribution of gallium compounds stems from the application of gallium radionuclides in tumor diagnosis. Half and century ago, when the affinity of gallium for bone was recognized, the use of gallium(III) radionuclides for diagnosis and radiotherapy of osteogenic sarcoma was first proposed. However, interest in the broader potential of gallium in tumor therapy has only been stimulated by the discovery of the antineoplastic properties of cisplatin and the observation of a tendency of gallium to accumulate in various tumors, soft tissues and sites of inflammation. The concept of an investigation of antineoplastic gallium(III) complexes are essentially derived from experience with gallium(III) nitrate and chloride. Attempts to improve the pharmacological effects by changing the way of administration were granted insufficient success to justify further investigation as cancer therapeutics. However, recent years have seen renewed interest in gallium compounds, because the oral application of gallium(III) complexes with organic ligands has been recognized as a way to overcome the limitations of gallium(III) nitrate and chloride. Two of these gallium(III) complexes – gallium maltolate and KP46 – have reached the clinical trials. Gallium(III) complexes based on other ligands are noticeably underexplored.

Keywords: gallium(III) salts, gallium(III) complexes, antineoplastic properties

Słowa kluczowe: sole galu(III), kompleksy galu(III), właściwości przeciwnowotworowe

ZESTAWIENIE UŻYTYCH SKRÓTÓW

Ara-C	– 1- β -D-arabinozycytozyna (ang. <i>1-β-D-arabino-furanosylcytosine</i>)
DMT1	– białko transportujące metale dwuwartościowe (ang. <i>divalent metal transporter</i>)
ATPaza	– adenylozotryfosfataza
V-ATPaza	– adenylozotryfosfataza przenosząca protony (ang. <i>vacuolar-type proton-translocating ATPase</i>)
Na ⁺ -K ⁺ -ATPaza	– adenylozotryfosfataza sodowo-potasowa
dNTP	– 5'-trifosforan 2'-deoksy-nukleozydu (ang. <i>2'-deoxy-nucleoside 5'-triphosphate</i>)
reduktaza CDP	– reduktaza cytydynodifosforanowa (ang. <i>CDP reductase</i> – <i>cytidine 5'-diphosphate</i>)
HBED	– kwas <i>N,N'</i> -bis(o-hydroksybenzyl)etylenodiamino- <i>N,N'</i> -dikarboksylowy (ang. <i>N,N'-bis(o-hydroxybenzyl)ethylenediamine-N,N'-diacetic acid</i>)
IC ₅₀	– stężenie badanego związku hamujące proliferację komórek o 50% (ang. <i>inhibition concentration</i>)
MDR	– oporność wielolekowa (ang. <i>multidrug resistance</i>)
MDR1	– gen oporności wielolekowej
MRP	– białko oporności wielolekowej (ang. <i>multidrug resistance-associated protein</i>)
Pgp	– glikoproteina P (ang. <i>P-glycoprotein</i>)
PET	– pozytonowa emisyjna tomografia komputerowa (ang. <i>positron emission tomography</i>)

WSTĘP

Potwierdzenie skuteczności związków platyny w terapii nowotworów i wprowadzenie ich do leczenia zaowocowało intensyfikacją badań nad związkami innych metali. Aktywność przeciwnowotworową zaobserwowano między innymi w przypadku związków galu(III). Diagnostyczne i przeciwnowotworowe właściwości soli galu(III) zaczęto badać w latach 60. ubiegłego wieku. Zauważono wtedy, że izotop ^{67}Ga stosowany w postaci azotanu galu(III) w radiodiagnostyce kości przy stężeniu we krwi 1–100 pmoli prawie całkowicie wiąże się z transferyną i w takiej postaci akumuluje się w różnych komórkach nowotworowych, także tkanek miękkich [1–5]. Sole galu(III) kumulują się w komórkach białaczkowych, w komórkach nowotworów układu oddechowego, wątroby, w komórkach czerniaka i w miejscach zapalnych. Jednak zastosowanie galu w postaci chlorku galu(III) w rutynowej radiodiagnostyce ograniczyło się do białaczek [6] i nowotworów krwi [7, 8].

Kolejne badania nad azotanem galu(III) dotyczyły jego aktywności przeciwnowotworowej. Wykazanie działania cytotoksycznego na modelach zwierzęcych skłoniło naukowców do przeprowadzenia badań klinicznych [1]. Stwierdzony niski indeks terapeutyczny oraz ograniczenia wynikające z niemożności podania azotanu galu(III) drogą doustną spowodowały, że zaczęto poszukiwać innych związków galu(III) o aktywności przeciwnowotworowej i korzystniejszych właściwościach farmakokinetycznych.

Oprócz wykorzystania w radiodiagnostyce i chemioterapii, związki galu(III) są potencjalnie użyteczne w terapii różnych chorób powiązanych z utratą masy kostnej, włączając hiperkalcemię związaną z rakiem (np. piersi, szpiczakiem mnogim), chorobę Pageta i osteoporozę postmenopauzalną. Związane jest to z tym, że sole galu już w niskiej dawce są potencjalnym inhibitorem resorpcji kości przez osteoblasty. Poprzez hamowanie resorpcji wapnia z kości, podtrzymują a nawet zwiększają masę kostną [9, 10].

1. PROSTE SOLE GALU(III)

Spośród związków galu(III) w badaniach klinicznych w chwili obecnej najczęściej znajdują się mieszaniny prostych soli i związków kompleksowych. Z tego powodu ścisły podział związków galu na proste sole i kompleksy nie jest do końca potrzebny. Niemniej jednak jest on stosowany w celu usystematyzowania związków galu.

Przedkliniczne badania działania azotanu galu(III) na gryzoniach dowiodły, że związek ten wykazuje aktywność cytotoksyczną w stosunku do modelowych, przeszczepialnych nowotworów zwierzęcych linii białaczkowych P388 i L1210 [1]. Aktywność ta okazała się wyższa od aktywności soli innych metali grupy 13 (IIIa) układu okresowego: glinu, indu i talu [11–13]. Bezpieczeństwo stosowania i właściwości lecznicze prostych soli galu(III), głównie jego azotanów podawanych dożył-

nie, było przedmiotem badań klinicznych od roku 1975 [14, 15]. Pierwsze badania kliniczne wykazały znaczną aktywność prostych soli galu, nawet w zaawansowanych postaciach białaczki [16, 17] i nowotworach litych, między innymi w raku pęcherza moczowego [18–21]. Nieznaczna aktywność została wykazana w stosunku do raka prostaty [22, 23], jajnika [24] i nowotworów szyi [25, 26]. Sporadyczne odpowiedzi na leczenie zaobserwowano u pacjentów z drobnokomórkowym rakiem płuc [27]. Nie zaobserwowano znaczącej aktywności w stosunku do nowotworów głowy, nerek, czerniaka, raka piersi, okrężnicy i niedrobnokomórkowego raka płuca [28]. U pacjentów ze szpiczakiem mnogim zaobserwowano wydłużenie życia przy użyciu niskich dawek azotanu galu [29], co ma związek nie tylko z jego właściwościami cytostatycznymi, ale też antyosteolitycznymi i immunosupresyjnymi [30]. Niestety, niekorzystne działanie wynikające z właściwości farmakokinetycznych azotanu galu(III) nie pozwala na jego powszechne użycie w chemioterapii nowotworów. Z powodu działań ubocznych, azotan galu(III) ma niski indeks terapeutyczny. Podawany drogą parenteralną, w postaci wlewu, jest bardzo neurotoksyczny. Podanie doustne jest nieskuteczne ze względu na małe wchłanianie tego związku w jelitach. Podobne ograniczenie stwierdzono w przypadku chlorku galu(III). Alternatywą dla prostych soli galu są jego związki kompleksowe o właściwościach przeciwnowotworowych.

1.1. WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE SOLI GALU(III)

Obecnie wiadomo, że o właściwościach farmakokinetycznych i farmakodynamicznych związków galu(III) decyduje podobieństwo jonu galu(III) do jonu żelaza(III). Kation galu(III) wykazuje podobieństwo do kationu żelaza(III). Ma zbliżony promień jonowy (Ga^{3+} : 0,62 Å; Fe^{3+} : 0,65 Å), ładunek elektryczny, konfigurację elektronową, liczbę koordynacyjną i tendencję do tworzenia wiązań jonowych. Jednak, w przeciwieństwie do jonu żelaza(III), stopień utlenienia +3 jonu galu(III) jest trwały i nie może być zredukowany do +2 stopnia utlenienia w warunkach fizjologicznych. W wyniku dysocjacji i hydrolizy soli galu, takich jak azotan(V), chlorek lub siarczan(VI), powstaje heksaakwakompleks $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Biorąc pod uwagę wysoki ładunek kationu galu, jest on silnym kwasem Lewisa i ma duże powinowactwo do zasad Lewisa. W konsekwencji, w roztworze wodnym przy wartościach pH zbliżonych do obojętnych powstają wodorotlenki typu $\text{Ga}(\text{OH})_3$ i $\text{GaO}(\text{OH})$, które są bardzo słabo rozpuszczalne w roztworach obojętnych, ale dobrze rozpuszczalne w roztworach zasadowych, gdzie tworzą anion $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$. Jeżeli chodzi o związki koordynacyjne, to jon galu(III) łatwiej tworzy kompleksy z ligandami *O*- i *N*-donorowymi niż *S*- i *P*-donorowymi.

Wiedza o interakcji jonów galu(III) z biomolekułami przyłączającymi jony żelaza wynika z obserwacji wpływu związków galu na metabolizm wapnia i magnezu. Założono, że za aktywność przeciwnowotworową jonów galu(III) odpowiedzialne jest izomorficzne zastępowanie przez nie jonów wapnia i magnezu [31]. Porównując

promienie jonowe (Mg^{2+} : 0,72 Å; Ca^{2+} : 0,99 Å) można wnioskować, że taka zamiana jest bardziej prawdopodobna w przypadku jonów magnezu, podczas gdy zamiana jonów wapnia wymaga sterycznego dopasowania molekuł ligandów. Oczekiwano, że jon galu, dzięki wyższemu ładunkowi w stosunku do promienia jonowego, będzie łatwiej niż jon magnezu przyłączał się do miejsc specyficznych dla magnezu. Przeprowadzone eksperymenty potwierdziły zdolność jonów galu do wypierania jonów magnezu i wapnia z makrocząsteczek biologicznych [32]. Jednak, jak dotąd, nie ma wystarczającego dowodu potwierdzającego znaczenie opisanego mechanizmu dla aktywności przeciwnowotworowej związków galu.

Powinowactwo związków galu(III) do tkanki kostnej może być wytłumaczone zdolnością przyłączania jonów galu do hydroksyapatytu matrix komórek kości i współwytrącania z fosforanem wapnia, co niekoniecznie wymaga wnikięcia jonów galu do komórki. Możliwa jest wymiana jonów cynku (Zn^{2+} : 0.74 Å) na jony galu w kolagenazach, związanych z matrix metaloproteinazach i ATPazach, ale mechanizm ten nie został wystarczająco wyjaśniony.

1.2. BIODYSTRYBUCJA GALU I ROLA TRANSFERYNY

Wiele aspektów farmakokinetyki związków galu(III), w szczególności ich transport we krwi i z krwi do komórek, ma związek z podobieństwem jonów galu(III) do jonów żelaza(III). Jon galu łatwo przyłącza się do dwóch miejsc apotransferyny w surowicy ludzkiej ze stałymi trwałościami $\log K_1 = 20,3$ i $\log K_2 = 19,3$ w pH 7,4. Dla porównania – stałe te dla kationów żelaza wynoszą: $\log K_1 = 22,8$, $\log K_2 = 21,5$ [33]. Podane stałe trwałości dla jonów galu(III) opisują równowagę pomiędzy wolnymi jonami galu i ich kompleksami z transferyną, ale siła wiązania jonów galu(III) tak naprawdę odzwierciedla konkurencję pomiędzy tworzeniem kompleksu z transferyną a tworzeniem wodorotlenku. Jeśli weźmiemy tę konkurencję pod uwagę, to różnice w stabilnościach kompleksów żelazo-transferyna i gal-transferyna stają się bardziej wyraźne [34]. Jony galu(III), podobnie jak jony żelaza(III), przyłączają się preferencyjnie do części C-terminalnej, a następnie do części N-terminalnej transferyny.

Przyłączenie jonów galu(III) indukuje zmiany w konformacji transferyny, które odgrywają rolę w jej rozpoznawaniu przez receptor [35, 36]. Późniejsze badania nie potwierdziły opisanego preferencji jonów galu(III) do części C- i N-terminalnych, ale sugerowały, że zmiany w konformacji białka są podobne do tych indukowanych przez jony żelaza(III) [37]. Po dożylnym podaniu śladowych ilości soli galu niemal wszystkie jony galu ulegają przyłączeniu do transferyny [38, 39]. Jest to możliwe, pomimo większego powinowactwa jonów żelaza do transferyny, ponieważ w normalnych warunkach transferyna jest wysycona żelazem tylko w 20–45% (przeciętnie w ok. 33%) [40]. Przyłączone do niej jony galu są wymieniane na jony żelaza bardzo powoli. Trwałość wiązania kationów metalu z transferyną zależy w dużej mierze od obecności anionów węglanowych (lub innych dwufunkcyjnych anionów z karboksylowymi grupami donorowymi), które są tworzone z anionów wodorowęg-

lanowych przez deprotonację podczas przyłączenia do jonu metalu, i które – dzięki zdolności do przyjmowania protonu – mogą uczestniczyć w zależnym od pH uwalnianiu metalu z połączenia kompleksowego [41]. Zatem trwałość kompleksu gal-transferyna wzrasta wraz ze stężeniem wodorowęglanów. Co więcej, trwałość kompleksu ulega obniżeniu w roztworze o charakterze kwasowym, co ma znaczenie w warunkach patofizjologicznych panujących w guzach [42–44].

Aktywny transport jonów galu(III) przez błonę komórkową ulega spowolnieniu przy zahamowaniu produkcji ATP [45], co wskazuje na bardzo nieznaczny udział transportu biernego. O większym udziale transportu aktywnego świadczy to, że w obecności transferyny komórki guza są zdolne do dużej akumulacji galu, nawet przy niskich stężeniach soli galu [46–49]. Jednakże mniejszy i wolniejszy pobór jonów galu, w porównaniu do poboru jonów żelaza, zaobserwowano w komórkach czerniaka i limfoblastach, prawdopodobnie dzięki większemu powinowactwu kompleksu żelazo-transferyna do receptora transferyny [50, 51]. Badania powinowactwa kompleksu gal-transferyna do receptora transferyny u ludzi są wciąż niewystarczające. Poziom, do którego komórki guza mogą akumulować gal, jest ściśle powiązany z ich tempem proliferacji [52, 53]. Pobór jonów galu(III) wzrasta wraz ze wzrostem ekspresji receptorów transferyny, począwszy od fazy G0/G1, przez fazę S do fazy G2 cyklu komórkowego w komórkach nowotworowych układu hematologicznego [54, 55]. Pobór ten może być nasilony przez wcześniejszą ekspozycję komórek na leki indukujące ekspresję receptora transferyny, takie jak Ara-C czy hydroksymocznik [56], lub przez wcześniejszą inkubację komórek w środowisku wolnym od jonów żelaza i transferyny, powodującą wzrost ilości receptorów transferyny [57]. Powinowactwo jonów galu(III) do komórek guza wynika prawdopodobnie z faktu, że tkanki guzów złośliwych często charakteryzują się większym zapotrzebowaniem na jony żelaza i, w związku z tym, ma w nich miejsce nadekspresja receptorów transferyny w porównaniu do zdrowych tkanek. Zaobserwowano istotną korelację pomiędzy ekspresją receptorów transferyny i akumulacją izotopów galu w zmienionych nowotworowo tkankach chłoniaków [58–60] i raka płuca [61]. Jednakże to powinowactwo jonów galu do tkanki nowotworowej kontrastuje z farmakokinetyką żelaza, która różni się od farmakokinetyki galu kilkoma aspektami biodystrybucji w tkance, między innymi transportem zależnym i niezależnym od transferyny [62, 63]. W celu wyjaśnienia tych różnic zostały podjęte badania kationów obu metali w roztworze wodnym [64, 65]. Badania te sugerują, że w warunkach równowagi prawie wszystkie jony galu w stężeniu w plazmie do 40 μM (2,8 $\mu\text{g/ml}$) są przyłączone do transferyny, odpowiednio do przeciętnej dostępności wolnych miejsc na transferynie, mimo że proces kompleksowania przebiega bardzo powoli. Przy wyższych stężeniach jonów galu(III) wolne miejsca transferyny ulegają wysyceniu i do wnikania jonów galu do wnętrza komórek przyczyniają się mechanizmy niezależne od transferyny. Istnieją sprzeczne doniesienia dotyczące efektywności transportu jonów galu zależnego i niezależnego od transferyny. W badaniu *in vitro* i *in vivo* na komórkach białaczki promielocytowej i na liniach komórkowych jajnika chomika chińskiego, przy czym

jedne z komórek były pozbawione receptorów transferyny, a inne wykazywały ich nadekspresję, stwierdzono większą wydajność transportu zależnego od transferyny [66]. W innym badaniu, przeprowadzonym na myszach z hipożelazemią zaobserwowano akumulację izotopu ^{67}Ga w tkance guza (jego aktywność była wyższa niż w tkankach zdrowych myszy) i przewagę mechanizmów transportu niezależnych od transferyny [67]. Jony galu i żelaza wykazują ten sam, zależny od transferyny, mechanizm aktywnego transportu do wnętrza komórki [68]. Mechanizm ten polega na powinowactwie do małowartościowych chelatów jonów żelaza i, prawdopodobnie, jon galu(III) może wchodzić tutaj w reakcję jako anion $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$. Transferyno-zależny transport jonów galu(III) jest wspomagany przez wzrastające stężenie jonów wapnia i żelaza. Nifedypina – bloker kanału wapniowego – nie wywiera efektu na mechanizm transferyno-zależny, ale po fotodegradacji chemicznej zaczyna wywierać efekt potęgujący [69]. Przeciwciało monoklonalne skierowane przeciw p97 (melanotransferyna – błonowy homolog transferyny, ulegający ekspresji w wielu tkankach [70]) nie ma wpływu na wchłanianie ^{67}Ga przez komórki czerniaka *in vivo* [71]. W tkankach niektórych chłoniaków zostały odkryte wysokie stężenia laktoferyny. Wiadomo, że laktoferyna silniej wiąże jony galu(III) niż transferyna, ale jej rola w transporcie jonów galu do wnętrza komórek nowotworowych nie została jeszcze wystarczająco zbadana.

Obecna wiedza o wewnątrzkomórkowej dystrybucji jonów galu(III) bazuje głównie na badaniach przeprowadzonych ze śladowymi, dużo niższymi od aktywnych farmakologicznie, ilościami radioaktywnego galu. Jon galu przyłączony do transferyny przechodzi do wnętrza komórki na drodze endocytozy i może być, analogicznie do jonów żelaza, uwolniony z kompleksu w endosomach pod wpływem kwaśnego środowiska [72]. Część wewnątrzkomórkowej ilości jonów galu(III) może być wtedy przyłączona do cytozolowej ferrytyny, która ma większe powinowactwo do jonów galu niż transferyna [73, 74]. Badania wykazały, że z ferrytyną łączy się znaczna ilość jonów galu [75]. Przeniesienie jonów galu z transferyny na ferrytynę może być stymulowane przez ATP i inne związki zawierające fosfor. Mechanizm opuszczania endosomów przez jony galu jest niejasny, ponieważ najważniejszy mediator przeniesienia jonów żelaza z endosomów do cytozolu – DMT1 – jest zdolny tylko do przenoszenia kationów dwuwartościowych, co wymaga redukcji, której jony galu nie ulegają [76]. W przeciwieństwie do jonów żelaza, najwyższe stężenie jonów galu w komórkach wielu tkanek zarówno zdrowych, jak i objętych procesem nowotworzenia zostało znalezione w lizosomach [77–83]. Dodatkowo dwa badania wykazały wysokie stężenia jonów galu w szorstkim retikulum endoplazmatycznym [84, 85]. Jony galu stopniowo ulegają transportowi do cytoplazmy do lizosomów i w połączeniu z fosforanami wytrącają się, prawdopodobnie przy udziale kwaśnej fosfatazy [86, 87]. Mniej niż 10% wewnątrzkomórkowej zawartości jonów galu(III) znaleziono w mitochondriach. W jądrach różnych komórek wyizolowanych z guzów i tkanek zdrowych po ekspozycji *in vivo* na związki galu znaleziono 0–14% wewnątrzkomórkowej ilości jonów galu [88]. Porównywalne wartości wynikały z badań *in vitro*,

ale w komórkach chłoniaka sporadycznie znajdowano znacznie większe ilości [89]. W osteoklastach pochodzących z biopsji kości głównym miejscem lokalizacji jonów galu(III) było jądro komórki [90].

1.3. MECHANIZMY BIOLOGICZNEGO DZIAŁANIA ZWIĄZKÓW GALU(III)

1.3.1. Mechanizmy związane z zakłóceniem metabolizmu zależnego od żelaza

Gal posiada unikalną właściwość hamowania wzrostu guza jako prosty kation, głównie dzięki podobieństwu do żelaza. Mimo że jony galu(III) w warunkach fizjologicznych nie mogą zostać zredukowane do jonów galu(II), co wyklucza analogię z jonami żelaza w każdym przypadku, to silnie interferują one z wchłanianiem jonów żelaza przez komórki za pośrednictwem interakcji z transferyną. Zgodnie z transferyno-zależnym mechanizmem transportu jonów galu, dodanie apotransferyny wzmacnia antyproliferacyjną aktywność związków galu, a dodanie jonów żelaza ją osłabia [91, 92]. Co więcej, jon galu(III) przyłączony do transferyny jest bardziej efektywny niż wolny jon galu(III), ale dodanie transferyny wysyconej jonami żelaza lub zablokowanie receptorów transferyny przeciwciałami monoklonalnymi obniża jego antyproliferacyjną aktywność [93–95]. Działanie na komórki kompleksem gal-transferyna w stężeniu równym lub niższym od potrzebnego do zahamowania proliferacji powoduje osłabiony pobór jonów żelaza przez komórki, znaczące obniżenie komórkowej zawartości ferrytyny i wyczerpanie wewnątrzkomórkowych zapasów jonów żelaza. Co więcej, jony galu(III) wydają się także oddziaływać na wewnątrzkomórkową dostępność jonów żelaza już pobranego przez komórkę. Na dostępność żelaza większy wpływ ma zakłócenie zużycia wewnątrzkomórkowego kompleksu żelazo-transferyna niż zajęcie receptorów transferyny w błonie komórkowej. Dzieje się tak prawdopodobnie dlatego, że gal zakłóca mechanizmy odpowiedzialne za zakwaszenie środowiska wewnątrz endosomów, co hamuje uwalnianie jonów żelaza z kompleksu z transferyną. To przypuszczenie jest poparte odkryciem, że jony galu hamują V-ATPazę, odpowiedzialną za sekrecję kwasu podczas aktywności osteolitycznej osteoklastów [96], która immunologicznie i funkcjonalnie bardzo przypomina endosomalną V-ATPazę [97, 98]. Obniżona dostępność jonów żelaza może mieć znaczenie dla efektu cytostatycznego i zakłócenia erythropoezy poprzez negatywny wpływ na komórki progenitorowe hemopoezy [99, 100], co klinicznie objawia się niedokrwistością z niedoboru żelaza. Jest to główne hematologiczne działanie niepożądane azotanu galu(III) [101]. Ale za bardziej krytyczny efekt odpowiada bardziej bezpośredni mechanizm związany z zakłóceniem metabolizmu zależnego od żelaza [102].

Wskutek niezdolności jonów galu(III) do przejścia na +2 stopień utlenienia, nie są one wbudowywane w białka zawierające hem, takie jak hemoglobina czy

cytochromy, ale są zdolne do konkurencyjnej reakcji z Fe^{3+} -zależnym enzymem – reduktazą rybonukleotydotową, wypierając jony żelaza z podjednostki R2 tego enzymu [103]. Enzymatyczna redukcja rybonukleotydotów do deoksyrybonukleotydotów jest etapem wpływającym na tempo syntezy DNA. Reduktaza rybonukleotydotowa jest bardzo aktywna w komórkach proliferujących i dlatego jest doskonałym celem chemioterapii. Aktywność tego enzymu zależy od wolnego rodnika tyrozylowego, umieszczonego w podjednostce R2. Jest on stabilizowany przez jon żelaza, a w obecności kompleksu gal-transferyna ulega destabilizacji [104]. Tę destabilizację można wykryć spektroskopowo. Częściowo może być ona spowodowana obniżoną wewnątrzkomórkową zawartością jonów żelaza, ale badania wykazały, że jony galu też mogą bezpośrednio reagować z enzymem i wypierać jony żelaza z podjednostki R2 enzymu [105]. Tak więc związki galu, podobnie do dobrze znanego inhibitora reduktazy rybonukleotydotowej, hydroksymocznika, wykazują właściwości antyproliferycyjne poprzez zahamowanie aktywności reduktazy rybonukleotydotowej, zmniejszenie ilości dNTP i, w związku z tym, zakłócenie procesu syntezy DNA [106]. Wzrost ilości receptorów transferyny i wzrost aktywności reduktazy rybonukleotydotowej zwiększa wrażliwość komórek nowotworowych na cytotoksyczne działanie jonów galu [107].

1.3.2. Hamowanie polimeraz wrzeciona kariokinetycznego

Związki galu działają głównie na komórki proliferujące [108]. Uzupełniający mechanizm działania jonów galu(III) może polegać na wywoływaniu efektu antymitotycznego, podobnego do tego, jaki jest wywoływany przez alkaloidy barwinka, wynikającego z hamowania polimeraz wrzeciona kariokinetycznego. Ta konkluzja wyniknęła z obserwacji, że chlorek galu podnosi indeks mitotyczny (wskaźnik mitotyczny – w populacji komórek: stosunek liczby komórek dzielących się do niedzielących, często wyrażany jako procent komórek w stadium podziału) i obniża przeżywalność komórek mysiej białaczki limfoblastycznej w stężeniach hamujących polimeryzację tubulin. Mechanizm ten jest raczej oparty na interakcji z miejscem przyłączenia kolchicyny w tubulinie, a nie na konkurencji z magnezem potrzebnym do prawidłowego funkcjonowania mikrotubul, ponieważ chlorek galu(III) zmniejsza przyłączanie kolchicyny, podczas gdy magnez w dużym nadmiarze jest niezdolny do powstrzymania lub odwrócenia skutków działania chlorku galu. Stężenie chlorku galu(III), potrzebne do zahamowania polimeryzacji tubuliny o 50%, jest 5–10 razy wyższe od stężenia potrzebnego do osiągnięcia równoważnego efektu w odniesieniu do reduktazy CDP [109].

1.3.3. Bezpośrednie oddziaływanie z DNA

W roztworze wodnym jony galu(III) przyłączają się preferencyjnie, na zasadzie kompleksowania, do fosforanów i azotów zasad purynowych i pirymidynowych, zwłaszcza do azotu N7 guaniny. Przy wysokich stężeniach jonów galu(III) obserwowana jest polimeryzacja kompleksów gal-nukleotyd [110]. Co więcej, jony galu mogą oddziaływać z DNA, podobnie do reakcji z nukleotydami, i indukować zmiany w konformacji DNA [111]. Przy dużej ilości skompleksowanych z nukleotydami jonów galu dochodzi do częściowej destabilizacji helisy DNA [112].

1.3.4. Inne możliwe mechanizmy uzupełniające. Indukcja apoptozy

Inne efekty biochemiczne wywoływane przez sole galu(III) mogą obejmować specyficzną inhibicję konkretnych błonowych fosfataz tyrozynowych, co udowodniono na komórkach białaczki limfoblastycznej i raka okrężnicy. To odkrycie wskazuje, że związki galu(III) mogą naruszać mechanizmy komórkowego przekazywania sygnałów, ale nie ma to związku z efektem cytostatycznym i antyproliferacyjnym, ponieważ mechanizm ten nie wpływa na hamowanie syntezy DNA [113].

Dotychczas nie udało się wyjaśnić, czy sole galu(III) mają działanie hamujące aktywność polimerazy DNA. Wcześniejsze obserwacje hamowania polimeraz DNA w komórkach mięsaka Walker 256 były prawdopodobnie związane z obecnością dużej ilości retrowirusowych składników w tych komórkach [114].

Prócz wspomnianych powyżej ATPaz przenoszących protony, sole galu hamują także $\text{Na}^+\text{-K}^+\text{-ATPazę}$. Co więcej, jony galu mogą także bezpośrednio reagować z ATP i GTP [115].

Uszkodzenia indukowane przez sole galu(III) powodują zakłócenia w cyklu komórkowym i prowadzą do apoptozy. Jak opisano powyżej, obserwacje poczynione przez różnych badaczy są rozbieżne i nie mogą być wyjaśnione jednym mechanizmem. Zahamowanie fazy S cyklu komórkowego zaobserwowano w komórkach ludzkiej białaczki promielocytowej i limfoblastycznej, co jest następstwem zahamowania reduktazy rybonukleotydowej i syntezy DNA [116]. W komórkach mysiej białaczki limfoblastycznej zahamowanie cyklu ma miejsce na granicy faz G0/G1, czemu towarzyszy zmniejszenie ilości komórek znajdujących się z fazy S cyklu komórkowego, co może wynikać z zahamowania przejścia komórek z fazy G1 do S [117]. Natomiast w ludzkich komórkach raka pęcherza moczowego zaobserwowano zahamowanie przejścia komórek z fazy G2 w fazę M cyklu. Co więcej, podobne eksperymenty prowadzone na kulturach komórkowych, znajdujących się zarówno w fazie wzrostu, jak również w fazie stacjonarnej (*plateau*) sugerują, że cytotoksyczna aktywność soli galu(III), inaczej niż aktywność najbardziej popularnych chemioterapeutyków, nie jest osłabiona w komórkach spoczynkowych. Warto podkreślić, że jony galu(III) hamują proliferację komórek już w niskich stężeniach. Fakt, że inkubacja

komórek ludzkiej białaczki limfoblastycznej T z jonami żelaza chroni komórki przed apoptozą wywołaną wysokimi stężeniami azotanu galu, nie wyklucza możliwości udziału mechanizmów innych niż konkurencja z jonami żelaza w indukcji apoptozy, ponieważ ochronne efekty wywoływane przez jony żelaza mogą być spowodowane przez obniżony pobór jonów galu [118, 119].

Na przyswajanie wapnia jony galu wpływają przez hamowanie adenozyntri-fosfatazy. Mechanizm ten zasugerowano po stwierdzeniu hipokalcemii u 60% pacjentów, którym przez 7 dni podawano azotan galu [1].

1.4. INTERAKCJE FARMAKODYNAMICZNE ZWIĄZKÓW GALU(III) Z INNYMI ZWIĄZKAMI ANTYNOWOTWOROWYMI

Synergistyczne efekty zaobserwowano *in vitro* w połączeniach prostych soli galu(III) lub kompleksu gal-transferyna z różnymi antynowotworowymi związkami specyficznymi dla fazy cyklu komórkowego. Pierwszą grupę stanowią inhibitory reduktazy rybonukleotydowej, które specyficznie uszkadzają komórki proliferujące w fazie S, włączając w to inhibitory działające na podjednostkę R1, jak fludarabina i gemcitabina [120] oraz inhibitory zawierające żelazo podjednostki R2, jak hydroksymocznik [121]. Synergistyczne efekty powodowane przez te związki i sole galu(III) są skutkiem hamowania aktywności enzymu na drodze dwóch różnych mechanizmów zachodzących jednocześnie. Drugą grupą są związki o działaniu antymitycznym, reagujące z tubuliną, włączając w to związki stabilizujące mikrotubule (paklitaksel [122]) i destabilizujące mikrotubule (winorelbina [123]). Co więcej, połączenie azotanu galu(III) i interferonu α wywołuje efekt synergistyczny w komórkach białaczki limfoblastycznej T [124]. Należy podkreślić, że autorzy tych badań użyli różnych metod bazujących na różnych założeniach synergistycznego działania leków.

W powyższych układach wielolekowych zaobserwowano kilka zależności. Po jednoczesnej ekspozycji na paklitaksel i azotan galu(III) lub najpierw na paklitaksel a potem na azotan galu(III) obserwowano addytywne działanie tych substancji polegające na osłabieniu proliferacji w komórkach raka piersi, podczas gdy ekspozycja w odwrotnej kolejności powodowała synergizm. Odkrycie warunków synergizmu wydaje się wskazywać na to, że te komórki, które z sukcesem przeszły przez fazę S, pomimo uszkadzającego wpływu związków galu, są wrażliwe na paklitaksel. Biorąc jednakże pod uwagę wpływ galu na mikrotubule, są możliwe inne wyjaśnienia.

Efekt antagonistyczny polegający na powstaniu nieaktywnych lub mało aktywnych kompleksów jonów galu(III) z chelatorami żelaza zaobserwowano przy jednoczesnym zastosowaniu azotanu galu(III) i desferrioksaminy (Desferal, absorbent żelaza) lub HBED. Osłabieniu działania związków galu(III) zapobiega wcześniejsza ekspozycja na chelatory żelaza, co prowadzi do niedoboru żelaza.

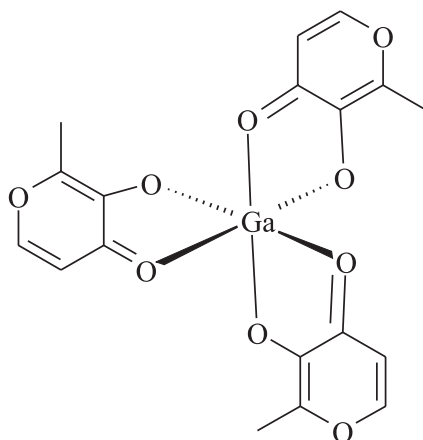
Badania *in vivo* nad interakcjami leków stawały się coraz bardziej istotne, w miarę jak azotan galu(III) był włączany w terapię złożoną podczas badań klinicz-

nych. Zaobserwowano wysoką aktywność azotanu galu(III) w połączeniu z hydroksymocznikiem u pacjentów z pierwotnym chłoniakiem nieziarniczym (*non-Hodgkin's lymphoma*) [125] i w połączeniu z winblastyną i ifosfamidem u pacjentów z rakiem układu moczowego [126, 127] lub z rakiem jajnika opornym na cisplatynę i paklitaksel [128].

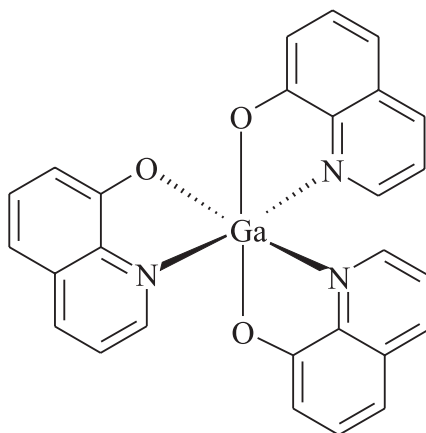
Interesującą właściwość soli galu(III) zaobserwowano przy jednoczesnym zastosowaniu doksorubicyny z kompleksem gal-transferyna. Połączenie to jest aktywne w stosunku do komórek wykazujących oporność wielolekową [129]. Jony galu(III), dostarczone do komórek w połączeniu z transferyną, hamowały ekspresję genu MRP, co umożliwiło jądrową akumulację doksorubicyny i wzrost jej cytotoksyczności przy podaniu w połączeniu z kompleksem gal-transferyna. Jednakże pozostaje niejasne, czy małe ilości kompleksu gal-transferyna są wystarczające, by wyraźnie zahamować ekspresję genu MRP. W porównaniu z komórkami wrażliwymi na doksorubicynę, wrażliwość przywrócona za pomocą kompleksu gal-transferyna jest mała. Zgodnie z sugerowanym mechanizmem zwiększania wrażliwości komórek przez kompleks gal-transferyna, jednoczesne podanie soli galu(III) w nadmiarze może wzmacniać ten efekt. Wyraźnie słabszy efekt ma połączenie doksorubicyny z kompleksem żelazo-transferyna. [130].

2. ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE GALU(III) – ALTERNATYWA DLA SOLI PROSTYCH

Związki kompleksowe galu(III) z ligandami organicznymi trudniej ulegają hydroлизie oraz mają większą lipofilność, dzięki czemu łatwiej przechodzą przez błony komórkowe i łatwiej przenikają z przewodu pokarmowego do krwi, a stamtąd do miejsca działania [131]. Badania zmierzające do poprawy biodostępności związków galu(III) podawanych drogą doustną doprowadziły do wyselekcjonowania związków kompleksowych galu(III) z maltolem, (3-hydroksy-2-metylo-4H-piran-4-onem) (**1**), (Rys. 1) i z 8-chinolinolem (**2**) (KP46) (Rys. 2), które mają dobrą biodostępność i zostały poddane badaniom klinicznym. Kompleksy te są szansą na wznowienie wykorzystania związków galu(III) w medycynie. Mimo różnic w stabilności tych związków kompleksowych, jest nadzieja na dostarczenie związków galu(III) w formie, która zapewnia wystarczające wchłanianie jelitowe, z zachowaniem dobrych efektów przeciwnowotworowych.



Rysunek 1. Struktura związku kompleksowego galu(III) z 3-hydroksy-2-metylo-4H-piran-4-onem (1)

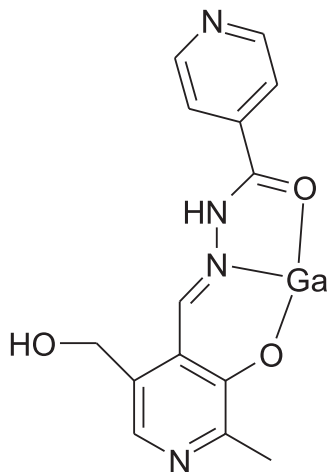


Rysunek 2. Struktura KP46 (2)

Tris(maltolano)gal(III) zsyntetyzowany przez Bernsteina i in. [131], jako pierwszy został poddany badaniom klinicznym. Związek ten poprawia parametry farmakokinetyczne galu (dostępność), ale nie wpływa na jego działanie. KP46 przeszedł pierwszą fazę badań klinicznych w roku 2003 (pod nazwą FFC11), wykazując aktywność przeciw komórkom raka nerki [132, 133]. Związek ten ma lepsze właściwości antyproliferacyjne, w porównaniu do azotanu galu(III), oraz zdolność indukowania apoptozy [134, 135]. Aktywność KP46 jest w pełni zachowana w stosunku do komórek opornych na działanie etopozydu [136]. Synergistyczne efekty działania w połączeniu z cisplatiną, karboplatiną i oksaliplatiną zbadane *in vitro* wskazują na potencjalne korzyści z włączenia KP46 do chemioterapii opartej na związkach pla-

tyny [137]. Najwyższe stężenie jonów galu po doustnym podaniu KP46 szczurom zostało stwierdzone w kościach, wątrobie i śledzionie.

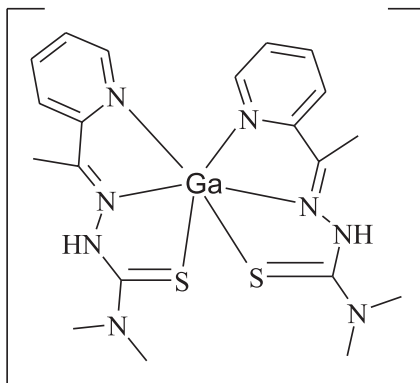
Kompleks galu z hydrazonem kwasu pirydoksyizonikotynowego (Ga-PIH, **3**) (Rys. 3) nie tylko ułatwia akumulację galu w komórkach nowotworowych. W wyniku dysocjacji kompleksu uwolniony zostaje ligand PIH, który wykazuje zdolność do chelatowania wewnątrzkomórkowych jonów żelaza, co dodatkowo zwiększa aktywność galu [138, 139].



Rysunek 3. Struktura Ga-PIH (**3**)

2.1. ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE GALU(III) Z TIOSEMIKARBAZONAMI

Wiele α -*N*-heterocyklicznych karboksyaldehydotiosemikarbazonów wykazuje właściwości przeciwnowotworowe [140]. α -*N*-Heterocykliczne tiosemikarbazony są silnymi inhibitorami reduktazy rybonukleotydowej [141, 142]. Działają one na podjednostkę R2 tego enzymu [143, 144], czyli cel ich działania jest ten sam co dla jonów galu. α -*N*-Heterocykliczne tiosemikarbazony i ich związki kompleksowe hamują także topoizomerazę II [145–147]. Związki kompleksowe galu(III) z różnymi 2-acetylopirydyntiosemikarbazonami (Rys. 4) wykazują właściwości przeciwnowotworowe i antywirusowe [148].



Rysunek 4. Ogólna struktura związków kompleksowych galu(III) z 2-acetylopirydinotiosemikarbazonami (**4-8**)

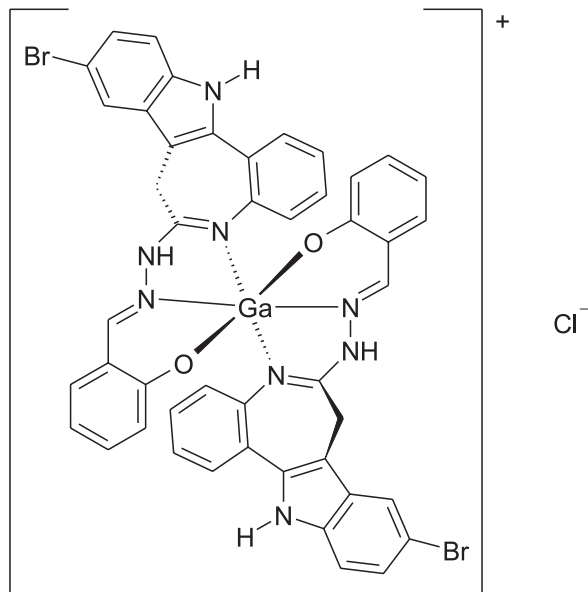
Keppler i in. [149] otrzymali oktaedryczny związek kompleksowy $[\text{Ga}^{\text{III}}\text{L}_2][\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ (KP1089, **4**) o stechiometrii metal-ligand 1:1 w wyniku reakcji 1:1, 2-acetylopirydyno-⁴*N*-dimetylotiosemikarbazonu (HL) z chlorkiem galu(III) w czystym etanolu. Struktura krystaliczna tego kompleksu została potwierdzona przez badania krystalograficzne. Badania cytotoksyczności *in vitro* przeprowadzone na ludzkich liniach komórkowych nowotworów litych (SW480 – komórki raka okrężnicy, SK-BR-3 – komórki raka piersi i 41M – komórki raka jajnika) wykazały, że otrzymany związek galu(III) ma obiecujące właściwości antyproliferacyjne i przeciwnowotworowe oraz że są one nieco lepsze od właściwości przeciwnowotworowych samego ligandu HL. Związek $[\text{Ga}^{\text{III}}\text{L}_2][\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ okazał się aktywny już w stężeniu nanomolowym. IC_{50} dla linii komórkowych 41M, SK-BR-3 i SW480 wyniosło odpowiednio: 1,33 nM, 2,10 nM i 0,18 nM [149]. Kompleks $[\text{Ga}^{\text{III}}\text{L}_2][\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ ma lepsze właściwości antyproliferacyjne niż KP46 i Ga-PIH [150], dla których wartości IC_{50} znajdują się w zakresie stężeń mikromolowych. Związek ten reaguje z reduktazą rybonukleotydową. W celu sprawdzenia, czy otrzymany związek galu wykazuje tak dobre właściwości farmakologiczne, jakich można się spodziewać na podstawie badań *in vitro*, planowane są eksperymenty *in vivo*. Ligand HL spełnia nie tylko funkcję ochronną dla jonu galu, ale sam wykazuje również zdolność tworzenia trwałych kompleksów z jonami żelaza [151].

Dalsze badania doprowadziły do syntezy związków kompleksowych z czterema różnymi ⁴*N*-podstawionymi α -*N*-heterocyklicznymi tiosemikarbazonami: 2-acetylopirydyno-*N*-pirolidynyltiosemikarbazonem (**5**), acetylopirazyno-*N,N*-dimetylotiosemikarbazonem (**6**), acetylopirazyno-*N*-pirolidynyltiosemikarbazonem (**7**) i acetylopirazyno-*N*-piperydynyltiosemikarbazonem (**8**) o ogólnych strukturach $[\text{GaLCl}_2]$, gdzie HL = **5** oraz $[\text{GaL}_2][\text{Y}]$, gdzie HL = **5-8**, Y = PF_6^- . Struktury tych związków zostały potwierdzone przez analizę elementarną, analizy spektroskopowe i badania krystalograficzne. Właściwości cytotoksyczne tych związków zbadano *in vitro* metodą MTT na dwóch ludzkich liniach komórkowych 41M (rak jajnika)

i SK-BR-3 (rak piersi). Związki kompleksowe wykazały większą cytotoksyczność, w porównaniu do samego ligandu. Komórki linii SK-BR-3 były mniej wrażliwe na badane związki. Wszystkie ligandy i kompleksy okazały się wysoko cytotoksyczne, a wartości IC_{50} znalazły się w zakresie stężeń od piko- do nanomoli. Najbardziej cytotoksyczny okazał się związek koordynacyjny galu(III) z ligandem 6 ($IC_{50} = 0,0045$ nM dla linii komórkowej 41M; $IC_{50} = 0,17$ nM dla linii komórkowej SK-BR-3) [152].

2.2. ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE GALU(III) Z POCHODNYMI KENPAULLONU

Badania α -*N*-heterocyklicznych tiosemikarbazonów zachęciły naukowców do syntezy związków kompleksowych galu(III) z innymi ligandami o właściwościach donorowych i przeciwnowotworowych. Dobrov i in. [153] otrzymali związek kompleksowy galu(III) z pochodną kenpaullonu (9-bromo-7,12-dihydroindolo[3,2-d][1]-benzoazepino-6(5H)on) (**9**) (Rys. 5)



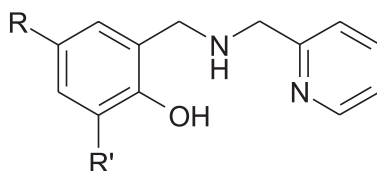
Rysunek 5. Struktura związku kompleksowego galu(III) z pochodną kenpaullonu (**9**)

Kenpaullon jest inhibitorem cyklino-zależnych kinaz – enzymów fosforylujących substraty niezbędne do przebiegu cyklu komórkowego. Otrzymany związek kompleksowy galu(III) z pochodną kenpaullonu został przebadany *in vitro* na ludzkich liniach komórkowych: białaczkowych, niedrobnokomórkowego raka płuca, raka okrężnicy, czerniaka, raka jajnika i raka piersi. Przeciętna wartość IC_{50} wyniosła 2 μ M. Związek kompleksowy wykazał się średnio 5 razy niższą wartością IC_{50} niż sam ligand. Okazał się aktywny, zwłaszcza przeciw liniom czerniaka: SK-MEL-28

i SK-MEL-5. Dalsze badania mają potwierdzić założony mechanizm działania otrzymanego związku kompleksowego, który prawdopodobnie polega na zakłóceniu potencjału błony mitochondrialnej [153].

2.3. ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE GALU(III) Z ASYMETRYCZNYMI LIGANDAMI TRIDENTNYMI

Shakya i in. [154] otrzymali pięć związków kompleksowych galu(III) o ogólnej strukturze $[Ga^{III}(L^X)_2]ClO_4$ (**10–14**), gdzie $(L^X)^-$ oznacza serię asymetrycznych ligandów, zawierających w swej strukturze pirydynę i 4,6-podstawione grupy fenolowe (Rys. 6).



Rysunek 6. Struktura ligandów zawierających pirydynę i 4,6-podstawione grupy fenolowe

10	R = H, R' = OMe
11	R = NO ₂ , R' = H
12	R, R' = Cl
13	R, R' = Br
14	R, R' = I

Otrzymane związki kompleksowe zostały przebadane na opornych na cisplatynę komórkach nerwiaka płodowego. Związki **11–14** wykazały wyższą cytotoksyczność wobec tych komórek niż cisplatyna (odpowiednio wartości IC₅₀ wyniosły: 20,5 μM, 23,8 μM, 13,3 μM, 14,2 μM). Kompleks **10** o IC₅₀ = 254,4 μM okazał się natomiast dużo mniej cytotoksyczny od cisplatyny.

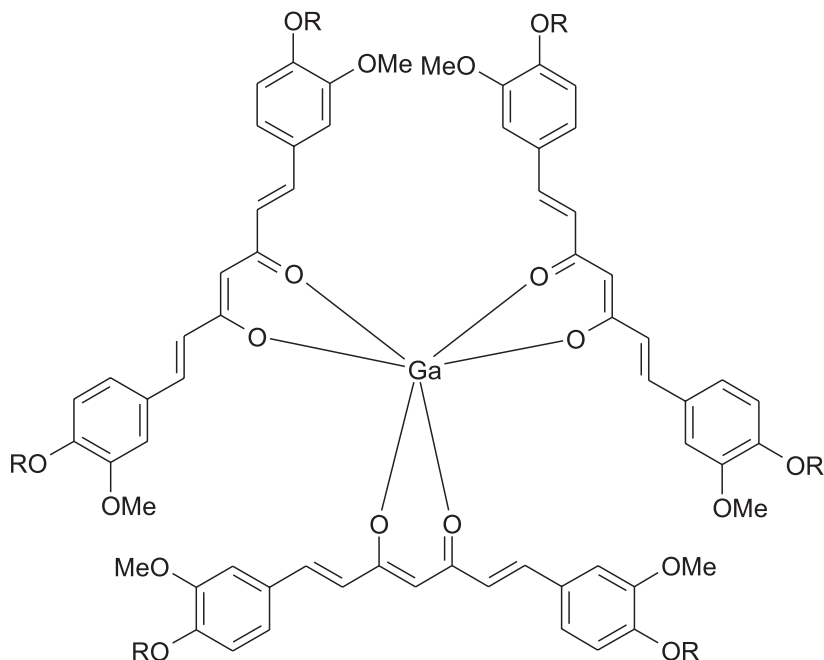
Związki **12–14** indukowały apoptozę. Związek **11** wykazał znacznie mniejszą aktywność w tym kierunku.

Toksyczność otrzymanych kompleksów została zbadana także na ludzkich fibroblastach. Związek **10** okazał się nietoksyczny przy stężeniu do 100 μM, natomiast związki **11–14** – przy stężeniu do 25 μM. Toksyczność związków **11–14** znacznie wzrosła przy zwiększeniu stężenia do 50 μM.

Mechanizm działania otrzymanych kompleksów nie jest jeszcze wyjaśniony, ale prawdopodobnie różni się od mechanizmu działania cisplatyny, dlatego związki te mogą być szansą w terapiach nowotworów opornych na cisplatynę [154].

2.4. ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE GALU(III) Z KURKUMINĄ I JEJ POCHODNYMI

Mohammadi i in. [155] zsyntezowali związki kompleksowe galu(III) z pochodnymi kurkuminy o ogólnym wzorze ML_3 , gdzie $M = Ga^{3+}$, a $L = CUR$ (bis[4-hydroksy-3-metoksyfenylo]-1,6-heptadien-3,5-dion; kurkumina) (**15**) lub DAC (diacetylokurkumina) (**16**) (Rys. 7)



Rysunek 7. Struktura związków kompleksowych galu(III) z kurkumina (**15**) i diacetylokurkumina (**16**)

15 R = H

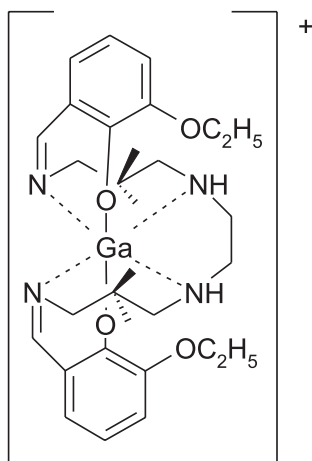
16 R = Ac

Kurkumina, naturalny związek pozyskiwany z *Curcuma longa L.*, od dawna jest znana ze swych właściwości antyoksydacyjnych, przeciwnowotworowych i przeciwzapalnych. Otrzymane związki kompleksowe zostały poddane badaniu cytotoksyczności z wykorzystaniem testu MTT na mysich komórkach chłoniaka. Wartości IC_{50} dla $Ga(CUR)_3$ wyniosły 5–10 μM . Związek $Ga(DAC)_3$ okazał się mniej toksyczny ($IC_{50} = 25\text{--}30 \mu M$).

Związek $Ga(CUR)_3$ miał także dobre właściwości antyoksydacyjne, prawdopodobnie dzięki obecności grup hydroksylowych w pierścieniach fenolowych. Acetylacja grup hydroksylowych prowadziła do znacznego obniżenia właściwości antyoksydacyjnych związku kompleksowego $Ga(DAC)_3$ [155].

2.5. ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE GALU(III) TRANSPORTOWANE PRZEZ GLIKOPROTEINĘ P

Oporność wielolekowa spowodowana ekspresją Pgp kodowanej przez gen MDR1 jest jednym z głównych problemów chemioterapii. Sharma i in. [156] otrzymali fenolowy związek kompleksowy galu(III) o charakterze zasady Schiffa (**17**), który jest łatwo rozpoznawany i chętnie transportowany przez Pgp (Rys. 8). Struktura tego kompleksu może ułatwić otrzymanie radiofarmaceutyków użytecznych w PET, przydatnych w analizie dystrybucji leków transportowanych przez Pgp i w terapii genowej MDR [156].



Rysunek 8. Związek kompleksowy galu(III) transportowany przez Pgp (**17**)

PODSUMOWANIE

Związki galu(III) okazały się kolejnymi, po platynie, związkami metalu o aktywności skierowanej przeciwko ludzkim guzom złośliwym. Jon galu(III) ma właściwość hamowania wzrostu komórek nowotworowych w dużym stopniu dzięki podobieństwu do jonu żelaza. Pomimo niezdolności do przejścia na +2 stopień utlenienia, jon galu(III) zachowuje się jak analog żelaza i zakłóca pobór jonów żelaza do wnętrza komórki poprzez konkurencyjną interakcję z transferyną. Co więcej, jon galu wpływa na dostępność jonów żelaza już pobranych przez komórkę, przez hamowanie V-ATPaz. Oprócz zakłócenia gospodarki jonami żelaza, związki galu(III) wywierają bezpośredni efekt toksyczny poprzez interakcję z podjednostką R2 żelazo-zależnego enzymu reduktazy rybonukleotydowej, co prowadzi do obniżenia zasobów dNTP i zahamowania syntezy DNA. Głównie te dwa mechanizmy: reakcja z transferyną i zahamowanie reduktazy rybonukleotydowej są odpowiedzialne za cytotoksyczne działanie związków galu(III). Niektóre badania dowodzą jednak, że

w antynowotworowe działanie związków galu są zaangażowane dodatkowe mechanizmy, takie jak efekty antymitotyczne i hamowanie polimeryzacji tubulin.

Ograniczenia związane ze stosowaniem prostych soli galu(III) doprowadziły do syntezy związków kompleksowych galu(III), które charakteryzują się mniejszą toksycznością i większą biodostępnością po podaniu doustnym, przy zachowanej skuteczności farmakologicznej. Praca nad nowymi związkami galu(III) niesie ze sobą nadzieję, głównie dlatego, że mechanizm ich działania jest zupełnie odmienny od mechanizmu działania leków zawierających jony metali ciężkich.

PODZIĘKOWANIE

Praca wykonana w ramach realizacji badań własnych, projekt nr 502-13-629, finansowanych przez Uniwersytet Medyczny w Łodzi.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] E. Matczak-Jon, *Wiad. Chem.*, 1994, **48**, 1, 3.
- [2] H.C. Dudley, G.W. Imirie Jr., J.T. Istock, *Radiology*, 1950, **55**, 571.
- [3] C.L. Edwards, R.L. Hayes, *J. Nucl. Med.*, 1969, **10**, 103.
- [4] C.L. Edwards, R.L. Hayes, *J. Amer. Med. Ass.*, 1970, **212**, 1182.
- [5] R.L. Hayes, *Semin. Nucl. Med.*, 1978, **8**, 183.
- [6] H. Van der Wall, A.F. McLaughlin, A.E. Southee, [w:] *Nuclear medicine in Clinical Diagnosis and Treatment* (I.P.C. Murray, P.J. Ell, eds), vol. 2, 2nd ed., Churchill Livingstone, 1998, pp. 813.
- [7] P.C. Huijgens, A.R. Jonkhoff, O.S. Hoekstra, G.J. Ossenkoppele, G.J.J. Teule, *Eur. J. Haematol.*, 1993, **51**, 206.
- [8] A.R. Jonkhoff, M.A.B.D. Plaizier, G.J. Ossenkoppele, G.J.J. Teule, P.C. Huijgens, *Br. J. Cancer*, 1995, **72**, 1541.
- [9] R.P. Warrel Jr., N.W. Alcock, R.S. Bockman, *J. Clin. Oncol.*, 1987, **5**, 29.
- [10] R.P. Warrel Jr., *Cancer*, 1997, **80** (suppl. 8), 1680.
- [11] M.M. Hart, R.H. Adamson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1971, **68**, 1623.
- [12] M.M. Hart, C.F. Smith, S.T. Yancey, R.H. Adamson, *J. Natl. Cancer Inst.*, 1971, **47**, 1121.
- [13] R.H. Adamson, G.P. Canellos, S.M. Sieber, *Cancer Chemother. Rep.*, 1975, **59**, 599.
- [14] T. Pieper, K. Borsky, B.K. Keppler, *Top. Biol. Inorg. Chem.*, 1999, **1**, 171.
- [15] M.J. Clarke, F. Zhu, D.R. Frasca, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2511.
- [16] R.P. Warrel Jr., C.J. Coonley, D.J. Straus, C.W. Young, *Cancer*, 1983, **51**, 1982.
- [17] J.K. Weick, R.L. Stephens, L.H. Baker, S.E. Jones, *Cancer Treat. Rep.*, 1983, **67**, 823.
- [18] E.D. Crawford, J.H. Saiers, L.H. Baker, J.H. Constanzi, R.M. Bukowski, *Urology*, 1991, **38**, 355.
- [19] P.A. Seligman, E.D. Crawford, *J. Natl. Cancer Inst.*, 1991, **83**, 1582.
- [20] A.D. Seidman, H.I. Scher, M.H. Heinemann, D.F. Bajorin, C.N. Sternberg, D.D. Dershaw, M. Silverberg, G.J. Bosl, *Cancer*, 1991, **68**, 2561.
- [21] L.R. Bernstein, *Pharmacol. Rev.*, 1998, **50**, 6.
- [22] H.I. Scher, T. Curley, N. Geller, D. Dershaw, E. Chan, J. Nisselbaum, N. Alcock, P. Hollander, A. Yagoda, *Cancer Treat. Rep.*, 1987, **71**, 887.

- [23] A.M. Senderowicz, R. Reid, D. Headlee, T. Abornathy, J. Horti, R.M. Lush, E. Reed, W.D. Figg, E.A. Sausville, *Urol. Int.*, 1999, **63**, 120.
- [24] J.H. Malfetano, J.A. Blessing, M.D. Adelson, *Am. J. Clin. Oncol.*, 1991, **14**, 349.
- [25] J.H. Malfetano, J.A. Blessing, H.D. Homesley, P. Hanjani, *Invest. New Drugs*, 1991, **9**, 109.
- [26] J.H. Malfetano, J.A. Blessing, H.D. Homesley, *Am J. Clin. Oncol.*, 1995, **18**, 495.
- [27] M.K. Samson, R.J. Fraile, L.H. Baker, R. O'Bryan, *Cancer Clin. Trials*, 1980, **3**, 131.
- [28] P. Collery, B. Keppler, C. Madoulet, B. Desoize, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, 2002, **42**, 283.
- [29] R. Niesvizky, C.G. Choy, D. Siegel, L. Lyons, J. Michaeli, *Leukemia Lymphoma*, 2002, **43**, 603.
- [30] G. Apseloff, *Am. J. Ther.*, 1999, **6**, 327.
- [31] L.J. Anghileri, *Arzneim.-Forsch. (Drug Res.)*, 1975, **25**, 793.
- [32] L.J. Anghileri, M. Heidbreder, *Oncology*, 1977, **34**, 74.
- [33] W.R. Harris, V.L. Pecoraro, *Biochemistry*, 1983, **2**, 292.
- [34] W.R. Harris, L. Messori, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **228**, 237.
- [35] G. Kubal, A.B. Mason, S.U. Patel, P.J. Sadler, R.C. Woodworth, *Biochemistry* 1993, **32**, 3387.
- [36] E.J. Beatty, M.C. Cox, T.A. Frenkiel, B.M. Tam, A.B. Mason, R.T.A. MacGillivray, P.J. Sadler, R.C. Woodworth, *Biochemistry*, 1996, **35**, 7635.
- [37] H. Sun, M.C. Cox, H. Li, A.B. Mason, R.C. Woodworth, P.J. Sadler, *FEBS Lett.*, 1998, **422**, 315.
- [38] J. Clausen, C.J. Edeling, J. Fogh, *Cancer Res.*, 1974, **34**, 1931.
- [39] R.S. Vallabhajosula, J.F. Harwig, J.K. Siemens, W. Wolf, *J. Nucl. Med.*, 1980, **21**, 650.
- [40] G.R. Lee, [w:] *Wintrobe's Clinical Hematology* (G.R. Lee, J. Foerster, J. Luksus, F. Paraskevas, J.P. Greer, G.M. Rodgers, eds), 10th ed., vol. 1, Williams & Wilkins, Baltimore, 1998, pp. 908.
- [41] H. Sun, H. Li, P.J. Sadler, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2817.
- [42] S.R. Vallabhajosula, J.F. Harwig, W. Wolf, *Int. J. Nucl. Med. Biol.*, 1981, **8**, 363.
- [43] S.R. Vallabhajosula, J.F. Harwig, W. Wolf, *Eur. J. Nucl. Med.*, 1982, **7**, 462.
- [44] R.E. Weiner, G.J. Schreiber, P.B. Hoffer, T. Shannon, *Int. J. Nucl. Med. Biol.*, 1981, **8**, 371.
- [45] T. Higashi, M. Kobayashi, H. Wakao, Y. Jinbu, *Eur. J. Nucl. Med.*, 1989, **15**, 152.
- [46] R.G. Sephton, A.W. Harris, *J. Natl. Cancer Inst.*, 1975, **54**, 1263.
- [47] R.G. Sephton, A.W. Harris, *Int. J. Nucl. Med. Biol.*, 1981, **8**, 333.
- [48] S.M. Larson, *Semin. Nucl. Med.*, 1978, **8**, 193.
- [49] S.M. Larson, J.S. Rasey, D.R. Allen, N.J. Nelson, *J. Nucl. Med.*, 1979, **20**, 837.
- [50] U.K. Turner, H. Wong, A.A. Noujaim, B.C. Lentle, J.R. Hill, *Int. J. Nucl. Med. Biol.*, 1979, **6**, 23.
- [51] F. Planas-Bohne, D.M. Taylor, J.R. Duffield, *Cell Biochem. Funct.*, 1985, **3**, 217.
- [52] E. Aulbert, W. Disselhoff, H. Sorje, E. Schulz, D. Gericke, *Eur. J. Cancer*, 1980, **16**, 1217.
- [53] P. Bichel, H.H. Hansen, *Br. J. Radiol.* 1972, **45**, 182.
- [54] T. Higashi, H. Wakao, M. Yamaguchi, K. Suga, *Eur. J. Nucl. Med.*, 1981, **14**, 155.
- [55] E.A. Van Leeuwen-Stok, A.R. Jonkhoff, A.W.J. Vissen-Platier, A.M. Drager, G.J.J. Teule, P.C. Huijgens, G.J. Schuurhuis, *Leukemia Lymphoma*, 1981, **31**, 533.
- [56] E.A. Van Leeuwen-Stok, G.J. Schuurhuis, A.M. Drager, A.W.J. Visser-Platier, G.J.J. Teule, P.C. Huijgens, *Br. J. Cancer*, 1996, **74**, 619.
- [57] E.A. Van Leeuwen-Stok, A.M. Drager, G.J. Schuurhuis, A.W.J. Visser-Platier, G.J.J. Teule, P.C. Huijgens, *Int. J. Radiat. Biol.*, 1993, **64**, 794.
- [58] W. Feremans, W. Bujan, P. Neve, J.P. Delville, L. Schandene, *Am. J. Hematol*, 1991, **36**, 215.
- [59] A. Gallamini, A. Biggi, A. Fruttero, F. Pugno, G. Cavallero, M. Pregnò, M. Grasso, C. Farinelli, A. Leone, E. Gallo, *Eur. J Nucl. Med*, 1997, **24**, 1499.
- [60] F. Nejmeddine, M. Raphael, A. Martin, G. Le Roux, J.L. Moretti, N. Caillat-Vigneron, *J. Nucl. Med.*, 1999, **40**, 40.
- [61] Y. Tsuchija, A. Nakao, T. Komatsu, M. Yamamoto, K. Shimokata, *Chest*, 1992, **102**, 530.
- [62] R.G. Sephton, G.S. Hodgson, S. De Abrew, A.W. Harris, *J. Nucl. Med.*, 1978, **19**, 930.

- [63] K.J. Kogan, P.K. Ng, C.J. Turner, R.P. Schmidt, U.K. Terner, J.R. Scott, B.C. Lentle, A.A. Noujaim, *Int J. Nucl. Med. Biol.*, 1981, **8**, 271.
- [64] R.E. Weiner, *Nucl. Med. Biol.*, 1996, **23**, 745.
- [65] G.E. Jackson, M.J. Byrne, *J. Nucl. Med.* 1996, **37**, 379.
- [66] C.R. Chitambar, Z. Zivkovic, *Cancer Res.*, 1987, **47**, 3929.
- [67] M.H. Sohn, B.J. Jones, J.H. Whiting Jr., F.L. Datz, R.E. Lynch, K.A. Morton, *J. Nucl. Med.*, 1993, **34**, 2135.
- [68] C.R. Chitambar, D. Sax, *Blood*, 1992, **80**, 505.
- [69] C.A. Luttrupp, C. Vu, K.A. Morton, *J. Nucl. Med.*, 1999, **40**, 159.
- [70] P.T. Lieu, M. Heiskala, P.A. Peterson, Y. Yang, *Mol. Asp. Med.*, 2001, **22**, 1.
- [71] S.M. Chan, P.B. Hoffer, N. Maric, P. Duray, *J. Nucl. Med.*, 1987, **28**, 1303.
- [72] C.R. Chitambar, Z. Zivkovic-Gilgenbach, *Cancer Res.*, 1990, **50**, 1484.
- [73] R.E. Weiner, G.J. Schreiber, P.B. Hoffer, *J. Nucl. Med.*, 1983, **24**, 608.
- [74] R.E. Weiner, *J. Nucl. Med.*, 1989, **30**, 70.
- [75] F.N. Hegge, D.J. Mahler, S.M. Larson, *J. Nucl. Med.*, 1977, **18**, 937.
- [76] M.D. Garrick, K.G. Dolan, C. Horbinski, A.J. Ghio, D. Higgins, M. Porubcin, E.G. Moore, L.N. Hainsworth, J.N. Umbreit, M.E. Conrad, L. Feng, A. Lis, J.A. Roth, S. Singleton, L.M. Garrick, *BioMetals*, 2003, **16**, 41.
- [77] D.C. Swartzendruber, B. Nelson, R.L. Hayes, *J. Natl. Cancer Inst.*, 1971, **46**, 941.
- [78] D.H. Brown, D.C. Swartzendruber, J.E. Carlton, B.L. Byrd, R.L. Hayes, *Cancer Res.*, 1973, **33**, 2063.
- [79] E. Aulbert, A. Gebhardt, E. Schulz, U. Haubold, *Nucl. Med. Biol.*, 1976, **15**, 185.
- [80] O.L. Manfredi, L.R. Weis, *NY State J. Med.*, 1978, **78**, 884.
- [81] P.A.G. Hammersley, D.M. Taylor, S. Cronshaw, *Eur. J. Nucl. Med.*, 1980, **5**, 411.
- [82] R.L. Hayes, *Int. J. Nucl. Med. Biol.*, 1983, **10**, 257.
- [83] T. Suzuki, M. Abiko, H. Kohno, Y. Ohkubo, A. Kubodera, *Eur. J. Nucl. Med.*, 1986, **12**, 47.
- [84] D.H. Brown, B.L. Byrd, J.E. Carlton, D.C. Swartzendruber, R.L. Hayes, *Cancer Res.*, 1976, **36**, 956.
- [85] K. Samezima, H. Orii, *Eur. J. Nucl. Med.*, 1980, **5**, 281.
- [86] J.P. Berry, F. Escaig, M.F. Poupon, P. Galle, *Int. J. Nucl. Med. Biol.*, 1983, **10**, 199.
- [87] J.P. Berry, M.F. Poupon, S. Galle, F. Escaig, *Biol. Cell*, 1984, **51**, 43.
- [88] D.M. Taylor, *Radiat. Prot. Dosim.* 2000, **92**, 229.
- [89] A.E. Van Leeuwen-Stok, G.J. Schuurhuis, A.M. Drager, A.W.J. Visser-Platier, E.B. Van Dieren, G.J.J. Teule, P.C. Huijgens, *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.*, 1996, **35**, 507.
- [90] B.G. Mills, L.S. Masuoka, C.C. Graham Jr., F.R. Singer, A.D. Waxman, *J. Nucl. Med.*, **29**, 1998, 1083.
- [91] J.R. Rasey, N.J. Nelson, S.M. Larson, *Int. J. Nucl. Med. Biol.*, 1981, **8**, 303.
- [92] J.R. Rasey, N.J. Nelson, S.M. Larson, *Eur. J. Cancer. Clin. Oncol.*, 1982, **18**, 661.
- [93] C.R. Chitambar, P.A. Seligman, *J. Clin. Invest.*, 1986, **78**, 1538.
- [94] J. Kovar, P. Seligman, E.W. Gelfand, *Cancer Res.*, 1990, **50**, 5727.
- [95] P.A. Seligman, R.B. Schleicher, G. Siriwardana, J. Domenico, E.W. Gelfand, *Blood*, 1993, **82**, 1608.
- [96] P.H. Schlezinger, S.L. Teitelbaum, H.C. Blair, *J. Bone Miner. Res.*, 1991, **6** (suppl.1), S127.
- [97] H.C. Blair, S.L. Teitelbaum, H.L. Tan, C.M. Koziol, P.H. Schlezinger, *Am. J. Physiol.*, 1991, **260**, C1315.
- [98] N. Nelson, W.R. Harvey, *Physiol. Rev.*, 1999, **79**, 361.
- [99] C.R. Chitambar, Z. Zivkovic, *Blood*, 1987, **69**, 144.
- [100] C.R. Chitambar, A. Craig, R.C. Ash, *Exp. Hematol.*, 1989, **17**, 418.
- [101] P.A. Seligman, P.L. Moran, R.B. Schleicher, E.D. Crawford, *Am. J. Hematol.*, 1992, **41**, 232.

- [102] C.R. Chitambar, W.G. Matthaeus, W.E. Antholine, K. Graff, W.J. O'Brien, *Blood*, 1988, **72**, 1930.
- [103] C.R. Chitambar, J. Narasimhan, J. Guy, D.S. Sem, W.J. O'Brien, *Cancer Res.*, 1991, **51**, 6199.
- [104] C.R. Chitambar, J. Narasimhan, *Pathobiology*, 1991, **59**, 3.
- [105] J. Narasimhan, W.E. Antholine, C.R. Chitambar, *Biochem. Pharmacol.*, 1992, **44**, 2403.
- [106] D.W. Hedley, E.H. Tripp, P. Slowiaczek, G.J. Mann, *Cancer Res.*, 1988, **48**, 3014.
- [107] M.A. Jakupec, B.K. Keppler, *Medicinal Chemistry*, 2004, **4**, 1575.
- [108] T. Szekeres, M. Fritzer-Szekeres, H.L. Elford, *Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.*, 1997, **34**, 503.
- [109] E.M. Perchellet, J.B. Ladesich, P. Collery, J.P. Perchellet, *Anti-Cancer Drugs*, 1999, **10**, 477.
- [110] L. El-Mahdaoui, H.A. Tajmir-Riahi, *J. Biomol. Struct. Dyn.*, 1995, **13**, 69.
- [111] M. Manfait, P. Collery, *Magnesium-Bull.*, 1984, **6**, 153.
- [112] R. Ahmad, M. Naoui, J.F. Neault, S. Diamantoglou, H.A. Tajmir-Riahi, *J. Biomol. Struct. Dyn.*, 1996, **13**, 795.
- [113] M.M. Berggren, J.B. Burns, R.T. Abraham, G. Powis, *Cancer Res.*, 1993, **53**, 1862.
- [114] T.P. Waalkes, K. Sanders, R.G. Smith, R.H. Adamson, *Cancer Res.*, 1974, **34**, 385.
- [115] L.J. Anghileri, J. Robert, *Magnesium-Bull.*, 1982, **4**, 197.
- [116] C.R. Chitambar, E.J. Massey, P.A. Seligman, *J. Clin. Invest.*, 1983, **72**, 1314.
- [117] Y. Carpentier, F. Liataud-Roger, P. Collery, M. Loirette, B. Desoize, P. Coninx, [w:] *Metal Ions in Biology and Medicine*, (P. Collery, L.A. Poirier, M. Manfait, J.C. Etienne, eds), Libbey Eurotext, Paris, 1990, pp. 406.
- [118] R.U. Haq, J.P. Wereley, C.R. Chitambar, *Exp. Hematol.*, 1995, **23**, 428.
- [119] X.P. Jiang, F. Wang, D.C. Yang, R.L. Elliot, J.F. Head, *Anticancer Res.*, 2002, **22**, 2685.
- [120] J.H. Lundberg, C.R. Chitambar, *Cancer Res.*, 1990, **50**, 6466.
- [121] M.S. Myette, H.L. Elford, C.R. Chitambar, *Cancer Lett.*, 1998, **129**, 199.
- [122] Y. Hata, A. Sandler, P.J. Loehrer, G.W. Sledge Jr., G. Weber, *Oncol. Res.*, 1994, **6**, 19.
- [123] P. Collery, F. Lechenault, E. Juvin, L. Khassanova, G. Vernet, A. Cazabat, A. Lebargy, [w:] *Metal Ions in Biology and Medicine*, vol.5 (P. Collery, P. Bratter, V. Negretti de Bratter, L. Khassanova, J.C. Etienne, eds), Libbey Eurotext, Paris, 1998, pp. 588.
- [124] R.C. Chitambar, J.P. Wereley, R. Ul-Haq, *Cancer Res.*, 1994, **54**, 3224.
- [125] C.R. Chitambar, S.A. Zahir, P.S. Ritch, T. Anderson, *Am. J. Clin. Oncol.*, 1997, **20**, 173.
- [126] L.H. Einhorn, B.J. Roth, R. Ansari, R. Dreicer, R. Gonin, P.J. Loehrer, *J. Clin. Oncol.*, 1994, **12**, 2271.
- [127] R. Dreicer, K.J. Propert, B.J. Roth, L.H. Einhorn, P.J. Loehrer, *Cancer*, 1997, **79**, 110.
- [128] R. Dreicer, T.A. Lallas, J.K. Joyce, B. Anderson, J.I. Sorosky, R.E. Buller, *Am. J. Clin. Oncol.*, 1998, **21**, 287.
- [129] F. Wang, X. Jiang, D.C. Yang, R.L. Elliot, J.F. Head, *Anticancer Res.*, 2000, **20**, 799.
- [130] M.A. Jakupec, B.K. Keppler, *Gallium and other main group metal compounds as antitumor agents*, [w:] A. Siegel, H. Siegel (eds), *Metal complexes in tumor diagnosis and as anticancer agents*, New York, vol. 42, pp. 425.
- [131] L.R. Bernstein, T. Tanger, C. Godfrey, B. Noll, *Metal-Based Drugs*, 2000, **7**, 33.
- [132] P. Collery, J.L. Domingo, B.K. Keppler, *Anticancer Res.*, 1996, **16**, 687.
- [133] M. Thiel, T. Schilling, D.C. Gey, R. Ziegler, P. Collery, B.K. Keppler, *Contrib. Oncol.*, 1999, **54**, 439.
- [134] D. Gey, T. Schilling, B.K. Keppler, M. Thiel, H. Schmidt-Gayk, F. Raue, R. Ziegler, *Exp. Clin. Endocrinol. Diabetes* 1997, **105**, Supl 1.
- [135] B. Winter, T. Schilling, D.C. Gey, B.K. Keppler, R. Ziegler, *Exp. Clin. Endocrinol. Diabetes*, 1998, **106**, Supl 1, 83.

- [136] B. Desoize, B.K. Keppler, M.G. Akeli, J.C. Etienne, P Collery, *Tris(8-quinolino)Ga(III) is active against unicellular and multicellular resistance*, [w:] J.A. Centeno, P. Collery, G. Vernet, R.B. Finkelman, H. Gibb, J.C. Etienne (eds) *Metal Ions in Biology and Medicine 2000*, 6: (Libbey Eurotext, Paris), pp. 573.
- [137] M.A. Jakupec, P. Collery, B.K. Keppler, Wells. *Proc. Am. Ass. Cancer Res.* 2001, **42**, 425.
- [138] C.R. Chitambar, P. Boon, J.P. Wereley, *Clin. Cancer Res.* 1996, **2**, 1009.
- [139] G.M. Knorr, C.R. Chitambar, *Anticancer Res.*, 1998, **18**, 1733.
- [140] K.C. Agrawal, A.C. Sartorelli, *Prog. Med. Chem.*, 1978, **15**, 321.
- [141] R.W. Sidwell, J.H. Huffman, T.W. Scafer, C. Shipman, *Chemotherapy*, 1990, **36**, 58.
- [142] C Shipman Jr, S.H. Smith, J.C. Drach, D.L. Klayman, *Antiviral Res.*, 1986, **6**, 197.
- [143] L. Thelander, A. Graslund, *J. Biol. Chem.*, 1983, **258**, 4063.
- [144] E.C. Moore, A.C. Sartorelli, *Pharmacol. Ther.*, 1984, **24**, 439.
- [145] J. Easmon, G. Purstinger, G. Heinisch, T. Roth, H.H. Fiebig, W. Holzer, W. Jager, M. Jenny, J. Hofmann, *J. Med. Chem.*, 2001, **44**, 2164.
- [146] M.C. Miller III, C.N. Stineman, J.R. Vance, D.X. West, I.H. Hall, *Anticancer Res.*, 1998, **18**, 4131.
- [147] M.C. Miller III, C.N. Stineman, J.R. Vance, D.X. West, I.H. Hall, *Appl. Organomet. Chem.*, 1999, **13**, 9.
- [148] F. Kratz, B. Nuber, J. Weiß, B.K. Keppler, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1991, **21**, 1601.
- [149] V.B. Arion, M.A. Jakupec, M. Galanski, P. Unfried, B.K. Keppler, *J. Inorg. Biochem.*, 2002, **91**, 298.
- [150] P. Collery, F. Lechenault, A. Cazabat, E. Juvin, L. Khassanova, A. Evangelou, B. Keppler, *Anticancer Res.*, 2000, **20**, 955
- [151] M Galanski, V.B. Arion, M.A. Jakupec, B.K. Keppler, *Curr. Pharm. Design*, 2003, **9(25)**, 2078.
- [152] C.R. Kowol, K. Berger, R. Eichinger, A. Roller, M.A. Jakupec, P.P. Schmidt, V.B. Arion, B.K. Keppler, *J. Med. Chem.*, 2007, **50**, 1254.
- [153] A. Dobrov, V.B. Arion, N. Kandler, W. Ginzinger, M.A. Jakupec, A. Ruffínska, N. Graf von Keyserlingk, M. Galanski, C. Kowol, B.K. Keppler, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 1945.
- [154] R. Shakya, F. Peng, J. Liu, M.J. Heeg, C.N. Verani, *Inorg. Chem*, 2006, **45**, 6263.
- [155] K. Mohammadi, K.H. Thompson, B.O. Patrick, T. Storr, C. Martins, E. Polishchuk, V.G. Yuen, J.H. McNeill, C. Orvig, *J. Inorg. Biochem.*, 2005, **99**, 2217.
- [156] V. Sharma, A. Beatty, S.-P. Wey, J. Dahlheimer, C.M. Pica, C.L. Crankshaw, L. Bass, M.A. Green, M.J. Welch, D. Piwnica-Worms, *Chemistry & Biology*, 2000, **7**, 335.

Praca wpłynęła do Redakcji 1 czerwca 2007 r.

FELIETON NAUKOWY



ZIMNA FUZJA DEUTERU – CZYLI NIEUSTAJĄCA REWITALIZACJA BŁĘDNEJ IDEI

COLD FUSION OF DEUTERIUM –
CONTINUOUS REVITALIZATION OF A FALSE IDEA

Zbigniew Paweł Zagórski

*Zakład Chemii i Techniki Radiacyjnej, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa*

Abstract

Wstęp, relacje do fuzji gorącej

1. Pierwsza publikacja Fleischmanna i Ponsa
2. Zupełnie nowy pomysł – sonofuzja
3. Zmodyfikowana katoda palladowa, dodatkowe pola i wprowadzenie detektorów polimerowych

Zakończenie, wnioski i przewidywania

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Zbigniew Paweł Zagórski – w latach 1947–1952 był asystentem na Uniwersytecie Poznańskim (od 1955 r. – Uniwersytet Adama Mickiewicza). Wkrótce po doktoracie, w roku 1952 usunięty z przyczyn politycznych, z zapisami dotyczącymi dalszego zatrudnienia, m.in. z zakazem pracy, w tym również jako eksperta w organizacjach międzynarodowych (zakaz cofnięto dopiero w roku 1990). W latach 1952–1958 był kierownikiem Zakładu Analizy w Centralnym Laboratorium Akumulatorów i Ogniw (jbr) w Poznaniu, od 1959 do chwili obecnej pracuje w Zakładzie Chemii i Techniki Radiacyjnej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej (do 13 grudnia roku 1982 funkcjonującego pod nazwą Instytut Badań Jądrowych, Ośrodek Żerań).

ABSTRACT

Motivation of the present paper is the new interest in the so called „cold fusion” of deuterium. The author, former electrochemist and presently a radiation chemist, was involved in writing a paper expressing criticism toward original Fleischmann and Pons [1], next called F&P „discovery”, after experimental trials performed to repeat the claims. Actual efforts to revive an old idea of the D+D reaction in palladium electrode during electrolysis of heavy water consist in application of a new kind of palladium cathode, additional electric and magnetic fields around the electrolytic cell and experiments with polymeric detector, supposed to show nuclear disintegration of palladium and other strange nuclear transmutations. These new approaches to the almost twenty year old idea did not bring revelations in the field of energetics, therefore the nowadays reaction of popular media is far less enthusiastic than the original outburst of curiosity after the F&P paper. The author of the present paper analyses the artifacts and wishful thinking approach seen in publications, indicating that the problem of cold fusion is still unsolved, as it was at the beginning. The whole field belongs to the category of pathological science, like previously polywater, water with the memory of the solute present before dilution, etc..

However, almost all other cases of pathological science have died quietly, the remaining interest in cold fusion asks for an explanation. The international conferences devoted to cold fusion convene frequently every second year or every year, the only change is, that recently the term cold fusion is no longer used but is substituted by enigmatic LENR (low energy nuclear reaction) and CANR (chemically assisted nuclear reaction). In the meantime between different versions of F&P approaches, another cold version of D+D fusion in perdeuterated acetone appeared as so called sonofusion, lasting as pathological science even shorter.

Financial support for cold fusion still exists, sometimes by organizations that wish to remain anonymous. The author of the review draws attention to the fact, that presently the majority of affiliations of authors of papers, and financial supports of civil laboratories are connected with military (USNavy) research and more general weaponry research, like in the case of DARPA (Defense Advanced Research Project Agency). The reason is probably a hope, that creation of a true neutron bomb can be achieved, because the actual one is an ordinary nuclear device with enhanced yields of neutrons only. Vivid interest in cold fusion in Japan is connected with the fear, that some nuclear achievements may escape the attention, as it was the case of what happened in 1945.

The last but not least reason for the interest in cold fusion are the controversial European projects of ITER and HiPER trying to develop the high temperature fusion power plants, with an active zone of nuclear reaction heated to 100 million degrees K. Among many unsolved objections, the link between that zone and economic production of electric current is prohibited by actual physical and chemical laws. Therefore physicists involved in the projects are aware of difficulties and express interest in approaches to cold fusion ideas, especially in chemical aspects connected with solving, perhaps, difficult problems, e.g. from the area of material science.

Keywords: cold fusion, deuterium-deuterium fusion, ITER, HiPER, military research, polywater, sonofusion, thermonuclear energy,

Słowa kluczowe: badania militarne, energia termojądrowa, ITER, HiPER, sonofuzja, synteza deuter-deuter, woda spolimeryzowana, zimna fuzja

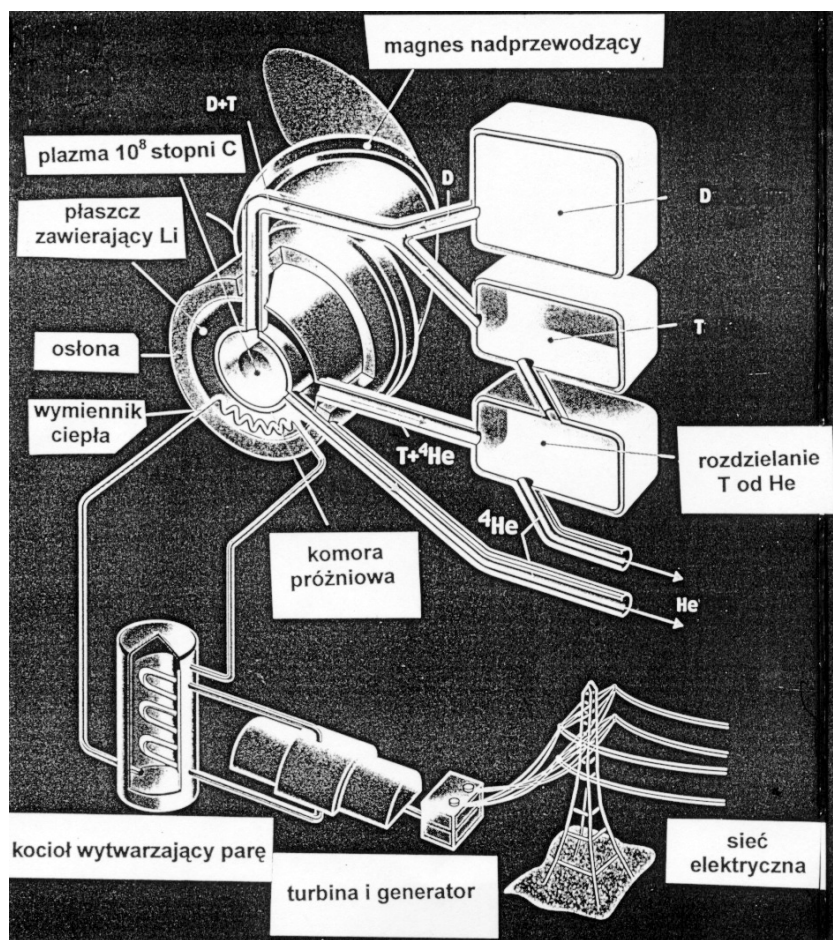
WSTĘP, RELACJE DO FUZJI GORAĄCEJ

Są w naukach chemicznych tematy, które raz skompromitowane, nie wracają nigdy i wygląda na to, że o nich zapomniano, jak w przypadku wody spolimeryzowanej (ang. *polywater*, patrz rozdz. Zakończenie), ale są i takie, które powracają jak przysłowiowy potwór z Loch Ness. Tak jest z zimną fuzją deuteru, czyli stworzeniem warunków, w których jądra deuteru łączą się uwalniając duże ilości energii bez konieczności wstępnego, ekstremalnie wysokiego rozgrzania układu. Reakcja ta zachodzi na Słońcu, a w warunkach ziemskich – w broniach termojądrowych, najczęściej w hybrydowych układach *fission-fusion*. Oprócz zastosowań militarnych, są próby cywilne obliczone na produkcję energii termonuklearnej, na razie bezowocne, w skrajnie wysokotemperaturowych tokamakach i w podobnym projekcie międzynarodowym ITER (ang. *International Thermonuclear Experimental Reactor*), który – jak widać z nazwy – ostrożnie i rozsądnie nie obiecuje jeszcze elektrowni. Po długich sporach co do lokalizacji tego projektu, konkurencję wygrał wojskowy ośrodek Cadarache we Francji, do tej pory trudno dostępny dla naukowców z innych krajów, z racji prowadzonych tam prac.

Należy podkreślić, że ułatwienie reakcji D+D równoległą D+T daje trochę korzystniejsze wyniki, jak to kilka lat temu pokazano w projekcie JET (ang. *Joint European Torus*), realizowanym w Culham, niedaleko Oxfordu, przez UKAEA (ang. *United Kingdom Atomic Energy Authority*), w ramach EFDA (ang. *European Fusion Development Agreement*). Z punktu widzenia ewentualnych zastosowań nie była to próba zachęcająca ze względu na prohibicyjnie duże koszty produkcji trytu oraz ogromne skażenie aparatury i otoczenia, o czym wprawdzie nie pisano, ale wiele mi opowiadano, gdy dwa lata temu zwiedzałem ten ośrodek. Nie było ofiar w ludziach, jako że sam tryt oraz woda trytowa są szybko wydalane z organizmu z oddechem i z moczem.

Do biegnącego już, wspomnianego wyżej, wielkiego projektu ITER dołączyć chce mniejszy projekt przygotowywany przez niestrudzonego opisany wyżej ośrodek brytyjski, który obstaje, pomimo złych doświadczeń, przy wyjściowym paliwie DT, ale tym razem dla inicjacji naświetlanym silnym impulsem laserowym. Projekt nazwany HiPER (ang. *High Power laser Energy Research facility*), ma z udziałem międzynarodowym skonstruować odpowiedni laser wyjątkowo dużej mocy i w latach 2010–2012 ma zademonstrować, że pomysł, od dawna zresztą drzemący, jednak może być zrealizowany. Dużą rolę odgrywają tu europejskie ambicje wyprzedzenia Amerykanów, którzy rozwijają prace nad laserami dużej mocy, głównie z punktu widzenia roli militarnej w pracach nad SDI (ang. *Strategic Defence Initiative*), projektem zwanym też Gwiezdnymi Wojnami. Tymczasem HiPER prowadzi bogate życie gazetowo-internetowe, na jego stronach można zauważyć tyle agresywną, co niezbyt prawdziwą reklamę, sugerującą podatnikom efektowne stwierdzenie, że chodzi o energetykę opartą o wodę morską, zawierającą oczywisty nonsens, jakoby woda morska zawierała więcej deuteru niż woda rzeczna. O pochodzeniu trytu mówi się mało. Na stronie internetowej można obejrzeć kolorowy, szczegółowy, perspekty-

wiczny rysunek olbrzymiego urządzenia (ściany betonu trzymetrowej grubości) demonstrującego koncepcję, którą próbuje się zrealizować od czterdziestu lat. Jej wdrożenie w postaci elektrowni dużej mocy jest równie mało realne jak poprzednio wspomnianej wersji bezlaserowej, ponieważ nadal temperatura pracy ma wynosić około 100–200 milionów stopni Celsjusza, z wszystkimi tego konsekwencjami. Rysunek 1 pochodzący z materiałów aktualnie rozprawdzanych przez brytyjską organizację państwową UKAEA Fusion i firmowaną przez EFDA (ang. *European Fusion Development Agreement*) pokazuje elementy, które każdy specjalista inżynierii procesowej oceni jako dalekie od możliwości zrealizowania.



Rysunek 1. Reprodukacja koncepcji elektrowni opartej o syntezę termojądrową, rozprawdzana przez EFDA (European Fusion Development Agreement, JET) w Culham koło Oxfordu, UK, grupom fachowym zwiedzającym Ośrodek.

Jakkolwiek niniejszy artykuł omawia „zimną” fuzję, to warto wspomnieć, że gorąca fuzja, stanowiąca nadzieję energetyczną ludzkości, jest również mało realna aplikacyjnie, głównie z powodu trudności pozyskiwania trytu, nawet jako produktu pośredniego fuzji (przewiduje się, że gorące neutrony będą reagować z płaszczem litowym), a także tendencyjnego przedstawiania rzekomego bezpieczeństwa (pomija się milczeniem silne strumienie wysokoenergetycznych neutronów o dalekim zasięgu), całkowitego braku koncepcji przenoszenia energii ośrodka plazmowego o temperaturze setek milionów stopni Kelwina do generatorów prądu elektrycznego i wielu, wielu innych trudności. Niefrasobliwe traktowanie przez media tych faktów, ich zatajanie lub zniekształcanie grozi pojawieniem się „kłamstwa termonuklearnego”, parafrazując ukute niedawno słusznie, choć w dziedzinie historyczno-politycznej, określenie.

Dalsze, ostateczne etapy wszelkich wersji energetycznych fuzji termojądrowej przesuwane są na drugą połowę obecnego stulecia, co stwarza wrażenie, że projektanci liczą na jakieś radykalne złagodzenie praw fizyki i chemii. Tym niemniej wydaje się, że mimo słabych rokowań, te kosztowne próby muszą być wykonane dla spokoju ducha, że wszystko co możliwe, zostało wypróbowane, a przyszłe pokolenia nie będą miały pretensji do swoich przodków, czyli do mojego pokolenia też, że czegoś nie dopatryliśmy. Jest rzeczą ciekawą, że uczestnicy programów „gorącej fuzji” w prywatnych, nieoficjalnych rozmowach przyznają, że prawdopodobieństwo powodzenia jest znikome, nawet przy założeniu, że w ciągu najbliższego pół-wieczna będzie opracowany, m.in. sposób wytwarzania prądu elektrycznego z plazmy o temperaturze rzędu 100 milionów stopni. Dlatego wszelkie nowe pomysły na zimną fuzję śledzą jako deskę ratunku. Tu widać nieustanną, kluczową rolę chemików, także przy rozwiązaniu problemów materiałowych w realizacji gorącej fuzji. Chemicy sprowadzają marzenia fizyków na ziemię, a najczęściej rozkładają ręce, mimo najlepszej wiedzy i chęci. O innych motywacjach ciągłego badania zimnej fuzji świadczą poszczególne publikacje. Szczególnie frapujące są powiązania badaczy zimnej fuzji z projektami wojskowymi. Większość afiliacji autorów to instytuty Marynarki Wojennej (Navy) USA, a niemal wszystkie badania w jednostkach cywilnych są finansowane z podobnych źródeł. Dotyczy to nawet Fleischmanna, który w rocznicę pierwszej publikacji dziękuje za wsparcie również Biuru Badawczemu Marynarki Wojennej w Waszyngtonie. Można przypuszczać, że nadzieje wojskowych są związane z pragnieniem skonstruowania prawdziwej bomby neutronowej, z minimalną produkcją fali termicznej i uderzeniowej, ponieważ obecna, tzw. bomba neutronowa jest zwykłą bombą nuklearną rozszczepieniową, tyle że ze zwiększoną wydajnością neutronów. Emitowana fala uderzeniowa i ciepła jest tylko nieznacznie mniejsza i za duża jak dla wyimaginowanej bomby czysto neutronowej, która miałaby tylko zabijać, pozostawiając co prawda zaktywowane, ale jednak stojące budynki.

Obecne nakłady na badania cywilne energetycznego wykorzystania fuzji gorącej są porównywalne, a może i większe z poprzednimi wielkimi projektami nuklear-

nymi. Ścisłe porównanie nie jest możliwe, ponieważ dokładne wartości nie były ujawniane, zwłaszcza gdy krzyżowały się z zastosowaniami militarnymi. Porównanie obecnych nakładów liczonych w setkach miliardów dolarów i euro z ostatecznymi efektami będzie dla przyszłych chemików i fizyków, następnego po moim pokoleniu, fascynujące.

1. PIERWSZA PUBLIKACJA FLEISCHMANNA I PONSZA

•ródłem trwającej do dziś kontrowersji stała się publikacja dwóch elektrochemików: Fleischmanna i Ponsa (dalej F&P) z Uniwersytetu Stanowego w Utah (USA) w dobrym, zdawałoby się, czasopiśmie [1], opisująca jakoby w trakcie elektrolizy ciężkiej wody na palladowej katodzie miało dochodzić do jądrowej reakcji $D+D \rightarrow He$ z wydzieleniem neutronów i dużej ilości ciepła, przekraczającej wszelkie efekty chemiczne. Reakcja ta ma parę wariantów, z efektem energetycznym wyrażanym w megaelektronowoltach (MeV) na atom (część fizyczną zagadnienia redukuję w tym artykule do niezbędnego minimum), podczas gdy reakcje chemiczne w tym układzie dają energie zaledwie rzędu dziesięciu eV na atom. Ewentualnemu zajściu reakcji jądrowej powinno więc towarzyszyć silne rozgrzanie i już po niewielkim przerobie cała aparatura powinna ulec zniszczeniu; łatwo byłoby nawet o likwidację eksperymentatora (ów). Reakcja świata naukowego na tę publikację była szybka i jeszcze w tym samym, 1989 roku, ukazały się publikacje w dobrych pismach, wszystkie donoszące o niemożliwości potwierdzenia zjawiska. Najważniejszą była praca 19 autorów z Caltech, ogłoszona w *The Nature* [2]. Autor obecnej publikacji uczestniczył w niemal równoległym ogłoszonym raporcie Instytutu Badań Jądrowych, Oddział Żerań (Chemia Jądrowej) w Warszawie [3]. Naszą motywacją był wstyd, że można mieć coś wspólnego z takimi chemikami jak F&P. Wymienione prace krytyczne i szereg innych były wykonywane przez zespoły nic nie wiedzące o sobie, co podkreśla wiarygodność wniosków.

Z pewnymi oporami Redakcja „Problemów” uznała takie krytyczne poglądy za słuszne, decydując się na opublikowanie złośliwego artykułu obecnego autora [4]. Przypomniano m.in. wątpliwe kwalifikacje autorów, w tym Stanleya Ponsa, który przez dziesięć lat przed powrotem do zawodu wyuczzonego, czyli chemika, zajmował się wyłącznie prowadzeniem rodzinnej restauracji. Zwrócono też uwagę, że jeden z polskich nauczycieli akademickich, zamiast regularnego opublikowania swoich powtórzeń eksperymentu F&P, przedstawił z entuzjazmem swój elektrolizer produkujący zimną fuzję przed kamerą TV-PRL w osławionym Dzienniku programu I. Do skierowania sprawy do sądu koleżeńkiego PTChem przeciw autorowi artykułu w „Problemach” jednak nie doszło, ponieważ argumenty przeciw zwolennikowi nauki gazetowo-medialnej były zbyt oczywiste.

W następnych latach pojawiały się wątpliwości co do natury artefaktów w pracy F&P, nawet u autorów negujących zimną fuzję – autor tego artykułu przechowuje ciągle najbardziej problematyczny wariant palladowej elektrody w proszku, by dys-

kutować ewentualnie z entuzjastą zimnej fuzji, że to on ma właściwy pallad, a ja nie. Nic takiego nie nastąpiło, toczyły się tylko różne spory słowne, kończące się czasami w sądach, jak skarżenie dziennikarza *La Repubblica* przez Fleischmanna i dwóch fizyków włoskich [5] o 8 miliardów lirów za zniesławienie. Sąd nie tylko odszkodowania nie przyznał, ale zasądził od zwolenników istnienia zimnej fuzji pokrycie kosztów procesu, jak donosiła *The Nature* zajmująca się nie tylko samą nauką, ale i jej infrastrukturą [6]. Jak na tak duży zasięg prac i uwikłanych emocji, historia odnotowuje na szczęście tylko dwa przypadki śmierci; pierwsza to zabitego w wybuchu pewnego fizyka amerykańskiego, który zapomniał, a może nie wiedział, że mieszanina wodoru lub deuteru z powietrzem jest ogromnie wybuchowa (chemicznie, jak każdy normalny materiał wybuchowy), a druga to śmierć profesora słynnej teksańskiej uczelni A&M, przeciwnika koncepcji zimnej fuzji – podobno zamordowanego za to, że nie uwierzył.

Wróćmy jeszcze do publikacji Fleischmanna i Ponsa [1], od której wszystko się zaczęło. O ile wiadomo, nikt do tej pory nie zwrócił uwagi, że sprawa zaczęła się od zaniedbań edytorskich, szkodliwych w nauce i nie tylko. Publikacja ukazała się w numerze *Journal of Electroanalytical Chemistry* z 10 kwietnia 1989, z datą otrzymania (received) manuskryptu 13 marca 1989 oraz po poprawkach („in revised form” już 9 dni później, 22 marca 1989). Nawet dziś, przy obecnym skoku szybkości przekazywania informacji, takie tempo sporządzenia recenzji i dopełnienia procedur redakcyjnych jest niemożliwe, uwzględniając różnicę odległości miejsca wykonania pracy a redakcją (Środkowe USA i Wielka Brytania) wynoszącą tysiące mil.

Z całą pewnością manuskrypt nie był recenzowany, co w czasopiśmie tej rangi jest niezrozumiałe. Gdyby był, może przez dziesiątki lat po tym niefortunnym pośpiechu nie musielibyśmy „jeść tej żaby”. Po 10 kwietnia 1989 autorzy gorączkowo porządkowali materiały i w numerze pisma dokładnie miesiąc po tym (datowany 10 maja 1989) umieścili *corrigendum* (Errata) z dodatkowym ujawnieniem, z przeprosinami współautora publikacji (M. Hawkins), które gdzieś im się zgubiło z pierwszego manuskryptu wraz z dwoma stronami poprawek. Kultowy od tej pory, (dla niektórych), artykuł zaczął żyć własnym życiem i osiągnął rekordowe liczby cytowań (nawiasem: to przyczynę do wartości tego parametru działalności naukowej!). *Citation Index* nie segreguje cytowań według ich wagi, a może i śmieszności, tylko według zwyczajnego, arytmetycznego sumowania pozycji.

Pozornie twarde dowody istnienia zimnej fuzji polegały na artefaktach, pomiarach w granicach błędu i – wstyd powiedzieć – na „masowaniu wyników”, jak mówią ostrożnie Amerykanie, by kogoś nie posądzać o naciąganie i oszustwo. Wiele sensacyjnych argumentów, jak np. rzekome stopienie się elektrody palladowej w eksperymencie pary elektrochemików, znajdowało się w ich publikacji naukowej [1] i zostało złożone wytłuszczoną czcionką, co rzadko się zdarza w publikacjach naukowych: „znaczną część katody stopiła się (temperatura topnienia 1554°C), część jej wyparowała, a komórka elektrolityczna i jej zawartość oraz część dygestorium, w którym przeprowadzano eksperyment została zniszczona”. Ten akapit wywołał

oczywiście euforię na konferencjach prasowych. Czytając to dziś, trudno zrozumieć, że przecież po prostych powtórzeniach eksperymentu nic takiego się nie stało i że już wtedy można było śmiało traktować całą sprawę jako aberrację umysłową autorów albo świadome, naiwne kłamstwo. Przyparty do muru, Fleischmann przyznał w końcu, że stopienie palladu zostało spowodowane przypadkowym zwarcieniem elektrod. Dla nieelektrochemików wyjaśnienie: jeżeli dojdzie do zwarcia drutem końcówek np. akumulatora, to raczej drut się stopi, co po drodze może nawet wywołać pożar. A wracając do rzekomego efektu cieplnego fuzji w wersji F&P: dopiero grubo po „rozwodzie” z Fleischmannem, Pons przebąkiwał coś o cieplnym efekcie ich reakcji, który nie zastąpi elektrowni, ale pozwoli każdej rodzinie na przygotowanie szklanki herbaty.

Nieostatnią przyczyną wytwarzania fałszywego mniemania naśladowców F&P była pogoń za wirtualnie dużymi pieniędzmi przez kombinatorów, którzy szybko patentowali eksperyment Fleischmanna i Ponsa z małymi wariantami oryginalnej pracy. Nic w tym dziwnego, skoro nawet tak zasłużeni dla rozwoju nukleoniki badacze jak Szillard (węgierskiego pochodzenia, nazwisko przybrane) patentowali swego czasu w USA bombę atomową, zanim udało się ją wypróbować. Sprawa może przybrać komiczny (na szczęście) wymiar zważywszy, że niemieccy naukowcy, którym nie udało się skonstruować bomby, na wszelki wypadek ją patentowali [7]. Dla wielu literatura patentowa uchodzi za naukową, warto więc przypomnieć, że na przykład w patentach amerykańskich wolno *lege artis* wymyślać nazwy chemiczne, nawet związków nieistniejących oraz, o czym wspomina ostatnio rozgoryczona *The Nature*, patentować zjawiska przeczące prawom fizyki. Dodajmy przy okazji, że w prawie patentowym Drugiej Rzeczypospolitej wyraźnie niedopuszczano do patentowania maszyn w rodzaju modnego wówczas *perpetuum mobile*, ani uzyskiwania patentów obrażających moralność publiczną, cokolwiek by to oznaczało.

W chwili obecnej termin „zimna fuzja” jest spalony, ale entuzjaści sprawy, ciągle wierzący w jej realność, przemycają nie tylko patenty i publikacje w dobrych czasopiśmie, stosując metodę kamuflażu, by recenzenci i redaktorzy nie rozumieli, o co chodzi lub mogli udawać, że nie rozumieją. Zasłoną dymną stały się dwa skróty-akronimy LENR i CANR (ang. *low energy nuclear reaction* i *chemically assisted nuclear reaction*), które firmują kwitnący olbrzymi śmietnik internetowy (<http://www.lenr-canr.org>). Ten osobliwy portal na pierwszej stronie zapewnia, że chodzi o zimną fuzję (LENR – ang. also known as Cold Fusion; CANR – ang. another term for this phenomenon). I dalej w tym portalu: kapłani tej niemal sekty (wskazują na to zwroty – „*appeal to readers: spread the word and help bring about a rebirth of interest in cold fusion*”) upierają się przy istnieniu zimnej fuzji. Finansowanie tych działań jest niejasne; często spotyka się w podziękowaniach zwrot, że prace były finansowane przez sponsorów pragnących pozostać anonimowymi. Czyżby tym razem chodziło o szlachetne, bo w interesie nauki, pranie brudnych pieniędzy?

Nieliczni, ale jednak nie kryjący się ze swym entuzjazmem, wierzący w istnienie zimnej fuzji, niezrażeni poglądem większości, organizują niemal co roku mię-

dzynarodowe konferencje „*on cold fusion*”, od roku 1990 do 2003 pod takim tytułem, w różnych miejscowościach świata. Od roku 2004 zmieniono jednak nazwę konferencji na niezbyt jasny tytuł „*Conference on condensed matter nuclear science*”: numer 13 właśnie zakończył się w Soczi (Rosja), bez żadnej sensacji, jak ubolewają w Internecie, a zapowiedziana na 13–18 października 2007 konferencja odbyła się na Sycylii. Okazuje się przy tej okazji, że istnieje już międzynarodowa organizacja: „*International Society of Condensed Matter Nuclear Science*”, która taką konferencję organizuje. Wydaje się jednak, że organizatorzy zaczynają „normalnie”, skoro jednym z tematów tej ostatniej konferencji były m.in. „Anomalie w naładowanych wodorem lub deuterem metalach”, co należy pochwalić, nawet gdy, jak sądzę, nie wywoła to zimnej fuzji, ponieważ wiele elementów chemii wodorków jest niejasnych. Jak wykażę dalej, chodzi raczej o kamuflaż przez nieużywanie brzydkiego terminu „*cold fusion*”.

2. ZUPEŁNIE NOWY POMYSŁ – SONOFUZJA

Zanim powrócono do rozwijania elektrolitycznej wersji F&P z odświeżającymi nowymi pomysłami (następny rozdział), pojawiła się nowa koncepcja zmuszenia atomów deuteru do fuzji w temperaturze pokojowej, mianowicie w deuterowanym acetonie sonifikowanym czyli poddanym działaniu ultradźwięków laboratoryjnej mocy. Przyjęta z entuzjazmem przez media rzekoma sonofuzja polegać by miała na podobno dużych ciśnieniach w pęcherzykach kawitacyjnych w wodzie poddanej ultradźwiękom. Publikacja zwróciła szybko na siebie uwagę, ponieważ zamieściła ją *Science* [8] z obszernymi materiałami dodatkowymi, przeznaczonymi do ściągnięcia z Internetu. Pracę wykonano w amerykańskim narodowym instytucie Oak Ridge National Laboratory (ORNL), znanym od czasu projektu Manhattan z kompetentnych prac. Była to wówczas kluczowa produkcja uranu wysokowzbogaconego w U-235, związana z opracowaniem w Los Alamos National Laboratory atomowej bomby uranowej. Nowy atak na realizację zimnej fuzji dokonany został prawie trzynaście lat po próbach F&P, a więc po fali krytyki, a nawet po utracie zainteresowania przez świat nauki. Jakkolwiek dwoma wiodącymi autorami są pracownicy ORNL, to dwóch dalszych pracuje w uniwersytecie stowarzyszonym z ORNL (trochę podobnie do działającej swego czasu u nas Akademii Nauk Ścisłych przy Instytutach PAN), w Politechnice Rensselaer w Troy, w stanie Nowy York. Wśród autorów znajduje się też Rosjanin z Instytutu Mechaniki (!) Rosyjskiej Akademii Nauk, oddział Baszkortostan, działającego pod numerem 5 ulicy Karola Marxa w Ufie. Nie podano z jakiego laboratorium ORNL pochodzą eksperymetatorzy; z treści artykułu wynika, że nic nie mieli do czynienia z chemią.

Osobliwością publikacji są wątpliwości decyzyjne redakcji, która w tym samym numerze daje w związku z tym całostronicową hamletowską relację „*To publish or not to publish*” redaktora *Science* [9], o losach publikacji. Wahania redakcyjne nie wynikały jednak z uwag recenzentów, które były pozytywne, lecz z donosu innych

pracowników Oak Ridge National Laboratory. Redakcja *Science* nie uległa jednak naciskom i kontrowersyjny artykuł wydrukowała [8]. Redaktor prestiżowego pisma, które jak wszystkie organy opiniotwórcze odgrywa kluczową rolę w postępie nauki, stwierdził, że nie był to pierwszy przypadek nacisków na redakcję, by zaniechała drukowania artykułu. I dobrze się stało, bo gdyby pracy nie opublikowano, różni zwolennicy teorii spiskowej w najnowszej historii wysunęliby podejrzenia, że to władze ukrywają przed społeczeństwem groźne tajemnice.

Praca Taleyarkhana i in. [8] polega na wywoływaniu, pod działaniem ultradźwięków, w cieczy bogatej w deuter mikropęcherzyków gazu, które następnie ulegają kolapsowi (implozji), a w wyniku domniemywanego dużego ciśnienia następuje fuzja atomów deuteru. Autorzy nie podają żadnego uzasadnienia, dlaczego z tysięcy deuterowanych związków organicznych znajdujących się w katalogach, wybrali akurat aceton perdeuterowany. Decyzja była prawdopodobnie dziełem przypadku. Sonifikację prowadzili w temperaturze zera Celsjusza (nie podano dlaczego), a ciecz odgazowywali przez dwugodzinne nagłaśnianie pod obniżonym ciśnieniem. Jakie ubytki acetonu temu towarzyszyły, nie podano. Brak informacji o rodzaju generatora ultradźwięków – z rysunku wynika, że chodzi o typowy przyrząd stosowany w laboratoriach chemicznych albo w domach amerykańskich do czyszczenia biżuterii. Nukleacja bąbelków następowała, jak piszą autorzy, strumieniem neutronów 14 MeV, prawdopodobnie z typowego akceleratora do celów analitycznych, albo źródłem plutonowo-berylowym neutronów. Napromieniowanie próbek stałych w powietrzu jest łatwe, a jak to technicznie rozwiązano w cieczy, jest zagadką trudną do wyobrażenia.

W warunkach eksperymentu, fuzja D+D powinna iść z równym prawdopodobieństwem dwoma ścieżkami. Pierwsza prowadzi do wytworzenia ${}^3\text{He}$ i neutronów o energii 2,45 MeV, które opuszczają aparaturę i ich strumień może być zmierzony, druga do produkcji trytu i protonów o energii 3 MeV, które pozostają pochłonięte w cieczy. Wykrycie produktów i porównanie z analogicznym eksperymentem z normalnym acetonem było oczywistym postępowaniem. Szczególnie oznaczanie trytu przez pobieranie próbki zmieszanej po tym z scyntylatorem dla oznaczenia promieniotwórczości β , powinno dać przekonujące wyniki. Niestety, dwunastogodzinne nawet sonifikowanie cieczy, w temperaturze zera stopni (nie tłumaczono dlaczego właśnie tak) dało nadzwyczaj małe efekty, nie analizowane na znamienność nawet statystycznie. Inne efekty nuklearne były jeszcze słabsze. Autorzy nie starali się w ogóle oceniać efektów cieplnych, raczej niemierzalnych, z powodu ciągłego odbierania ciepła przez chłodzenie do zera stopni i dopływu energii akustycznej, zmieniającej się na ciepło. Jak widać, praca jest tak słaba, że trudno uwierzyć, że przeszła przez trzymiesięczną obróbkę recenzencką i redakcyjną (od 31.10. 01 do akceptacji 30.01.02). Podziękowania często wyjaśniają kulisy powstania i motywacji pracy. W tym przypadku badania były sponsorowane przez mało (może słusznie!) znane ciało – U.S. Defense Advanced Research Project Agency (DARPA), w wolnym tłumaczeniu: Agencję Specjalnych Projektów Obronnych Stanów Zjednoczo-

nych, co tłumaczy przewijającą się przez mój przegląd tezą o jawnej lub ukrytej motywacji wojskowej projektów fuzyjnych gorących i zimnych (czyżby w Polsce nie było kiedyś też takich ciągów? Dowodzą tego artykuły w prasie brukowej, pisane przez poszukiwaczy tajemnic PRL). Wspomniana agencja amerykańska jest, jak mnie informują przyjaciele amerykańscy, organizacją, do której można zgłosić się o finansowanie, jeżeli ma się pomysł na broń, masowego (mniej lub więcej) rażenia.

Zgodnie z decyzją Redaktora *Science* o publikowaniu artykułu, umieszczono w tym samym numerze również komentarze, jak ich nazwano, nieautorów [10, 11]. Nie wnoszą oni wiele, prócz podkreślania niewielkich efektów utrudniających interpretację, oraz domagają się potwierdzenia lub odrzucenia wyników przez dalszych autorów. Rzekome osiągnięcie odnotowywano bez komentarzy, np. w *Chemical Engineering News* [12], donosząc tylko, że autorzy sonifikowali ciecz typowym generatorem ultradźwięków, a jednocześnie działali impulsami neutronów 14 MeV. Dalsze publikacje, po różnych podejściach krytyków do problemu, prowadziły do ogólnego wniosku, że temperatura implodujących pęcherzyków jest niewystarczająco wysoka dla wywołania fuzji atomów deuteru, a ciśnienie za małe.

Jak się wydaje z bieżącego śledzenia prasy naukowej oraz ciągle uzupełnianych baz danych, ultradźwiękowe wywoływanie fuzji deuteru spocznie na dłużej w śmietniku niepamięci. Nie dotyczy to Internetu, chyba że uznamy go, słusznie, za dziwaczny element magazynowy śmietnika, bo w lipcowym numerze *New Energy Times*, Steven B. Krivit (usłyszymy jeszcze o nim na tegorocznej konferencji Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego, patrz następny rozdział), pisze – jak zwykle bez uzasadnienia – że „końcowy rozdział tej sagi dopiero nastąpi, a nagroda Nobla może będzie któregoś dnia przyznana badaczowi za pęcherzykową sonofuzję”. Wypowiedź jest dobrym przykładem myślenia życzeniowego (*wishful thinking*).

3. ZMODYFIKOWANA KATODA PALLADOWA, DODATKOWE POLA ORAZ WPROWADZENIE DETEKTORÓW POLIMEROWYCH

Największe zamieszanie w omawianej dziedzinie wirtualnej zimnej fuzji wywołały ostatnio prace grupy Stanisława Szpaka w wojskowej bazie morskiej marynarki USA w San Diego, która jeszcze w roku 1996 nazywała się „Naval Command, Control and **Ocean Surveillance** Center RDT & Division”. Dziś ma wiele mówiącą nazwę „Space and **Naval Warfare** Systems Center San Diego” (SSC San Diego), (zatrudnia 3400 pracowników), a jeden z jej oddziałów ma nazwę Space and Naval Warfare Systems **Command**, w skrócie SPAWAR, i ukrywa pod tym logo zimną fuzję. Odkurzono kolejny raz elektrolityczne podejście F&P. Niewątpliwą oryginalnością pracy Szpaka było wprowadzenie nowego rodzaju elektrody palladowej z współosadzanego Pd z deuterem na katodzie, na przykład złotej, z roztworu $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ w ciężkiej wodzie. W dalszych pracach wspomniano także o dodatku chlorku litu i LiOD, niekiedy podając stosowane stężenia (np. 0,03 M PdCl_2 + 0,3 M LiCl). Właśnie pod tą pierwszą z wyżej podanych afiliacji Szpak ze swoją grupą ogłosił

w dobrym piśmie [13] obserwację bardzo słabego promieniowania rentgenowskiego z palladowej elektrody ładowanej deuterem w czasie elektrolizy, w dodatku sporadycznego i w ograniczonym czasie trwania. Praca nie została zauważona z powodu małych efektów, tym bardziej że nie pada w niej termin „zimna fuzja”, a autorzy zastrzegają, że nie mogą podać mechanizmu powstawania efektu.

Ani w tej, ani w dalszych pracach Szpak nie mierzył w ogóle parametrów, które w pierwszych wątpliwych obserwacjach(?) Fleischmanna i Ponsa miały dowodzić, że zachodzi zimna fuzja, to znaczy wzrostu temperatury, pojawienia się nowych prostych nuklidów radioaktywnych, jak tryt, ani neutronów, najwidoczniej uważając, że to niepotrzebne! Nic dziwnego, że autorzy tych badań mieli trudności z opublikowaniem wyników. Kiedyś czasopisma chemiczne publikowały tego rodzaju prace zakładając, że fizycznie wszystko jest w porządku – i odwrotnie pisma fizyczne publikowały uważając, że chemicznie nie ma zastrzeżeń. Początkowo autorzy otrzymali odmowy różnych redakcji, czasami z obraźliwymi recenzjami, przytaczanymi przez rozżalonych autorów w Internecie. Pozostało im posłanie manuskryptu do niemieckiego czasopisma *Naturwissenschaften*, kiedyś dobrego pisma o ambicjach *The Nature*, dziś najczęściej publikującego po angielsku prace przyrodnicze, a więc ani chemiczne, ani nuklearne, czyli optymalne dla zimnej fuzji, bo od niej skrajnie dalekie. W pierwszej pracy w tym piśmie, w roku 2005 [14], w kategorii Short Communication, autorzy dodają nowy czynnik, mianowicie pole elektryczne i magnetyczne o dużym natężeniu wokół prostopadłościennego naczynia elektrolitycznego. Prawdopodobnie uzupełnienie wprowadzono wtedy, gdy w czasie zwykłej elektrolizy nic się nie działo i trzeba było wymyśleć i dodać coś nowego. Szpak i in. donoszą, że niespodziewanie wykryli jakościowo w materiale osadzonym na katodzie obok palladu jeszcze pierwiastki Al, Ca, Mg, Si, Zn, których nie było w żadnym materiale komórki elektrolitycznej. Sugerują ni mniej ni więcej tylko nuklearną transmutację podobną do głoszonej (błędnej) w laboratorium Rutherforda w roku 1934. Dodajmy, że autorzy ciągle nie używają podejrzanego terminu *cold fusion*, ukrywając to przed podejrzliwym redaktorem pod terminem *D+D reaction path* (ścieżka reakcji D+D).

W ciągu następnych dwóch lat autorzy szukali czegokolwiek na potwierdzenie swoich obserwacji, coraz bliższych, jak uważają, prawdziwych przypuszczeń Fleischmanna i Ponsa, i śmiało powoływali się na postępy ogłaszane w kolejnych efemerycznych konferencjach poświęconych *cold fusion*, wymienionych wyżej. Teraz, jako jeszcze jeden nowy element, przykładają do katody polimerowy detektor cząstek alfa i ciężkich jonów, o nazwie firmowej CR-39 (nic nie oznaczającej). Jest to poli-

węglan dialliloglikolowy, stosowany do niedawna szeroko w USA do detekcji radonu w powietrzu*.

Materiał polimerowy (poliwęglany, czy ogólnie poliestry) może być też napromieniowany wiązką ciężkich jonów z akceleratora, a wtedy gniazda wielojonizacyjne po trawieniu mają kształt dziurek. Powstałą membranę nazywaną trekową proponowano, z miernym zainteresowaniem, jako sito o oczkach kilkudziesięciu mikronowych, które zresztą szybko się zatykają w czasie filtrowania. Dodatkowym kłopotem jest znikoma powierzchnia membrany zajęta przez otworki, ponieważ zwiększenie dawki strumienia ciężkich jonów na centymetr kwadratowy materiału spowodowałoby nakładanie się dziurek i nieregularne powiększanie ich rozmiarów. Wygląd wżerów poradonowych i dziurek po napromieniowaniu wiązką ciężkich jonów można znaleźć również w polskich wydawnictwach i tym samym czasopiśmie [15].

Polimery jako detektory prędkich cząstek ciężkich stosuje się w gazie, najczęściej w powietrzu, natomiast Szpak i in. użył ich w środowisku agresywnego chemicznie roztworu o nieznanym odczynie, które mogło nawet korodować polimer już bez elektrolizy i pola elektrycznego. W trakcie elektrolizy powstają reaktywne produkty przejściowe. Jedynym dowodem na nuklearny charakter przemiany składników układu mają być wżery na powierzchni polimeru, w ogóle nie przypominające ani wżerów alfa z radonu, ani czegokolwiek jonizującego, obdarzonego dużą masą. Sądzić należy, że dziwne zjawiska, o których donosi Szpak i ludzie z jego kręgu, zostaną racjonalnie wyjaśnione bez uciekania się do nieprawdopodobnych w tych warunkach zdarzeń „nuklearnych”. Godzi się zauważyć, że zwolennicy istnienia zimnej fuzji poważniej traktują prace Szpaka niż on sam. W przedostatnim zdaniu publikacji w *Naturwissenschaften* z roku 2007 [16] autorzy piszą: „*However, from a physicist's point of view, the theoretical arguments offered in this communication are pure speculation. It is hoped that future investigations will undoubtedly provide a clearer picture of the nuclear events taking place in the polarized Pd/D-D₂O system*”. Jest to zwrot – „czysta spekulacja” – chyba raczej nigdy niespotykany w publikacji naukowej, dezawuuujący własną pracę. Jako komentarz do tego chciałoby się powiedzieć, że u podstaw prac krytycznych, jeżeli ktoś w ogóle będzie chciał się tym zająć, będzie doszukiwanie się w obserwacjach Szpaka artefaktów, opierając się na ostatnim zdaniu przedostatniego akapitu omawianej publikacji, w której Szpak deklaruje niezachwianą wiarę, że CR-39 jest detektorem typu i energii emitowanych cząstek i dowodem aktywności nuklearnej w badanym ukła-

* Dziś zgrabny licznik elektroniczny umieszczony w podejrzanej piwnicy, kosztujący zaledwie 100 USD, nalicza rozpady radonowe i nawet sygnałem dźwiękowym alarmuje o przekroczeniu umownej granicy bezpieczeństwa). W wersji detekcji polimerowej atomy radonu osiadają na powierzchni poliwęglanu i te, które „dojrzej” do rozpadu, wysyłają cząstkę alfa o energii 5,5 MeV. Cząstka, grzęznąca, wytwarza gniazdo wielojonizacyjne, a temu towarzyszy przerwanie wielu wiązań chemicznych oznaczające w strefie mikronowej degradację polimeru, niewidoczną zresztą nawet pod mikroskopem elektronowym. Dopiero zanurzenie w ciepłym, dość stężonym ługu sodowym powoduje trawienie zdegradowanego polimeru, z powstaniem wżerów, które po przemyciu i wysuszeniu są łatwo widoczne pod mikroskopem optycznym. Zliczenie wżerów obecnych po określonym czasie ekspozycji pozwala z grubsza oszacować stężenie radonu w powietrzu, w miejscu gdzie znajdował się polimer).

dzie. Tak jednak nie jest, i to niestety dowodzi ignorancji grupy Szpaka w dziedzinie chemii polimerów.

Cała sprawa byłaby prawdopodobnie wrzucona do kosza, w którym znajdują się już od dwudziestu lat inne dziwne artefakty łącznie klasyfikowane jako zimna fuzja, gdyby nie kongres Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego (APS) w Denver, Colorado, 5–9 marca 2007, w czasie którego odbyła się sesja A31, „Cold Fusion 1”, której przewodniczył (entuzjastycznie optujący za *cold fusion*!) S. Chubb, z jeszcze innego instytutu Marynarki Wojennej USA, Naval Research Laboratory w Washington D.C. Ogromne zainteresowanie US-Navy, większe niż US-Air Force, wynika zapewne z tego, że okręty Marynarki pływają na i wewnątrz największych zasobów deuteru w Układzie Słonecznym, poza Słońcem oczywiście. Sesja zimnofuzyjna konferencji odbyła się w niewielkiej salce, przy miernym zainteresowaniu, jak wynika z video rozpowszechnianego w Internecie. Wywołany został szum medialny, nie tak wielki jak 18 lat temu, ale jednak znaczący. Europa zachowuje większy spokój, jak tego dowodzi wywiad przedstawiciela Royal Society of Chemistry z Frankiem Close z Oxfordu.

Niemal tuż po zjeździe APS odbyła się konferencja American Chemical Society (ACS) w dniach 25–29 marca 2007, w Chicago. I tu pojawiła się zimna fuzja, umieszczona w dwóch skromnych sesjach należących nie wiadomo dlaczego do dziedziny ochrony środowiska (*Environmental*). Prawdopodobnie miało chodzić o nowe energie, przyjazne środowisku. Energetyce opartej o rozszczepienie uranu, dobrze już osadzonej w gospodarce, słusznie poświęcono bardzo dużo miejsca w sekcjach *Nuclear*, dotyczących zagadnień chemicznych, a więc cyklowi paliwowemu, gospodarce odpadami, globalnemu partnerstwu w energetyce nuklearnej (ang. *Global Nuclear Energy Partnership*, GNEP). Przedstawione prace pokazują kluczową rolę, jaką w energetyce jądrowej spełnia chemia, często niedoceniana, a przecież decydująca.

Żałosna, szczątkowa sesja dotycząca zimnej fuzji, zasilona tylko kilkoma osobami, odbyła się bez nowych rewelacji Szpaka, zaledwie nawiązywaniem do starych ujęć. Nie było niczego nowego poza tym co w publikacjach opisanych wyżej. Na obydwu konferencjach grupa Szpaka głowi się nad pochodzeniem wżerów, a na jednym z przeźroczy w programie Power Point wykładu przekazanego przez Internet czytamy rozpaczliwy wykrzyknik „*Something is causing large tracks on the back!*” [tylnej części płytki detektora za elektrodą]. Na końcu tego rozdziału znajdziemy, jak to „coś” nazwał sam Fleischmann. Na przeźroczy z wnioskami autorzy stwierdzają enigmatycznie, że wżery *nie są pochodzenia chemicznego, jakkolwiek uszkodzenia chemiczne mogą nastąpić!* Oprócz tego, jako czkawka po oryginalnej publikacji Fleischmanna i Ponsa 18 lat temu, pojawiła się prezentacja M.H. Milesa z mało znanego Uniwersytetu ULV w LaVerne w Kalifornii, wraz z emerytem Fleischmannem, podającym jako afiliację swój adres domowy. Treścią było udowadnianie, że precyzja zastosowanej na początku metody kalorymetrycznej jest wystarczająca dla udowodnienia, że zimna fuzja jednak istnieje. Drugą prezentacją był przegląd S.B. Krivita, entuzjasty z konferencji w Denver, który mówił o Szpaku. Słabiutki

szum medialny dotarł do Polski, gdy pewien dziennikarz piszący na dowolny zamówiony temat w Gazecie Wyborczej w dn. 30 marca 2007 (podziwu godna szybkość informacji!), ogromną czcinką w tytule zapytał retorycznie „Zimna fuzja wypali?”. W dalszym ciągu artykułu napisał nonsensy, od których serce się kraje chemikowi, np. że w czasie elektrolizy tworzy się pozbawione elektronu jądro deuteru! „Ot cały sekret” – stwierdza z satysfakcją dziennikarz naukowy. Na koniec stawia kropkę nad i: „w **hydrolizowanej** ciężkiej wodzie atomy deuteru łączą się ze sobą”. Siąść i zapłakać! Ale taka jest widocznie kolej rzeczy: pod strzechy, jak mówi poeta, zabłądzić musi w końcu również nauka patologiczna. Nie jest to trudne, bo pod strzechą goszczą od dawna już UFO, przybysze z kosmosu itd. itd., a na półkach stoją lekarstwa homeopatyczne.

Kończąc omówienie najnowszych rewelacji Szpaka, publikowanych przecież od kilku lat, a ostatnio potwierdzonych na prestiżowym kongresie Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego: Nie ma niestety ustosunkowania się fizyków do podstaw teoretycznych wysuwanych spekulacji o transmutacjach itd. Podstawy zwykłej „zimnej fuzji” F&P z jej domniemanymi reakcjami jądrowymi i ich energetyką są oczywiste i identyczne jak w fuzji gorącej, choć brak dyskusji, czy aby skrajnie ekstremalna różnica temperatur ma jakiś wpływ czy nie. Dlaczego nie ma spojrzenia fizyków na nowe, dziwaczne pomysły transmutacyjne i LENR + CALR (patrz wyżej)? To nie ja, chemik, będę je rozpatrywał, bo to nie moja działka!

ZAKOŃCZENIE, WNIOSKI, PRZEWIDYWANIA

Jak widać z poprzednich punktów, nauka patologiczna ma się dobrze. Najdziwniejszą usną prezentacją w tak już dziwacznej sesji *Environmental* poświęconej zimnej fuzji, w czasie konferencji marcowej Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego (ACS), było wystąpienie Vladimira Vysotskiego (Wydział Radiofizyczny Uniwersytetu Szewczenki w Kijowie), Alexandra Taszireva z Kijowskiego Instytutu Mikrobiologii oraz Ally Kornikowej z Moskiewskiego Instytutu Państwowego (szczegółowej nazwy instytutu nie podano), pod tytułem „Eksperymentalna obserwacja dezaktywacji reaktorowego izotopu ^{137}Cs oraz transmutacji izotopu ^{55}Mn w komórkach biologicznych”. Autorzy twierdzą, że studiowali proces przyspieszonego dwunastokrotnie rozpadu ^{137}Cs w wodzie, w obecności granulek MCT (ang. *microbial catalyst-transmutator*), zachodzący w ciągu 100 dni. Przyspieszenie rozpadu było zwiększane w obecności dodatkowych soli Ca w aktywnej wodzie. Doniesiono też o skutecznej eksperymentalnej transmutacji trwałego izotopu ^{55}Mn na rzadki mössbauerowski izotop ^{57}Fe w MCT w obecności ciężkiej wody (moje tłumaczenie z tekstu angielskiego, bez poprawek). Prawdopodobnie wzmianka o ciężkiej wodzie skłoniła organizatorów z ACS do bezkrytycznego przyjęcia komunikatu. Zespół ukraińsko-rosyjski wzniosł się więc nawet ponad nonsensy Łysenki, by zaznaczyć wyższość nauki radzieckiej nad każdą inną. Fleischmann, Pons, Szpak i in. zostali też

przebici, bo tu już nie da się zastosować nawet trzech punktów (patrz niżej) kwalifikujących naukę patologiczną.

Jakkowiek nowe, „rewelacyjne” idee Szpaka w temacie zimnej fuzji nie stały się jeszcze obiektem krytyki historyków i filozofów nauki, to można spojrzeć, jak traktowali „zjawisko” (?) zimnej fuzji dwa lata temu Labinger i Weininger [17]. Jest to drugi artykuł z serii „kontrowersji w chemii”: Jak sprawdzić negatywną ocenę – przypadku flogistonu i zimnej fuzji. Nie jestem pewien, czy porównanie zimnej fuzji z flogistonem nie jest obraźliwe dla twórców tej ostatniej koncepcji, jednak autorzy uważają, że istotna filozofia sprawy polega na trudnościach udowodnienia, że czegoś nie ma. Dodajmy, że tak jest w dochodzeniach i rozprawach sądowych. Zeznania świadka, że kogoś gdzieś w salonie (à la Agata Christie) nie było, nie są w pełni wiarygodne, bo oskarżony mógł być schowany w szafie. Właściwe znaczenie może mieć dopiero zeznanie innego świadka, który oskarżonego gdzieś faktycznie widział, ubranego tak a tak itd.

Zimną fuzję możemy zaliczyć do kategorii nauki patologicznej, ponieważ spełnia trzy charakterystyczne warunki:

1. Obserwowane efekty są bliskie granic wykrywalności i/lub są statystycznie ledwie znamienne; ich wielkość nie może być kontrolowana w jakikolwiek systematyczny sposób przez zmianę warunków eksperymentalnych.

2. Niekompatybilność z zaakceptowanymi teoriami lub zasadami jest ignorowana.

3. Badacze i zwolennicy tego rodzaju nauki unikają wykonania krytycznych eksperymentów, potencjalnie niepotwierdzających ich poglądów i odmawiają zaakceptowania jakichkolwiek takich eksperymentów wykonanych przez innych, jako decydujących.

Analiza poprzednich przypadków nauki patologicznej, np. *polywater* (jak przedtem wspomniano, nie ma dobrego polskiego terminu na *polywater*, prócz opisowego) i wody Benveniste’y, pamiętającej skład przed nieskończonym rozcieńczeniem (podstawa „teoretyczna” homeopatii), według tych punktów, daje łatwe wnioski. W przypadku zimnej fuzji też to działa: rzekome nadmiary wydzielonego ciepła są problematyczne, podobnie jak poziomy wykrytych produktów nuklearnych. Zastąpienie ciężkiej wody zwykłą wodą, a deuterowanego acetonu zwykłym, niczego nie daje, z powodu znikomych efektów w obydwu przypadkach. Praca Labingera i Weininger [17] dokładnie wytyka szereg cech nauki patologicznej, nawet bez potrzeby wykonywania dodatkowych eksperymentów.

Można zastosować trzypunktowe kryterium również i do prac Szpaka, i uzyskać wnioski jeszcze łatwiejsze, niż w przypadku pracy Fleischmanna i Ponsa. Zabierze to jednak trochę więcej czasu, ponieważ powtórzenie eksperymentów, jak to już przez wielu przyjaciół Szpaka zostało zrobione, da też wżery w polimerze. W przypadku F&P, już pierwsze eksperymenty kontrolne były negatywne i trzeba wyjaśnić, co jeszcze powodować może wżery – dla chemika zajmującego się chemią radiacyjną i klasyczną polimerów przypuszczenia nie są skomplikowane.

Zdawać by się mogło, że ciągle zainteresowanie zimną fuzją jest spowodowane istnieniem entuzjastów z uczelni, z instytutów utrzymywanych z grantów oraz anonimowych datków osób prywatnych, także firm prywatnych, które nie chcą przeoczyć czegoś, co da duże pieniądze. Do tej grupy motywowanych należą też Japończycy, którzy do dziś żałują, że przegapili bombę atomową i nie chcą więcej powtórzyć błędu. Ale wszystko wskazuje na to, że koła wojskowe silnie popierające jawne poszukiwania, jak to widać w przypadku Szpaka i in., pilnie śledzą też poczynania cywilne w tej mierze. Szczególnie ambitni Francuzi związani z wojskiem, jak mnie zapewniał mój francuski przyjaciel, dziś emeryt, Pierre Zaleski, zasłużony dla nuklearnego sukcesu Francji, byli siłą, która spowodowała ulokowanie projektu ITER we Francji! Gdy w roku 1992 byłem zaproszony na miesiąc do Wojskowej Politechniki w Palaiseau pod Paryżem dla wykonania laserowych badań femtosekundowych na klatratkach (badania zresztą nieudane: faza stała nie lubi femtosekund), nie było dnia, by nie zaglądali do laboratorium generałowie, czy aby nie da się czegoś zastosować do celów militarnych. Ciekawość wojskowych jest uzasadniona: zimna fuzja mogłaby przybliżyć realizację prawdziwej bomby neutronowej, bez efektu fali cieplnej i uderzeniowej, ponieważ to, co dziś jest nazywane bombą neutronową, jest zwykłą bombą nuklearną rozszczepieniową z nieco tylko zwiększoną wydajnością neutronów.

Czy perypetie z paranauką mogą być wykorzystane dydaktycznie? Jeżeli nie jest to paranauka w rodzaju wiary w UFO, astrologię, numerologię itd., to oczywiście odpowiedź jest pozytywna. Przykładem może być wspomniana na początku spolimeryzowana woda, czyli zgrabnie brzmiąca po angielsku „polywater”. Po polsku „poliwoda” nie brzmi już tak dobrze, więc wolę ją nazywać bardziej opisowo. Jest to obszar już bardziej zamknięty niż omawiana zimna fuzja i zakończony, więc łatwiej o zbadanie walorów dydaktycznych. Najlepszą syntezą tego zagadnienia jest książka [18] napisana przez znakomitego znawcę chemii wody. W epoce nauki podróżującej książka wystarczyła mi zaledwie na lot w celach konferencyjnych z Chicago do San Diego (nie wiedziałem wtedy o istnieniu tej naukowej bazy wojennej, a chodziło tylko o badania radiacyjne). Książka nie obejmuje, niestety, najzabawniejszego elementu sprawy, mianowicie uczonych publikacji teoretyków udowadniających, że polimery wody są możliwe. Od tego czasu kompromitacji pochodzi zwyczaj, że teoretyk, do którego my, eksperymetatorzy, się zwracamy, pyta ostrożnie „A co ma wyjść z obliczeń?”. Parę miesięcy temu złożyłem w dwóch ośrodkach, krajowym i zagranicznym, propozycję zbadania od strony teoretycznej interpretacji pewnego faktu doświadczalnego, ale nie mogę doczekać się odpowiedzi. Pewnie dlatego, że wyszło nam coś konkretnego: z dokładnie zdefiniowanego układu wyjściowego – równie konkretny materiał końcowy! Jak wiadomo, dziś takie badanie, w analogii do *in vivo* i *in vitro* nazywa się śmiesznie *in silico* i jest nawet czasopismo naukowe pod takim tytułem. Wracając do *polywater*, mojemu starszemu kole-dze (prof. Bob Schuler z Radiation Laboratory, Notre Dame University, USA) dałem książkę Franksa na jego lot do Japonii i w efekcie postanowił on zalecać

swoim doktorantom ten przegląd, jako literaturę obowiązkową, uczącą jak eksperymentować i interpretować, by nie publikować nonsensów, nadających się tylko na antynobla (*ignoble*) [19].

Jak widać z przeglądu, wysiłki zwolenników zmuszenia dwóch atomów deuteru do dokonania fuzji przy starcie w temperaturze pokojowej mają charakter obsesji. Na nowe pomysły czekają media, a kto wie, czy nie też i naukowcy państw terrorystycznych. Możemy oczekiwać dalszych rewelacji. Entuzjaści zimnej fuzji (prócz ultradźwiękowców) nie zauważyli do tej pory, że od lat preparuje się w celach badawczych związki perdeuterowane, czyli takie, w których wszystkie wodory zostają zastąpione deuterem. Procedura zastępowania wodoru deuterem i badania cech i reakcji produktów jest szczególnie atrakcyjna w badaniach efektu izotopowego, maksymalnie przeciw dużego, w przypadku wodoru. Wiele związków po pełnej wymianie wodoru na deuter ma jądra tego ciężkiego izotopu zbliżone na odległości wielokrotnie mniejsze, niż w przypadku deuterów w sieci krystalicznej palladu. Nie ma jednak żadnego efektu zimnofuzyjnego, inaczej takie syntezy byłyby niemożliwe, bo szybko doszłoby do wybuchu jądrowego. Zwolennik F&P powie, że chodzi nie tylko o zbliżenie jąder deuteru, ale o tajemniczo-katalityczne działanie, na przykład palladu.

Tak czy inaczej, w obliczu zalewu publikacji na temat patologicznej, szczególnie fuzyjnej, pojawia się pytanie, jak reagować? Wytoczyć ciężkie działa przeciw kulawemu jeleniowi, jak to nazywają myśliwi? Nawet skromne nakłady, jakie towarzyszyłyby dezawuacji nonsensów, jak szerzej opisany przypadek niewłaściwego zastosowania materiału polimerowego do detekcji rzekomych transformacji nuklearnych, może być wyrażony w złotówkach. Nad pozyskaniem środków głowią się jednak przede wszystkim zwolennicy zimnej fuzji. Próby uzyskania środków tak pro, jak i contra zimnej fuzji przeprowadzano w USA, kołatając do Department of Energy (DoE). Instytucja ta, dysponująca miliardowymi środkami, po przeprowadzeniu konsultacji i uzyskaniu niezależnych opinii, odmawiała jednak zawsze, jak do tej pory. Dość świeżą na ten temat informację podaje *Physics Today* [20]. Odmowa finansowego zaangażowania się DoE w finansowanie została przyjęta przez entuzjastów *cold fusion* z dobrą miną do kiepskiej gry. Jak stwierdzają, sukcesem ich poglądów jest, że DoE w ogóle sprawę rozpatrywała, powołując rzeczoznawców wszelkiego rodzaju. Wnioskodawcy poczuli się po raz pierwszy potraktowani poważnie, a nie jak „osobnicy niepełnosprawni, trędowaci albo idioci”. Nauce patologicznej pozostaje więc opierać się na fundacjach prywatnych i anonimowych często darczyńcach oraz wojsku. Nie ulega więc kwestii, że w dziedzinie tak ważnej, jaką jest energetyka, będziemy mieli co jakiś czas nowe rewelacje, w gazetach i Internecie przynajmniej.

Stawiając na początku poprzedniego akapitu pytanie, jak ustosunkowywać się do przypadków nauki patologicznej, odpowiadam dodatkowo z własnego doświadczenia, jako autor kilkuset recenzji manuskryptów dla czasopism krajowych i zagranicznych. Zanim zaczynam czytać samą pracę, zapoznaję się z afiliacją lub afilia-

cjami autorów, dalej z streszczeniem i wnioskami, a następnie z podziękowaniami, które najczęściej dotyczą sposobu finansowania badań, osób konsultujących i wykonujących badania pomocnicze lub udostępniających aparaturę itd. Najciekawsze są dane dotyczące pieniędzy, bo są absolutnie prawdziwe co do identyfikacji darczyńcy (posyła mu się z podziękowaniami przecież odbitkę publikacji), a wysokość przydzielonej sumy, nieujawniona, nie jest istotna. Jak to podkreślałem w tekście, głównym udokumentowanym finansistą zimnej fuzji jest wojsko. Ten rodzaj finansowania jest nieraz ukryty; dla przykładu: w pierwszej, kluczowej publikacji o rzekomej sonofuzji jest zidentyfikowany jako ostatnia, nr 45 pozycja odsyłaczy, a nie w akapicie „Acknowledgements”. Usprawiedliwione jest to tym, że spis odsyłaczy nie jest tytułowany „Cited literature” ale „References and Notes”.

Warto zwrócić uwagę, że tylko pierwsza publikacja, zaczynająca całą sprawę Fleischmanna i Ponsa, [1] nie miała jeszcze żadnej koneksji wojskowej, nie był to jednak dowód pewny, bo nie podano źródeł finansowania w ogóle. Jedyne podziękowanie skierowano do znanej firmy angielskiej Johnson Matthey PLC za wypożyczenie (!) metali szlachetnych do realizacji projektu, co powiększyło osobliwe cechy całej sprawy. Nie trzeba było jednak długo czekać na koneksje wojskowe: rok po pierwszej publikacji Fleischmann i in. zgłosili w tym samym piśmie nadzwyczaj obszerną (i niepotrzebnie!) pracę broniącą rzetelność zastosowanej kalorymetrii i tym razem finansowaną przez Biuro Badawcze Marynarki Wojennej USA. Cztery miesiące później publikacja ukazała się [21] znów w *Journal of Electroanalytical Chemistry*, ledwie potwierdzając autentyczność przyrostu temperatury w czasie elektrolizy. Przyrost ten był jednak tak mały, że nie wiadomo, jak go interpretować. Fleischmann też nie wie, przypisuje to jakiejś nowej cząstce elementarnej, którą w fusnocie na stronie 321 publikacji nazywa żartobliwie myszugenon (ang. *Meschuggenon*), zwracając uwagę że lepiej pasuje do natury badań w tej dziedzinie (*a name more in keeping with the nature of this field of research*). To żydowskie słowo pochodzi od *meschuggener*, a według Webstera oznacza *crazy man*. Do *meschuggene* dodał końcówkę -on dla analogii z elektron, proton itd. Pozwoliłem sobie podać polską wersję, myszugene jaką znajdujemy często w przedwojennych felietonach Wiecha („on jest myszugene, czyli stuknięty, Wysoki Sądzie”), gdy slangowe wyrażenia z Nalewek przenosiły się i na resztę Warszawy. Jak widać, nasz Fleischmann ma poczucie humoru i potrafi kpić z samego siebie. Należy ten moment uwzględnić pozytywnie w ocenie całej afery, ponieważ dodał element folklorystyczny z nieistniejącego już świata Żydów, mówiących językiem yiddish, niemile słyszany w państwie Izrael, stosującym wyłącznie język hebrajski, który w przeciwieństwie do yiddish nie ma nic wspólnego z językiem niemieckim. Tak dziwną sprawę, jak na publikację w naukowym piśmie chemicznym konsultowałem oczywiście z chemikami izraelskimi. Tylko dwóch emerytowanych profesorów mojego pokolenia, pochodzących z Rosji, znało słowo myszugene i z rozbawieniem przeczytali cytat z Fleischmanna, natomiast izraelskim chemikom średniego ani tym bardziej o najmłodszego pokolenia nic już ono nie mówiło. Gdybym tłumaczył publikację Fleischmanna na

język polski, to jednak oryginalny myszugenon opisałbym jako „wariaton”, a może wręcz lepiej „waryjaton”, cząstkę odpowiedzialną za zimną fuzję, ponieważ żartu z myszugenonem nikt by dziś nie rozumiał.

Kontakty Fleischmanna z Marynarką Wojenną USA nie ograniczyły się do jednorazowego wsparcia. The Navy uznała dziedzinę F&P za godną głębszego zainteresowania i zainicjowała badania własne w Laboratorium Badań Marynarki Wojennej, w stolicy USA, z których po roku wyszła pierwsza publikacja [22] o elektrolizie ciężkiej wody na elektrodzie, oczywiście palladowej, autorstwa chemików z Marynarki Wojennej wyłącznie, już bez Fleischmanna. Z perspektywy lat, które minęły, nie widać jednak, żeby doszło do stworzenia nowej broni, agresywnej, obronnej lub nijakiej.

Ponieważ sprawa *cold fusion* ma aspekty edytorskie, wypada jeszcze raz odpowiedzieć na hamletowskie pytanie Redaktora *Science*: publikować, czy nie publikować [prac z dziedziny nauki patologicznej]? Głównym odpowiedzialnym za zamieszczenie jest niewątpliwie Naczelny Redaktor *J. Electroanalyt. Chem.*, Roger Parsons, znakomity elektrochemik, szeroko znany w naszym środowisku, także z wielokrotnego odwiedzania Polski. Na jego obronę można wysoko ocenić puszczenie po roku od pierwszej sensacyjnej pozycji, nowej publikacji, tej z myszugene, jak wyżej, mimo trwającej burzy słusznego wydziwiania naukowej opinii publicznej, oceniającej całą sprawę jako nieporozumienie. Dziś Roger Parsons jest od dłuższego czasu Honorowym Redaktorem tego czasopisma. I raczej nie tylko honorowym, skoro dwa lata temu, to chyba on okazał się głosem decydującym w zaakceptowaniu do druku ostatniej, jak na razie, publikacji Szpaka i in. [23] w *J. Electroanal. Chem.* Nie sądzę, by w normalnym trybie redakcyjnym można przepuścić tezę, że za podobny do kalafiora kształt osadu palladu na katodzie odpowiedzialne były tajemnicze siły ukryte w mieszaninie Pd/D. A zatem odpowiedź powinna brzmieć: chyba publikować!

P.S. Moja publikacja nie kończy się żadnymi podziękowaniami. Wynikła z wczesnej konieczności zajęcia się, jako pracownika Instytutu Chemii Jądrowej i byłego elektrochemika, rewelacjami F&P, a ostatnio została wywołana pytaniami kolegów fizyków o wyjaśnienie wątpliwości chemicznych, głównie z zakresu chemii radiacyjnej, dotyczących najświeższej wersji początkowej idei F&P, tym razem polimerowej.

Zwraca uwagę mała, jak na osobliwą sprawę, liczba cytowań. Wybrano tylko cytowania z czasopism naukowych, nie popierając zasobów internetowych, z wyjątkiem jednego odsyłacza w tekście. Autor nie uważa za piśmiennictwo naukowe materiałów, które w każdej chwili mogą zniknąć, albo, co gorsze, zostać przerebione stosownie do czyichś potrzeb, nie zawsze czystych. Internet winien być stosowany tylko jako narzędzie dojścia do normalnej publikacji, np. do biblioteki elektronicznej, oraz wyjątkowo – do materiałów uzupełniających normalną publikację, jak to jest praktykowane przez renomowane czasopisma naukowe.

Poziom naukowy materiałów w Internecie jest bardzo różny. W omawianej dziedzinie zimnej fuzji, hasło *cold fusion* w Wikipedii ma miejscami nienajgorsze informacje (na dzień, w którym to czytałem, później nie wiadomo), natomiast *New Energy Times* nie może być polecany, bo schodzi do poziomu śmieszności, co prawda jeszcze nie takiej, jak obszerna informacja o tym, że w domu można sobie zrobić taktyczną bombę atomową z kilkuset czujników pożarowych, tanio dostępnych w każdym supermarkecie w USA. Publikując ten komentarz do cytatów literaturowych zwracamy uwagę dziennikarzy, by zanim napiszą coś z tematyki jądrowej w swojej gazecie, konsultowali się z specjalistami, których w Polsce jest kilkuset, i na pewno nie odmówią rozmowy telefonicznej.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] M. Fleischmann, S. Pons, J. Electroanal. Chem., **261**, 301–308 (1989). Do tego dochodzi korekta-zupełnienie w tym samym piśmie, **263**, 187–188 (1989).
- [2] N.S. Lewis, C.A. Barnes, M.J. Heben, A. Kumar, S.R. Lund, G.E. McManis, G.M. Miskelly, R.M. Penner, M.J. Sailor, P.G. Santangelo, G.A. Shreve, B.J. Tufts, M.G. Younquist, R.W. Kavanagh, S.E. Kellogg, R.B. Vogelaar, T.R. Wang, R. Kondrat & R. New, Nature, **340**, 525–530 (1989).
- [3] W. Dembiński, L. Fuks, P.P. Pańta, W. Smulek, A. Chmielewski, Z.P. Zagórski, Report INCT-2109/ICHJJ/C/A, Warsaw 1990, (ang.) 21 stron.
- [4] Z.P. Zagórski, Problemy nr 521–523, styczeń 1990, str. 55–58.
- [5] E.D. Gludice, G. Preparata, Nature, **381**, 729 (1996).
- [6] D.R.O. Morrison, Nature, **382**, 572 (1996) i cytaty tamże.
- [7] Z.P. Zagórski, Postępy Techniki Jądrowej, **50**, (1) 29–42 (2007)
- [8] R.P. Taleyarkhan, C.D. West, J.S. Cho, R.T. Lahey jr, R.I. Nigmatulin, R.C. Block, Science, **295**, 1868–1873 (2002).
- [9] D. Kennedy, Science, **295**, 1793 (2002)
- [10] F.D. Becchetti, Science, **295**, 1850 (2002).
- [11] C. Seife, Science, **295**, 1808–1809 (2002).
- [12] R. Dagani, Chem. & Eng. News, **80**, 11–13 (2002)
- [13] S. Szpak, P.A. Mosier-Boss, J.J. Smith, Physics Lett.A, **210**, 382–390 (1996).
- [14] S. Szpak, P.A. Mosier Boss, Ch. Young, F.E. Gordon, Naturwissenschaften, **92**, 394–397 (2005).
- [15] Z.P. Zagórski, Wiad. Chem., **51**, 593–614 (1997)
- [16] S. Szpak P.A. Mosier-Boss, F.E. Gordon, Naturwissenschaften, **94**, 511–514 (2007).
- [17] J.A. Labinger, S.J. Weininger, Angew. Chem. Int. Ed., **44**, 1916–1922 (2005).
- [18] Felix Franks, Polywater, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, USA oraz London, England, 1982, 208 stron.
- [19] Marc Abrahams, IgNoble Prizes, Antynoble, Wydawnictwo ZNAK Kraków 2004, 310 stron.
- [20] Nota redakcyjna, Physics Today, January 2005, 31.
- [21] M.Fleischmann, S. Pons, M.W. Anderson, L.J. Li, M. Hawkins, J. Electroanal. Chem., **287**, 293–348 (1990).
- [22] D.R Rolison, W.E. O’Grady, Anal. Chem., **63**, 1697–1702 (1991).
- [23] S. Szpak, P.A.Mosier-Boss, C. Young, F.E. Gordon, J. Electroanal. Chem., **580**, 284–290 (2005)

Z HISTORII CHEMII

ALCHEMIA NOWOCZESNA INACZEJ MODERN ALCHEMY, IN OTHER WAY

Roman Mierzecki

*ul. J. Bytnara 23 m. 19, 02-645 Warszawa
(Em. profesor Uniwersytetu Warszawskiego)
e-mail: mierzrom@wp.pl*



Roman Mierzecki, ur. we Lwowie 1921 r., em. profesor Uniwersytetu Warszawskiego im. Józefa Piłsudskiego. W 1949 r. ukończył Wydz. Chemiczny Politechniki Łódzkiej, w 1967 dr nauk fizycznych (UW). Stopień doktora habilitowanego uzyskał na UW w 1969 r. w dziedzinie chemii fizycznej – „Badania oddziaływań międzymolekularnych metodami spektroskopii oscylacyjnej. Historia chemii”. Od 1980 r. przewodniczący Sekcji Historii Chemii PTCh, od 1983 członek Komitetu Historii Nauki i Techniki PAN. Ważniejsze publikacje: *Oddziaływania międzymolekularne*, PWN, 1974; *Historyczny rozwój*

pojęć chemicznych, PWN, 1985, 1987; wersja angielska, *The Historical Development of Chemical Notions*, Kluwer, 1991.

ABSTRACT

The ancient alchemy is characterized as a general philosophy of Middle Age. Its part was the primitive chemistry. The main feature of alchemy was the holistic view on the nature including human beings. In XVII c. the holistic view was replaced by the reductionism introduced by Descartes. Now-a-days we return to the holistic view. In chemistry it is illustrated by the synergism. This is the Modern Alchemy.

Keywords: alchemy, modern alchemy, philosophy, holism, reductionism

Słowa kluczowe: alchemia, alchemia nowoczesna, filozofia, holizm, redukcjonizm

Przed II Wojną Światową, chyba w 1938 r., czytałem popularno-naukową książkę autorstwa Jamesa Kendalla p.t. „Nowoczesna alchemia”. Jej treścią były przeprowadzone właśnie w tym okresie przemiany jądrowe, prowadzące do przemian pierwiastków i wytwarzania nowych izotopów. Dziś zagadnienia te są częścią chemii jądrowej. W artykule nie zamierzam zajmować się akurat tymi zagadnieniami, a zacząć od sprecyzowania, czym alchemia **nie jest!** Wbrew często powtarzanym poglądom Alchemia **nie jest** pierwotną chemią. **Jest** szerokim światopoglądem panującym w starożytności i średniowieczu, światopoglądem, w którym mieściła się również pierwotna chemia. Podkreślił to Hernig Buntz, XX-wieczny germanista: „Celem alchemii nie jest wytworzenie złota i zdobycie bogactwa za pomocą szarlataństwa i oszustw. Alchemia nie jest też stanem pierwotnym, z którego wykluła się i rozwinęła nowoczesna chemia, stanem, który magia i przesady utrzymały się w stanie stagnacji. Jest to filozofia przyrody, która polega na bezpośrednim i nierozzerwalnym związku między praktyką (postępowaniem praktycznym) i spekulacjami indukcyjnymi lub mistycznymi” [1].

Rumuńsko-francuski filozof, Mircea Eliade stwierdza: „alchemia była nauką świętą, podczas gdy chemia ukonstytuowała się, gdy substancje zostały pozbawione świętości” [2]. Zdaniem tego filozofa, alchemik współdziałał z przyrodą, przyspieszał tworzone przez nią przemiany materii [3]. Alchemicy w sposób transcendentalny dążyli do ulepszenia siebie i całej przyrody, a dążenie do przemiany nieszlachetnych metali w szlachetne było tylko jedną z form tego ulepszania. To dążenie do ulepszania było zgodne ze sposobem ich rozumowania, będącego podstawą ich działania.

Istotą rozumowania alchemików było przeświadczenie, że wszystkie przemiany i ulepszenia, dotyczące zarówno zjawisk przyrodniczych, jak i ludzkich odczuć, są ze sobą powiązane i wzajemnie na siebie wpływają. Alchemicy przeprowadzali wielokrotnie znane już sobie procesy chemiczne, bo prowadziły one – ich zdaniem – za każdym razem do otrzymania „lepszego” substancji w tym celu, by ulepszenie tej substancji spowodowało ulepszenia ich samych. A ponieważ – jak sądzili – na przebieg procesu na Ziemi mają wpływ zjawiska astronomiczne, takie jak położenie słońca oraz gwiazd, a zwłaszcza planet, procesy te musiały być prowadzone w odpowiedniej porze dnia, okresie roku, gdy planety miały – jak sądzili – położenie sprzyjające zamierzonemu procesowi. Zaś oni sami musieli być wolni od grzechu, który mógłby ujemnie wpłynąć na przebieg zamierzonego procesu.

Koncepcję jedności wszechświata wyraża już przypisywana związanemu ze starożytnym Egiptem Hermesowi Trismegistowi (trzykrotnie wielkiemu) *Tabula Smaragdina*. Drugie jej zdanie brzmi: **To, co jest na dole, jest takie jak to, co jest na górze; a to, co jest na górze, jest takie jak to, co jest na dole** [4]. Eliade rozwija tę myśl stwierdzając: „Człowiek, który jest przeciwieństwem makrokosmosu, posiada w swoim ciele wszystkie elementy Kosmosu tworzące i wszystkie siły witalne zapewniające jego odtwarzanie się. Chodzi tylko o to, by wzmocnić niektóre esencje” [5].

Wspomnianą jedność wyrażą też następujące zdanie mędrca i mistyka arabskiego Ibn Sîny, (Avicenna) (980–1037) „miłość romantyczna (*al'ishaq*) nie jest cechą wyłącznie gatunku ludzkiego, przenika wszystkie istniejące byty, [z poziomem] nieba, żywiołów, roślin i minerałów” [6]. Eliade daje odpowiadający temu stwierdzeniu, bardziej konkretny przykład: „...pole uprawne jest czymś więcej niż kawałkiem ziemi, jest również ciałem Matki-Ziemi; rydel, nie przestając być narzędziem rolniczym, jest fallusem; zaś uprawa ziemi jest równocześnie pracą „mechaniczną” (wykonywaną za pomocą narzędzi zrobionych przez człowieka) i aktem seksualnym koniecznym dla hierogamicznego zapłodnienia Matki-Ziemi” [7]. Eliade udowadnia, że alchemicy wierzyli, że rudy samorzutnie udoskonala się w głębi ziemi wytwarzając czyste metale: „wydobyte w kopalniach rudy są jakby embrionami: rosną wprawdzie wolniej, zgodnie z innym rytmem niż świat roślin i zwierząt – nie mniej rosną, „dojrzewają” w tellurycznym mroku” [8].

Innym przykładem tego rozumowania całościowego jest porównanie przez Girolamo Sardano, wyrażone w *De subtilitate rerum* (1551), przyciągania wzajemnego magnezu i żelaza z przyciąganiem wzajemnym płci i ustawiania się igły magnetycznej w kierunku północ-południe z powrotem zwierząt do miejsc rodzinnych lub naturalnych [9].

Wskutek gromadzenia coraz większej ilości informacji o zjawiskach przyrodniczych to całościowe, holistyczne podejście zaczęło gmatwać i utrudniać ich zrozumienie. Reakcją na to był kierunek redukcjonistyczny, za ojca którego uznawany jest René Descartes (Kartezjusz) (1596–1650). W 1637 r. opublikowana została jego *Rozprawa o metodzie* [10], w której, w drugiej jej części, określił on cztery zasady logiki, które – jego zdaniem – pozwalały wprowadzić ład w rozumowanie. „Drugim [z prawideł jest], aby dzielić [11] każde z badanych zagadnień na tyle części, na ile by się dało i na ile byłoby potrzeba dla najlepszego ich rozwiązania”.

„Trzecim, by prowadzić swe myśli w porządku, poczynając od przedmiotów najprostszych i najdostępniejszych poznaniu [12] i wznosić się po trochu, jakby po stopniach, aż do poznania przedmiotów bardziej złożonych [13], przyjmując porządek nawet wśród tych przedmiotów, które bynajmniej z natury swej nie wyprzedzają się wzajemnie”. Odnośnie tego ostatniego zdania warto jeszcze zacytować komentarz Marcela Barjoneta: „Widzimy tutaj, że ta metoda ma elementy sztuczności: ona przyjmuje porządek, zamiast szukać tego, który rzeczywiście istnieje w przyrodzie” [14].

Wymienione wyżej sformułowania Descartesa doprowadziły do przekonania, że należy owe wydzielone, poszczególnie części danego zagadnienia oddzielnie rozwiązać, a wtedy będziemy mieli rozwiązane rozważane zagadnienie. W Encyklopedii Wikipedia rozumowanie to rozwinięte jest w haśle: *Redukcjonizm*: „**Redukcjonizm** – pogląd w filozofii nauki, stanowisko metodologiczne przyjmujące, że możliwe i właściwe jest wyjaśnienie i opis właściwości złożonego układu poprzez opis i wyjaśnienie zachowania jego części. Zgodnie z redukcjonizmem badanie złożonego układu powinno zostać rozpoczęte poprzez wyróżnienie jego fragmentów, określe-

nie mechanizmów i sposobu, w jaki owe fragmenty się zachowują i następnie opisanie zachowania złożonego z nich układu jako konsekwencji właściwości wcześniej wydzielonych fragmentów oraz sposobu ich złożenia – struktury tak utworzonego systemu...” [15]. Przekonanie, że metoda redukcjonistyczna rozwiąże wszelkie problemy naukowe, dominowało przez kilka stuleci po uznaniu prac Kartezjusza.

W miarę rozwoju badań okazało się, że metoda ta nie daje oczekiwanych rezultatów. Poszczególne elementy złożonego problemu wzajemnie na siebie oddziałują i optymalny wynik bynajmniej nie jest sumą właściwości poszczególnych elementów. To nowe podejście charakteryzuje wyraźnie rozumowanie członków działającego w latach 1968–1989 Klubu Rzymskiego. Badania członków Klubu dotyczyły różnych aspektów geogospodarki zaistniałej na całej naszej planecie. W końcowym raporcie Rady tego Klubu [16] autorzy nazywają zespół problemów gnębiących ludzkość *problematyką*, a zespół sposobów jej rozwiązywania *rezolutyką*.

To szersze i całościowe podejście do jednego z problemów owej problematyki zilustrujemy na przykładzie wydanego w 1979 raportu p.t. *No Limits to Learning* [17], którego autorzy, James W. Botkin, Mahdi Elmandjra i Mirces Malitza, zajmowali się np. problemem nauczania. Konwencjonalnemu, stosownemu obecnie nauczaniu zachowawczemu, polegającemu na nabywaniu ustalonych światopoglądów, metod i reguł, pozwalających postępować w obliczu sytuacji znanych i powtarzalnych [18], przeciwstawili oni nauczanie innowacyjne. Zasadniczą cechą tego innowacyjnego nauczania jest antycypacyjne przewidywanie różnych możliwych postępowań w danej sytuacji wraz z następującym wartościowaniem, które z tych postępowań będzie najbardziej korzystne [19]. Ścisłe rozumowanie łączymy więc z subiektywną oceną etyczną.

Alchemiczne, holistyczne podejście reprezentują też zwolennicy ruchu Gaji, którzy całą Ziemię traktują jako jeden żywy organizm [20].

Na nieadekwatność wynikającą z rozumowania redukcjonistycznego w chemii teoretycznej zwrócił uwagę Jerzy Konarski [21].

W chemii przejawem takiego całościowego wpływu na skutek reakcji chemicznej jest synergiczne wzmacnianie działania występujących razem związków chemicznych lub jonów, powodujące, że ich łączny efekt jest różny (na ogół większy, choć niekiedy mniejszy) od sumy ich działania oddzielnego. Dlatego też ten sam związek chemiczny, występujący w lekach ekstrahowanych z ziół, może działać nieco inaczej, niż gdy jest on wynikiem syntezy chemicznej. W obu takich przypadkach występuje on bowiem w towarzystwie innych związków chemicznych; w pierwszym – w towarzystwie innych związków ekstrahowanych z ziela, w drugim – w nieuniknionym towarzystwie drobnych ilości surowców użytych do syntezy.

A takiego rodzaju całościowe, holistyczne podejście do analizy zjawisk było właśnie cechą myślenia alchemików. W tym sensie ograniczamy obecnie kartezjańskie rozumowanie redukcjonistyczne i wracamy do alchemicznego rozumowania holistycznego. I elementy tego właśnie rozumowania (z pominięciem transcendencji), do których przez wiele ostatnich wieków nie przykładano wagi, zyskują obec-

nie coraz większe znaczenie. Dzisiejsi naukowcy stają się więc nowoczesnymi Alchemikami!

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] *Alchimia*, red. Emil Ernst Ploss, München, 1970, wg *l'Alchimie*, tłumaczenie francuskie Genevieve Brilli, Paris, 1972., str. 111 (tłumaczenie z francuskiego własne).
- [2] Mircea Eliade, *Kowale i alchemicy*, tłum. Andrzej Leder, Warszawa 1993, str. 7.
- [3] Mircea Eliade, *Kowale i alchemicy*, tłum. Andrzej Leder, Warszawa 1993, str. 6.
- [4] *Tabula Smaragdina Hermetis*, na podstawie tłumaczeń Fulcanelliego i Sir Isaaca Newtona, wg (http://pl.wikipedia.org/wiki/Tablica_szmaragdowa).
- [5] Mircea Eliade, *Kowale i alchemicy*, tłum. Andrzej Leder, Warszawa 1993, str. 113.
- [6] Mircea Eliade, *Kowale i alchemicy*, tłum. Andrzej Leder, Warszawa 1993, str. 34.
- [7] Mircea Eliade, *Kowale i alchemicy*, tłum. Andrzej Leder, Warszawa 1993 str. 139.
- [8] Mircea Eliade, *Kowale i alchemicy*, tłum. Andrzej Leder, Warszawa 1993, str. 38.
- [9] Andrzej Kajetan Wróblewski, *Historia fizyki*, Warszawa, 2006, str. 243.
- [10] René Descartes, *Rozprawa o metodzie*, PWN, Warszawa, 1988, tłum. Wanda Wojciechowska, (komentarze wg E. Gilsona, Paris 1947, 1966), str. 22.
- [11] Komentarz E. Gilsona: „Każde zagadnienie złożone przedstawić jako zespół zagadnień najprostszych; każdy przedmiot rozpatrzeć we wszelkich możliwych aspektach”. René Descartes, *Rozprawa o metodzie*, PWN, Warszawa, 1988, tłum. Wanda Wojciechowska, (komentarze wg E. Gilsona, Paris 1947, 1966), str. 22.
- [12] Komentarz E. Gilsona: „Jedna idea (przedmiot) jest prostsza i dostępniejsza poznaniu niż druga, jeśli wyprzedza ją w porządku dedukcji”. René Descartes, *Rozprawa o metodzie*, PWN, Warszawa, 1988, tłum. Wanda Wojciechowska, (komentarze wg E. Gilsona, Paris 1947, 1966), str. 22.
- [13] Komentarz E. Gilsona: „Idea bardziej złożona zajmuje dalsze miejsce w porządku dedukcji niż idea mniej złożona”. René Descartes, *Rozprawa o metodzie*, PWN, Warszawa, 1988, tłum. Wanda Wojciechowska, (komentarze wg E. Gilsona, Paris 1947, 1966), str. 22.
- [14] Descartes, *Discours de la méthode*, Edition Sociale, Paris 1950, Komentarze wg Marcelle Barjonet, str. 55 (tłumaczenie własne).
- [15] <http://pl.wikipedia.org/wiki/Redukcjonizm>. (Używany w tym haśle termin: własności zastąpiony został przez bardziej prawidłowy: właściwości – R.M.).
- [16] Było to zrzeczenie około stu niezależnych badaczy z pięćdziesięciu trzech krajów (w tym z Polski) przedstawicieli różnych dziedzin nauki. W okresie swej działalności badacze ci opracowali 18 raportów zakończonych podsumowaniem Alexandra Kinga i Bertranda Schneidera p.t. *Pierwsza rewolucja globalna*, wydany przez Radę tego Klubu w 1991 r. (tłumaczenie polskie Wiesławy i Stanisława Rączkowskich wydane przez Polskie Towarzystwo Współpracy z Klubem Rzymskim w 1992 r.).
- [17] James W. Botkin, Mahdi Elmandjra, Mircea Malitza, *No Limits to Learning, A Report to the Club of Rome*, 1979; tłumaczenie polskie Mariusza Kuklińskiego, *Uczyć się bez granic*, PWN, Warszawa, 1982.
- [18] James W. Botkin, Mahdi Elmandjra, Mircea Malitza, *No Limits to Learning, A Report to the Club of Rome*, 1979; tłumaczenie polskie Mariusza Kuklińskiego, *Uczyć się bez granic*, PWN, Warszawa, 1982, str. 53.

- [19] James W. Botkin, Mahdi Elmandjra, Mircea Malitza, *No Limits to Learning, A Report to the Club of Rome*, 1979; tłumaczenie polskie Mariusza Kuklińskiego, *Uczyć się bez granic*, PWN, Warszawa, 1982, str. 58–60.
- [20] James Lovelock, *Gaja*, Warszawa, Prószyński i Ska, 2007.
- [21] Jerzy Konarski, „Kryzys redukcjonizmu”, [w:] „*Chemia: Laboratorium Myśli i Działań*”, red. D. Sobczyńska, P. Seidler, Poznań, 1999, str. 143.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 września 2007

**JUBILEUSZE – SYLWETKI UCZONYCH
– PREZENTACJE PLACÓWEK NAUKOWYCH**

**JUBILEUSZ 70-LECIA URODZIN
PROFESORA TADEUSZA MARKA KRYGOWSKIEGO**

THE SEVENTH BIRTHDAY ANNIVERSARY OF
PROFESSOR TADEUSZ MAREK KRYGOWSKI

**Krzysztof Woźniak, Romana Anulewicz-Ostrowska,
Michał K. Cyrański, Beata T. Frączak**

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



Profesor Tadeusz Marek Krygowski (ur. 1937, Poznań) to jeden z najwybitniejszych polskich chemików w dziedzinie fizycznej chemii organicznej, uczony o znaczącym dorobku naukowym, znany zarówno w Polsce, jak i za granicą.

Główne zainteresowania prof. M. Krygowskiego obejmują sedymentologię (wczesne lata 60-te), efekt rozpuszczalnikowy w elektrochemii (lata 60-te i początek lat 70-tych), efekt rozpuszczalnikowy i podstawnikowy w fizycznej chemii organicznej (od lat 70-tych), aromatyczność oraz dokumentację strukturalnych konsekwencji oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych w małych układach organicznych

(od lat 70-tych). Jego osiągnięcia naukowe to opracowanie empirycznego modelu wpływu rozpuszczalnika na właściwości chemiczne i fizykochemiczne badane w roztworach, modelu umożliwiającego interpretację parametrów doświadczalnych elektroredukcji układów organicznych w rozpuszczalnikach aprotycznych [1], ponadto: opracowanie definicji [2] oraz wprowadzenie ilościowej miary aromatyczności (indeks HOMA) pozwalającej zidentyfikować strukturalne przyczyny zmian aromatyczności [3, 4], a także badania efektu podstawnikowego [5], w szczególności zaproponowanie stałych pozycyjnych dla węglowodorów benzenoidowych, umożliwiających przewidywanie charakteru zmian właściwości grup funkcyjnych w zależności od położenia [6], oraz wykazanie dalekozasięgowego wpływu wiązań wodorowych na geometrię układów tworzących kompleks z tego typu wiązaniem [7–9].

Profesor Krygowski należy do ścisłej czołówki najczęściej cytowanych chemików polskich (ponad 360 cytowań rocznie), jest autorem ponad 240 prac oryginalnych oraz 38 prac przeglądowych w czasopismach krajowych i zagranicznych. Jako profesor-wykładowca przebywał w Kanadzie (University of Guelph, 1974/75), we Francji (University of Nantes, 1981), w Austrii (Johannes Kepler University, Linz/D, 1995), w Izraelu (Be'er-Sheva, 1999), Korei (Busan, 2003). Z wykładami zapraszano go do Kanady, Francji, Japonii, Korei, Indii, Izraela, Austrii, Niemiec, Anglii, Włoch, Szwajcarii, Chile, Czechosłowacji, Jugosławii oraz na Litwę i Ukrainę, wielokrotnie do ośrodków naukowych w kraju oraz na doroczne zjazdy Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Imponująco przedstawia się działalność organizacyjna Prof. Krygowskiego, który w latach 1977–1981 był członkiem Zarządu Oddziału Warszawskiego PTCh, następnie pełnił funkcję skarbnika Zarządu Głównego (1981–1984), przewodniczącego Zarządu Oddziału Warszawskiego PTCh (1984–87) oraz przewodniczącego Sekcji Krystalochemii (1988–1990). Był także *vice*-prezesem (1991–1994) i preze-

sem (1994–1997) Zarządu Głównego PTCh. W kadencji 2001–2003 był członkiem zarządu oddziału warszawskiego PTCh, a od 2004 jest przewodniczącym Sekcji Fizykochemii Organicznej.

Profesor Krygowski działa również w Towarzystwie Naukowym Warszawskim, początkowo jako członek korespondent (od 1981 roku), a obecnie jako członek zwyczajny (od 1994 roku). W latach 1997–2001 był również członkiem Rady Konsultacyjnej przy Ministrze Edukacji Narodowej, a w latach 1999–2001 członkiem Rady Naukowej przy Centralnej Komisji Egzaminacyjnej (MEN). Jest przewodniczącym Rady Redakcyjnej czasopisma *Wiadomości Chemiczne* oraz członkiem Komitetu Redakcyjnego *Orbitala*.

Profesor Krygowski od wielu lat reprezentuje Polskę w Komisji Fizykochemii Organicznej IUPAC. Od 2002 roku pełni funkcję przewodniczącego Podkomisji Strukturalnej i Mechanistycznej Chemii Organicznej IUPAC i jest członkiem tytularnym IUPAC. Był także przewodniczącym Komitetu Organizacyjnego XVIII Międzynarodowej Konferencji Fizycznej Chemii Organicznej (ICPOC XVIII), zorganizowanej w 2005 r. w Warszawie. W latach 80-tych był współzałożycielem Międzynarodowej Grupy Analizy Korelacyjnej stowarzyszonej z IUPAC. W 2004 roku został jej przewodniczącym, przy czym od tamtego roku Grupa zmieniła nazwę i obecnie działa jako *Correlation and Modelling in Chemistry* (CMC). Dwukrotnie Profesor był przewodniczącym międzynarodowych konferencji tej Grupy (1988 – Poznań, 2001 – Borówno k/Bydgoszczy). Ponadto był członkiem Editorial Board *J. Phys. Org. Chem.* i *Chemical Reactivity* (Tartu) i nadal pełni tę funkcję w *Arkivoc* oraz *Int J. Mol. Sci.* Jest również członkiem Advisory Board w *Chemical Papers* (Bratysława). Zapraszany był jako edytor wydań specjalnych zeszytów *J. Phys. Org. Chem.* i *Int J. Mol. Sci.*, dedykowanych wybitnym chemikom działającym w dziedzinie fizycznej chemii organicznej i analizy korelacyjnej.

W 2001 roku Polskie Towarzystwo Chemiczne, za wybitne osiągnięcia naukowe, wyróżniło prof. Krygowskiego medalem J. Zawidzkiego [10]. W 2002 r. Profesor otrzymał nagrodę Prezesa Rady Ministrów, a w 2004 r. medal Marii Skłodowskiej-Curie przyznawany przez Polską Akademię Nauk. W 2007 r. ukazał się specjalny numer *Pol. J. Chem.* [11], dedykowany w całości Profesorowi. Za granicą został uhonorowany zeszytami *Journal of Physical Organic Chemistry* (2003) oraz *Structural Chemistry* (2007) dedykowanymi Profesorowi w uznaniu Jego wysokiej pozycji naukowej na świecie [12]. Polskie Towarzystwo Chemiczne uhonorowało Prof. Krygowskiego Członkostwem Honorowym (2005).

Z okazji 70-tych urodzin składamy Panu Profesorowi najserdeczniejsze życzenia dalszej pomyślności i sukcesów w życiu zawodowym i prywatnym, i w imieniu Jubilata oraz nas – Jego najbliższych współpracowników – serdecznie zapraszamy na uroczyste okolicznościowe seminarium, które odbędzie się w dniu 9 lutego 2008 r., na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Wszystkie zainteresowane osoby serdecznie zapraszamy i prosimy o kontakt e-mailowy (crystal@chem.uw.edu.pl).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T.M. Krygowski, R.W. Fawcett, J. Am. Chem. Soc., 1975, **97**, 2143.
[2] T.M. Krygowski, M.K. Cyrański, Z. Czarnocki, G. Haefelinger, A. R. Katritzky, Tetrahedron, 2000, **56**, 1783.
[3] J. Kruszewski, T.M. Krygowski, Tetrahedron Letters, 1972, 3839.
T.M. Krygowski, M. K. Cyrański, Chem. Rev., 2001, **101**, 1385.
[4] M.K. Cyrański, T.M. Krygowski, A.R. Katritzky, P.v.R. Schleyer, J. Org. Chem., 2002, **67**, 1333.
[5] T.M. Krygowski, B. T. Stępień, Chem. Rev., 2005, **105**, 3482.
[6] T.M. Krygowski, Tetrahedron, 1972, **28**, 491.
[7] T.M. Krygowski, J.E. Zachara, H. Szatyłowicz, J. Org. Chem., 2004, **69**, 7038.
[8] L. Sobczyk, S.J. Grabowski, T.M. Krygowski, Chem. Rev., 2005, **105**, 3513.
[9] T.M. Krygowski, K. Woźniak, R. Anulewicz, D. Pawlak, W. Kołodziejewski, E. Grech, A. Szady, J. Phys. Chem., 1997, **101**, 9399.
[10] K. Woźniak, Orbital, 2001, **3–4**, 114.
[11] Pol. J. Chem, 2007, **5–6**, 81.
[12] a) J. Phys. Org. Chem., 2003, **10**, 16.
b) Struct. Chem., 2007, **6**, 18.

*Krzysztof Woźniak,
Romana Anulewicz-Ostrowska,
Michał K. Cyrański,
Beata T. Frączak*

Praca wpłynęła do Redakcji 6 grudnia 2007 r.

NOWE WYDAWNICTWA



Andrzej Huczko, Michał Bystrzejewski, *Fulereny 20 lat później*. Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, 2007, 304 strony, miękka oprawa.

Książka pt. „Fulereny 20 lat później”, rozpoczyna nową serię Wydawnictw Uniwersytetu Warszawskiego zatytułowaną „Świat nanotechnologii”, której redaktorem naukowym jest dr hab. inż. Andrzej Huczko.

Nanotechnologia to dziedzina fascynująca i bardzo intensywnie badana dzięki ogromnemu postępowi w zakresie metod fizycznych i fizykochemicznych umożliwiających obserwacje obiektów o wielkościach nanometrycznych. Produkty nanotechnologii znalazły już wiele zastosowań w życiu codziennym, których przykłady podali Autorzy we wstępie książki.

Fulereny, podobnie jak nanorurki węglowe, należą do nanostrukturalnych odmian węgla, odkrytych w 1985 r. Odkrycie to wyróżniono Nagrodą Nobla w 1996 r. W książce czytelnik znajdzie opis historii dość przypadkowego odkrycia fulerenów i rozważań, które doprowadziły do opisanego struktury klasteru złożonego z 60 połączonych ze sobą atomów węgla. Można prześledzić sposób rozumowania uczonych, co jest bardzo inspirujące dla każdego, kto zetknął się ze światem badań naukowych. Pouczająca jest także historia opublikowania w *Nature* nieprawdziwych, jak się później okazało, wyników dotyczących właściwości nadprzewodzących fulerenów.

W kolejnych rozdziałach przedstawiono metody otrzymywania fulerenów, koncepcje wyjaśniające mechanizm ich tworzenia oraz charakterystykę właściwości fizykochemicznych. Specjalnie wyróżnione i omówione zostały fuleryty, krystaliczne formy fulerenów, fulerydy, czyli fulereny domieszkowane pierwiastkami i związkami chemicznymi oraz polifulereny. Bardzo interesujący jest rozdział dotyczący reakcji fulerenów, w wyniku których można otrzymać związki funkcjonalizowane różnymi grupami funkcyjnymi, otwierające drogę do syntezy nowych materiałów. Innego rodzaju pochodne otrzymano przez wbudowanie do fulerenów metali, głównie lantanowców. Unikatowe właściwości fizykochemiczne fulerenów i ich pochodnych decydują o ich różnorodnych, a zarazem specyficznych zastosowaniach, m.in. medycznych, optycznych, elektrochemicznych, elektronicznych i innych.

Kolejny rozdział książki jest poświęcony nanorurkom węglowym, ich odkryciu, charakterystyce i zastosowaniom. Możliwe, że właśnie nanorurki, nazwane przez Yumurę „czarnymi diamentami XXI wieku”, okażą się najważniejszymi strukturami węgla, które znajdą szerokie zastosowania w materiałach i urządzeniach.

Książkę kończy rozdział dotyczący innych nowych i perspektywicznych struktur węglowych, takich jak nanocebulki, nanokapsułki czy nanokulki.

Jak na publikację naukową z zakresu nauk ścisłych przystało, wszystkie zawarte w niej twierdzenia są poparte odpowiednimi dowodami, wynikającymi z pomiarów doświadczalnych lub obliczeń teoretycznych. Bardzo bogata jest bibliografia: do każdego rozdziału przypisano często kilkaset pozycji najnowszych artykułów opublikowanych w wiodących czasopismach.

Książka jest świetnie napisana, bogatym i żywym językiem, który sprawia, że tekst jest przystępny i zachowuje najwyższy poziom fachowości. Zawiera ogromny ładunek wiedzy przydatnej zarówno studentom, jak i badaczom aktywnym w obszarze fizyki, chemii i inżynierii materiałowej, a także wszystkim, których interesują najnowsze kierunki badań w tych dziedzinach.

Anna M. Trzeciak

INFORMACJE

INFORMACJA REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” w porozumieniu z Radą Redakcyjną kontynuuje inicjatywę podjętą na konferencji Dziekanów Wydziałów Chemicznych, która odbyła się w lutym 2007 roku w Poznaniu.

Zgodnie z tą inicjatywą poszczególne ośrodki chemiczne (przede wszystkim uczelniane) w Polsce mogą publikować w „Wiadomościach Chemicznych” informacje o swojej działalności.

Uwaga, zmiana w Regulaminie!

Od numeru 1-2/2008 Wiad. Chem. podpisy pod rysunkami, schematami, fotografiami, tabelami itp. należy przysyłać także w języku angielskim.



UNIwersytet w Białymstoku
Wydział Biologiczno-Chemiczny
Instytut Chemii



15-399 Białystok, ul. Hurtowa 1,
tel/fax: (085) 7470113, 7457800; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

Instytut Chemii Uniwersytetu w Białymstoku, wspólnie z Instytutem Biologii, wchodzi w skład Wydziału Biologiczno-Chemicznego. W 2006 roku mury Instytutu już po raz dwudziesty dziewiąty opuścili absolwenci. Do 1997 roku Białostocka Uczelnia funkcjonowała jako Filia Uniwersytetu Warszawskiego.

Przez wiele lat Instytut borykał się z kłopotami lokalowymi. Wiosną 2002 roku przekazany został w użytkowanie nowy budynek. Instytut w dalszym ciągu funkcjonuje w dwóch budynkach, są jednak realne szanse na rozbudowę nowego budynku w ten sposób, by cały Instytut mieścił się w jednym kompleksie.

Kadra samodzielnych pracowników naukowych Instytutu nie jest liczna – obecnie jest to dwanaście osób z tytułem profesora lub stopniem doktora habilitowanego. Chociaż w najbliższym czasie kilkoro naszych pracowników przystąpi do kolokwium habilitacyjnego, to jednak chcemy powiększyć kadre o kilka osób, dotychczas niezwiązanych z naszym Instytutem.

Zwracamy się zatem z propozycją podjęcia pracy w naszym Instytucie przez profesorów i doktorów habilitowanych z innych ośrodków naukowych w Polsce. Nie wykluczamy również podjęcia rozmów o zatrudnieniu z doktorami, którzy po niedługim czasie uzyskają stopień doktora habilitowanego. Liczymy na osoby, które w niedalekiej przyszłości zdecydują się na zamieszkanie w Białymstoku i rozwinięcie tu swojego warsztatu badawczego. Oferujemy nie tylko dobre warunki pracy ale i pomoc w załatwieniu spraw mieszkaniowych. Inne walory województwa podlaskiego są powszechnie znane: czyste powietrze, bliskość wspaniałych lasów i jezior, życzliwi ludzie i dobre połączenia komunikacyjne z innymi regionami Polski.

Kontakt z nami można nawiązać między innymi za pośrednictwem poczty elektronicznej:

Krzysztof Winkler: winkler@uwb.edu.pl

Anatol Kojło: kojlo@uwb.edu.pl

oraz: chemia@uwb.edu.pl

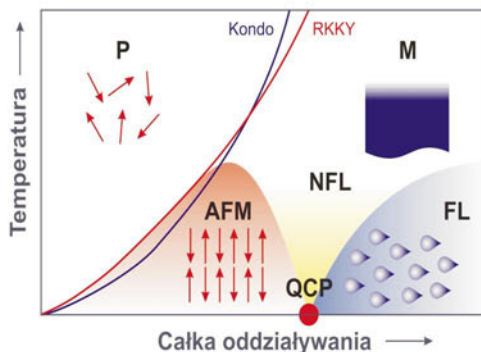


Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
we Wrocławiu

zaprasza na 4-letnie

STUDIA DOKTORANCKIE

kształcące doktorów fizyki i chemii



Tematyka badawcza:

- ▶ Wytwarzanie i właściwości nowoczesnych materiałów magnetycznych, nadprzewodzących i optoelektronicznych.
- ▶ Zjawiska kooperatywne i krytyczne w ciele stałym.

Studium Doktoranckie INTiBS PAN kształci fizyków i chemików znajdujących zatrudnienie w akademickich ośrodkach naukowych, wielkich centrach badawczych oraz laboratoriach przemysłowych Polski, krajów Unii Europejskiej oraz USA. W trakcie trwania studiów przewiduje się przeszkolenie w innych ośrodkach europejskich.

- ▶ Od kandydatów na studia doktoranckie wymaga się ukończenia studiów wyższych z fizyki, chemii, elektroniki lub nauki o materiałach.
- ▶ Uczestnicy Studium otrzymują stypendium odpowiadające pensji asystenta. Osoby spoza Wrocławia mają możliwość uzyskania dofinansowania kosztów wynajmu mieszkania.
- ▶ Podstawą przyjęcia na Studium jest rozmowa kwalifikacyjna.
- ▶ Pełna informacja o Studium i sposobie składania zgłoszeń dostępna jest na stronie: www.int.pan.wroc.pl

- ▶ Termin składania zgłoszeń upływa **30 maja 2008 r.**
- ▶ Rozmowa kwalifikacyjna odbędzie się **pod koniec czerwca 2008 r.**



Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu oferuje, w ramach Międzynarodowej Szkoły Badawczej Maksa Plancka, **stypendium im. Włodzimierza Trzebiatowskiego** na prowadzenie badań naukowych w zakresie fizykochemii ciała stałego.

Stypendium będzie przyznawane w drodze konkursu; warunkiem przyznania stypendium są ukończone studia wyższe II stopnia i pozytywny wynik postępowania rekrutacyjnego (bardzo dobry indeks i pozytywny wynik rozmowy kwalifikacyjnej). Przy przystąpieniu do konkursu nie jest wymagane posiadanie dyplomu ukończenia studiów wyższych.

Stypendium jest przyznawane na jeden rok i może być przedłużone o kolejne dwa lata. Wysokość stypendium w roku 2008 wynosi 2400 zł.

Zgłoszenia wraz z odpisem indeksu należy składać w Sekretariacie Instytutu (Wrocław, ul. Okólna 2) do dnia 30 maja 2008 roku; przewidywany termin rozmowy kwalifikacyjnej: koniec czerwca 2008 roku.

Początek Studium: 1 października 2008 roku.