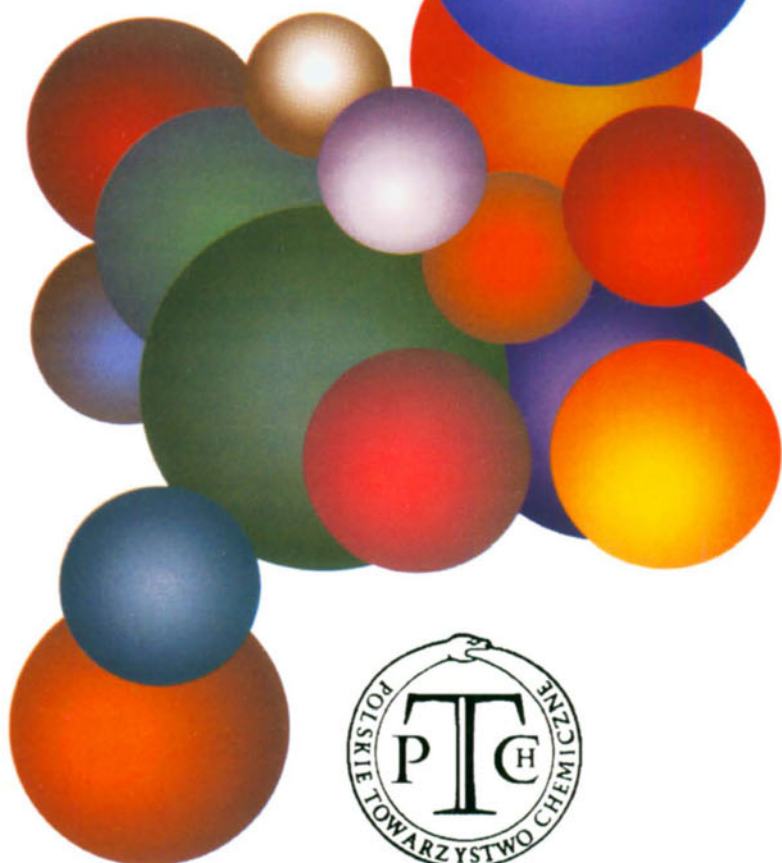


# WIADOMOŚCI *chemiczne*



# **CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO**

Publikacja dotowana przez KBN

## **RADA REDAKCYJNA**

RYSZARD ADAMIAK, JERZY BŁAŻEJOWSKI, JÓZEF CEYNOWA,  
JACEK GAWROŃSKI, JACEK KIJEŃSKI, TADEUSZ M. KRYGOWSKI,  
JACEK MŁOCHOWSKI, PIOTR PANETH, LEONARD M. PRONIEWICZ,  
WŁADYSŁAW RUDZIŃSKI, STANISŁAW SŁOMKOWSKI, JAN ZAWADIAK

## **KOMITET REDAKCYJNY**

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

## **REDAKTOR NACZELNY**

JÓZEF J. ZIÓLKOWSKI

## **SEKRETARZ REDAKCJI**

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”  
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław  
tel.: 071 375 73 89, tel./fax: 071 322 14 06  
e-mail: wchem@wchuwr.chem.uni.wroc.pl

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

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

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2006

ISSN 83-2292084-9

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w czerwcu 2006

Przygotowanie do druku i druk:

Firma Wydawnicza K2, al. Stanów Zjednoczonych 51, 04-026 Warszawa  
tel.: 022 517 78 12, fax: 022 517 78 11, e-mail k2@druk-k2.pl

**SYNTEZA I REAKTYWNOŚĆ KWASÓW  
BORANATOFOSFINAWYCH**

THE SYNTHESIS AND REACTIVITY OF  
PHOSPHINOUS ACID-BORANES

**Marek Stankevič, K. Michał Pietrusiewicz**

*Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii,  
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,  
ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin*

---

Abstract

Wprowadzenie

Reaktywność tlenków drugorzędowych fosfin wobec związków boru –  
synteza kwasów boranatofosfinawych

Reaktywność kwasów boranatofosfinawych

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---

**Dr inż. Marek Stankevič** ukończył studia magisterskie w r. 2000 na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Janusza Rachonia a stopień doktora nauk chemicznych uzyskał w roku 2005 w Instytucie Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Kazimierza Michała Pietrusiewicza. Po odbyciu rocznego pobytu stażowego we Francji (Ecole Polytechnique, Palaiseau) w zespole dr Michaela Carmichaela w roku 2006 podjął pracę w Zakładzie Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej kierowanym przez prof. dr hab. inż. Kazimierza Michała Pietrusiewicza.

Jego tematyka badawcza koncentruje się przede wszystkim na chemii fosfinoboranów oraz aplikacjach związków fosforoorganicznych jako ligandów lub katalizatorów w syntezie asymetrycznej.

**Prof. dr hab. inż. Kazimierz Michał Pietrusiewicz** ukończył studia w r. 1969 na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej a stopień doktora nauk chemicznych uzyskał w r. 1976 w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi (promotor Prof. Ryszard Bodalski). Stopień doktora habilitowanego uzyskał w r. 1989 a tytuł profesora w r. 1996. W latach 1969–1994 był pracownikiem naukowym Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi a od r. 1994 do chwili obecnej pracuje na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie gdzie pełni funkcję kierownika Zakładu Chemii Organicznej. W latach 1999–2005 pracował również jako kierownik zespołu XIV w Instytucie Chemii Organicznej PAN w Warszawie.

Jego tematyka badawcza dotyczy problemów z zakresu organicznej chemii i stereochemii związków fosforu oraz chemii metaloorganicznej ze szczególnym uwzględnieniem stereoselektywnej i enancjoselektywnej syntezy, syntezy nowych chiralnych ligandów fosfinowych i ich wykorzystania w procesach asymetrycznej katalizy homogennej, syntezy cyklicznych i makrocyklicznych związków fosforu oraz chemii fosfinoboranów.

**ABSTRACT**

Borane complexes of trivalent phosphorus compounds are versatile synthetic intermediates which are especially useful in the elaboration of phosphine structures and in the preparation of chiral phosphine ligands. Despite the synthetic importance and wide use of derivatives of phosphinous acid-boranes such as their esters (phosphinite-boranes), or acid chlorides (*sec*-chlorophosphine-boranes), the parent phosphinous acid-boranes have until very recently remained practically unexplored. New developments of convenient and general methods of synthesis of phosphinous acid-boranes from secondary phosphine oxides or from phosphinic chlorides have made them now readily accessible as a novel class of organophosphorus reagents. When nonsymmetrically substituted phosphinous acid-boranes bear a center of chirality at P and are configurationally stable. Phosphinous acid-boranes possess a rich reactivity pattern offering many useful synthetic transformations through the reactions at their P, O, or B, reactivity centers. A large variety of other organophosphorus compounds such as phosphinite-boranes, boranato-phosphinous anhydrides and mixed anhydrides, secondary phosphine-boranes, tertiary phosphine-boranes, secondary phosphine oxides, phosphinic halides, and oxaphosphaborolidines, can all be readily derived from phosphinous acid-boranes in a single synthetic operation.

Key words: phosphine-boranes, *sec*-phosphine-boranes, *sec*-phosphine oxides, phosphinic halides, phosphinite-boranes

Słowa kluczowe: fosfinowe kompleksy boranu, kwasy boranato-fosfinawe, tlenki drugorzędowych fosfin, borany drugorzędowych fosfin, halogenki kwasów fosfinowych, borany fosfininów

## WPROWADZENIE

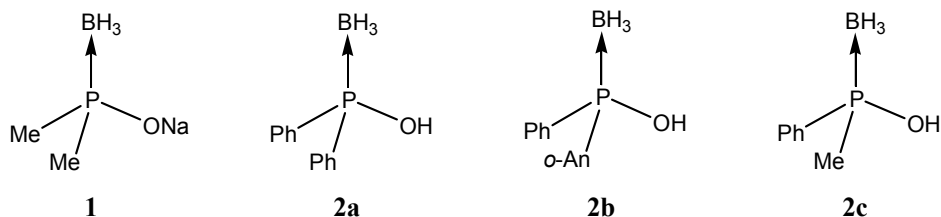
Znaczenie organicznych związków fosforu w procesach biologicznych, w ochronie roślin, w syntezie organicznej i w katalizie jest dziś powszechnie znane. W ostatnich kilku dekadach szczególne zainteresowanie kierowane jest na związki trójwiązalnego fosforu, w tym zwłaszcza na fosfiny, które znajdują ciągle rosnące zastosowanie jako ligandy w kompleksach metali przejściowych stosowanych jako katalizatory różnego rodzaju transformacji chemicznych realizowanych zarówno w skali laboratoryjnej jak i przemysłowej. Główną niedogodnością przy syntezie i wykorzystaniu fosfin jak i innych związków trójwiązalnego fosforu jest ich podatność na utlenianie, co wymaga stosowania procedur zabezpieczających te związki przed kontaktem z tlenem w całym procesie syntezy i przechowywania.

W ostatnich kilkunastu latach coraz szerzej stosowanym podejściem do syntezy fosfin jest wykorzystanie do ich syntezy prekursorów fosfinoboranowych. Fosfinoborany są adduktami związków trójwiązalnego fosforu i boranu  $BH_3$ , w których wiązanie pomiędzy fosforem a borem ma charakter koordynacyjny. Mimo obecności takiego wiązania fosfinoborany są dostatecznie trwałe i nie ulegają działaniu tlenu i wody, a jednocześnie wiązanie fosfor–bor jest na tyle labilne, że jego rozzerwanie nie wymaga stosowania drastycznych warunków, co jest szczególnie ważne w przypadku optycznie czynnych fosfin z centrum chiralności na atomie fosforu.

Dobrymi prekursorami boranów trzeciorzędowych fosfin są pochodne kwasów boranatofosfinawych, takie jak chlorofosfinoborany [1] czy estry kwasów boranatofosfinawych [2]. Naturalnym źródłem tych związków powinny być kwasy boranatofosfinawe, jednakże przegląd literatury pokazuje, że prekursorzy te otrzymywane były wyłącznie metodami okrężnymi z pominięciem macierzystych kwasów.

Co więcej, do czasu podjęcia przez nas badań nad syntezą i chemią kwasów boranatofosfinawych znane były jedynie cztery przykłady tych związków (Schemat 1), z których tylko dwa były wyizolowane i scharakteryzowane.

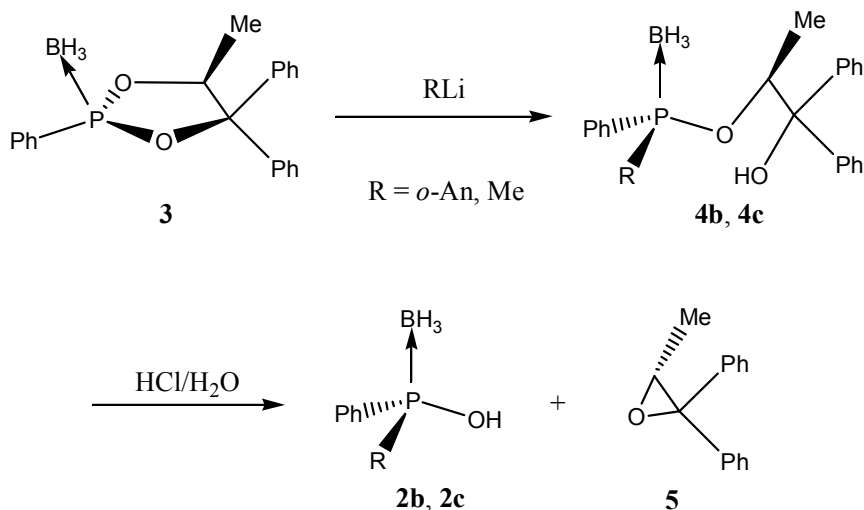
Sól sodowa kwasu dimetyloboranatofosfinawego (**1**) została otrzymana w wyniku hydrolizy odpowiedniego chlorofosfinoboranu [3], który został otrzymany w reakcji  $Me_2PCl$  z  $BH_3$ .



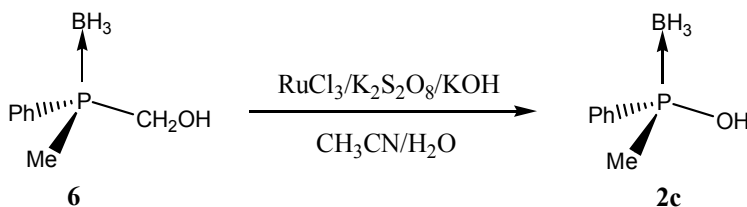
Schemat 1

Struktura opisanego kwasu difenyloboranatofosfinawego (**2a**), tworzącego się w reakcji pomiędzy tlenkiem difenylofosfiny a dietyloboranem została przypisana

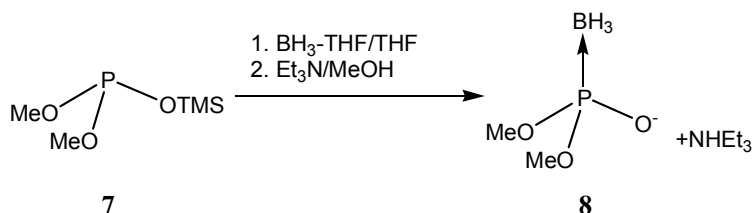
jedynie na podstawie widma  $^{31}\text{P}$  NMR mieszaniny reakcyjnej [4]. Kwasy **2b** oraz **2c** zostały w pełni scharakteryzowane i otrzymano je w formie nieracemicznej. Kwas **2b** powstał w reakcji otwarcia pierścienia boranowej pochodnej 1,3,2-dioksafosfolanu **3** (Schemat 2) [5],



natomiast kwas **2c** otrzymano jako nieoczekiwany produkt w reakcji utleniania odpowiedniego boranu hydroksymetylofosfiny (Schemat 3) [6].

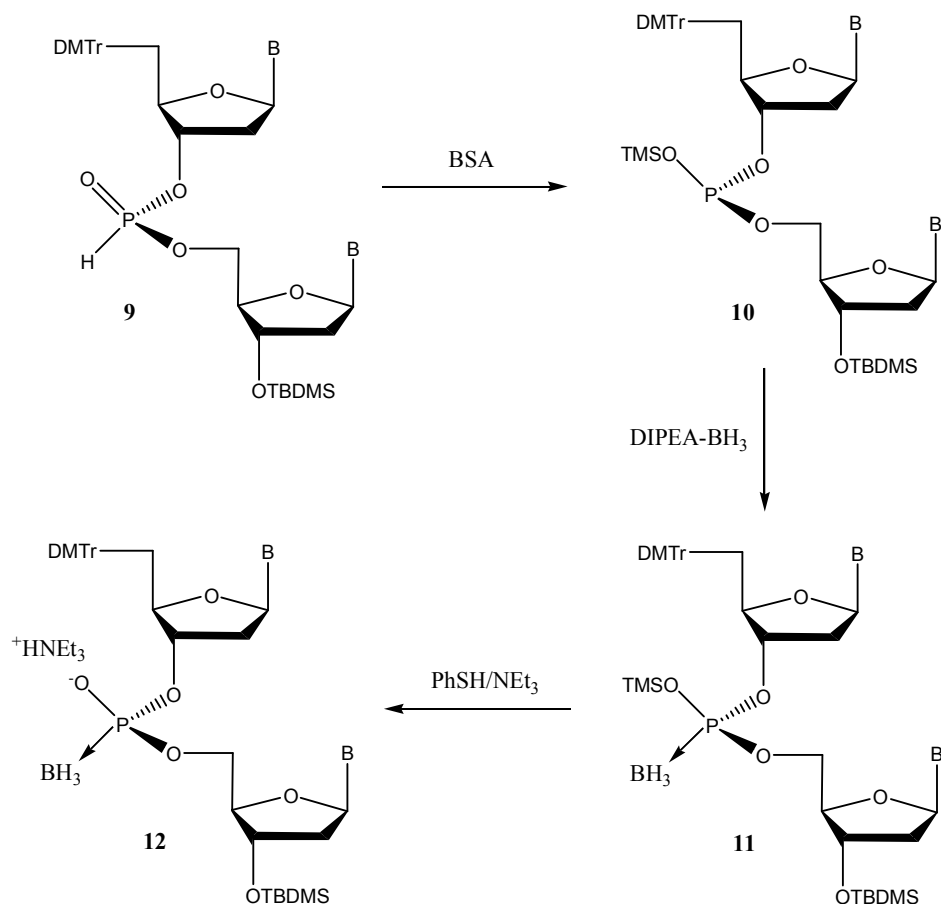


Analogi alkoksyłowe kwasów boranatofosfinawych, czyli diestry kwasu boranatofosforowego, znane były natomiast już od pewnego czasu. Imamoto i wsp. [7] a następnie Wada wraz ze wsp. [8] po raz pierwszy otrzymali sól trietyloamoniową kwasu dietyloboranatofosforowego wychodząc z odpowiedniego monosililowanego fosforynu **7** (Schemat 4). Sól ta została następnie zastosowana do syntezy modyfikowanych kwasów nukleinowych.



Schemat 4

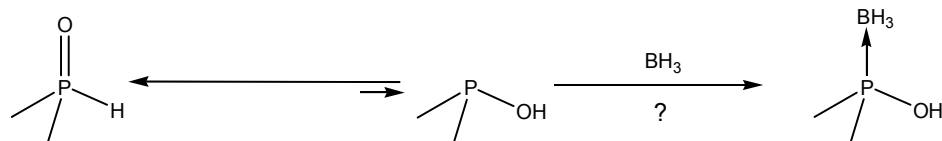
W większości późniejszych przypadków, takie kwasy nukleinowe były jednak otrzymywane z kwasów nukleinowych posiadających resztę  $>\text{P}(\text{O})\text{H}$  jako grupę internukleotydomową. Grupa ta poddawana sekwencji reakcji polegających na tworzeniu fosforynu  $\text{P}(\text{OR})_3$ , kompleksowaniu atomu fosforu w fosforynie za pomocą  $\text{BH}_3$ , a następnie hydrolizie wiązania estrowego  $\text{O}-\text{R}$ , umożliwiała utworzenie modyfikowanych kwasów nukleinowych będących diestrami kwasu boranotofosforowego (Schemat 5) [9].



Schemat 5



Najprostszą i najbardziej ogólną drogą otrzymywania fosfinowych kompleksów boranu jest jednak reakcja odpowiedniego związku trójwiązalnego fosforu z łatwo dostępnym kompleksem boranu, np.  $\text{BH}_3\text{-THF}$ ,  $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$  czy  $\text{BH}_3\text{-NR}_3$  [10]. Należałoby się spodziewać, że kwasy boranatofosfinawe można byłoby otrzymać w reakcji odpowiedniego kwasu fosfinawego z  $\text{BH}_3$ . W tym przypadku jednakże oczekiwanie tego rodzaju przestaje być oczywiste, ponieważ kwasy fosfinawe są związkami nietrwałymi i występują w równowadze tautomerycznej z odpowiednimi tlenkami drugorzędowych fosfin (Schemat 6).



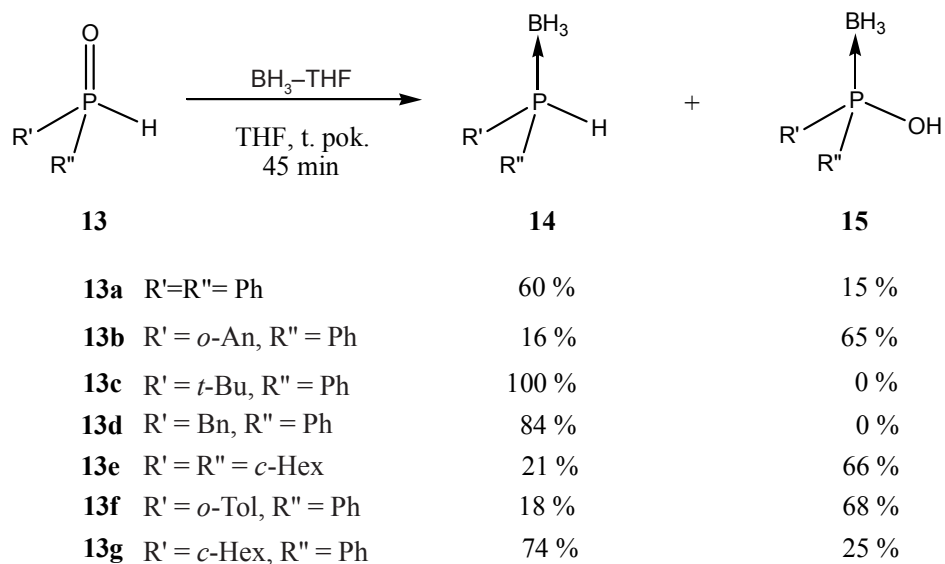
Schemat 6

Równowaga ta jest przesunięta na korzyść tlenków drugorzędowych fosfin na tyle, że w zdecydowanej większości przypadków [11] nie daje się nawet zaobserwować formy kwasowej kwasu fosfinawego przy pomocy żadnych metod analitycznych. Zakładając jednak, że równowaga ta ma charakter dynamiczny można było oczekiwać, że dodatek odczynnika kompleksującego formę kwasową powinien przesunąć tę równowagę w prawo i prowadzić do utworzenia pożądanego adduktu.

## REAKTYWNOŚĆ TLENKÓW DRUGORZĘDOWYCH FOSFIN WOBEC ZWIĄZKÓW BORU – SYNTEZA KWASÓW BORANATOFOSFINAWYCH

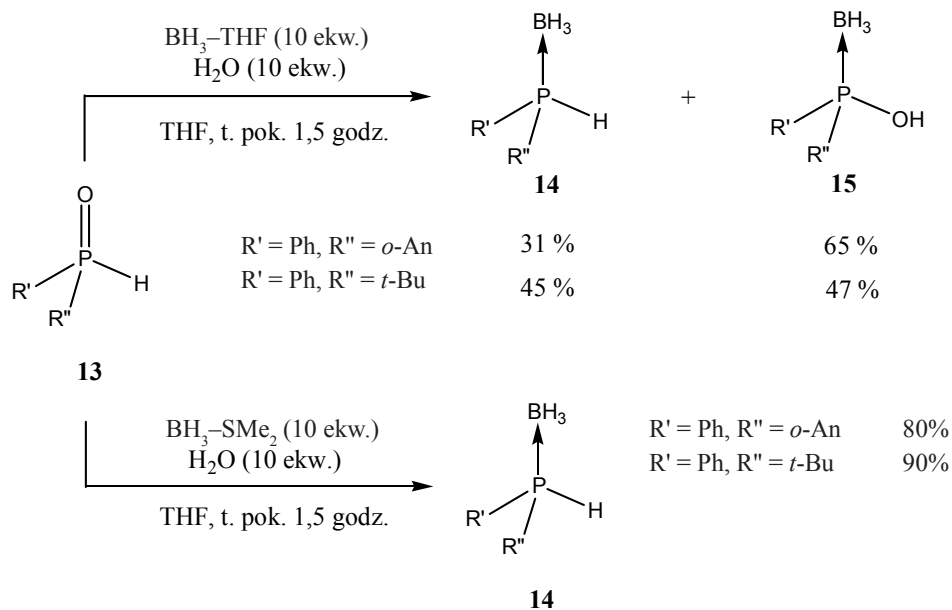
Reakcja tlenków drugorzędowych fosfin **13** z co najmniej trzema ekwiwalentami kompleksu  $\text{BH}_3\text{-THF}$  w THF jako rozpuszczalniku przebiegła z pełną konwersją substratów i z utworzeniem w większości przypadków mieszaniny dwóch związków: boranu drugorzędowej fosfiny **14** oraz pożądanego kwasu boranatofosfinawego **15** (Schemat 7) [12].

Obecność zarówno boranu drugorzędowej fosfiny **14** jak i kwasu boranatofosfinawego **15** w mieszaninach poreakcyjnych sugerowała, że w zastosowanych warunkach zachodzą dwie konkurujące ze sobą reakcje: reakcja redukcji tlenku **13** do boranu drugorzędowej fosfiny **14** oraz reakcja tworzenia kwasu boranatofosfinawego **15**. Zaobserwowany skład mieszanin produktów **14** i **15** pozwalał na wyciągnięcie pewnych wniosków co do względnej szybkości obu reakcji. Tlenki fosfin posiadające objętościowo rozbudowane podstawniki przy atomie fosforu tworzyły w przewodzie kwas boranatofosfinawy **15**, natomiast tlenki fosfin posiadające małe podstawniki przy atomie fosforu ulegały przeważnie reakcji redukcji do boranu **14**.



Schemat 7

Wyjątkiem był jedynie tlenek *t*-butylofenylofosfiny, który pomimo obecności dużej grupy *t*-butylowej tworzył wyłącznie produkt redukcji **14c**.

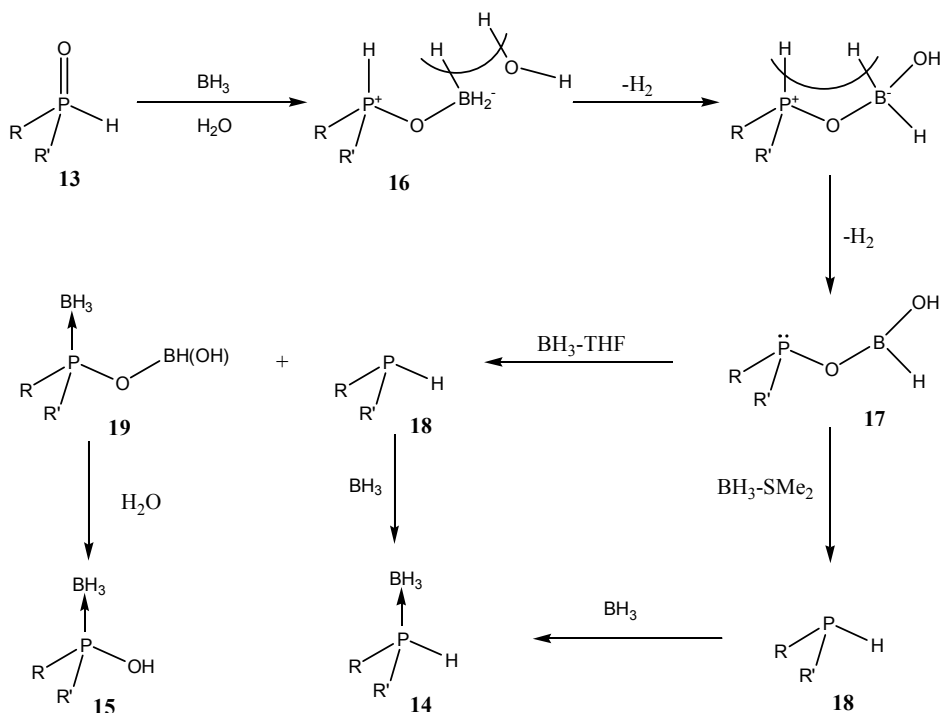


Schemat 8

Zamiana kompleksu  $\text{BH}_3\text{-THF}$  na kompleks  $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$  wpłynęła jedynie nieznacznie na selektywność reakcji na korzyść produktu redukcji i potwierdziła jedynie mniejszą reaktywność kompleksu  $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$  w porównaniu do kompleksu  $\text{BH}_3\text{-THF}$  (Schemat 8).

Zaskakująca natomiast była obserwacja, że dodatek niewielkiej ilości wody do mieszaniny zawierającej tlenek **13** i kompleks  $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$  w THF jako rozpuszczalniku powodował całkowite zahamowanie tworzenia się kwasu boranatofosfinawego **15** i selektywne tworzenie się boranu drugorzędowej fosfiny **14** [12].

Co ciekawe, dodatek wody do mieszaniny zawierającej tlenek **13** i kompleks  $\text{BH}_3\text{-THF}$  nie miał żadnego wpływu na selektywność reakcji. Wpływ wody widoczny był jedynie w przypadku zastosowania kompleksu  $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$  i nie był to efekt związany z właściwościami wody jako donora protonu [12]. Jedno z możliwych wyjaśnień tego efektu może uwzględniać pośrednie tworzenie się mieszanego bezwodnika fosfinawo-borowego **17**, w którym jeden z atomów wodoru na atomie boru został podstawiony grupą OH (Schemat 9).

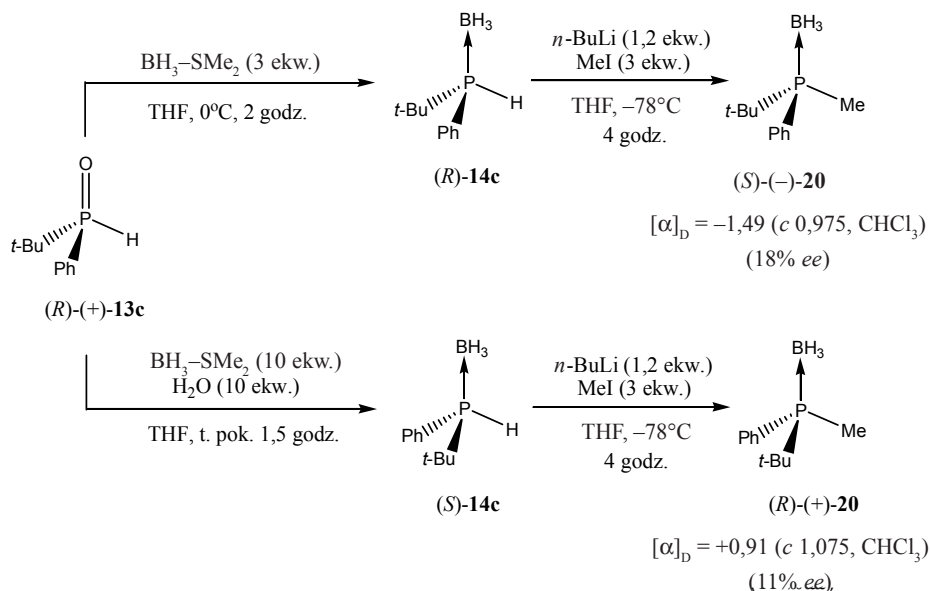


Schemat 9

Można bowiem oczekiwać, że zamiana atomu wodoru w **16** na wyciągającą elektrony grupę OH przy atomie boru powodowało z jednej strony obniżenie gęstości elektronowej na atomie fosforu, przez co stawał się on mniej aktywny w reak-

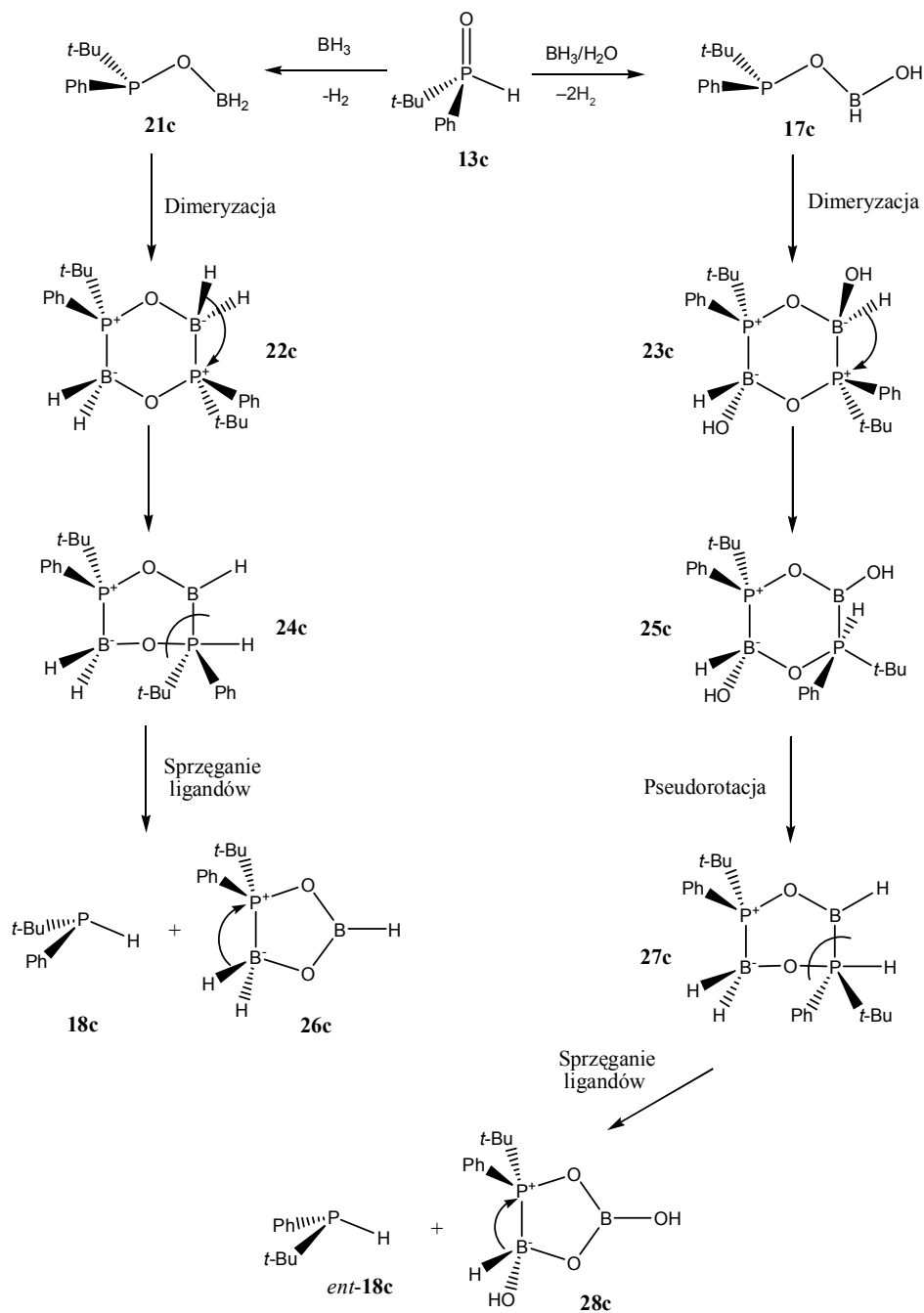
cji kompleksowania oraz, z drugiej strony, wzmocnienie zdolności elektronoakceptorowych samego atomu boru. W takiej sytuacji w przypadku mniej trwałego kompleksu  $\text{BH}_3\text{-THF}$  reakcja kompleksowania nadal była w stanie konkurować z reakcją redukcji, natomiast w przypadku bardziej trwałego kompleksu  $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$  reakcja kompleksowania ulegała wyraźnemu zahamowaniu a reakcja redukcji stawała się dominującym procesem.

Równie interesujący był wpływ wody na stereoselektywność badanego procesu (Schemat 10).



Schemat 10

Okazało się, że badane reakcje redukcji optycznie czystego tlenku **13c** prowadzone bez udziału lub z udziałem wody zachodzą według dwóch różnych mechanizmów. Choć nadmiary enancjomeryczne otrzymanych boranów drugorzędowych fosfin **14** skorelowanych następnie ze znanymi boranami trzeciorzędowych fosfin **20** były niskie, prawdopodobnie ze względu na tworzenie się konfiguracyjnie nietrwałej drugorzędowej fosfiny jako produktu przejściowego, to jednak można było stwierdzić, że reakcja redukcji bez udziału wody zachodzi z dominującą retencją konfiguracji na atomie fosforu, natomiast reakcja redukcji z dodatkiem wody zachodzi z dominującą inwersją na atomie fosforu [12]. Proponowany mechanizm reakcji redukcji drugorzędowych tlenków fosfin za pomocą  $\text{BH}_3$ , zarówno w obecności wody jak i bez jej dodatku, przedstawiony jest na Schemacie 11.



Schemat 11

Mechanizm ten zakłada utworzenie się w pierwszym etapie bezwodnika **21c** w reakcji  $\text{BH}_3$  z tlenkiem **13c**, natomiast w obecności wody w tej samej reakcji

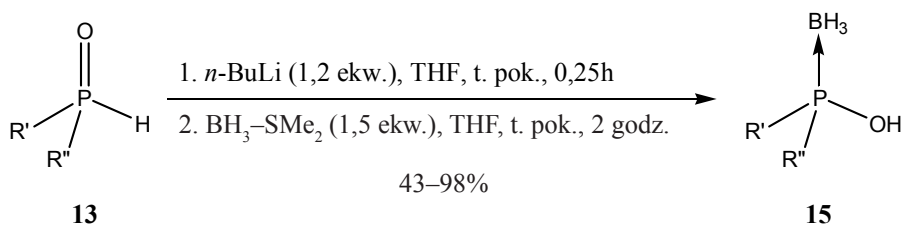
tworzy się bezwodnik **17c**. Utworzone bezwodniki ulegają następnie dimeryzacji tworząc odpowiednio związki cykliczne **22c** i **23c**. W literaturze znaleźć można precedensy dotyczące syntezy analogów węglowych takich sześciocłonowych dimerów, które były otrzymane w reakcji karbonylowania związków boroorganicznych [13].

W dimerze **22c** następuje przeniesienie jednego z atomów wodoru z boru na fosfor od strony przeciwnej do wiązania fosfor–tlen, w wyniku czego tworzy się związek przejściowy **24c** z dobrą grupą opuszczającą w pozycji aksjalnej. Związek **24c** w wyniku sprzęgania ligandów [14] rozpada się na fosfinę **18c**, która ma zachowaną wyjściową konfigurację tlenu drugorzędowej fosfiny **13c** i związek **26c**, który ulega dalszym przemianom z uwolnieniem drugiej cząsteczki drugorzędowej fosfiny i 1,3-dioksidiboretanu.

Natomiast w dimerze **23c** przeniesienie anionu wodorkowego z atomu boru na atom fosforu powoduje utworzenie się związku **25c**, w którym obie grupy opuszczające są w pozycji ekwatorialnej. Do zajścia procesu sprzęgania ligandów konieczne jest ustawienie podstawników w pozycji ekwatorialno-aksjalnej, co wymusza w związku **25c** konieczność pseudorotacji na atomie fosforu z utworzeniem związku **27c**. Związek ten w wyniku rozpadu tworzy fosfinę **18c** o konfiguracji odwrotnej do konfiguracji wyjściowego tlenu fosfiny **13c** oraz związek **28c**, który ulega analogicznym przemianom jak **26c**.

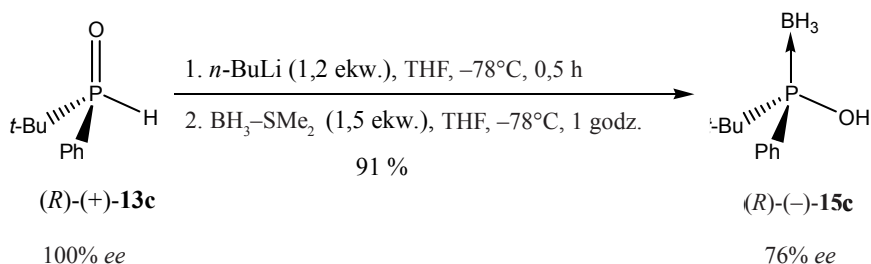
Tworzenie się produktu redukcji w reakcji pomiędzy tlenkiem fosfiny **13** a  $\text{BH}_3$  sugerowało, że stężenie trójwiązalnego tautomeru tlenu drugorzędowej fosfiny jest zbyt małe, aby można było otrzymać kwas boranatofosfinawy z pełną selektywnością. Można było się spodziewać, że zwiększenie selektywności reakcji w kierunku otrzymywania kwasów boranatofosfinawych można będzie uzyskać poprzez deprotonowanie tlenu drugorzędowej fosfiny, w wyniku czego utworzy się anion kwasu fosfinawego zawierający trójwiązalny atom fosforu [15].

Potraktowanie tlenków drugorzędowych fosfin zasadą ( $n\text{-BuLi}$  lub  $\text{NaH}$ ) a następnie kompleksem  $\text{BH}_3$  umożliwiło otrzymanie odpowiednich kwasów boranatofosfinawych z dobrymi wydajnościami i z całkowitym zahamowaniem tworzenia się boranów drugorzędowych fosfin (Schemat 12).



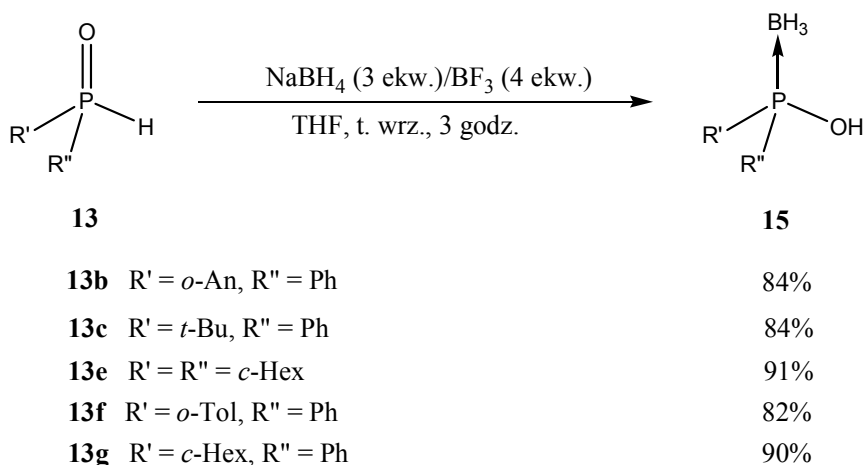
Schemat 12

W celu zbadania stereoselektywności badanej reakcji optycznie czysty tlenek (*R*)-*t*-butylofenylofosfiny [16] został poddany w niskiej temperaturze działaniu *n*-butylolitu a następnie kompleksowaniu przy użyciu  $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$  (Schemat 13). Okazało się, że badana przemiana zachodziła z retencją konfiguracji na atomie fosforu, choć towarzyszyła jej także częściowa racemizacja centrum fosforowego.



Schemat 13

Innym praktycznym sposobem otrzymywania kwasów boranatofosfinawych **15** z tlenków drugorzędowych fosfin **13** było użycie mieszaniny  $\text{BF}_3/\text{NaBH}_4$ , którą stosuje się często do otrzymywania  $\text{BH}_3$  *in situ* [17]. Zastosowanie tej mieszaniny odczynników umożliwiło efektywne przekształcenie tlenków drugorzędowych fosfin **13** w odpowiednie kwasy boranatofosfinawe **15** (Schemat 14) [18].

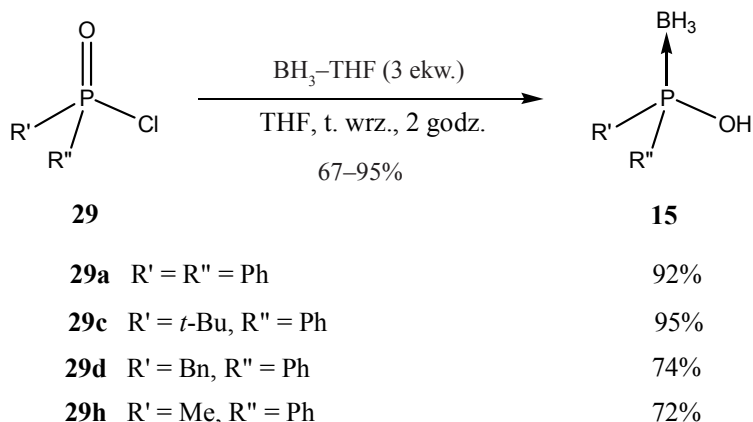


Schemat 14

Należy podkreślić, że w tych warunkach konkurencyjny proces redukcji tlenków fosfin **13** do odpowiednich boranów drugorzędowych fosfin **14** nie był obserwowany. W większości przypadków odpowiednie kwasy boranatofosfinawe tworzyły

się z bardzo wysokimi wydajnościami, nawet w przypadku tlenków fosfin posiadających rozbudowane objętościowo podstawniki. Zaletą tej metody w porównaniu do poprzedniej jest brak konieczności tworzenia anionu z wyjściowego tlenku fosfiny.

Chlorki kwasów fosfinowych mogą być również prekursorami kwasów boranatofosfinowych. W takiej konwersji odczynnikiem z wyboru jest kompleks  $\text{BH}_3\text{-THF}$  (Schemat 15) [19]. Łagodne właściwości redukujące kompleksu  $\text{BH}_3\text{-THF}$  pozwoliły na wyeliminowanie procesu redukcji wiązania fosfor tlen i otrzymanie wyłącznie kwasów **15**.



Schemat 15

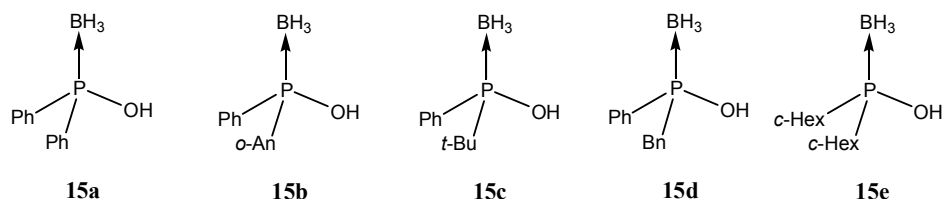
Metoda otrzymywania kwasów boranatofosfinowych **15** wychodząca z odpowiednich chlorków kwasów fosfinowych **29** rozszerza zakres łatwo dostępnych prekursorów kwasów **15**. Może to mieć znaczenie praktyczne, gdyż w niektórych przypadkach otrzymanie odpowiednich chlorków **29** jest o wiele łatwiejsze niż otrzymanie odpowiednich tlenków drugorzędowych fosfin **13**.

Co ciekawe, przedstawione zoptymalizowane metody otrzymywania kwasów boranatofosfinowych z tlenków fosfin **13** i z chlorków kwasów fosfinowych **29** okazały się być całkowicie nieefektywne w przypadku analogicznych substratów posiadających w swej strukturze dwa wiązania P–O, takich jak drugorzędowe fosfonyny czy chlorofosforany.

## REAKTYWNOŚĆ KWASÓW BORANATOFOSFINAWYCH

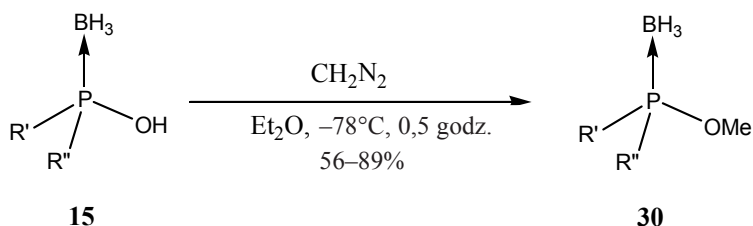
Kwasy boranatofosfinowe **15** posiadają w swej strukturze trzy centra reaktywności, odpowiednio na atomie fosforu, tlenu i boru. W zależności od użytych odczynników i zastosowanych warunków każde z tych centrów może wchodzić w szereg reakcji. W celu zbadania reaktywności tych nowych połączeń wybrano pięć modelowych kwasów (Schemat 16), reprezentujących kwasy posiadające w swej strukturze podstawniki diarylowe, alkilo-arylowe i dialkylowe.





Schemat 16

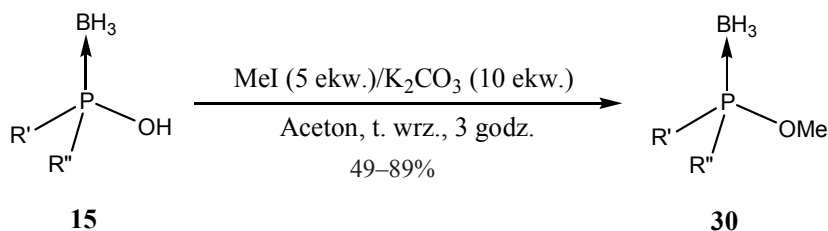
Na początku sprawdzono możliwość otrzymywania estrów kwasów boranato-fosfinawych, które są ważnymi prekursorami w syntezie boranów trzeciorzędowych fosfin [2]. Przemiana wyżej wymienionych kwasów w estry metylowe może być przeprowadzona przy użyciu diazometanu, jako odczynnika alkilującego (Schemat 17) [19].



Schemat 17

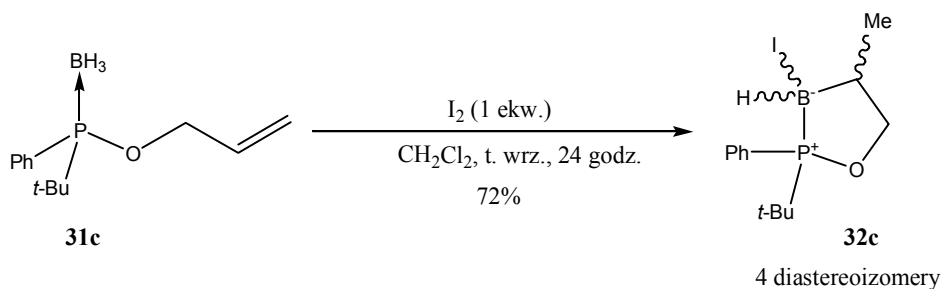
Użycie trimetylosililodiazometanu jako odczynnika alkilującego powodowało każdorazowo utworzenie mieszaniny dwóch estrów: metylowego (18–32%) i trimetylosililometylowego (38–55%), co ograniczało użyteczność tej metody [19]. Sól Meerweina była również sprawdzona pod kątem zdolności alkilujących wobec kwasów boranato-fosfinawych, jednak wydajności odpowiednich estrów metylowych były niewysokie (28–52%). Znaczącym procesem ubocznym w tej reakcji okazało się być dekompleksowanie wyjściowych kwasów do tlenków drugorzędowych fosfin.

Estry metylowe kwasów boranato-fosfinawych **30** otrzymane były z dobrymi wydajnościami przy użyciu jodku metylu jako odczynnika alkilującego z użyciem bezwodnego węgla potasu jako zasady (Schemat 18) [19].



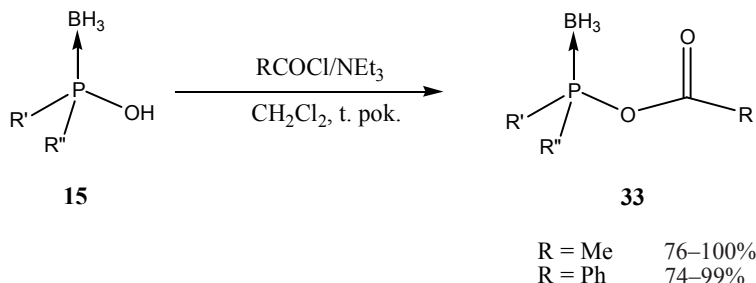
Schemat 18

Wydajności tej prostej reakcji alkilowania okazały się być jednak dość wrażliwe na zmiany warunków jej prowadzenia. Zwiększenie ilości odczynnika alkilującego, podniesienie temperatury reakcji lub wydłużenie czasu reakcji miały niekorzystny wpływ na wydajność estrów **30**. Jako rozwinięcie tej metody podjęte były również próby użycia odczynników alkilujących innych niż jodek metylu. Okazało się, że pierwszorzędowe halogenki alkilowe tj. bromek etylu, chlorek benzylu czy bromek allilu tworzyły w opracowanych warunkach odpowiednie estry z wysokimi wydajnościami, natomiast drugorzędowe halogenki alkilowe tj. bromek *c*-heksylu czy bromek *i*-propylu były całkowicie niereaktywne w tych warunkach. W tym kontekście na szczególną uwagę zasługuje wysoka wydajność tworzenia estrów allilowych kwasów boranatofosfinawych, bez jakichkolwiek oznak tworzenia się produktu wewnątrzcząsteczkowego hydroborowania podstawnika allilowego [20]. Dla uzyskania takiego produktu wewnątrzcząsteczkowego hydroborowania konieczna była dodatkowa aktywacja funkcji boranowej w uzyskiwanym estrze allilowym **31c** (Schemat 19) [21].



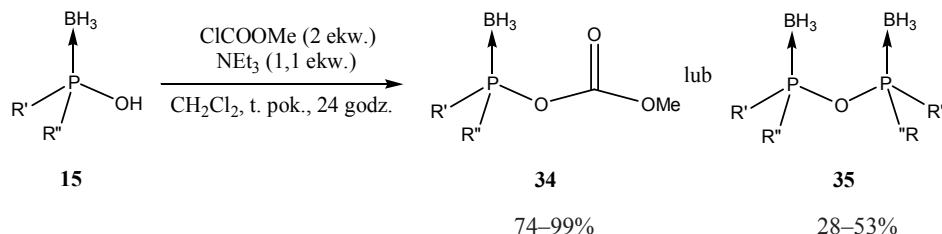
Schemat 19

Kwasy boranatofosfinawe **15** w reakcji z chlorkami kwasowymi, takimi jak chlorek acetylu czy chlorek benzoilu efektywnie tworzyły odpowiednie mieszane bezwodniki z wydajnościami 74–100%. Wyjątkiem był tylko kwas difenyloboranatofosfinawy **15a**, który w reakcji z chlorkiem benzoilu tworzył odpowiedni bezwodnik z wydajnością 20% (Schemat 20) [19].

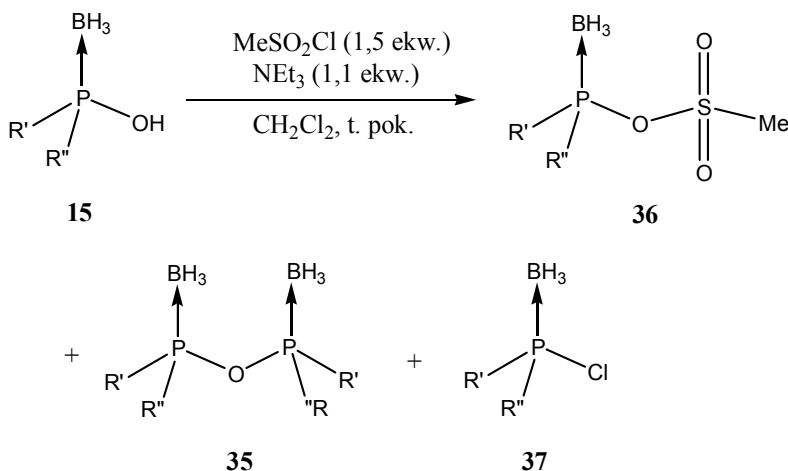


Schemat 20

W przypadku użycia chloromrówczanu metylu jako odczynnika acylującego, odpowiednie mieszane bezwodniki **34** można było otrzymać tylko w przypadku zatłoczonych sterycznie kwasów boranatofosfinawych **15b,c,e**, natomiast w przypadku kwasów **15a,d** reakcja z tym samym odczynnikiem prowadziła do utworzenia symetrycznych bezwodników boranatofosfinawych **35** (Schemat 21) [19].



Reakcje modelowych kwasów boranatofosfinawych **15** z chlorkiem mesyłu okazały się być również zależne od budowy wyjściowego kwasu (Schemat 22) [19].

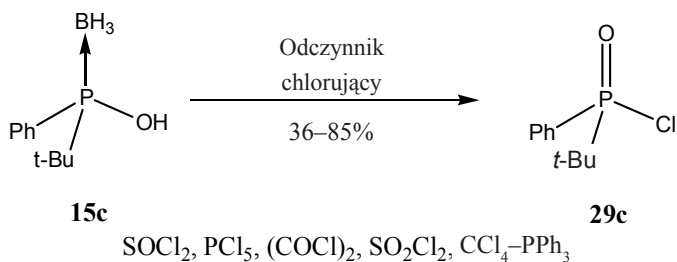


Pożądaný bezwodnik siarkowo-fosforowy **36** otrzymany został jedynie w przypadku kwasu **15c** (87%), kwasy **15b** i **15e** tworzyły odpowiednie chlorofosfinoborany **37** z wydajnościami odpowiednio 40% i 94%, natomiast kwasy **15a** i **15d** przekształcane były w symetryczne bezwodniki **35** z wydajnościami odpowiednio 35% i 56%.

Również w tym przypadku wydaje się, że zatłoczenie steryczne wokół atomu fosforu w kwasie **15c** wpływało na stabilność bezwodnika **36c**, który nie ulegał dalszym przemianom do chlorofosfinoboranu czy symetrycznego bezwodnika.

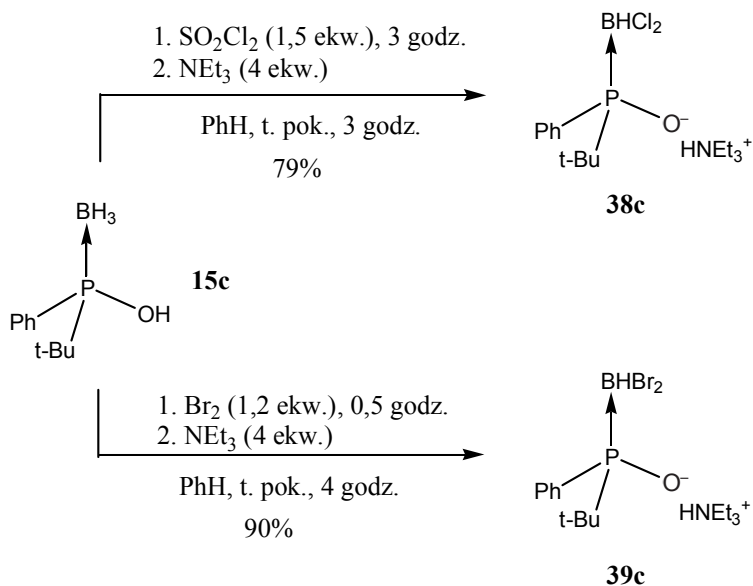
Wychodząc z kwasu **15c** można było również otrzymać bezwodnik **35c** czy chloro-fosfinoboran **37c**, jednak dopiero po modyfikacji warunków reakcji [19].

Należy nadmienić, że próby przekształcenia kwasu *t*-butylofenyloboranato-fosfinowego **15c** w odpowiedni chloro-fosfinoboran **37c** za pomocą innych typowych odczynników chlorujących nie powiodły się. W każdym przypadku obserwowane było wyłącznie rozerwanie wiązania fosfor–bor, w konsekwencji czego tworzył się chlorek kwasu fosfinowego **29c** (Schemat 23) [19].



Schemat 23

Podobna sytuacja miała miejsce, gdy kwas **15c** poddano reakcji z typowymi odczynnikami bromującymi czy jodującymi. Produktami tych reakcji były odpowiednio bromek i jodek kwasu *t*-butylofenylofosfinowego [19, 21].

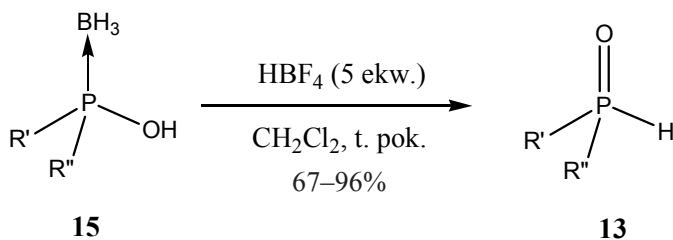


Schemat 24

Otrzymywanie chlorku kwasu fosfinowego **29c** zamiast odpowiedniego chlorofosfinoboranu **37c** w reakcji kwasu **15c** z odczynnikiem halogenującym sugerowało, że odczynnik halogenujący atakuje w pierwszej kolejności atom boru a nie atom fosforu tworząc prawdopodobnie modyfikowane na atomie boru kwasy boranotofosfinawe. Rzeczywiście, przy zastosowaniu mniejszych ilości odczynników halogenujących w takich reakcjach odpowiednie B-modyfikowane kwasy boranotofosfinawe zostały wyodrębnione z mieszanin reakcyjnych z dobrymi wydajnościami w postaci soli trietyloamoniowych **38c** i **39c** (Schemat 24) [21, 22].

Odpowiednie B-monohalogenowe analogi kwasów boranotofosfinawych były również otrzymane, jednak zarówno w stanie wolnym jak i w formie soli związki te charakteryzowały się małą trwałością [21].

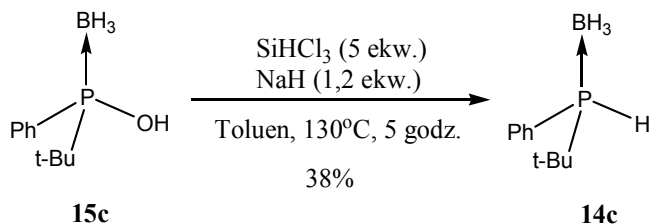
Usunięcie grupy boranowej w kwasach boranotofosfinawych **15** prowadzące do uwolnienia kwasów fosfinawych przegrupowujących się *in situ* w tlenki drugorzędowych fosfin **13** można przeprowadzić efektywnie przy użyciu kwasu tetrafluoroborowego  $\text{HBF}_4$  (Schemat 25) [19].



Schemat 25

Równie efektywnym odczynnikiem deboranującym kwasy **15** okazał się być jod użyty w ilości stechiometrycznej [21], natomiast kwas metanosulfonowy był nieefektywny w tej reakcji i tworzył modyfikowany na atomie boru kwas mesyloksyboranotofosfinawy [21].

Próby redukcji kwasów boranotofosfinawych **15** do boranów drugorzędowych fosfin **14** powiodły się jedynie częściowo. Odpowiednie borany były otrzymane z niskimi wydajnościami przy użyciu trichlorosilanu (Schemat 26) [22], natomiast glinowodorek litu okazał się być całkowicie nieefektywny w tej reakcji.



Schemat 26

## PODSUMOWANIE

Kwasy boranatifosfinawe wylaniają się wyraźnie jako nowa klasa związków fosforoorganicznych o dużym potencjale syntetycznym. Związki te ze względu na obecność w ich strukturze trzech reaktywnych centrów odpowiednio na atomie fosforu, na atomie tlenu i na atomie boru wykazują różnorodną i bogatą reaktywność, która może być wykorzystana do otrzymywania wielu innych związków fosforoorganicznych, takich jak borany drugo- i trzeciorzędowych fosfin, estry kwasów boranatifosfinawych, chlorofosfinoborany, bezwodniki fosforowo-węglowe i fosforowo-siarkowe, tlenki drugorzędowych fosfin, halogenki kwasów fosfinowych czy oksa-fosfaborolany. Łatwość otrzymywania kwasów boranatifosfinawych z łatwo dostępnych tlenków drugorzędowych fosfin czy chlorków kwasów fosfinowych przemawia dodatkowo za wykorzystaniem tych kwasów jako wygodnych substratów w chemii fosforu. Co więcej, niesymetrycznie podstawione kwasy boranatifosfinawe są chiralne i konfiguracyjnie trwałe [5, 6]. Z uwagi na fakt, że kwasowe właściwości kwasów boranatifosfinawych [18] umożliwiają proste wykorzystanie łatwo dostępnych chiralnych zasad aminowych do ich rozdziału na enancjomery [21–23], związki te z całą pewnością znajdują też szerokie zastosowanie jako nowe odczynniki chiralne i jako prekursorzy innych nieracemicznych związków fosforoorganicznych.

## PODZIĘKOWANIE

Autorzy wyrażają wdzięczność Komitetowi Badań Naukowych za wsparcie finansowe w ramach grantu 3 T09A 119 26 (2004–2007).

## PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] (a) C. Bauduin, D. Moulin, E.B. Kaloun, C. Darcel, S. Jugé, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 4293; (b) H. Lam, D.J. Aldous, K.K. Hii, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 5213; (c) D. Moulin, S. Bago, C. Bauduin, C. Darcel, S. Jugé, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2000, **11**, 3939; (d) Moulin D., Darcel C., Jugé S., *Tetrahedron: Asymmetry*, 1999, **10**, 4729.
- [2] (a) T. Imamoto, T. Oshiki, T. Onozawa, T. Kusumoto, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5244; (b) T. Osiki, T. Imamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, **63**, 3719; (c) T. Osiki, T. Hikosaka, T. Imamoto, *Tetrahedron Lett.*, 1991, **32**, 3371; (d) T. Oshiki, T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3975; (e) T. Imamoto, *Pure Appl. Chem.*, 1993, **65**, 655; (f) K.M. Pietrusiewicz, M. Zabłocka, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 1375; (g) T. Imamoto, H. Tsuruta, Y. Wada, H. Masuda, Yamaguchi K., *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 8271; (h) Imamoto T., Tsuruta H., *Chem. Lett.*, 1996, **707**; (i) U. Nettekoven, M. Widhalm, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1997, **8**, 3185; (j) T. Miura, H. Hamada, S. Kikuchi, T. Imamoto, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 1877; (k) H. Tsuruta, T. Imamoto, *Synlett*, 2001, 999; (l) A. Monsees, S. Laschat, *Synlett*, 2002, 1011; (m) D. Hobuß, C. Thöne, S. Laschat, A. Baro, *Synthesis*, 2003, 2053; (n) G. Hoge, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10219.
- [3] H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.*, 1980, **200**, 287.

- [4] R. Köster, Y.-H. Tsay, L. Synoradzki, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 1117.
- [5] J. Uziel, M. Stephan, E.B. Kaloun, J.P. Genet, S. Jugé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1997, **134**, 379.
- [6] K. Nagata, S. Matsukawa, T. Imamoto, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 4185.
- [7] T. Imamoto, E. Nagato, Y. Wada, H. Maruda, K. Yamaguchi, T. Uchimaru, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 9925.
- [8] (a) T. Wada, M. Shimizu, N. Oka, K. Sago, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 4137; (b) M. Shimizu, K. Tamura, T. Wada, K. Sago *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 371.
- [9] (a) J. Zhang, T. Terhorst, M.D. Matteucci, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 4957; (b) B. Krzyżanowska, K. He, A. Hasan, B. Ramsay Shaw, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 5119; (c) K. He, A. Hasan, B. Krzyżanowska, B. Ramsay Shaw, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 5769; (d) A.P. Higson, A. Sierzchała, H. Brummel, Z. Zhao, M.H. Caruthers, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 3899; (e) D.S. Sergueev, B. Ramsay Sha, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 9417; f) Z.A. Sergueeva, D.S. Sergueev, B. Ramsay Shaw, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 2041; (g) K.E. Jenkins, A.P. Higson, P.H. Seeberger, M.H. Caruthers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 6584; (h) P. Li, B. Ramsay Shaw, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 2009.
- [10] (a) J.M. Brunel, B. Faure, M. Maffei, *Chem Rev.*, 1998, **178–180**, 665; (b) H. Ohf, J. Holz, M. Quirnbach, A. Börner, *Synthesis*, 1998, 1391.
- [11] Znane są jedynie dwa przypadki, w których zaobserwowano trwałą trójwiązaną formę kwasu fosfinawego: (a) J.E. Griffiths, A.B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 1507, J.E. Griffiths, A.B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 3442; (b) D.D. Magnelli, G. Tesi, J.U. Lowe, W.E. McQuiston, *Inorg Chem.*, 1966, **5**, 457.
- [12] M. Stankevič, K.M. Pietrusiewicz, *Synlett*, 2003, 1012.
- [13] (a) M.E.D. Hillman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 4715; (b) M.E.D. Hillman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 982; (c) M.E.D. Hillman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 1626.
- [14] S. Oae, Y. Uchida, *Acc. Chem. Res.*, 1991, **24**, 202 i prace tam cytowane.
- [15] K. Issleib, B. Walther, *Z. Chem.*, 1968, **8**, 67.
- [16] J. Drabowicz, P. Łyżwa, J. Omelańczuk, K.M. Pietrusiewicz, M. Mikołajczyk, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1999, **10**, 2757.
- [17] T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 5039.
- [18] M. Stankevič, G. Andrijewski, K.M. Pietrusiewicz, *Synlett*, 2004, 313.
- [19] M. Stankevič, K.M. Pietrusiewicz, *Synthesis*, 2005, 1279
- [20] (a) A.-C. Gaumont, K. Bourumeau, J.-M. Denis, P. Guenot, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **484**, 9; (b) P. Shapland, E. Vedejs, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 4094.
- [21] M. Stankevič, *Praca doktorska*, Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, 2004.
- [22] K.M. Pietrusiewicz, M. Stankevič, *Curr. Org. Chem.*, 2005, **9**, 1883.
- [23] M. Stankevič, K.M. Pietrusiewicz, w przygotowaniu.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 maja 2006





**INHIBITORY MIKROTUBUL W TERAPII  
PRZECIWNOWOTWOROWEJ**  
INHIBITORS OF MICROTUBULE IN CANCER  
THERAPY

**Krystyna Dzierzbicka, Aleksander M. Kołodziejczyk**

*Katedra Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,  
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk*

---

Abstract

Wstęp

1. Taksol i jego półsyntetyczne analogi
2. Inne związki pochodzenia naturalnego
3. Syntetyczne związki o niskim ciężarze cząsteczkowym

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---



**Dr hab. inż. Krystyna Dzierzbicka** w roku 1985 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej o specjalności Chemia i Technologia Organiczna. W tym samym roku podjęła pracę w Katedrze Chemii Organicznej Politechniki Gdańskiej w zespole naukowym prof. Aleksandra Kołodziejczyka, gdzie pracuje do chwili obecnej. W 1994 roku obroniła pracę doktorską, a w 2005 r. otrzymała tytuł doktora habilitowanego nauk chemicznych.

Jest współautorem kilkunastu prac dotyczących syntezy i projektowania koniugatów muramylopeptydów i desmuramylopeptydów ze związkami o stwierdzonej lub domniemanej aktywności biologicznej, pochodnych akrydyny, akrydonu, batracyliny czy tuftsyny. Obecnie zajmuje się syntezą analogów atrachinonów i inhibitorów angiogenezy.



**Prof. dr hab. inż. Aleksander Kołodziejczyk** w roku 1966 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Od 1966 roku pracuje na Politechnice Gdańskiej. W 1973 uzyskał stopień doktora, a w 1979 r. doktora habilitowanego. W latach 1990–96 był prorektorem Politechniki Gdańskiej, a w latach 1996–2002 rektorem. Obecnie jest profesorem zwyczajnym w Katedrze Chemii Organicznej.

Specjalność – synteza organiczna a szczególnie naturalne związki organiczne. Autor książki – *Naturalne związki organiczne*, PWN, Warszawa 2004.

## ABSTRACT

Microtubule targeting drugs being in the late preclinical or early clinical development are described in this article. New semisynthetic paclitaxel analogues, natural compounds of diverse structure such as epothilones, combretastatins, colchicoids or dolastatins (Fig. 2–4) and synthetic compounds of low molecular weight such as heterocombretastatins, sulfonamides, phenstatins, indoles and quinolones (Fig. 5 and 6) belong to this category of anticancer medicines [7]. Microtubules are hollow tubes consisting of  $\alpha$ - and  $\beta$ -tubulin heterodimer proteins that polymerize parallelly to a cylindrical axis [75]. The targeting of microtubules is an important mechanism in cancer chemotherapy for such drugs as the vinca alkaloids (vincristine (**1**), vinblastine (**1a**)), podophilotoxin, their semisynthetic analogues and taxanes (paclitaxel (**2**), docetaxel (**3**)) (Fig. 1) known of their great usefulness in the anticancer therapy [7, 75]. These agents may stabilize microtubules, as the taxanes do, or destabilize them, as it is in the case of the vinca alkaloids. Today, more than 30 compounds targeting tubulin, either stabilizing or destabilizing microtubule dynamics, are in late preclinical or early clinical development. Despite of more than 30 years after the discovery of paclitaxel microtubule inhibitors they are still of the topic of interest of all over the world.

In the end of 1990 and up to 2005 year survey articles on the microtubule inhibitors were published [7–12]. We expect now that the paper which presents last results study may be useful.

Key words: inhibitors of microtubule, tubulin, taxol, combretastatin, antitumor activity, antimitotic activity

Słowa kluczowe: inhibitory mikrotubul, tubulina, taksol, kombretastatyna, aktywność przeciwnowotworowa, aktywność antymitotyczna

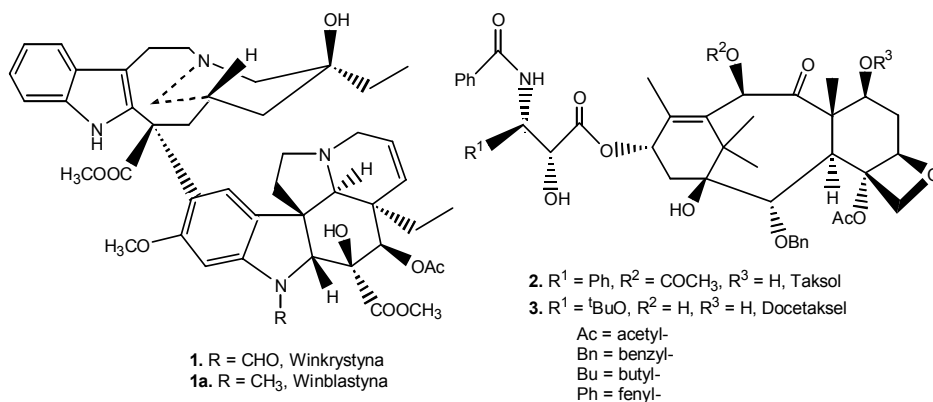
---

---

## WSTĘP

W artykule opisano inhibitory mikrotubul, różnorodne związki chemiczne, znajdujące się w zaawansowanych przedklinicznych i wstępnych badaniach klinicznych. Pośród nich na uwagę zasługują półsyntetyczne analogi taksolu, substancje pochodzenia naturalnego, takie jak: epotilony (ang. *epothilones*), kombretastatyny (ang. *combretastatins*), kolchinoidy (ang. *colchinoids*) lub dolastatyny (ang. *dolastatins*) oraz syntetyczne związki o niskim ciężarze cząsteczkowym: heterokombretastatyny, sulfonamidy, fenostatyny, pochodne indolu lub chinoloiny o aktywności cytotoksycznej porównywalnej do taksolu.

Mikrotubule są to cylindryczne, białkowe, puste w środku rurki o średnicy 25 nm. Zbudowane są z białka – tubuliny występującej w postaci heterodimerów, tworzących helikalny układ ułożonych naprzemiennie podjednostek  $\alpha$  i  $\beta$ -tubuliny. Mikrotubule stanowią jeden z trzech typów filamentów cytoszkieletu, wewnętrznego rusztowania cytozolu komórek eukariotycznych, głównego miejsca metabolizmu komórkowego [1]. Tubulina jest białkiem docelowym w leczeniu nowotworów złośliwych za pomocą takich chemoterapeutyków, jak np. alkaloidy barwinka *Vinca rosea* (winkrystyna (**1**), winblastyna (**1a**)), podofilotoksyny, ich półsyntetyczne analogi oraz taksol (**2**) (Rys. 1). Oddziałują one z mikrotubulami wrzecioną podziałową blokując podziały komórkowe w fazie M (mitozy) [2]. Aktywność ta poprzez zapobieganie podziałom komórki umożliwia efektywne leczenie chorób nowotworowych.



Rysunek 1.

Nasze zainteresowanie inhibitorami mikrotubul wynika z otrzymania koniugatów kombretastatyny A-4 [3, 4] – znanego naturalnego inhibitora tego typu, modyfikowanego przez kowalencyjne przyłączenie do niego pochodnych tuftsyny. Tuftsyna (H-Thr-Lys-Pro-Arg-OH) jest najmniejszym peptydowym endogennym immunomodulatorem, występującym w naturze we krwi człowieka i innych ssa-

ków. Stymuluje ona odporność organizmu, aktywując między innymi takie jego elementy jak: monocyty, makrofagi i neutrofile oraz wzmacnia niespecyficzną odporność gospodarza przeciw licznym chorobom [5, 6]. Naszym zdaniem połączenie kombretastatyny z tuftsyną, cząsteczek o zupełnie różnych mechanizmach działania może wpłynąć na polepszenie ich farmakologicznych właściwości, łącznie z uaktywnieniem ich w stosunku do komórek o oporności wielolekowej.

Pod koniec lat 1990 i na początku 2000 ukazały się artykuły przeglądowe na temat inhibitorów mikrotubul [7–12], uważamy jednak, że artykuł prezentujący wyniki ostatnich badań może okazać się przydatny dla polskiego czytelnika.

## 1. TAKSOL I JEGO PÓLSYNTETYCZNE ANALOGI

Jednym z cennych leków stosowanych w chemioterapii nowotworów złośliwych, zwłaszcza raka piersi i jajnika jest paklitaksel (Taxol, Bristol-Myers Squibb) (**2**) (Rys. 1). Niszczy on prawidłową strukturę cytoszkieletu komórki, zbudowanego z białkowych rurek (mikrotubul) i włókien (mikrofilamentów i filamentów pośrednich) ułożonych w przestrzenną sieć wewnątrz komórki. Taksol uniemożliwia odłączanie się podjednostek białkowych od mikrotubul, stabilizuje mikrotubule poprzez zapobieganie ich depolimeryzacji i w ten sposób nie dopuszcza do podziału komórek. Podatność na działanie taksolu rośnie wraz z szybkością dzielenia się komórek. Taksol, wyizolowany z kory cisu krótkolistnego *Taxus brevifolia* został wyselekcjonowany jako związek przeciwnowotworowy przez Narodowy Instytut Rakowy (NCI, Bethesda, USA) w toku poszukiwań nowych naturalnych antymitotycznych związków [13]. Do wyprodukowania 1 kilograma tego leku, zużywanego w terapii 500 pacjentów, potrzeba kory z około 3000 krzewów. Pozyskiwanie taksolu z kory cisu na dużą skalę prowadziło do zagrożenia istnienia tego gatunku. Należało więc opracować inny sposób otrzymywania taksolu, przy czym jego synteza stanowiła trudne wyzwanie dla chemików organicznych. W trakcie poszukiwań okazało się, że odnawialne igły cisu pospolitego *Taxus boccatta* zawierają pochodną, 10-deacetylobaktynę III, która stanowi dogodny surowiec do syntezy taksolu [14–22]. Dzięki temu w USA, od 1992 roku, pacjenci otrzymują taksol jako lek drugiego rzutu w leczeniu przerzutowego raka jajnika i piersi, a od 1998 roku, w połączeniu z cis-platyną lub karboplatiną, jako lek pierwszego rzutu. Stosowany jest on także w połączeniu z cis-platyną w leczeniu niedrobnokomórkowego nowotworu płuc (NSCLC) [7]. Mechanizm działania taksolu jest skomplikowany, ponieważ oprócz stabilizowania cytoszkieletu komórki, może on również łączyć się z białkiem Bcl-2, które uczestniczy w procesie apoptozy (programowanej śmierci komórki). Taksol najprawdopodobniej, poprzez zmianę kształtu tego białka, zmniejsza jego aktywność co prowadzi do niszczenia komórek nowotworowych [2, 23, 24].

Powszechne kliniczne stosowanie taksolu (**2**) i jego analogu docetakselu (**3**) (Rys. 1), pomimo wysokiej aktywności przeciwnowotworowej, jest ograniczone ze względu na słabą jego doustną dostępność, oporność wielolekową (MDR) i wysoką

toksyczność spowodowaną neutropenią i neurotoksycznością obwodową. Podawanie dożylnie również stwarza problemy, ponieważ tworzą się kompleksy galenowe z kremoforem EL (ang. *Cremophor EL* – polieter otrzymany z oleju rycynowego i tlenu etylenu) czyli substancją służącą do rozpuszczania leku [7]. Taksany muszą być podawane pod ścisłą kontrolą lekarską, z uwagi na możliwość występowania nadwrażliwości na kremofor EL. Ostatnie badania wykazały wpływ cyklosporyny, modulatora nadekspresji glikoproteiny P (Pgp) i substratu cytochromu P450 3A4 (CYP3A4), na podwyższenie doustnej dostępności docetakselu (**3**) z 8–6% bez cyklosporyny do 90–44% z pojedynczą dawką cyklosporyny (15 mg/kg) [25]. Aby uniknąć stosowania kremoforu EL badane są nowe preparaty ułatwiające rozpuszczanie taksolu w wodzie, np. poliglutaminian-, polietylenoglikol- i DHA-paklitaksel [7]. W tym celu zsyntetyzowano również wiele półsyntetycznych analogów taksolu [7]. Jednym z nich jest IDN-5109 czyli węglan 13-(N-Boc- $\beta$ -izobutylo-izoseryno)-14-hydroksybaktyny [26], opatentowany przez Bayera AG w 2000 roku. Znajduje się on w I fazie badań klinicznych. Związek ten doprowadzał u myszy do regresji nowotworu MX-1 sutka i 1A9 jajnika [27]. Doustne podawanie, w porównaniu z dożylnym, wydłużało okres półtrwania leku w organizmie powyżej 6 h, tj. o około 50%. Jak dotąd nie opublikowano wyników badań klinicznych odnośnie toksyczności i skuteczności jego działania. Również firma Bristol-Myers Squibb, która wypromowała taksol, zaprezentowała kilka jego analogów. Na uwagę zasługują: BMS-184476 i BMS-188797 [28]. W badaniach przedklinicznych oba analogi wykazały, w porównaniu z paklitakselem, podobną lub większą skuteczność w standardowych modelach na ksenoprzeszczepach, wliczając linie nowotworu jajnika (A2780), okrężnicy (HCT 116/pk) i płuc (L2987). Obserwowano zwiększoną ekspresję glikoproteiny P (Pgp) [29]. Z I fazy badań klinicznych [30] wynika, że maksymalna tolerowana dawka (MTD) BMS-184476 oszacowana na 60 mg/m<sup>2</sup> jest również dawką powyżej której związek staje się toksyczny (DLTs), powodując ostrą neutropenię (obniżenie liczby krwinek białych obojętnochłonnych we krwi), biegunkę oraz zapalenie śluzówki. W badaniach klinicznych znajdują się kolejne dwa analogi taksanów: TXD-258 i RPR-109881A. TXD-258, podawany zarówno dożylnie (i.v.) jak i doustnie (p.o.) skutecznie działał przeciw różnym standardowym podskórnym modelom ludzkich komórek nowotworowych (ang. *xenograft assays*), wliczając te o oporności wielolekowej (MDR) [31]. Związek RPR-109881A opisany w 1994 roku, poddany I fazie badań klinicznych powodował u pacjentów, w dawce DLTs równej MTD (45 mg/m<sup>2</sup>), liczne biegunki i granulocytopenię (niedobór granulocytów we krwi obwodowej) [32].

## 2. INNE ZWIĄZKI POCHODZENIA NATURALNEGO

Naturalne związki stabilizujące mikrotubule mogą być albo terpenoidami (taksany, *eleutherobin/sarcodictyin*), makrolidami (*epothilones*, *laulimalide*, *peloruside A*) lub poli-hydroksyalkano-laktonami (*discodermolide*) [7, 33]. Natomiast do destabi-

lizujących mikrotubule należą naturalne związki takie jak: kombretastatyna A-4, kryptoficyna 52, dolastatyna 10 i dolastatyna 15 [7]. Część z nich znajduje się w przedklinicznych i klinicznych badaniach.

Epotilony A i B (EPO-906) **(4)** i **(4a)** (Rys. 2) są 16-członowymi makrolidami izolowanymi z mykobakterii *Sorangium cellulosum*. Ich struktura została opisana przez Hoefle i wsp. w 1996 roku [34]. W porównaniu z taksolem, wykazują one nieznacznie wyższą cytotoksyczność *in vitro* na odporne linie komórek nowotworowych [35]. Opublikowane wyniki I fazy badań klinicznych epotilonu B wskazują na występowanie u pacjentów efektów ubocznych, takich jak: łysienie, neuropatia i nudności [36]. Epotilon B i jego deoksy analog, epotilon D (KOS-862) znajdują się w II fazie badań klinicznych prowadzonych na pacjentach z nowotworem piersi, jajnika i niedrobnokomórkowym nowotworem płuc (NSCLC). Półsyntetycznym analogiem epotilonu B jest związek BMS-247550 (ang. *ixabepilone*) **(4b)** (Rys. 2). Znajduje się on w II fazie badań klinicznych. Podobnie jak epotilon B stabilizuje tubulinę. Wykazuje on szeroką aktywność przeciw wrażliwym i niewrażliwym na taksol liniom nowotworowym, wliczając nowotwór okrężnicy (HCT-116) i jajnika (A2789Tax) ze zdefiniowaną mutacją  $\beta$ -tubuliny (F<sup>270</sup> – V lub A<sup>364</sup> – T). Związek **(4b)** posiada 2,5 razy silniejszą od taksolu zdolność do polimeryzacji tubuliny, wyższą cytotoksyczność (średnio IC<sub>50</sub> = 3,9 nM) i skuteczność *in vivo* po podaniu dożylnym i doustnym [37]. Dawka MTD, wynosząca 6 mg/m<sup>2</sup>, była również dawką DLT powodującą neutropenię. Związek ten przechodzi badania kliniczne na pacjentach z nowotworami piersi i szyjki macicy, opornych na leczenie taksanami [38]. Ostatnio zsyntetyzowano benzimidazolowe analogi epotilonu A [39] oraz 4-aza analogi epotilonu D, które jednak okazały się znacznie mniej aktywne w porównaniu z naturalnym epotilonem D [40].

Antymitotyczne diterpenowe cząsteczki, takie jak: eleuterobin (ang. *eleutherobin*) **(5)** i sarkodiktin (ang. *sarcodictyins*) A i B **(6)** (Rys. 2) są strukturalnymi analogami, izolowanymi z morskiego koralu, odpowiednio *Eleutherobia sp.* i *Sarcodictyon roseum*. Ich synteza została opublikowana w [41]. Cytotoksyczność eleuterobinu *in vitro* przeciw ludzkim liniom komórek nowotworowych (IC<sub>50</sub> = 10–60 nM) była porównywalna do epotilonu A, ale jest on 10 razy mniej aktywny niż sarkodiktin A i B [7]. Został jednak skierowany do badań klinicznych. Ostatnio opisano syntezę i badania oksy analogu eleuterobinu wykazującego silne cytotoksyczne działanie na linie komórkowe HBL [42].

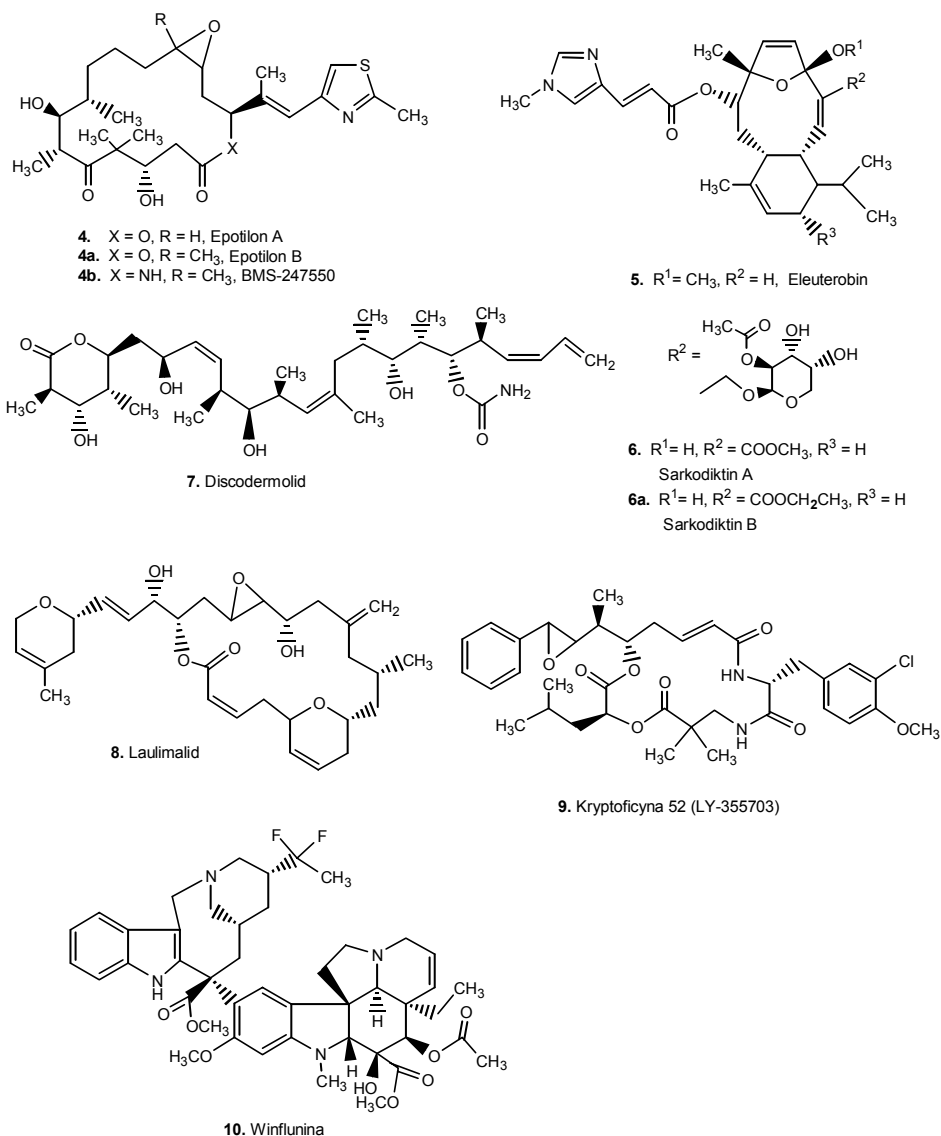
Lakton polihydroksyalkatetraenu – (+)-discodermolid **(7)** (Rys. 2) – wyizolowany z gąbki *Discodermia dissoluta* znajduje się w I fazie badań klinicznych. Stabilizuje on tubulinę silniej niż taksol [43]. Chemiczna synteza tego obiecującego związku i jego analogów została opisana w 2001 oraz 2005 roku [44, 45]. Zsyntetyzowano także i przebadano jego karbaminianowe analogi [46]. (+)-Discodermolid jest słabym substratem glikoproteiny P i skutecznie działa przeciw taksano-opornym komórkom nowotworu jajnika ze zmutowanym izotypem  $\beta$ -tubuliny. Badania przeprowadzone na komórkach rakowych NSCLC (linii A549-T12) wykazały, że

(+)-discodermolid (**7**) wywołuje efekt synergiczny z taksolem [47]. Takiego efektu nie obserwowano z epotilonami ani z eleuterobinem; obecnie bada się połączenia innych związków z (+)-discodermolidem.

Laulimalid (ang. *laulimalide*) (**8**) (Rys. 2) jest cytotoksycznym makrolidem wyizolowanym w 1988 roku z morskich bezkręgowców *Cacospongia mycofijensis* [48]. Laulimalid (**8**) jest słabym substratem glikoproteiny P i silnym antyproliferującym związkiem dla linii MDA-MB425 ludzkiego nowotworu piersi ( $IC_{50} = 5,7$  nM) i linii SKOV-3 nowotworu jajnika ( $IC_{50} = 11,5$  nM) [49]. Aktywność stabilizująca tubulinę ( $EC_{50} = 4,3$   $\mu$ M) była słabsza w porównaniu z paklitakselem ( $EC_{50} = 1,4$   $\mu$ M). Badania przedkliniczne laulimalidu nie zostały do tej pory opublikowane. Chemiczna synteza tego związku składająca się z 27 etapów (2,9% wyd.) została opisana w 2001 roku [50], a ostatnio opublikowano dane o jego analogach, które zachowują biologiczną aktywność a są od niego stabilniejsze [51]. W 1987 roku opisano izolowany z grzyba *Rhizopus chinensis* inny makrolid, o działaniu przeciwnowotworowym, rizoksin (ang. *rhizoxin*) [52]. W I/II fazie badań klinicznych okazało się, że związek ten, po dożylnym podaniu tolerowanej dawki, był nieaktywny przeciwnowotworowo i szybko był wydalany z organizmu.

Z niebiesko-zielonych alg należących do rodziny *Nostocaceae* wyizolowano kryptoficynę 52 (ang. *cryptophycins 52*), cykliczne depsipeptydy o wysokiej aktywności cytotoksycznej [53]. Kryptoficyna 52 (**9**) (Rys. 2), wyselekcjonowana spośród wielu syntetycznych analogów, została poddana badaniom klinicznym. Skuteczność tego związku w hamowaniu proliferacji rozmaitych linii komórek nowotworowych ( $IC_{50} = 13$ – $232$  pM) wynika ze słabej ekspresji glikoproteiny P i zahamowania oporności wielolekowej MDR. Wiąże się ona z tubuliną *in vitro* z wysokim powinowactwem ( $K_d = 47$  nM), przypuszczalnie w podobny sposób jak winblastyna. Przy niskim stężeniu wynoszącym 3–30 pM hamuje ona proliferację komórek HeLa raka szyjki macicy w fazie G2/M poprzez zniesienie dynamiki mikrotubul bez widocznych zmian wrzeciona. W modelach na ksenoprzeszczepach, po podaniu dożylnym (do 5 mg/kg), kryptoficyna 52 była skuteczna nie tylko w monoterapii, ale również w połączeniu z doksorubicyną, taksolem i 5-FU (5-fluorouracylem) [54, 55]. Wstępne wyniki II fazy badań klinicznych na pacjentach z NSCLC wykazały ostrą toksyczność tego związku w dawce 1,5 mg/m<sup>2</sup> co spowodowało zawieszenie badań. Bifluorowanym analogiem winorelbiny (ang. *vinorelbine*) (alkaloid *vinca*, stosowany w leczeniu przerzutowego nowotworu piersi i jajnika) jest winflunina (ang. *vinflunine*) (**10**) (Rys. 2), znajdująca się w II fazie badań klinicznych [56]. W porównaniu z winorelbina, wykazuje ona mniejszą oporność wielolekową (MDR) i wyższą aktywność w badaniach *in vivo* na szczurach [57].



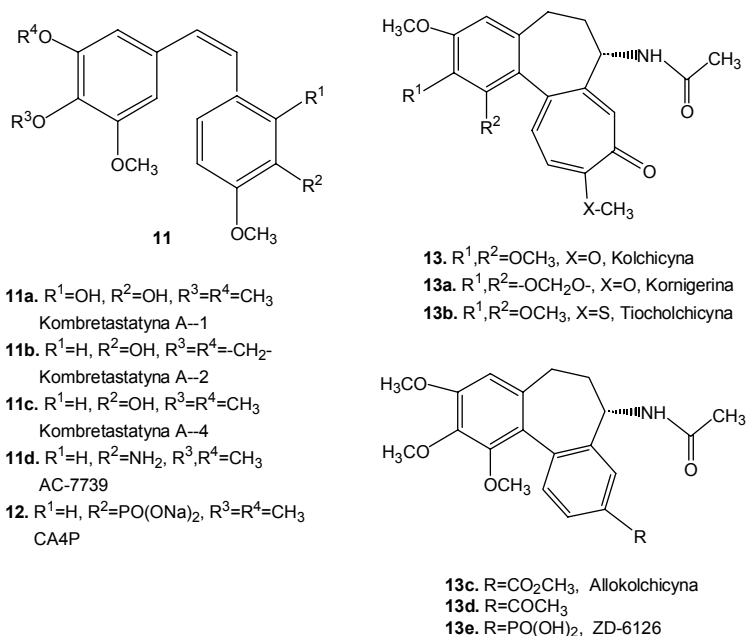


Rysunek 2.

Ważnymi produktami naturalnymi wyizolowanymi z kory wierzy afrykańskiej *Combretum Caffrum*, które indukują apoptozę w proliferujących komórkach śródbłonna, są kombretastatyny, zarówno A-1, A-2 jak i A-4 (**11a-d**) (Rys. 3). Ich swobodnym celem jest śródbłonek nowotworowy [58, 59]. W II fazie badań klinicznych znajduje się kombretastatyna A-4 (ang. *combretastatin A-4*) (**11c**) (Rys. 3). Jest ona silnym inhibitorem wzrostu komórek nowotworowych i gromadzenia tubuliny [3]. Jej ograniczona rozpuszczalność w wodzie utrudnia wykorzystanie związku w for-

mie leku. Dlatego też wysiłki chemików skierowane zostały na polepszenie rozpuszczalności i aktywności CA-4 *in vivo* [3, 4, 60–64]. Zsyntetyzowano szereg analogów w pozycji 3'-fenolowej, między innymi sole: sodową, potasową i ester kwasu sukcynoimidowego, które również były nierozpuszczalne w wodzie. Lepiej rozpuszczalne okazały się sole estru fosforanowego: amonowa, potasowa i sodowa. Pochodna zawierająca fosforanową sól sodową (CA4P) (**12**) (Rys. 3) została wyselekcjonowana do dalszych badań. CA4P hamuje unaczynienie nowotworu prowadząc do martwicy komórek przez zamknięcie dopływu krwi. Rezultaty I fazy badań klinicznych zostały opublikowane w [65–67]. U pacjentów leczonych CA4P dawkami MTD < 60 mg/m<sup>2</sup>, zaobserwowano wystąpienie krótkiego okresu ostrej toksyczności, ale bez tradycyjnych cytotoksycznych efektów ubocznych, takich jak zahamowanie czynności szpiku kostnego czy łysienie. CA4P znajduje się obecnie w II fazie badań klinicznych.

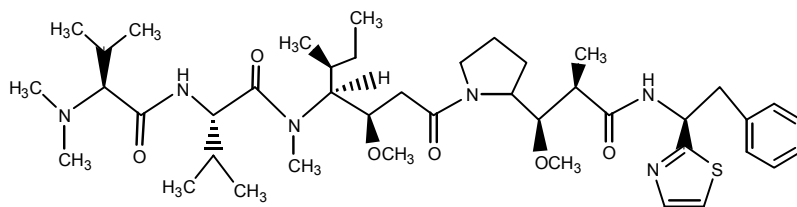
Do związków hamujących mitozę, należy kolchicyna i inne alkaloidy z *Vinca rosea*. Kolchicyna (**13**) (Rys. 3) – to trujący alkaloid otrzymywany z nasion zimowita jesiennego. W dawkach terapeutycznych wykazuje on działanie przeciwzapalne, antymitotyczne i zmniejszające wytwarzanie kwasu moczowego [68]. Działa głównie na cytoszkielet komórki. Kolchicyna wiąże się z wysokim powinowactwem do  $\beta$ -tubuliny powodując zmianę konformacji w strukturze  $\alpha,\beta$ -heterodimeru i powstrzymuje jej gromadzenie się w komórkach. Naturalnym analogiem kolchicyny izolowanym z *Colchicum cornigerum* jest kornigerina (ang. *cornigerin*) (**13a**) (Rys. 3), która wiąże się do  $\beta$ -tubuliny z 3-krotnie większą skutecznością [7, 69]. Tiokolchicyna (**13b**), analog o silnej antymitotycznej aktywności, hamuje polimeryzację tubuliny (IC<sub>50</sub> = 2,1  $\mu$ M). Wysoka aktywność innej pochodnej kolchicyny, allokolchicyny (**13c**) (IC<sub>50</sub> = 1,4  $\mu$ M) i (**13d**) (Rys. 3), pozwoliła na stwierdzenie, że decydującą rolę w wiązaniu kolchicyny do  $\beta$ -tubuliny odgrywają 3 grupy metoksylowe w pierścieniu-A, natomiast 7-członowy pierścień i obecność bocznego łańcucha węglowego w pozycji C-7 nie jest konieczna do zachowania aktywności. Inne zsyntetyzowane, silne antymitotyczne allokolchicyny, a wśród nich 2-metoksy-5-(2',3',4'-trimetoksyfenyl)tropon (MTPT) także posiadają typową budowę kolchicyny [70]. Rozpuszczalnym w wodzie fosforanowym prolekiem *N*-acetylokolchinolu jest związek ZD-6126 (ANG-45) (**13e**) (Rys. 3); opatentowano go w 1999 roku. Wiąże on tubulinę i oddziałuje na układ naczyniowy komórek nowotworowych. Znajduje się on w I fazie badań klinicznych. W badaniach przedklinicznych związek ten podawany w pojedynczej dawce (200 mg/kg i.p) powodował krwotok i martwicę u myszy z NSCLC (PC-14PE6) w przerzutowych modelach nowotworowych z selektywnym działaniem na śródbłonek nowotworowy. W II fazie badań przedklinicznych związku (**13e**), zaobserwowano znaczące działanie na nowotworowy układ naczyniowy w różnych modelach na ksenoprzeszczepach u myszy, z dobrze tolerowaną dawką, która była 16 razy niższa od dawki MTD. W modelu Calu-6 NSCLC związek ZD-6126 (**13e**) w połączeniu z cis-platyną wykazywał addytywny efekt w hamowaniu wzrostu tego nowotworu [71].



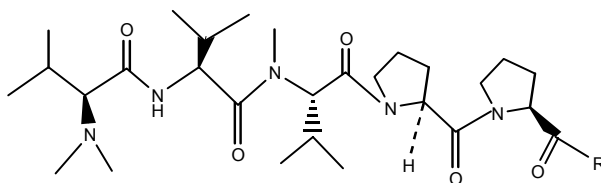
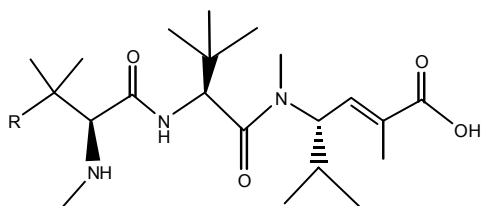
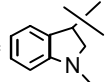
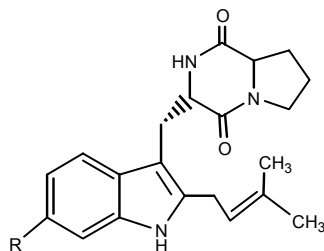
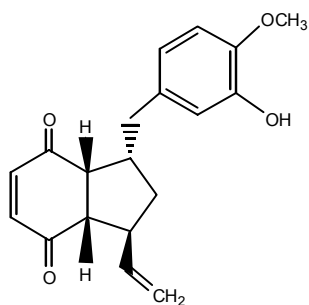
Rysunek 3.

W 1990 roku opisano dolastatyny, silnie cytotoksyczne cykliczne pentapeptydy izolowane z *Dolabella auricularia* [72]. Wśród nich można wymienić dolastatynę 10 (NSC-376128) (**14**), analog auristatyny (TZT-1027), dolastatynę 15 i analogi cematodiny (ang. *cematodin*) (LU-103793) i ILX-651 (LU-223651) (**15**) (Rys. 4). Dolastatyna 10 (**14**), jak wynika z badań NCI, jest inhibitorem destabilizującym tubulinę ( $\text{IC}_{50} = 1,2 \mu\text{M}$  dla inhibitowania polimeryzacji tubuliny) i nie współzawodniczy z inhibitującym działaniem alkaloidów *vinca*. W II fazie badań klinicznych u pacjentów z przerzutowym rakiem prostaty i jelita grubego, dolastatyna 10 w dawce 400–450  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  była dobrze tolerowana, jednak stwierdzono brak skuteczności działania [73]. Nieliczne wyniki badań przedklinicznych publikowane dla związku ILX-651 pokazują, że był on dobrze tolerowany w dawce 13  $\text{mg}/\text{m}^2$ ; zaobserwowano krótki czas połowicznego rozpadu i akumulację związku w komórkach [7]. Syntetycznym analogiem naturalnego tripeptydu hemiasterlinu (**16a**) jest talto-bulin (HTI-286) (**16b**) (Rys. 4), obiecujący przeciwnowotworowy związek przekazywany do badań klinicznych [74, 75].

Indolowymi alkaloidami izolowanymi z grzybów *Aspergillus fumigatus* są tryprostatyny A i B (ang. *tryprostatin*) (**17a,b**) (Rys. 4). Tryprostatyna A inhibuje MAP (kinazy białkowe aktywowane przez mitogen) powodując polimeryzację tubuliny (przy wysokim stężeniu około 250  $\mu\text{M}$ ) [76], współdziała z MAP2 i Tau w gromadzeniu mikrotubul, jest więc antymitotycznym czynnikiem, który działa również na inny cel molekularny niż tubulina.



14. Dolastatyna 10 (NSC-376128)

15. R = -NH-*t*-Bu, Syntadolin (ILX651)16a. R =  Hemiasterin16b. R =  Taltobulin (HTI-286)17a. R = OCH<sub>3</sub>, Tryprostatyna A  
17b. R = H, Tryprostatyna B

18. RPR-112378

Rysunek 4.

Związek RPR-112378 (**18**) (Rys. 4), ekstrahowany z indyjskiej rośliny *Ottelia alismoides* został zidentyfikowany w badaniach screeningowych w programie

poszukiwań nowych leków antymitotycznych. Jest on silnym destabilizującym inhibitorem ( $IC_{50} = 1,2 \mu\text{M}$  dla polimeryzacji tubuliny *in vitro*), wykazującym cytotosycyzność ( $IC_{50} = 20 \text{ nM}$ ) dla linii KB (HeLa) ludzkiego raka szyjki macicy [77]. Dalsze badania przedkliniczne tej nowej klasy związków nie były publikowane [7].

### 3. SYNTETYCZNE ZWIĄZKI O NISKIM CIĘŻARZE CZĄSTECZKOWYM

Z syntetycznego punktu widzenia leki o niskim ciężarze cząsteczkowym są bardzo atrakcyjne. Znane są niskocząsteczkowe inhibitory mikrotubul. Mogą one być w zależności od budowy pogrupowane jako: heterokombretastatyny, sulfonamidy, fenostatyny, indole i chinolony [7]. Jednym z takich związków jest D-24851 (**19**) (Rys. 5), który znajduje się w badaniach przedklinicznych. Został on wyselekcjonowany w badaniach przesiewowych metodą *random screening*. Związek ten działa jako czynnik destabilizujący wiązanie  $\beta$ -tubuliny [78] i wykazuje wysoką cytotosycyzność *in vitro* i *in vivo* przeciw różnym typom linii komórek nowotworowych. Nie bez znaczenia jest jego doustna dostępność i brak neurotoksycznych efektów ubocznych, przy skutecznej dawce u szczurów. Został on przekazany do badań klinicznych.

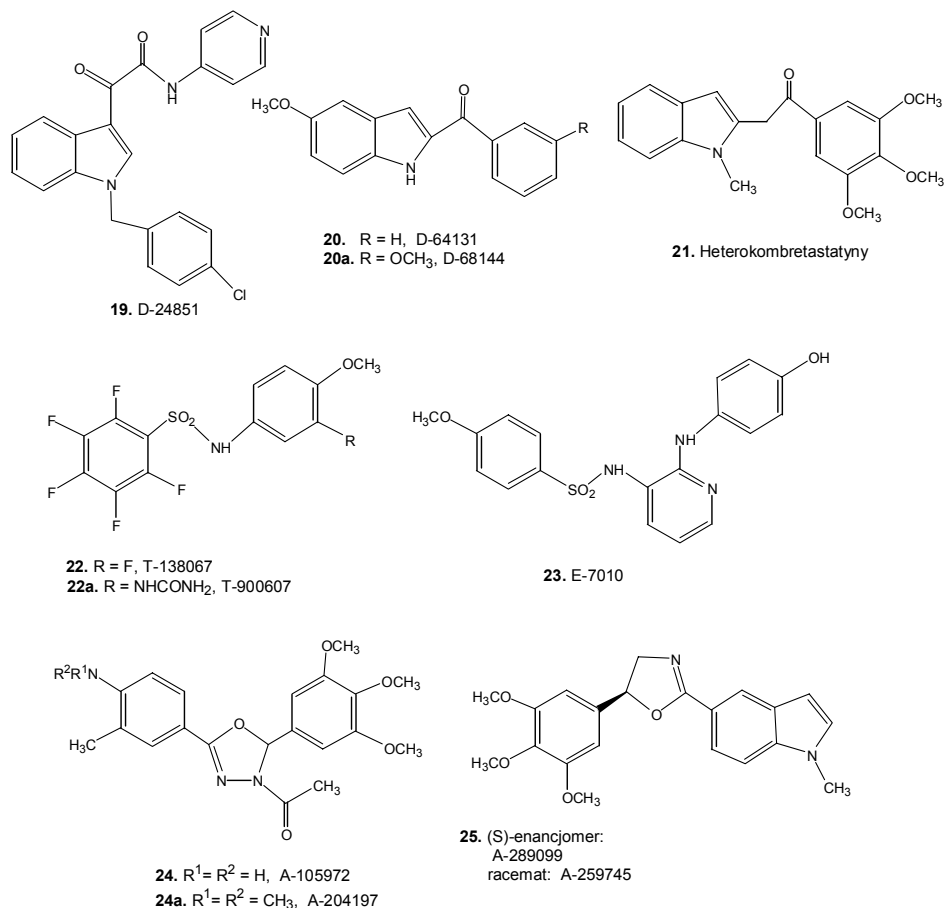
Nową klasą syntetycznych inhibitorów mikrotubul są 2-aroiolindole oparte na strukturze 5-metoksy-2-benzoilindolu (D-64131) (**20**) (Rys. 5) [79]. D-64131 (**20**) i jego analog (D-68144) (**20a**) hamują podział komórek w fazie G2/M. Zaobserwowano zahamowanie proliferacji komórek nowotworowych w 12 spośród 14 organów i tkanek ze średnią wartością  $IC_{50} = 62 \text{ nM}$  dla związku (**20**) i  $24 \text{ nM}$  dla związku (**20a**), w porównaniu z paklitakselem ( $IC_{50} = 10 \text{ nM}$ ) [79]. Doustna dostępność i dobre tolerowanie skutecznej dawki przez myszy spowodowało, że związki te znajdują się w badaniach przedklinicznych [7].

Opisano również 2-fenylindole [80]. Modyfikacja 3,4,5-trimetoksybenzo[b]-tiofenu doprowadziła do otrzymania 6-metoksy-2-(4-metoksyfenyl)-indolu, związku o wysokiej cytotosycyznej aktywności ( $IC_{50} = 35$  i  $160 \text{ nM}$  odpowiednio przeciw liniom nowotworu piersi: MDA-MB231 i MCF7). Również 3,4,5-trimetoksybenzo[b]tiofen, reprezentujący fragment tetracyklicznego inhibitora tubuliny czyli 12-formylo-5,6-dihydro-indolo[2,1a]-izochinoliny, wykazuje znaczącą aktywność.

Jak już wspomniano wcześniej, zsyntetyzowano syntetyczne inhibitory mikrotubul, których podstawą jest naturalny związek kombretastatyna A-4 i nazwano je heterokombretastatynami, np. (**21**) (Rys. 5) [81]. Są to aktywne cząsteczki wykazujące antyproliferacyjną aktywność *in vitro* ( $IC_{50} = 0,3\text{--}1,3 \mu\text{M}$ ) przeciw różnym liniom nowotworowym. Wyniki badań przedklinicznych nie zostały jak dotąd opublikowane [7].

2-Fluoro-1-metoksy-4-[pentafluorofenylosulfonamido]benzen (T-138067) (**22**) i jego analog T-900607 (**22a**) (Rys. 5) są związkami nieodwracalnie wiążącymi tubulinę przez kowalencyjną modyfikację Cys-239 w  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  i  $\beta_4$ -tubulinie [82]. Są one

silnymi antymitotycznymi czynnikami charakteryzującymi się wysoką cytotoksyczną aktywnością *in vitro*. Działają *in vivo* przeciw komórkom nowotworowym szczególnie o oporności wielolekowej MDR po dootrzewnowym (i.p.) podaniu myszom. W I fazie badań klinicznych typowymi toksycznymi objawami ubocznymi związku T-138067 (**22**), jakie obserwowano przy dawce większej od 250 mg/kg, była: neutropenia, biegunka i obwodowa neuropatia [7]. W II fazie badań klinicznych lek był umiarkowanie tolerowany w dawce 165 mg/m<sup>2</sup> przez pacjentów z rakiem wątroby (HCC), a w dawce 330 mg/m<sup>2</sup> przez pacjentów z NSCLC [7].



Rysunek 5.

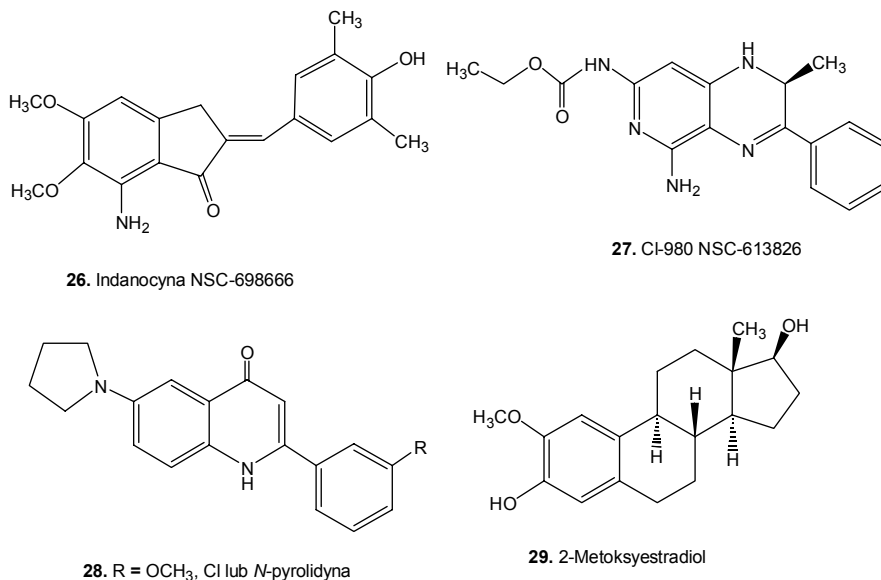
Sulfonamidowy analog E-7010 (ABT-751) (**23**) (Rys. 5) wykazuje silną antyproliferacyjną aktywność *in vitro* (IC<sub>50</sub> = 0,2–40 ng/ml) przeciw 26 liniom komórek nowotworowych o różnej fenotypowej oporności, wliczając te z nadmierną ekspresją glikoproteiny P. Był on również skuteczny (25–100 mg/kg dziennie doustnie)

w badaniach na myszach [83]. I Faza badań klinicznych określiła dawkę MTD (480 mg/m<sup>2</sup>, pojedyncza dawka) równą DLTs powodującą obwodową neuropatię i jelitowy paraliż [84]. Opisano też inne analogi, które charakteryzują się wysoką cytotoksycznością, posiadają one jednak krótki czas rozpadu ( $t_{1/2} < 1$  h) [85]. Syntetycznymi małymi cząsteczkami konkurującymi z kolchicyną w wiązaniu  $\beta$ -tubuliny są pochodne oksadiazoliny, A-105972 (**24**) i A-204197 (**24a**) (Rys. 5) [86]. A-105972 (**24**) charakteryzuje się szerokim spektrum cytotoksyczności ( $IC_{50} = 3\text{--}158$  nM) niezależnym od ekspresji glikoproteiny P. Natomiast A-2041197 (**24a**) wykazał silną cytotoksyczność przeciw liniom nowotworowym opornym na kolchicynę, taksol i winblastynę. Dalsze wysiłki doprowadziły do odkrycia A-289099 (**25**), związku, który jest dostępny doustnie i wykazuje skuteczność *in vivo* u myszy w leczeniu nowotworu jajnika (M5076) [86].

Inną klasą inhibitorów mikrotubul są (E)-2-benzylideno-1-tetralony i (E)-2-benzylideno-1-indanony. Wyselekcjonowana pochodna indanocyny (**26**) (Rys. 6) i rozpuszczalny w wodzie prolek SDX-103 znajdują się w badaniach przedklinicznych [87]. Indanocyna indukuje apoptotyczną śmierć komórek, na razie jednak nie są dostępne wyniki badań *in vivo* i dane na temat jej biodostępności.

W 1994 roku opisano karbaminianową pochodną Cl-980 (**27**) (Rys. 6), która jest cytotoksycznym, destabilizującym, kolchicyno-podobnym związkiem [88]. Badania kliniczne zostały przerwane w 2001 roku z powodu braku klinicznej skuteczności tego związku [7]. Obiecującą grupą związków oddziałujących z tubuliną są chinolony i pochodne. Syntetyczne 2-fenyl-4-chinolony (**28**) (Rys. 6), strukturalnie podobne do występujących w naturze antymitotycznych flawonoidów, wykazują znaczącą aktywność i silną cytotoksyczność przeciw ludzkim liniom komórek nowotworowych, porównywalną do kolchicyny [7, 89]. Analog 2-fenyl-1,8-naftylopirydyno-4-on zawierający azot w pozycji 8 pierścienia aromatycznego, również odznacza się silną cytotoksycznością.

Inną grupą związków, o typowej strukturze kolchicyny, są syntetyczne steroidy, np. 2-metoksyestradiol (**29**) (Rys. 6), cytotoksyczny ludzki metabolit wiążący się do tubuliny ze znacznym powinowactwem ( $IC_{50} = 4,7$   $\mu$ M). W celu potwierdzenia hipotezy, że struktura kolchicyny nadaje skuteczność przeciwnowotworową tego typu cząsteczkom zsyntetyzowano serię 2-etoksy-estradiolowych analogów, w których steroidowy B-pierścień zastąpiono B-pierścieniem kolchicyny. 2-Metoksyestradiol wykazywał antyproliferacyjną aktywność, a farmakologiczny profil jego analogów zależał w dużej mierze od sterycznych i elektronowych wpływów podstawników w pozycji 2 [90]. Trwa I faza badań klinicznych na pacjentach z różnymi typami litych nowotworów. Opisano również inny tubulino-wiązący syntetyczny estrogen, a mianowicie dietylostilbestrol. Jego działanie przeciwnowotworowe związane było z depolimeryzacją mikrotubul [7].



Rysunek 6.

## PODSUMOWANIE

Leki, których docelowym białkiem jest tubulina znalazły duże zastosowanie w leczeniu pacjentów chorych na raka. Taksol i docetaksel od wielu lat służą w terapii zaawansowanego raka jajnika i piersi oraz niedrobnokomórkowego nowotworu płuc (NSCLC), być może będą skuteczne w leczeniu innych nowotworów, np. prostaty [91]. Ponad 30 związków oddziałujących na tubulinę znajduje się w zaawansowanych badaniach przedklinicznych i wstępnych badaniach klinicznych [7, 92]. Trudno jednak przewidzieć, które z nich okażą się skutecznymi i lepszymi lekami przeciwnowotworowymi niż obecnie stosowane. Inhibitory mikrotubul ciągle budzą duże zainteresowanie teoretyków i praktyków w wielu ośrodkach na świecie. Ostatnio zsyntetyzowano i wstępnie przebadano nowe analogi docetakselu zawierające w pozycji C3'-N łańcuch peptydowy [93]. Wstrzymanie II fazy badań klinicznych kryptoficyny 52 (ang. *cryptophycin 52*), brak skuteczności działania dolastatyny 10 (ang. *dolastatin 10*) oraz niepowodzenia z wieloma innymi związkami pokazują, że nie tylko wysoka aktywność ale również ograniczona toksyczność są czynnikami, które decydują o klinicznym sukcesie.

**Podziękowanie:** Praca powstała podczas realizacji projektu badawczego KBN 3 P05F 014 25.



## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] B.D. Hames, N.M. Hooper, *Biochemia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.
- [2] R. Nowak, J. Tarasiuk, *Post. Biochem.*, 2004, **50**, 330.
- [3] K. Dzierzbicka, A.M. Kołodziejczyk, *Pol. J. Chem.*, 2004, **78**, 323.
- [4] G.R. Pettit, M.R. Rhodes, D.L. Herald, E. Hamel, J.M. Schmidt, R.K. Pettit, *J. Med. Chem.*, 2005, **48**, 4087.
- [5] Z. Siemion, A. Kluczyk, *Peptides*, 1999, **20**, 647.
- [6] K. Dzierzbicka, T. Rakowski, A.M. Kołodziejczyk, *Post. Biochem.*, 2000, **46**, 327.
- [7] T. Beckers, S. Mahboobi, *Drug Future*, 2003, **28**, 767.
- [8] O.N. Zefirova, E.V. Nurieva, A.N. Ryzhov, N.V. Zyk, N.S. Zefirov, *Russ. J. Org. Chem.*, 2005, **41**, 315.
- [9] Q. Li, H.L. Sham, S.H. Rosenberg, *Ann. Rep. Med. Chem.*, 1999, **34**, 139.
- [10] M. Gordaliza, M.A. Castro, J.M.M. del Corral, A. San Feliciano, *Curr. Pharm. Design*, 2000, **6**, 1811.
- [11] P.E. Thorpe, *Clin. Cancer Res.*, 2004, **10**, 415.
- [12] S. Honore, E. Pasquier, D. Braguer, *Cell. Mol. Life Sci.*, 2005, **62**, 3039.
- [13] M.C. Wani, H.L. Taylor, M.E. Wall, P. Coggon, A.T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2325.
- [14] R.A. Holton, C. Somoza, H.B. Kim, F. Liang, R.J. Biediger, P.D. Boatman, M. Shindo, C.C. Smith, S. Kim, H. Nadizadeh, Y. Suzuk, C. Tao, P. Vu, S. Tang, P. Zhang, K.K. Murthi, L.N. Gentile, J.H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 1597.
- [15] R.A. Holton, H.B. Kim, C. Somoza, F. Liang, R.J. Biediger, P.D. Boatman, M. Shindo, C.C. Smith, S. Kim, H. Nadizadeh, Y. Suzuki, C. Tao, P. Vu, S. Tang, P. Zhang, K.K. Murthi, L.N. Gentile, J.H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 1599.
- [16] P.A. Wender, N.F. Badham, S.P. Conway, P.E. Floreancig, T.E. Glass, C. Granicher, J.B. Houze, J. Janichen, D. Lee, D.G. Marquess, P.L. McGrane, W. Meng, T.P. Muccario, M. Muhlebach, M.G. Natchus, H. Paulsen, D.B. Rawlins, J. Satkofsky, A.J. Shuker, J.C. Sutton, R.E. Taylor, K. Tomooka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2755.
- [17] P.A. Wender, N.F. Badham, S.P. Conway, P.E. Floreancig, T.E. Glass, J.B. Houze, N.E. Krauss, D. Lee, D.G. Marquess, P.L. McGrane, W. Meng, M.G. Natchus, A.J. Shuker, J.C. Sutton, R.E. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2757.
- [18] T. Mukaiyama, I. Shiina, H. Iwadare, M. Saitoh, T. Nishimura, N. Ohkawa, H. Sakoh, K. Nishimura, Y. Tani, M. Hasegawa, K. Yamada, K. Saitoh, *Chem. Eur. J.*, 1999, **5**, 121.
- [19] K.C. Nicolaou, Z. Yang, J.J. Liu, H. Ueno, P.G. Nantermet, R.K. Guy, C.F. Claiborne, J. Renaud, E.A. Couladouros, K. Paulvannan, E.J. Sorensen, *Nature*, 1994, **367**, 630.
- [20] K.C. Nicolaou, J.J. Liu, Z. Yang, H. Ueno, E.J. Sorensen, C.F. Claiborne, R.K. Guy, C.-K. Hwang, M. Nakada, P.G. Nantermet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 634.
- [21] S.J. Danishefsky, J.J. Masters, W.B. Young, J.T. Link, L.B. Snyder, T.V. Magee, D.K. Jung, R.C.A. Isaacs, W.G. Bornmann, C.A. Alalmo, C.A. Coburn, M.J. Di Grandi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 2843.
- [22] H. Kusama, R. Hara, S. Kawahara, T. Nishimori, H. Kashima, N. Nakamura, K. Morihira, I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 3811.
- [23] D. Rodi, R. Janes, H. Sanganee, R. Holton, B. Wallace, L. Makowski, *J. Mol. Biol.*, 1999, **285**, 197.
- [24] S.R. Olsen, *Biomed. Pharmacother.*, 2005, **59**, S306.
- [25] M.M. Malingre, J.H. Beijnen, J.M.M. Schellens, *Invest. New Drug*, 2001, **19**, 155.
- [26] M. Distefano, G. Scambia, C. Ferlini, C. Gaggini, R. DeVincenzo, A. Riva, E. Bombardelli, I. Ojima, A. Fattorossi, P.B. Panoco, B.S. Mancuso, *Int. J. Cancer*, 1997, **72**, 844.

- [27] M.I. Nicoletti, T. Colombo, C. Rossi, C. Monardo, S. Stura, M. Zucchetti, A. Riva, P. Morazzoni, M.B. Donati, E. Bombardelli, M. D'Incalci, R. Giavazzi, *Cancer Res.*, 2000, **60**, 842.
- [28] T.J. Altstadt, C.R. Fairchild, J. Golik, K.A. Johnston, J.F. Kadow, F.Y. Lee, B.H. Long, W.C. Rose, D.M. Vyas, H. Wong, M.J. Wu, M.D. Wittman, *J. Med. Chem.*, 2001, **44**, 4577.
- [29] W.C. Rose, C.R. Fairchild, F.Y. Lee, *Cancer Chemother. Pharmacol.*, 2001, **47**, 97.
- [30] M. Hidalgo, C. Aylesworth, L.A. Hammond, C.D. Britten, G. Weiss, J. Stephenson, G. Schwartz, A. Patnaik, L. Smith, K. Molpus, S. Felton, E. Gupta, K.J. Ferrante, A. Tortora, D.S. Sonnichsen, J. Skillings, E.K. Rowinsky, *J. Clin. Oncol.*, 2001, **19**, 2493.
- [31] P. Virgnaud, P. Lejeune, M.C. Bissery, *Proc. Am. Assoc. Cancer Res.*, 2001, **42**, 1975.
- [32] K.A. Gelmon, J. Latreille, A. Tolcher, L. Genier, B. Fisher, D. Forand, S. D'Aloisio, L. Vernillet, L. Daigneault, A. Lebecq, M. Besenval, E. Eisenhauer, *J. Clin. Oncol.*, 2000, **18**, 4098.
- [33] M.V.N. de Souza, *Quim. Nova*, 2004, **27**, 308.
- [34] G. Hoefle, N. Bedorf, H. Steinmetz, G. Schomburg, K. Gerth, H. Reichenbach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 1567.
- [35] R.J. Kowalski, P. Giannakakou, E. Hamel, *J. Biol. Chem.*, 1997, **272**, 2534.
- [36] P.M. Calvert, V. O'Neill, A. Azzabi, A. Hughes, R. Plummer, C. Twelves, A. Robinson, M.A. Machan, S. Dimitrijevic, D. Moss, J. Rothermel, P. Cohen, T. Chen, A. Man, A.H. Calvert, *Clin. Cancer Res.*, 2000, **6**, 575, Suppl. S Nov.
- [37] F.Y.F. Lee, R. Borzilleri, C.R. Fairchild, S.H. Kim, B.H. Long, C. Reventos-Suarez, G.D. Vite, W.C. Rose, R.A. Kramer, *Clin. Cancer Res.*, 2001, **7**, 1429.
- [38] H.M. McDaid, S. Mani, H.J. Shen, F. Muggia, D. Sonnichsen, S.B. Horwitz, *Clin. Cancer Res.*, 2002, **8**, 2035.
- [39] F. Cachoux, T. Isarno, M. Wartmann, K.H. Altmann, *Chembiochem*, 2006, **7**, 54.
- [40] F. Cachoux, F. Schaal, A. Teichert, T. Wagner, K.H. Altmann, *Synlett*, 2004, **15**, 2709.
- [41] H. Bruyere, S. Samaritani, S. Ballereau, A. Tomas, J. Royer, *Synlett*, 2005, **9**, 1421.
- [42] S. Chandrasekhar, V. Jagadeshwar, C. Narsihmulu, M. Sarangapani, D.R. Krishna, J. Vidyasagar, D. Vijay, G.N. Sastry, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2004, **14**, 3687.
- [43] E. terHaar, R.J. Kowalski, E. Hamel, C.M. Lin, R.E. Longley, S.P. Gunasekera, H.S. Rosenkraz, B.W. Day, *Biochemistry*, 1996, **35**, 243.
- [44] I. Paterson, G.J. Florence, K. Gerlach, J.P. Scott, N. Sereining, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 9535.
- [45] O. Loiseleur, G. Koch, J. Cercus, F. Schurch, *Org. Process Res. Dev.*, 2005, **9**, 259.
- [46] A.B. Smith, B.S. Freeze, M.J. LaMarche, T. Hirose, I. Brouard, P.V. Rucker, M. Xian, K.F. Sundermann, S.J. Shaw, M.A. Burlingame, S.B. Horwitz, D.C. Myles, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 311.
- [47] L.A. Martello, H.M. McDaid, D.L. Regl, C.P.H. Yang, D.F. Meng, T.R.R. Pettus, M.D. Kaufman, A. Arimoto, S.J. Danishefsky, A.B. Smith, S.B. Horwitz, *Clin. Cancer Res.*, 2000, **6**, 1978.
- [48] D.G. Corley, R. Herb, R.E. Moore, P.J. Scheur, V.J. Paul, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 3644.
- [49] S.L. Mooberry, G. Tien, A.H. Hernandez, A. Plubrukam, B.S. Davidson, *Cancer Res.*, 1999, **59**, 653.
- [50] I. Paterson, C. De Savi, M. Tudge, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 3149.
- [51] S.L. Mooberry, D.A. Randall-Hlubek, R.M. Leal, S.G. Hegde, R.D. Hubbard, L. Zhang, P.A. Wender, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 2004, **101**, 8803.
- [52] M. Takahashi, S. Iwasaki, H. Konayashi, S. Okuda, I. Murai, Y. Sato, *Biochim. Biophys. Acta*, 1987, **926**, 215.
- [53] M. Eggen, G.I. Georg, *Med. Res. Rev.*, 2002, **2**, 85.
- [54] K. Menon, E. Alvarez, P. Forler, V. Phares, T. Amsrud, C. Shih, R. Al-Awar, B.A. Teicher, *Cancer Chemother. Pharmacol.*, 2000, **46**, 142.
- [55] O. Pagani, G. Greim, K. Weigang, K. Westphal, S. Van den Bosch, T. DePas, M. Burgess, I. Weimer, C. Sessa, *Clin. Cancer Res.*, 1999, **5** (Suppl.), Abst 8.

- [56] A. Kruczyński, B.T. Hill, *Cri. Rev. Oncol. Hematol.*, 2001, **40**, 159.
- [57] B.T. Hill, H.H. Fiebig, W.R. Waud, M.F. Poupon, F. Colpaert, A. Kruczyński, *Eur. J. Cancer*, 1999, **35**, 512.
- [58] J. Griggs, J.C. Metcalfe, R. Hesketh, *Lancet Oncol.*, 2001, **2**, 82.
- [59] N.H. Nam, *Curr. Med. Chem.*, 2003, **10**, 1697.
- [60] R. LeBlanc, J. Dickson, T. Brown, M. Stewart, H.N. Pati, D. VanDerveer, H. Arman, J. Harris, W. Pennington, H.L. Holt, M. Lee, *Bioorg. Med. Chem.*, 2005, **13**, 6025.
- [61] B. Coggiola, F. Pagliai, G. Allegrone, A.A. Genazzani, G.C. Tron, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2005, **15**, 3551.
- [62] J. Kaffy, R.E. Pontikis, J.C. Florent, C. Monneret, *Org. Biomol. Chem.*, 2005, **3**, 2657.
- [63] D.A. Ramirez, J.X. Zhang, K. Klausmeyer, R.R. Kane, *J. Chem. Crystallogr.*, 2005, **47**, 227.
- [64] K. Odlo, J. Klaveness, P. Rongved, T.V. Hansen, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 1101.
- [65] A. Dowlati, K. Robertson, M. Cooney, W.P. Petros, M. Stratford, J. Jesberger, N. Rafie, B. Overmoyer, V. Makkar, B. Stambler, A. Taylor, J. Waas, J.S. Lewin, K.R. McCrae, S.C. Remick, *Cancer Res.*, 2002, **61**, 3408.
- [66] C. Kanthou, O. Greco, A. Stratford, I. Cook, R. Knight, O. Benzakour, G. Tozer, *Am. J. Pathol.*, 2004, **165**, 1401.
- [67] J.H. Bilenker, K.T. Flaherty, M. Rosen, L. Davis, M. Gallagher, J.P. Stevenson, W.J. Sun, D. Vaughn, B. Giantonio, R. Zimmer, M. Schnall, P.J. O'Dwyer, *Clin. Cancer Res.*, 2005, **11**, 1527.
- [68] S.B. Hastie, *Pharmacol. Ther.*, 1991, **51**, 377.
- [69] E. Hamel, H.H. Ho, G.J. Kang, C.M. Lin, *Biochem. Pharmacol.*, 1988, **37**, 2445.
- [70] J. Guan, K.K. Zhu, A. Brossi, Y. Tachibana, K.F. Bastow, P. Verdier-Pinard, E. Hamel, A.T. McPhail, K.H. Lee, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1999, **64**, 217.
- [71] D.C. Blakey, F.R. Westwood, M. Walker, G.D. Hughes, P.D. Davis, S.E. Ashton, A.J. Ryan, *Clin. Cancer Res.*, 2002, **8**, 1974.
- [72] R. Bai, G.R. Pettit, E. Hamel, *Biochem. Pharmacol.*, 1990, **39**, 1941.
- [73] E.D. Saad, E.H. Kraut, P.M. Hoff, D.F. Moore, D. Jones, R. Pazdur, J.L. Abbruzzese, *Am. J. Clin. Oncol.*, 2002, **25**, 451.
- [74] S. Ayrál-Kaloustian, A. Zask, *Drug Future*, 2005, **30**, 254.
- [75] A. Zask, J. Kaplan, S. Musto, F. Loganzo, *J. Am. Chem. Sci.*, 2005, **127**, 17667.
- [76] T. Usui, M. Kondoh, C.B. Cui, T. Mayumi, H. Osada, *Biochem. J.*, 1998, **333**, 543.
- [77] C. Combeau, J. Provost, F. Lancelin, Y. Tournoux, F. Prod'homme, F. Herman, F. Lavelle, J. Leboul, M. Vuilhorgne, *Mol. Pharmacol.*, 2000, **57**, 553.
- [78] G. Bacher, B. Nickel, P. Emig, U. Vanhoefer, S. Seeber, A. Shandra, T. Klenner, T. Beckers, *Cancer Res.*, 2001, **62**, 392.
- [79] T. Beckers, T. Reissmann, M. Schmidt, A.M. Burger, H.H. Fiebig, U. Vanhoefer, H. Pougatz, H. Hufsky, J. Hockemeyer, M. Frieser, S. Mahboodi, *Cancer Res.*, 2002, **62**, 3113.
- [80] R. Gatspar, M. Goldbrunner, D. Marko, E. Von Angerer, *J. Med. Chem.*, 1998, **41**, 4965.
- [81] M. Medarde, A.C. Ramos, E. Caballero, R.P.L. de Clairac, J.L. Lopez, D.G. Gravalos, A. San Feliciano, *Eur. J. Med. Chem.*, 1998, **33**, 71.
- [82] B. Shan, J.C. Medina, E. Santha, W.P. Frankmoelle, T.C. Chou, R.M. Learned, M.R. Narbut, D. Stott, P.G. Wu, J.C. Jaen, T. Rosen, P.B.M.W.M. Timmermaus, H. Beckmann, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1999, **96**, 5686.
- [83] K. Yoshimatsu, A. Yamguchi, H. Yoshino, N. Koyanagi, K. Kitch, *Cancer Res.*, 1997, **57**, 3208.
- [84] K. Yamamoto, K. Noda, A. Yoshimura, M. Fukuoka, K. Furuse, H. Niitani, *Cancer Chem. Pharmacol.*, 1998, **42**, 124.
- [85] S.L. Gwaltney, H.M. Imade, Q. Li, L. Gehrke, R.B. Credo, R.B. Warner, J.Y. Lee, P. Kovar, D. Frost, S.C. Ng, H.L. Sham, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2001, **11**, 1671.

- [86] S.K. Tahir, E.K. Han, B. Credo, H.S. Jae, J.A. Pietenpol, C.D. Scatena, J.S.R. Wu-Wong, D. Frost, H. Sham, S.H. Rosenberg, S.C. Ng, *Cancer Res.*, 2001, **61**, 5480.
- [87] H. Shih, L. Deng, C.J. Carrera, S. Adachi, H.B. Cottam, D.A. Carson, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2000, **10**, 487.
- [88] C. De Ines, D. Leynadier, I. Barasoain I, V. Peyrot, P. Garcia, C. Briand, G.A. Rener, C. Temple, *Cancer Res.*, 1994, **54**, 75.
- [89] Y. Xia, Z.Y. Yang, P. Xia, T. Hackl, E. Hamel, A. Mauger, J.H. Wu, K.H. Lee, *J. Med. Chem.*, 2001, **44**, 3932.
- [90] M. Cushman, A.K. Mohanakrishnan, M. Hollingshead, E. Ramel, *J. Med. Chem.*, 2002, **45**, 4748.
- [91] C. Obasaju, G.R. Hudes, *Hematol. Oncol. Clin. N.*, 2001, **15**, 525.
- [92] K.N. Weiderhold, D.A. Randall-Hiubek, L.A. Polin, E. Hamel, S.L. Mooberry, *Int. J. Cancer*, 2006, **118**, 1032.
- [93] A.L. Larroque, J. Dubois, S. Thoret, G. Aubert, D. Guenard, F. Gueritte, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2005, **15**, 4722.

Praca wpłynęła do Redakcji 17 marca 2006

**SALETRA AMONOWA JAKO CZYNNIK  
ZAGROŻENIA BEZPIECZEŃSTWA  
PRZEMYSŁOWEGO I PUBLICZNEGO**

**AMMONIUM NITRATE AS A RISK FACTOR  
OF INDUSTRIAL AND PUBLIC SAFETY**

**Bogdan Zygmunt<sup>1</sup>, Daniel Buczkowski<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Wydział Mechatroniki Wojskowej Akademii Technicznej  
ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa*

<sup>2</sup> *Instytut Przemysłu Organicznego,  
ul. Annopol 6, 03-236 Warszawa*

---

Abstract

Wstęp

1. Katastrofy przemysłowe spowodowane wybuchem saletry amonowej
2. Zamachy terrorystyczne z użyciem saletry amonowej.
3. Kształtowanie fizycznych właściwości saletry do różnych zastosowań

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 w Wydziale Mechatroniki WAT.

**Dr inż. Daniel Buczkowski** jest specjalistą w technologii materiałów wybuchowych oraz badań ich bezpieczeństwa w produkcji i w transporcie. Ukończył Wydział Mechaniczno-Technologiczny Politechniki Warszawskiej w roku 1983 i od tego czasu pracuje w Instytucie Przemysłu Organicznego w Warszawie, obecnie jako adiunkt.

## ABSTRACT

Ammonium nitrate (AN) is one of the most popular synthetic chemicals in the world, produced in quantity of a few dozen millions tons every year. The main application of AN is as a nitrogen containing fertilizer in agriculture. The second large use, but in a much minor scale, is as an essential ingredient for manufacturing AN based explosive for mining industry. In both application AN is used in a granular or prilled form. Granules/prills of commercial AN of dimension from 1 mm to 5 mm reveal much better exploitation properties than other form (grains, crystals). Granulated/prilled AN characterizes excellent flow ability what make easier final manufacturing operations and usage. Granulated/prilled form of AN also posses a relatively higher resistance to caking – the main disadvantage of many fertilizers.

The history of large scale production of AN started in the beginning of XX century. Till those times, AN was regarded as a moderate oxidizer, without explosive features as a pure compound. Huge industrial catastrophes in Germany in 1921 caused by unexpected explosions of large amount of AN were the reason to change radically the opinion concerning the safety of the chemical. Massive explosions of AN still take place nowadays during production processes, transportation and storage, even in highly technologically advanced countries (USA, France).

Since the last few decades AN in a form of porous prills/granules is used for manufacturing the most popular explosive in mining industry. Porous AN saturated with 5–6% of fuel oil is relatively powerful, safe in handling and the cheapest tool for crushing mineral deposits. The explosive is called ANFO what origins from the acronym of ingredients. Explosive properties of AN and its mixtures are well known by world-wide net of terrorist groups. In the last dozen years about hundred terrorist attacks have been performed using large weight bombs consist mainly of easy available mining grade or fertilizer AN. The pattern to prepare bomb attacks is the criminal case which took place in Oklahoma City (USA, 1995), where federal skyscraper was ruined by explosion of 2 tons AN charge killing 170 persons and wounding hundreds people.

The scientific and technological problem is to produce AN of two grades. First, as a fertilizer with no limitation in purchasing, should characterize full resistance to explosion and without potential ability to make explosive mixture with other additives. The second, as a raw material for manufacturing ANFO, it should be available only for professionals which posses appropriate permission and because such a product itself is an explosive material with all limitations in transportation, storage and handling.

In the paper the review of huge industrial catastrophes as well as terrorist attacks caused by explosion of AN were done. The physical properties of AN used as a fertilizer in agriculture and as an ingredient for manufacturing of mining explosives were described.

Key words: ammonium nitrate, ANFO, industrial explosion, bomb attack

Słowa kluczowe: saletra amonowa, saletrol, katastrofa przemysłowa, atak bombowy

## WSTĘP

Azotan amonu (AA) jest produktem wytwarzanym na świecie w ilości kilku-dziesięciu milionów ton rocznie [1]. Wielkoprzemysłowa produkcja AA rozpoczęła się w latach I wojny światowej [2, 3]. Jako masowy produkt handlowy wytwarzany jest obecnie prawie wyłącznie w postaci granulowanej, przeważnie o średnicy granul od 1 do 5 mm, co nadaje cechy dobrej sypkości ułatwiającej pracę zarówno producentom jak i użytkownikom. W polskiej nomenklaturze technicznej omawiany produkt nazywany jest granulowaną saletrą amonową (SA). Znajduje zastosowanie przede wszystkim w dwóch gałęziach gospodarki:

- w rolnictwie – ze względu na wysoką zawartość azotu, występującego w łatwo przyswajalnej przez rośliny formie amonowej i azotanowej, jest jednym z najczęściej używanych nawozów sztucznych;
- w przemyśle materiałów wybuchowych (MW) – wykorzystuje się właściwości wybuchowe oraz utleniające i stosuje jako składnik MW w górnictwie, takich jak: amonity, dynamity, karbonity, amonale, saletrole, emulsyjne oraz zawieszinowe MW [4–6].

Do początków XX w. AA był uważany za aktywny związek utleniający tworzący mieszaniny wybuchowe z innymi substancjami palnymi, organicznymi lub nieorganicznymi. W postaci czystej AA był uważany za związek niewybuchowy. Uruchomienie produkcji SA na skalę masową i wynikająca stąd konieczność magazynowania i transportu dużych ilości produktu zwiększyły ryzyko przemysłowe i ujawniły jak niesłuszny był pogląd o wysokim bezpieczeństwie saletry. Pomimo znacznego postępu techniki i nagromadzenia wielu tragicznych doświadczeń, zagrożenie przypadkowym wybuchem lub pożarem SA podczas produkcji, przechowywania, transportu oraz stosowania jest ciągle realnym problemem.

W ostatnich 10 latach wybuchowe właściwości łatwo dostępnej saletry i jej mieszanin są wykorzystywane przez grupy terrorystyczne do wytwarzania ładunków o dużej masie do przeprowadzania zamachów bombowych. Powoduje to wprowadzanie coraz ostrzejszych wymagań dotyczących jakości SA, np. odporności na detonację [8] oraz wdrażania aktów prawnych wprowadzających ograniczenia w obrocie, magazynowaniu i stosowaniu tego nawozu. Wśród proponowanych rozwiązań można wyróżnić dwa podejścia. Pierwsze zakłada, że cały obrót SA, począwszy od producenta a skończywszy na użytkowniku (rolniku), byłby monitorowany, a wszyscy stykający się z tym produktem powinni posiadać odpowiednie zezwolenia. Drugie podejście proponuje wprowadzenie całkowitego zakazu wytwarzania, magazynowania i stosowania do celów rolniczych nawozów o wysokiej zawartości AA. Do obrotu dopuszczone byłyby jedynie mieszaniny (np. saletrzak) zawierające wysoką zawartość dodatku materiałów obojętnych (np. wapień). Jeszcze bardziej radykalne jest proponowane rozwiązanie zakładające całkowite wycofanie nawozów bazujących na AA. Propozycja ta jest spowodowana dwoma faktami:



- nawet mieszaniny AA i materiałów obojętnych mogą być użyte do sporządzenia MW detonujących w ładunkach o dużych średnicach i były już z powodzeniem stosowane przez terrorystów,
- z mieszanin takich w stosunkowo prosty sposób można otrzymać czysty AA.

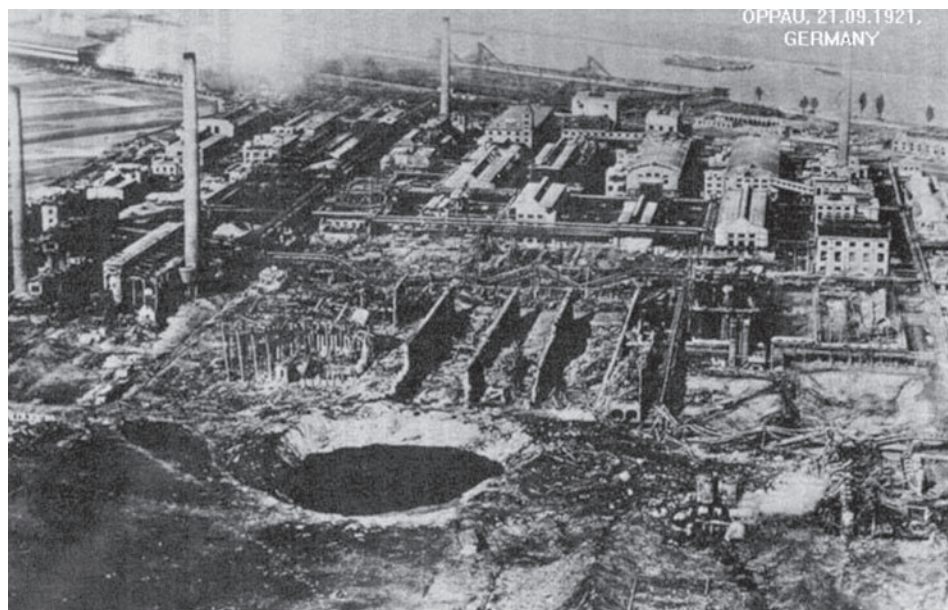
## 1. KATASTROFY PRZEMYSŁOWE SPOWODOWANE WYBUCHEM SALETRY AMONOWEJ

W ciągu prawie wieku trwania masowej produkcji SA odnotowano wiele poważnych wypadków spowodowanych nieznaną właściwością saletry i niewłaściwym obchodzeniem się z tym produktem. Poniżej przedstawiono kilka wybranych przykładów największych katastrof przemysłowych spowodowanych przez wybuch SA [9–14].

Na początku XX wieku powszechną praktyką, aprobowaną przez odpowiednie władze, było rozkruszanie zbrylonej SA poprzez detonację ładunków silnego materiału wybuchowego. Pomimo, że AA stosowano jako składnik MW panował pogląd, że produkt ten bez dodatków substancji uczulających nie jest zdolny do detonacji. W fabryce produkującej MW w **Krywałdzie na Górnym Śląsku (1921 r.)** w czasie próby użycia dynamitu do rozkruszenia znajdującej się w wagonie zbrylonej saletry nastąpił wybuch całego ładunku, który przeniósł się na następny wagon. Łącznie detonacji uległo kilkadziesiąt ton saletry. Wskutek wypadku śmierć poniosło 19 osób, wiele zostało rannych a straty materialne były znaczne. Po wypadkach spowodowanych próbami rozkruszania SA z użyciem MW, zastosowano znieczulanie saletry dodatkami materiałów obojętnych.

**Oppau, Niemcy, 21.09.1921 r.** Po zakończeniu I wojny światowej pozostały ogromne ilości AA stosowanego w amunicji jako zastępczy materiał wybuchowy. W zakładach BASF w Oppau hałda kilku tysięcy ton mieszaniny SA i siarczanu amonu składowana była na otwartym placu. W takich warunkach produkt uległ zbryleniu i do transportu należało go rozkruszyć. Przy kolejnej próbie kruszenia hałdy poprzez wybuch ładunków dynamitu umieszczonych w nawierconych otworach doszło do przeniesienia detonacji na materiał hałdy. W miejscu wybuchu powstał lej o średnicy 90 m i głębokości 15 m (Fot. 1).

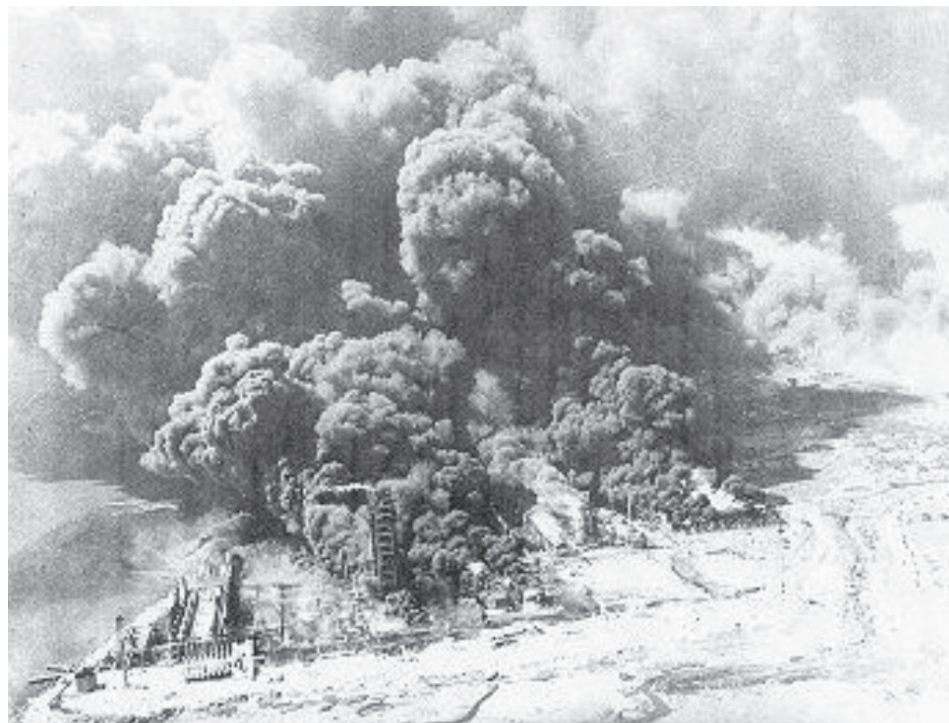
Zniszczeniu uległ wielki obszar przemysłowy oraz miejski – domy w promieniu ok. 6,5 km zostały zburzone. Liczbę ofiar śmiertelnych oceniono na ok. tysiąc, wiele tysięcy osób zostało rannych. Wybuch saletry w Oppau był największą katastrofą w ówczesnej historii rozwoju przemysłu. Za możliwą przyczynę katastrofy wskazano niejednorodność materiału, który w określonych obszarach mógł być znacznie wzbogacony w czystą SA. Jednakże, jak stwierdzono później, jednorodna mieszanina SA i siarczanu amonu o nominalnym składzie, również posiada wyraźnie zaznaczone właściwości wybuchowe, niektóre z nich nawet większe niż czysty AA.



Fot. 1. Zniszczenia w fabryce chemicznej w Oppau po wybuchu hałdy saletry amonowej

**Texas City, USA, 10.04.1947 r.** SA ładowana na statek w porcie zapakowana była w papierowe worki i zawierała dodatek ok. 1% oleju mineralnego jako środka zapobiegającego zbrylaniu. Podczas załadunku robotnicy nie przestrzegali zasad bezpieczeństwa i palili papierosy. Wskutek zaprószenia ognia zapaliły się najpierw worki papierowe, a następnie nawóz. Ponieważ AA jest utleniaczem, dodatek oleju ułatwiał jego palenie. Chcąc zapobiec rozprzestrzenianiu się pożaru zamknięto drzwi i otwory wentylacyjne w grodziach oddzielających pomieszczenia oraz luki ładowni. Postępowanie takie spowodowało wzrost temperatury i ciśnienia, co wywołało zwiększenie szybkości palenia. Nastąpił dalszy wzrost temperatury prowadzący do lawinowego narastania szybkości egzotermicznej reakcji chemicznej. Tragicznym skutkiem tego samonapędzającego się mechanizmu był masowy wybuch zgromadzonego w ładowniach statku nawozu. Słup dymu wystrzelił na wysokość kilkuset metrów, potężna fala uderzeniowa dokonała zniszczeń w promieniu kilku km podpalając znajdującą się w pobliżu portu rafinerię, odłamki metalu z rozerwanego statku siały śmierć daleko od miejsca wybuchu. Dwa małe samoloty przelatujące w okolicy wybuchu zostały uszkodzone i spadły na ziemię. Wytworzona przez wybuch potężna fala przyływu morskiego zatopiła sąsiednie statki i zmiotła z nabrzeża portowego urządzenia techniczne, budowle i magazyny oraz przebywających w pobliżu płonącego statku strażaków, pracowników portowych oraz gapiów. Przeniesienie się pożarów i wybuchów na instalacje na lądzie i inne statki spowodowało dalsze narastanie zagrożenia. Okazało się, że w porcie płonie jeszcze jeden statek załadowany SA i siarką. Próby odholowania płonącego statku na morze nie

powiodły się i w nocy nastąpił kolejny, najsilniejszy z dotychczasowych wybuchów dopełniając ogromu zniszczeń, zarówno na nabrzeżach portu jak również w mieście i w okolicy (Fot. 2).



Fot. 2. Płonąca rafineria po wybuchu statku z saletrą amonową w porcie Texas City  
(Fire Prevention and Engineering Bureau of Texas)

Požary trwały prawie tydzień i objęły obszar w promieniu ok. 5 km. Śmierć poniosło ok. 600 osób, większość z nich to strażacy i ratownicy biorący bezpośredni udział w akcji ratowniczej pierwszego statku. Ponad 2000 osób zostało rannych. Straty materialne oceniono jako klęskę miasta i okolicy.

**Port Neal, USA, 1994 r.** Nastąpił wybuch gorącego, stężonego roztworu AA podczas rozruchu instalacji produkcyjnej. Skutkiem wypadku była śmierć czterech osób i duże straty materialne. Przyczyną tej katastrofy przemysłowej było nieprzestrzeżenie reżimu technologicznego, co doprowadziło do niekontrolowanego rozwoju egzotermicznej reakcji rozkładu zakończonego wybuchem.

**Tuluza, Francja, 21.09.2001 r.** – w magazynie przechowywano luzem SA w ilości 300–400 ton; były to głównie odpady o nieodpowiedniej granulacji oraz produkt z uszkodzonych opakowań jednostkowych. Prawdopodobnie część produktu zawierała detergenty, aktywną krzemionkę oraz związki aktywnego chloru stosowane do dezynfekcji wody na pływalniach. Wskutek wybuchu zgromadzonej w maga-

zynie SA śmierć poniosło trzydzieści osób, kilkaset odniosło ciężkie obrażenia, rannych zostało ok. 2500 osób, straty materialne zostały oszacowane na ok. 2 miliardy euro. Zniszczenia objęły obszar o promieniu ok. 3 km (Fot. 3). Wybuch w Tuluzie nastąpił dokładnie w 80-tą rocznicę tragedii jaka wydarzyła się w Oppau.

Analiza skutków wybuchu wykazała, że przemianie wybuchowej uległo 40–80 ton SA, czyli tylko część znajdującego się w magazynie produktu. Okoliczności katastrofy sugerują, że jej bezpośrednim powodem był wybuch cieplny. Przyczyny niekontrolowanego rozkładu AA należy doszukiwać się w oddziaływaniu dodatków i zanieczyszczeń wpływających katalitycznie na lawinowe przyspieszanie egzotermicznych reakcji prowadzących do wybuchu.



Fot. 3. Zakłady azotowe w Tuluzie zniszczone wskutek wybuchu saletry amonowej  
(fot. Samu Toulouse)

**22.04.2004 r.** w samo południe w **Ryongchon (Płn. Korea)** na stacji kolejowej eksplodowały 2 wagony zawierające 80 t SA. Śmierć poniosło prawie 200 osób, ponad tysiąc zostało poważnie rannych. W promieniu pół kilometra zabudowa została zrównana z ziemią, połowa miasta uległa zniszczeniu. Przyczyna wybuchu nie została dokładnie ustalona.

Przedstawione przykłady wskazują, że AA zgromadzony w ilościach masowych jest substancją niebezpieczną, stwarzającą zagrożenie wybuchem i pożarem w koń-



cowych etapach produkcji oraz w transporcie i przy magazynowaniu. Podkreślić należy fakt, że pomimo zebrania wielu tragicznych doświadczeń, produkcja i stosowanie SA nadal zagrożone są wystąpieniem katastrofy, czego dowodem są awarie, jakie miały miejsce w ostatnich latach w rozwiniętych gospodarczo i zaawansowanych technologicznie krajach.

Mając na względzie zagrożenie dla bezpieczeństwa przemysłowego i publicznego, istotne jest więc określanie ryzyka technologii produkcji SA i dostarczanie dla rolnictwa produktu o wysokiej jakości i maksymalnie obniżonej zdolności do detonacji.

## 2. ZAMACHY TERRORYSTYCZNE Z UŻYCIEM SALETRY AMONOWEJ

Stosunkowo nowym problemem społecznym i politycznym jest wykorzystywanie SA do przeprowadzania ataków terrorystycznych. Taktyka przeprowadzania zamachów bombowych polega najczęściej na użyciu dużego ładunku saletry z odpowiednim paliwem umieszczonego w samochodzie służącym za środek transportu (*car bomb*) i jest wzorowana na zamachu dokonany na obiekt rządowy w Oklahoma City w USA w 1995 r.

SA jest podstawowym składnikiem materiałów wybuchowych o bardzo prostej technologii wytwarzania. Dodatek do utleniacza, jakim jest SA, materiałów palnych, np. ciekłych węglowodorów, pyłu węglowego lub proszku aluminiowego, znacznie podnosi ciepło wybuchu takich mieszanin w porównaniu z czystym AA. W Tab. 1 zestawiono obliczone ciepła wybuchu czystego AA i jego mieszanin z popularnymi materiałami palnymi oraz typowych MW [15].

Tabela 1. Ciepło wybuchu materiałów wybuchowych

| Rodzaj materiału wybuchowego    | Ciepło wybuchu [kJ/kg] |
|---------------------------------|------------------------|
| Azotan amonowy                  | 1592                   |
| Saletrol (ANFO)                 | 3753                   |
| Amonal (skład stechiometryczny) | 6804                   |
| Trinitrotoluen (trotyl)         | 4111                   |
| Typowy dynamit                  | ok. 4200               |

Oceniając przedstawione powyżej wyniki należy podkreślić fakt, że dodatek substancji palnych do AA wybitnie podnosi ciepło wybuchu, które jest miarą zdolności do wykonania pracy przez produkty wybuchu. Stechiometryczna mieszanina AA z pyłem aluminiowym charakteryzuje się znacznie wyższym ciepłem wybuchu niż standardowe MW. Dodatkowym efektem dodatku materiałów palnych do sale-

try jest poprawa innych właściwości wybuchowych: spadek średnicy krytycznej, łatwiejsze inicjowanie oraz zwiększone działanie kruszące i burzące wybuchu.

Wiedzą o wybuchowych właściwościach mieszanin SA z dodatkami palnymi dysponują ugrupowania terrorystyczne i od kilkudziesięciu lat stosują takie MW do wykonywania zamachów bombowych. W wielu zamachach terrorystycznych jakie miały miejsce na terenie Wielkiej Brytanii oraz Irlandii Północnej w latach 70. i 80. XX w. stosowano materiały wybuchowe zawierające SA. W celu zapobieżenia wykorzystywania nawozów azotowych do sporządzania MW władze Irlandii zarządziły, że w obrocie mogą się znajdować jedynie nawozy zawierające do 79% AA. Produkty o większej zawartości tego składnika są uważane za MW i podlegają ścisłej ewidencji [16, 17].

Najbardziej spektakularnym atakiem bombowym z użyciem SA był zamach w **Oklahoma City, USA, 19.04.1995 r.** Na parkingu zlokalizowanym przed wielopiętrowym budynkiem rządowym zaparkowano samochód dostawczy. W pojeździe znajdowało się ponad 1,5 t saletrolu. Porowata SA, z której sporządzono MW została zakupiona jako odpad produkcyjny. Wybuch saletrolu spowodował śmierć 169 osób, a potężny wieżowiec uległ całkowitemu zniszczeniu (Fot. 4).



Fot. 4. Zniszczony wskutek zamachu budynek rządowy w Oklahoma City (po uprzątnięciu gruzu, przed wyburzeniem) (The Oklahoma Publishing Co.)

Spółeczeństwo amerykańskie zostało mocno wstrząśnięte rozmiarami tragedii, zwłaszcza, że jej autorami byli obywatele amerykańscy. Zamach wywołał dyskusję na temat ograniczenia dostępu lub nawet zakazu produkcji i stosowania SA. Szeroko

prowadzona akcja uświadamiająca, przedstawiająca właściwości i zagrożenia ze strony AA oraz, z drugiej strony, jego znaczenie dla gospodarki, wpłynęła na złagodzenie poglądów [1, 18, 19]. Zamach w Oklahoma City stał się wzorcowym przykładem dla grup terrorystycznych w różnych częściach świata w organizowaniu i przeprowadzaniu aktów terroru bombowego.

**7 sierpnia 1998 r.** przeprowadzono skoordynowane zamachy bombowe według powyższego scenariusza na ambasady USA w **Nairobi (Kenia) i Dar es Salaam (Tanzania)**. Zginęło prawie 250 osób, tysiące zostało rannych, w ruinę zamieniły się budynki ambasad i okoliczne obiekty. Kilkutonowe ładunki wybuchowe umieszczone na ciężarówkach zawierały SA jako główny składnik.

Częstotliwość ataków bombowych dokonywanych przez ekstremistów nasiliła się po inwazji wojsk koalicji antyterrorystycznej na Afganistan i Irak. Terror bombowy stał się głównym narzędziem walki ugrupowań terrorystycznych z rządami państw wspierających wojska koalicji. Poniżej podano kolejne przykłady tragicznych w skutkach zdarzeń z użyciem saletry nawozowej łatwo dostępnej na rynkach całego świata.

**Wyspa Bali, Indonezja, 12.10.2002.** Nadmorskim kurortem Kuta Beach goszczącym turystów, głównie z Australii i Europy, wstrząsnęła o północy potężna eksplozja. Kilkanaście sekund wcześniej w pobliskim barze został zdetonowany mniejszy ładunek wybuchowy, co spowodowało ucieczkę ludzi na ulicę, gdzie stał zaparkowany wcześniej samochód dostawczy załadowany kilkuset kilogramami najprawdopodobniej saletrolu z silnym detonatorem z plastycznego MW. Zatloczony o tej porze w sobotnią noc luksusowy hotel oraz wiele sąsiednich budynków zawaliły się grzebiąc kilkuset gości. Wybuch spowodował śmierć prawie 200 ludzi, liczba rannych przekroczyła 300 osób.

Władze pobliskich Filipin, gdzie w niektórych regionach występują problemy z partyzantką antyrządową, zareagowały na zamach na Bali wydaniem aktu zakazującego całkowicie importu do kraju SA do celów rolniczych.

O narastającej fali terroryzmu bombowego stanowiącego problem na skalę światową, świadczą podane niżej przykłady tragicznych wydarzeń, jakie miały miejsce w sierpniu 2003 roku, który to okres był kulminacją aktywności terrorystycznej.

1. Mozdok, północny Kaukaz, 01.08, zamach na szpital polowy, 50 osób zabitych, 100 rannych.
2. Dżakarta, Indonezja, 06.08, zamach na hotel Marriott, 16 zabitych, 150 rannych.
3. Bagdad, Irak, 07.08, zamach na ambasadę Jordanii, 11 zabitych, 70 rannych.
4. Bagdad, Irak, 19.08, zamach na siedzibę ONZ, 22 zabitych, ponad 100 rannych.
5. Bombaj, Indie, 25.08, zamach w miejscu publicznym, 50 zabitych, 150 rannych.
6. Najaf, Irak, 29.08, zamach przed meczetem, ponad 60 osób zabitych, dziesiątki rannych.

Z fragmentarycznych informacji dotyczących szczegółów wymienionych wyżej zamachów oraz uwzględniając tragiczne rezultaty wybuchów spowodowane wielką masą użytych ładunków wybuchowych, można z dużym prawdopodobieństwem wskazać, że ich głównym składnikiem była SA, produkt łatwo dostępny w krajach, gdzie miały miejsce opisane zamachy bombowe.

### 3. KSZTAŁTOWANIE FIZYCZNYCH WŁAŚCIWOŚCI SALETRY DO RÓŻNYCH ZASTOSOWAŃ

SA znajduje zastosowanie przede wszystkim do nawożenia oraz wytwarzania MW, co narzuca konieczność produkcji odmian saletry różniących się właściwościami fizycznymi, przy zachowaniu granulowanej formy handlowej produktu. Granule saletry rolniczej powinny mieć zwartą, nieporowatą strukturę i wysoką wytrzymałość mechaniczną, dzięki czemu wykazują znaczną odpornością na pękanie i kruszenie w trakcie procesu produkcyjnego oraz składowania, transportu i stosowania. Wszystkie partie saletry rolniczej powinny przejść test wybuchowości z wynikiem negatywnym i taki produkt może zostać dopuszczony do obrotu bez ograniczeń.

SA używana do produkcji MW (głównie saletrolu) powinna charakteryzować się porowatą strukturą, umożliwiającą wchłonięcie i utrzymanie do 10% oleju mineralnego. Porowata struktura granul powoduje, że produkt taki charakteryzuje się dość wyraźnymi właściwościami wybuchowymi, zwłaszcza z niewielkim dodatkiem palnym. Porowatą SA stosuje się wyłącznie do sporządzania górniczych materiałów wybuchowych, najczęściej na miejscu ich odstrzału, co eliminuje zagrożenie wybuchem w trakcie transportu. Z uwagi na prostą technologię sporządzenia MW z saletry porowatej, obrót tym produktem musi być ograniczony a prawo nabywania i stosowania powinny posiadać wyłącznie podmioty uprawnione.

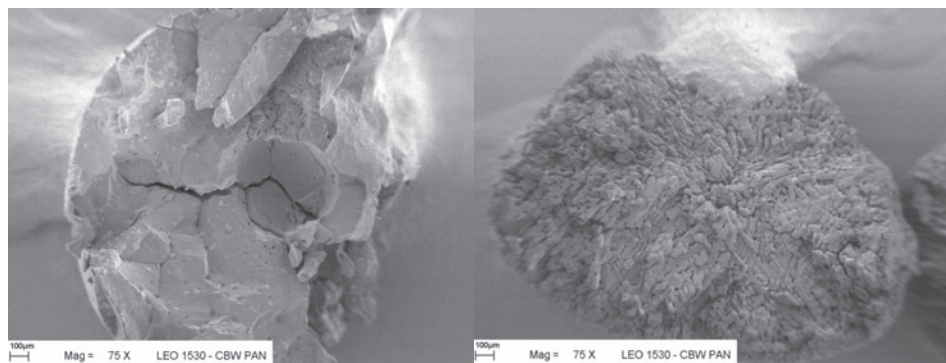
Ze względu na dwa opisane wyżej główne dziedziny zastosowania SA, obecnie produkowane są dwie odmiany saletry granulowanej:

- ogólnie dostępną SA o zminimalizowanych właściwościach wybuchowych, stosowaną do nawożenia w rolnictwie tzw. saletrę nawozową,
- dostępną jedynie dla producentów MW oraz uprawnionych górników i saperów, wykazującą właściwości wybuchowe, zdolną do absorpcji co najmniej kilku procent oleju mineralnego, tzw. porowatą SA.

Na przedstawionych poniżej zdjęciach z badań własnych autorów (Fot. 5), wyraźnie uwidocznione są różnice w strukturze granul saletry przeznaczonej do różnych celów. Granula saletry rolniczej charakteryzuje się zwartą, litą budową z występującymi jedynie pojedynczymi pęknięciami. Zewnętrzna powierzchnia granul jest gładka, co powoduje, że saletra oglądana nieuzbrojonym okiem ma barwę białą i błyszczącą. Fizyczna struktura granul saletry porowatej, przeznaczonej do wytwarzania saletrolu, jest zdecydowanie odmienna. Granula taka jest polikryształem zbudowanym z wielu pojedynczych, lekko wydłużonych kryształów o długości kilkudziesięciu mikrometrów, ciasno ułożonych i częściowo zrosniętych ze sobą. Przez



całą objętość granuli przenika siatka połączonych porów i szczelin nadając jej zdolność wchłaniania cieczy. Saletra porowata ma białą barwę i jest matowa.



Fot. 5. Zdjęcia przełomów granul saletry amonowej rolniczej (po lewej) i górniczej porowatej (po prawej) – powiększenie 75 razy (fot. autorów)

## PODSUMOWANIE

Azotan amonowy jest przykładem związku chemicznego nie występującego w przyrodzie, lecz wytwarzanego syntetycznie w ilości kilkudziesięciu milionów ton rocznie i stosowanego w różnych dziedzinach gospodarki. Pomimo używania w masowych ilościach od prawie 100 lat, głównie jako nawóz sztuczny, nie zaproponowano żadnej innej substancji mogącej zastąpić saletrę w jej dotychczasowych zastosowaniach. W ciągu ostatnich 30 lat saletrole, których podstawowym składnikiem jest porowata SA, zdominowały światowy rynek górniczych materiałów wybuchowych. Za stosowaniem granulowanej saletry w rolnictwie i w górnictwie przemawiają względy ekonomiczne, techniczne oraz ekologiczne.

Ujawnione w tragicznych katastrofach przemysłowych wybuchowe właściwości saletry stanowią ciągle wyzwanie dla technologów i specjalistów zajmujących się bezpieczeństwem w trakcie produkcji, magazynowania i obrotu tym produktem. Zdarzające się również w ostatnich latach wybuchy w zakładach produkcyjnych, zmuszają do poszukiwania nowych bezpieczniejszych technologii produkcji SA oraz uwzględniania ryzyka jakie stanowią takie obiekty dla otaczającego zamieszkałego otoczenia i środowiska naturalnego.

Bardzo niepokojącym zjawiskiem jest wykorzystywanie MW zawierających saletrę jako główny składnik do przeprowadzania zamachów terrorystycznych. Łatwy dostęp, trudność w wykryciu i nieskomplikowana technologia wykonania takich mieszanin wybuchowych powodują, że saletra jest standardowym składnikiem MW stosowanych przez zamachowców. W celu ograniczenia wykorzystywania przez terrorystów saletry do wytwarzania MW proponowane jest wprowadzenie bardziej rygo-

rystycznego nadzoru nad obrotem nawozową SA oraz dopuszczenie do stosowania w rolnictwie wyłącznie saletry o zminimalizowanej wybuchowości lub mieszanin SA z materiałami obojętnymi.

#### PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] B. Brentall, M. John, *Nitrogen*, May–June 1996, 23.
- [2] W.H. Brock, *Historia chemii*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1999.
- [3] G. Brown, *Historia materiałów wybuchowych*, Książka i Wiedza, Warszawa 2001.
- [4] E. Włodarczyk, *Wstęp do mechaniki wybuchu*, PWN, Warszawa 1994.
- [5] M. Korzuń, *1000 słów o materiałach wybuchowych i wybuchu*, MON, Warszawa 1986.
- [6] B. Zygmunt, *Organika – Prace naukowe IPO*, 1999, wyd. specj., 7.
- [7] R. Kersten, W. Mak, *III International Symposium on safety in the manufacture, storage, use, transport and disposal of hazardous materials*, 2004, Mitaka, Tokyo, 113.
- [8] *Rozporządzenie WE nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13.10.2003 r. w sprawie nawozów*, Załącznik III.
- [9] B. Fedoroff, *Encyclopedia of explosives and related items*, Picatinny Arsenal Dover, New Jersey, USA, 1960.
- [10] Ł.M. Gejman, *Vzryv*, Nauka, Moskwa, 1978.
- [11] T. Urbański, *Chemia i technologia materiałów wybuchowych*, MON, Warszawa, 1955.
- [12] A. Kołaczkowski, *Konferencja Bezpieczeństwo Techniczne w Przemysle Chemicznym*, Kędzierzyn-Koźle, 2002, 30.
- [13] *Nitrogen & Methanol*, 2000, **247**, 37.
- [14] C.-O. Leiber, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2001, **26**, 296.
- [15] BN-80/6091-42. *Górnictwo MW. Obliczanie parametrów użytkowych*.
- [16] *Przemysł Chemiczny w Świecie*, 2001, **559**, 11.
- [17] *Nitrogen & Methanol*, September–October 2000, 49.
- [18] R. Hands, *Nitrogen*, January–February 1996, 15.
- [19] *Nitrogen*, May–June 1995, 17.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 kwietnia 2006

**SZKŁA WODNE SODOWE. CZĘŚĆ II.  
WŁAŚCIWOŚCI I SKŁAD MOLEKULARNY ICH  
ROZTWORÓW WODNYCH**

**SODIUM WATER GLASSES. PART II.  
PROPERTIES AND MOLECULAR COMPOSITION OF  
THEIR AQUEOUS SOLUTIONS**

**Wiesław Koźlak**

*Zakład Podstaw Chemii Wydziału Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii  
Politechniki Warszawskiej  
ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock*

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Ogólne właściwości wodnych roztworów krzemianów
  - 1.1. Roztwory szkła wodnego jako mieszaniny kwasu krzemowego i krzemianów
  - 1.2. Roztwory krzemianów jako mieszaniny buforowe
  - 1.3. Roztwory krzemianów jako koloidy nieorganiczne
2. Badania składu molekularnego roztworów szkieł wodnych
  - 2.1. Krótki rys historyczny badań właściwości roztworów krzemianów
  - 2.2. Badania nad szklami wodnymi w Polsce
3. Techniki analityczne stosowane w badaniach właściwości i struktury krzemianów w roztworach wodnych

Podsumowanie wyników badań uzyskanych z wykorzystaniem różnych technik analitycznych  
Piśmiennictwo cytowane

---



**Dr Wiesław Koźlak** jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Po studiach podjął pracę w Politechnice Warszawskiej w Instytucie Chemii Wydziału Budownictwa Mechaniki i Petrochemii w Płocku. Specjalność naukowa – chemia nieorganiczna. W Politechnice Warszawskiej obronił pracę doktorską pt. „Studia nad niektórymi właściwościami i strukturą wodnych roztworów krzemianów technicznych”.

Jego zainteresowania naukowe nieprzerwanie związane są z problematyką krajowych szkieł wodnych sodowych. Prowadzi badania nad właściwościami i składem molekularnym roztworów wodnych krzemianów sodowych. Odbił trzykrotnie staż naukowy w Akademii Nauk w Berlinie w Laboratorium Kwasu Krzemowego Centralnego Instytutu Chemii Nieorganicznej.

Ostatnio zainteresowania naukowe rozszerza o tematykę związaną z ochroną środowiska i dydaktyką chemii z elementami edukacji ekologicznej.

## ABSTRACT

General properties of aqueous solutions of sodium silicates as a function of most important parameters, such as: silicate modulus, concentration, temperature, pH, ageing time, presence of electrolytes and technology of their preparation, are presented in this work. At the same time the proposition of treating these systems as mixtures of silicic acid and silicates, buffer mixtures and inorganic colloids, was given.

The history of studies of the properties and molecular composition of water glasses solutions, both in Poland and abroad, was included in this work.

Because of the complexity of the discussed systems, arising from the diverse levels of condensation of both silicic acids and silicate ions, a review of most frequently used and most useful methods and experimental techniques for the evaluation of molecular composition of aqueous solutions of silicates, was conducted.

Such diversity of experimental techniques is a consequence of the fact that water glasses and systems in which they occur, having such versatile applications in many branches of the economy, still do not have complete and uniform literature study. It is the reason why in this article general conclusions based on experimental results received with the discussed methods are presented.

Key words: sodium water glasses, silicate aqueous solutions, properties, molecular composition, analytical methods, process of condensation.

Słowa kluczowe: szkła wodne sodowe, roztwory wodne krzemianów, właściwości, skład molekularny, metody analityczne, proces kondensacji

---

---

## WPROWADZENIE

Szklą wodne sodowe, inaczej krzemiany sodowe – o nieocenionym znaczeniu aplikacyjnym [1–3] – nie są wystarczająco poznane zarówno pod względem składu molekularnego jak i właściwości fizykochemicznych.

Złożoność tych układów wynikająca z małej stabilności jonów krzemianowych i ich zróżnicowanego stopnia kondensacji [2, 4–8] stwarza problemy zarówno teoretyczne jak i eksperymentalne i dlatego każda informacja z dyskusji wyników badań stanowi znaczący wkład do problematyki chemii roztworów krzemianów.

Prawdopodobnie również z powyższych powodów niewiele jest na świecie ośrodków naukowych zajmujących się omawianą tematyką [9–16].

### 1. OGÓLNE WŁAŚCIWOŚCI WODNYCH ROZTWORÓW KRZEMIANÓW

Wodne roztwory krzemianów są klarownymi lub opalizującymi cieczami. Opalescencję wywołuje obecność zawiesiny krzemionki koloidalnej. Zastosowanie specjalnych metod produkcji i użycie krzemionki i ługu sodowego o wysokim stopniu czystości pozwala na otrzymanie roztworów klarownych.

Jednym z ważniejszych parametrów, od których zależą właściwości krzemianów jest moduł krzemianowy ( $M_k$ )\* [1, 4, 8].

Stwierdzono, że roztwory krzemianów o module wyższym od 2 posiadają wiele właściwości różniących je od roztworów rzeczywistych i dlatego przyjmuje się, że stanowią koloidy [17–20].

Struktura oraz rodzaje form krzemianowych występujących w roztworach wodnych krzemianów o modułach krzemianowych od 2,0 do 3,5, tj. produkowanych w kraju nie są dotychczas wystarczająco poznane. W pierwszych próbach opisu składu molekularnego roztworów szkieł wodnych przyjęto, że w roztworach krzemionka występuje w postaci „koloidalnej” lub „krystaloidalnej” tj. o uporządkowanej strukturze [8]; formy te można odróżnić dzięki różnie zabarwionym związkom kompleksowym utworzonym przez krzemiany z molibdenianem amonowym [15, 21].

Na podstawie ostatnio przeprowadzonych badań przyjęto inną klasyfikację krzemionki w roztworach, tzn. podaje się jej zawartość w formie aktywnej, czyli tworzącej kwas  $\beta$ -molibdenokrzemowy  $H_4(SiMo_{12}O_{40})$  oraz nieaktywnej o wysokich masach cząsteczkowych [22–29].

---

\*  $M_k = \frac{X_{SiO_2}}{X_{Na_2O}} \cdot 1,032$ ; gdzie  $X_{SiO_2}$  i  $X_{Na_2O}$  – procent wagowy  $SiO_2$  i  $Na_2O$ ;

1,032 – iloraz mas molowych obu tlenków

Analiza obszernych danych z literatury pozwala wnioskować, że najważniejszymi czynnikami decydującymi o rodzaju form krzemianowych w roztworze wodnym są moduł krzemianowy i stężenie. W zależności od zakresów wartości tych parametrów zaproponowano trzy sposoby opisu wodnych roztworów krzemianów jako:

- mieszaniny kwasu krzemowego i krzemianów;
- mieszaniny buforowe;
- koloidy nieorganiczne.

### 1.1. ROZTWORY SZKŁA WODNEGO JAKO MIESZANINY KWASU KRZEMOWEGO I KRZEMIANÓW

Pierwsze koncepcje dotyczące składu roztworów krzemianów opierały się na założeniu, że w roztworach mogą istnieć jedynie związki w wzorach  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  oraz  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ , co odpowiada wartościom modułu 1 i 2 [8]. Stąd w roztworach krzemianów, o  $M_k < 1$  należałoby uwzględnić nadmiar wodorotlenku sodowego, natomiast w roztworach krzemianów o  $M_k > 2$  nadmiar krzemionki w stosunku do podanej stechiometrii [7,21].

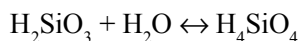
Wykorzystując powyższe założenia Thilo zaproponował [18], aby roztwory szkielek wodnych rozpatrywać jako mieszaniny kwasu krzemowego i krzemianów o różnym stosunku molowym  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ , czyli o różnej wartości  $M_k$ . W takim przypadku na skutek dysocjacji krzemianu w roztworze mogą pojawić się jony:  $\text{H}_3\text{SiO}_4^{1-}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  i  $\text{HSiO}_4^{3-}$  oraz produkty ich kondensacji [18].

Propozycja Thilo została potwierdzona doświadczalnie; pomiary przewodnictwa [30–32], rozpraszania światła [33, 34] i pH [30] wykazały możliwość jednoczesnego występowania w roztworze anionów jedno- i dwuwartościowych, których wzajemny stosunek nie jest stały i zależy od wartości  $M_k$  [18, 30–32]. Na tej podstawie Thilo zasugerował, że w roztworach o  $M_k \approx 2$  występują jony  $\text{H}_3\text{SiO}_4^{1-}$  i  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ , a w roztworach o  $M_k \approx 3$  pojawiają się produkty ich kondensacji; ilość jonów skondensowanych wzrasta ze wzrostem  $M_k$ . W rozważaniach Thilo brak informacji o występowaniu jonów  $\text{HSiO}_4^{3-}$  i  $\text{SiO}_4^{4-}$ . W oparciu o rezultaty późniejszych badań można wnioskować, że jony te nie występują w roztworach wodnych krzemianów; potwierdzają to wartości stałych dysocjacji kwasu ortokrzemowego, które w temperaturze 298K wynoszą odpowiednio [2, 5, 8]:

$$pK_1 = 9,77 \pm 0,08; pK_2 = 12,4; pK_3 = 15; pK_4 = 17,6.$$

Kwas krzemowy znany jest również w odmianie meta- $(\text{H}_2\text{SiO}_3)$  i jego występowaniem tłumaczy się zjawiska, których nie można wyjaśnić istnieniem kwasu ortokrzemowego [32].

Pewnym kompromisem między poglądami większości badaczy jest postulat o istnieniu swoistej równowagi między kwasem meta- i ortokrzemowym zgodnie z reakcją:



## 1.2. ROZTWORY KRZEMIANÓW JAKO MIESZANINY BUFOROWE

Roztwory krzemianów cechuje wysoka i praktyczna stała wartość pH utrzymująca się w szerokim zakresie stężenia krzemionki [3, 30]. W wyniku tego krzemiany wykazują dwukrotnie silniejsze właściwości buforowe niż np. fosforany [3].

Właściwość tę wykorzystał Iwanow [30, 31] i zaproponował traktowanie rozcieńczonych roztworów krzemianów jako mieszanin buforowych składających się z kwasu ortokrzemowego i jego soli np.  $\text{KH}_3\text{SiO}_4$ . Za takim sposobem opisu przemawiają następujące spostrzeżenia:

- pH roztworów szkła wodnego wysokomodułowego ( $M_k > 3$ ) zmienia się nieznacznie pod wpływem rozcieńczania;
- krzemiany alkaliczne w roztworach wodnych występują obok kwasów krzemowych a mieszaniny słabych kwasów i ich soli z mocnymi zasadami mają właściwości buforowe.

## 1.3. ROZTWORY KRZEMIANÓW JAKO KOLOIDY NIEORGANICZNE

W latach trzydziestych i czterdziestych ubiegłego wieku pojawiły się w literaturze pierwsze informacje o zmianie absorbancji roztworów niektórych barwników pod wpływem roztworów koloidalnych [35–37]. Informacje te wykorzystano następnie do badania właściwości wodnych roztworów krzemianów [5, 8, 17].

Ujemnie naładowanym cząstkom koloidalnym w roztworze przypisuje się oddziaływanie typu elektrostatycznego z barwnikami kationowymi, a także zdolność do tworzenia wiązań wodorowych [38–43].

Pierwsze badania takich układów przeprowadzili Merrill i Spencer [38, 39] stwierdzając, że dodatek krzemianu do roztworu barwnika wywołuje: obniżenie absorbancji pasm barwnika występujących w zakresie większych długości fal oraz wzrost absorbancji pasm barwnika w zakresie fal krótszych i ich rozszerzenie; inni badacze [44] zauważyli także przesunięcie pasm absorpcyjnych barwnika w kierunku mniejszych długości fal.

O koloidalnym charakterze roztworów krzemianów można wnioskować na podstawie obniżenia absorbancji roztworu barwnika pod wpływem dodatku krzemianu w porównaniu z wpływem dodatku analogicznej ilości np. NaCl lub KCl, bowiem zmiana absorbancji jest w przypadku krzemianu około 10 razy większa [38, 39].

Ponadto krzemiany o jednakowym składzie i stężeniu, ale różnym sposobie otrzymywania wpływają odmiennie na charakter zmian w widmie absorpcyjnym



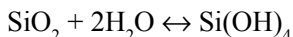
barwnika [29, 38, 39, 45]. Dodanie soli metalu alkalicznego do układu krzemian–barwnik powoduje podwyższenie absorbancji [39, 40, 44, 46–48].

Dotychczas nie udało się wyjaśnić przyczyn zaobserwowanych zjawisk, choć wydaje się, że można je powiązać ze zmianą struktury krzemianów w roztworze.

Uwzględniając, szczególnie, m.in. wyniki pomiarów pH roztworów różnomodułowych szkieł wodnych zaproponowano schemat hydrolizy z podziałem na krzemiany nisko- i wysokomodułowe [4, 5, 8].

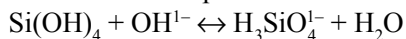
Chemizm tego procesu można przedstawić następująco:

- roztwarzanie krzemionki

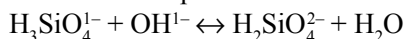


- reakcje  $\text{Si}(\text{OH})_4$  w środowisku alkalicznym:

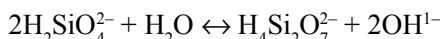
dla  $8 < \text{pH} < 12$



dla  $\text{pH} > 12$

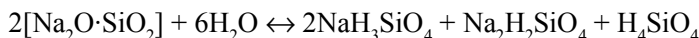


- hydroliza właściwa

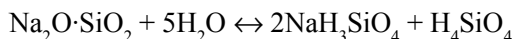


- hydroliza krzemianów sodowych

a/ krzemiany niskomodułowe ( $M_k = 2,0\text{--}2,6$ )



b/ krzemiany wysokomodułowe ( $M_k > 2,6$ )



Proces hydrolizy krzemianów zależy również od wielu innych parametrów m.in. stężenia krzemianu, pH, temperatury [49, 50].

## 2. BADANIA SKŁADU MOLEKULARNEGO ROZTWORÓW SZKIEŁ WODNYCH SODOWYCH

### 2.1. KRÓTKI RYS HISTORYCZNY BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI ROZTWORÓW KRZEMIANÓW

Sodowe szkło wodne zostało wynalezione przed około 6000 laty przez mieszkańców Teb – starożytnego miasta w górnym Egipcie. Dysponowali oni sodą, której złoża znajdowały się na piaszczystych brzegach jezior sodowych w postaci miesza-

niny z piaskiem kwarcowym. Z mieszaniny tej w tyglach do wytapiania w wysokiej temperaturze powstawała przezroczysta stała substancja, którą po rozpuszczeniu w wodzie stosowano do mumifikacji zwłok. Średniowieczni alchemicy znali szkło wodne pod nazwą *oleum silicium*. Ponieważ nie znaleziono zastosowania dla tej substancji, do połowy XIX wieku popadła ona w zapomnienie. Dopiero w 1841 roku powstała we Francji pierwsza fabryka szkła wodnego [51].

Pierwszą – znaną w literaturze – pracą dotyczącą roztworów krzemianów sodowych i opisującą zmiany lepkości tych roztworów w funkcji stężenia i stosunku molowego  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Na}_2\text{O}$  (nazwanego obecnie modulem krzemianowym [2, 4, 5]) przedstawił w 1926 roku Main. W pracy tej wykazano odmienność właściwości fizykochemicznych roztworów krzemianów w porównaniu z innymi substancjami nieorganicznymi [17]. To spostrzeżenie nie wywołało jednak zainteresowania badaniami innych właściwości wodnych roztworów krzemianów, aż do początku lat pięćdziesiątych, kiedy to w kilku ośrodkach (m.in. Berlin, Lipsk, Stanford, Wallingford, Mulhouse, Tjumen) rozpoczęto badania [4].

W historii badań roztworów krzemianowych rozpoczętych przez Maina zauważa się jedynie dwa szczególne okresy zainteresowań powyższą tematyką. Są to lata 1953–1956 oraz 1974–1994.

Na podstawie wyników badań z lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku stwierdzono, że zmiany wartości pH wpływają na strukturę anionów krzemianowych sprzyjając kondensacji, a w roztworach stężonych powstawaniu żelu.

W latach 1956–1974 niewiele jest wzmianek w literaturze i dopiero po tym okresie problematyką szkieł wodnych zajęło się wielu badaczy. Jako metody badań stosowano przede wszystkim chromatografię, metody spektrofotometryczne z wykorzystaniem barwników kationowych i opartej na syntezie kwasów molibdenokrzemowych oraz spektroskopię  $^{29}\text{SiMRJ}$  i w podczerwieni.

Do chwili obecnej rozszerzono zakres technik analitycznych stosowanych w badaniach właściwości i struktury krzemianów sodowych.

## 2.2. BADANIA NAD SZKŁAMI WODNYMI W POLSCE

W Polsce badaniami roztworów krzemianów zajmuje się tylko jeden ośrodek naukowy. Jest to Zakład Podstaw Chemii Politechniki Warszawskiej w Płocku.

Prowadzone są tu kompleksowe badania nad właściwościami i strukturą szkieł wodnych technicznych sodowych w celu wyjaśnienia m.in. składu molekularnego roztworów krzemianów sodowych [4, 29] z podziałem na roztwory rozcieńczone i stężone.

W pierwszym etapie badano skład molekularny rozcieńczonych roztworów krajowych krzemianów sodu. Charakterystykę krajowych szkieł wodnych sodowych zastosowanych w badaniach i wyprodukowanych w Rudnickich Zakładach Chemicznych w Rudnikach k. Częstochowy przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Skład krajowych krzemianów sodowych

| Rodzaj szkła wodnego | $X_{\text{Na}_2\text{O}}$ ,<br>[% wag.] | $X_{\text{SiO}_2}$ ,<br>[% wag.] | Wzór                                  |
|----------------------|---|----------------------------------|---------------------------------------|
| 150                  | 15,06                                   | 30,30                            | $\text{Na}_2\text{O}2,07\text{SiO}_2$ |
| 145                  | 11,96                                   | 29,92                            | $\text{Na}_2\text{O}2,58\text{SiO}_2$ |
| 140                  | 9,37                                    | 25,20                            | $\text{Na}_2\text{O}2,77\text{SiO}_2$ |
| 142                  | 10,64                                   | 29,38                            | $\text{Na}_2\text{O}2,84\text{SiO}_2$ |
| 149                  | 11,55                                   | 33,75                            | $\text{Na}_2\text{O}3,01\text{SiO}_2$ |
| 137                  | 9,00                                    | 29,77                            | $\text{Na}_2\text{O}3,41\text{SiO}_2$ |

W oparciu o wyniki badań uzyskanych różnorodnymi metodami i technikami badawczymi zaproponowano składy molekularne tych roztworów [4]. Wykazano, że na strukturę form krzemianowych występujących w roztworach oprócz takich parametrów jak: stężenie, czas starzenia, moduł krzemianowy ( $M_k$ ), pH [4], duży wpływ wywiera także technologia i metody ich otrzymywania [45, 53].

W drugim etapie badań określono właściwości i struktury stężonych (fabrycznych) szkieł wodnych krajowych, szwedzkich i niemieckich z zastosowaniem wielu nowoczesnych metod i technik badawczych.

Określono skład molekularny stężonych szkieł wodnych na przykładzie szkła wodnego sodowego. Założywszy, że stężone roztwory krzemianów alkalicznych są mieszaniną oligomerycznych rozgałęzionych, usieciowanych tj.  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  i jego jony jako produkty dysocjacji oraz polianiony o liczbie atomów Si < 12 i polimerycznych anionów, podjęto próbę ustalenia udziału (w %) tych zespołów strukturalnych w roztworze [28, 29].

Stwierdzono, że skład molekularny stężonych roztworów krzemianów sodu zależy od modułu krzemianowego oraz technologii ich otrzymywania [28, 29, 45, 52, 53].

Następnie porównano właściwości krajowych szkieł wodnych z roztworami krzemianów wyprodukowanych w Szwecji (Göteborg) i Niemczech (Dehntitz) [45, 52]. Charakterystykę wybranych szkieł wodnych krajowych oraz wybranych niemieckich i szwedzkich zastosowanych w drugim etapie badań przedstawiono w Tabelach 1 i 2.

Tabela 2. Skład szwedzkich (1–5) i niemieckich (6–8) krzemianów sodowych

| Rodzaj szkła wodnego | $X_{\text{Na}_2\text{O}}$ ,<br>% wag. | $X_{\text{SiO}_2}$ ,<br>% wag. | Wzór                                  |
|----------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| 1                    | 9,2                                   | 29,1                           | $\text{Na}_2\text{O}3,26\text{SiO}_2$ |
| 2                    | 9,1                                   | 29,0                           | $\text{Na}_2\text{O}3,29\text{SiO}_2$ |
| 3                    | 9,8                                   | 31,0                           | $\text{Na}_2\text{O}3,26\text{SiO}_2$ |
| 4                    | 7,0                                   | 22,0                           | $\text{Na}_2\text{O}3,24\text{SiO}_2$ |
| 5                    | 8,5                                   | 28,1                           | $\text{Na}_2\text{O}3,41\text{SiO}_2$ |
| 6                    | 9,4                                   | 30,5                           | $\text{Na}_2\text{O}3,35\text{SiO}_2$ |
| 7                    | 9,5                                   | 29,8                           | $\text{Na}_2\text{O}3,24\text{SiO}_2$ |
| 8                    | 9,6                                   | 31,9                           | $\text{Na}_2\text{O}3,43\text{SiO}_2$ |

### 3. TECHNIKI ANALITYCZNE STOSOWANE W BADANIACH WŁAŚCIWOŚCI I STRUKTURY KRZEMIANÓW

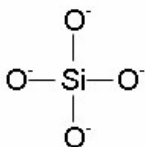
W badaniach prowadzonych w celu poznania właściwości i struktury szkieł wodnych najczęściej stosuje się następujące metody:

- turbidymetryczną (opartą na pomiarze pod pewnym kątem promieniowania rozproszonego przez uprzednio otrzymany rozpuszczalny, koloidalny krzemian badanej soli),
- spektroskopię  $^{29}\text{SiMRJ}$  i IR,
- molibdenianową (spektrofotometrię opartą na pomiarze kinetyki syntezy kwasu  $\beta$ -molibdenokrzemowego),
- spektrofotometryczną (opartą na zastosowaniu barwników kationowych),
- metodę tzw. Poly-Quat (opartą na pomiarze kinetyki syntezy żelu krzemooorganicznego w układzie złożonym ze szkła wodnego i spolimeryzowanej soli amoniowej(IV) – chlorku diallylodimetyloammoniumowego (PQ),
- potencjometryczną i wiskozymetryczną.

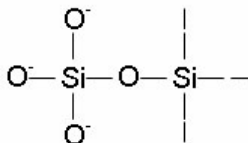
**I. Metoda turbidymetryczna** polega na otrzymaniu rozpuszczalnego, koloidalnego krzemianu badanej soli w wyniku reakcji rozpuszczalnych form krzemianowych z badaną solą oraz na pomiarze natężenia promieniowania rozproszonego przez utworzony krzemian badanej soli [29, 52, 53]. Zdolność do powstawania krzemianu badanej soli i charakter zmian natężenia rozproszonego promieniowania zależą od składu molekularnego roztworu krzemianu i  $M_k$ . Duży wpływ na przebieg reakcji ma obecność zanieczyszczeń, tj. obcych jonów, wprowadzonych technologicznie podczas otrzymywania szkła wodnego [52, 53]. Metoda ta oparta jest na pomiarach zmętnienia badanego układu w funkcji czasu. Mętność m.in. szkła wodnego

związana jest bezpośrednio z teorią rozpraszania światła. Ta optyczna własność roztworu, definiowana jako mętność (zmętnienie) jest wzajemnym oddziaływaniem pomiędzy natężeniem światła i cząsteczkami rozproszonymi w roztworze [29, 52, 53]. We wszystkich badanych układach, w których tworzą się koloidalne krzemiany charakter przebiegu tzw. krzywych zmętnienia jest ściśle związany z rodzajem szkła wodnego oraz typem powstałej soli.

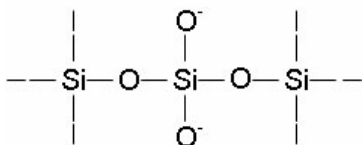
**II. Metoda  $^{29}\text{SiMRJ}$ .** Na podstawie analizy widm  $^{29}\text{SiMRJ}$  uzyskano również znaczną liczbę informacji o strukturze roztworów krzemianów. Wiadomo, że jądra krzemu w różnym otoczeniu mają odmienne wartości stałych ekranowania i wchodzą w rezonans z promieniowaniem elektromagnetycznym o danej częstotliwości ( $\nu$ ) przy różnych natężeniach pola magnetycznego. Można więc na podstawie wielkości przesunięcia chemicznego ( $\delta$ ) badać występowanie w roztworze krzemianu rozmaitych zespołów strukturalnych, których najmniejszym elementem jest czworościan (tetraedr)  $\text{SiO}_4$ . Stwierdzono, że w roztworach szkieł wodnych można zaobserwować pięć zespołów strukturalnych: od monomerycznych (oznaczonych  $Q^0$ )  $\delta = -71$  ppm



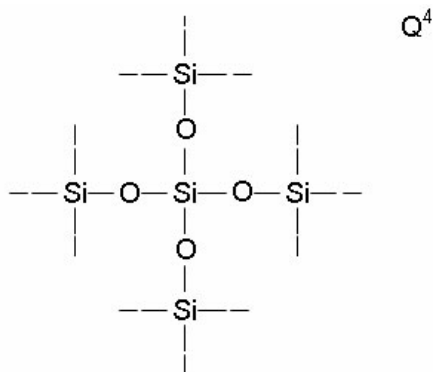
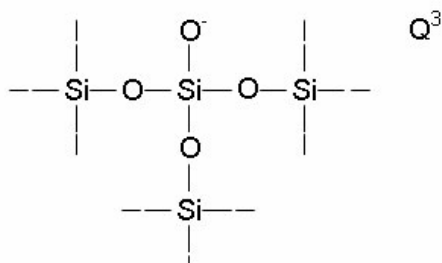
poprzez dimeryczne ( $Q^1$ )  $\delta = -79,5$  ppm



trimeryczne ( $Q^2$ ): pierścieniowe  $\delta = -81$  ppm i liniowe  $\delta = -87,6$  ppm



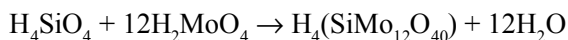
do polianionów krzemianowych rozgałęzionych ( $Q^3$ )  $\delta = -96,5$  ppm i usieciowanych ( $Q^4$ )  $\delta = -106$  ppm.



Górny indeks przy symbolu Q oznacza liczbę wiązań siloksanowych –Si–O–Si–, utworzonych z udziałem danego atomu Si.

Zawartość poszczególnych struktur zależy przede wszystkim od modułu krzemianowego i stężenia krzemianu [25–27, 54–58]. Na podstawie spektroskopii <sup>29</sup>SiMRJ dokonano próby oceny zawartości poszczególnych form krzemianowych, tzn. ich procentowych udziałów w roztworach różnomodułowych szkieł wodnych [29, 59–66].

**III. Metoda molibdenianowa** polega na otrzymaniu rozpuszczalnego kwasu molibdenokrzemowego (H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) o żółtym zabarwieniu, w wyniku reakcji przebiegającej w mieszaninie składającej się z krzemianu, kwasu nieorganicznego (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i molibdenianu amonu zgodnie z równaniem:



oraz na pomiarze absorbancji utworzonego heteropolikwasu [28, 29, 67–74]. W zależności od warunków mogą się tworzyć dwie odmiany kwasu molibdenokrzemowego ( $\alpha$  i  $\beta$ ). Wybiera się syntezę formy  $\beta$ -heteropolikwasu, ponieważ jego roztwory cechują: większa absorbancja i większa trwałość, a ponadto w wymaganym dla tej syntezy zakresie wartości pH (1,0–1,8) formy krzemianowe są trwalsze. Szybkość powstawania kwasu molibdenokrzemowego zależy od składu molekularnego roztworów krzemianu.

Wykorzystując metodę molibdenianową można określić udział określonych zespołów form krzemianowych w roztworach szkieł wodnych. Metoda ta – podobnie jak i pozostałe stosowane podczas badania wodnych roztworów krzemianów alkalicznych – nie prowadzi do uzyskania wszystkich informacji o składzie roztworu; w sposób przybliżony opisuje jednak jego skład molekularny [28, 29, 53].

**IV. Metoda spektrofotometryczna.** Stwierdzenie, że w stężonym roztworze krzemianu występują polianiony krzemianowe o rozmiarach charakterystycznych dla cząstek koloidalnych potwierdza przypuszczenie, że roztwory krzemianów można traktować m. in. jako nieorganiczne koloidy (p. 1.3). W związku z tym zastosowano metodę spektrofotometryczną opartą na zastosowaniu barwników kationowych [8, 28, 29, 38–40, 57, 75], którym przypisuje się oddziaływania typu elektrostatycznego z ujemnie naładowanymi cząsteczkami koloidalnymi. Jako barwniki kationowe najczęściej stosuje się chlorek pinacyjanolu, błękit metylenowy, fiolet krystaliczny, safraniana T. Wybór barwników podyktowany był ich nieskomplikowanym widmem (charakteryzują się one obecnością dwóch pasm  $\alpha$  i  $\beta$  lub jednego w przypadku safraniny T).

**V. Metoda Poly–Quat** oparta jest na pomiarze kinetyki syntezy żelu krzemooorganicznego w układzie złożonym ze szkła wodnego i spolimeryzowanej soli ammoniowej(IV). Szybkość tworzenia się żelu zależy od stopnia kondensacji krzemianu i soli ammoniowej a także od obecności dodatków (zanieczyszczeń technologicznych) wpływających na kondensację obu składników układu. Jako sól ammoniową zastosowano chlorek diallylodimetyloammonioowy (PQ) [28, 29].

**VI. Metoda potencjometryczna** [4, 70–76] polega na pomiarze siły elektromotorycznej (pH) układów zawierających szkła wodne w funkcji najważniejszych parametrów uwzględnionych w innych technikach eksperymentalnych zaś metoda wiskozymetryczna w przypadku roztworów rozcieńczonych oparta jest na pomiarze lepkości zaś w odniesieniu do roztworów stężonych polega na pomiarze zmian ilości gęstości i lepkości w funkcji m.in.  $M_k$ , stężenia, pH, obecności elektrolitów, itp. [4, 76–82].

## PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ UZYSKANYCH Z WYKORZYSTANIEM RÓŻNYCH TECHNIK ANALITYCZNYCH

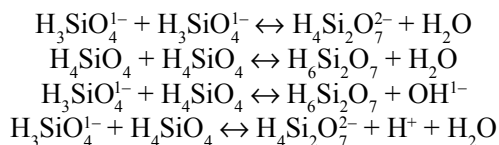
Na podstawie rezultatów badań uzyskanych wymienionymi metodami przedstawiono zakresy wartości parametrów m.in.  $M_k$ , stężenia, pH, czasu starzenia, w których układy zawierające szkło wodne charakteryzują się pewną stabilnością.

1. Wartość pH roztworów krzemianów zależy od stężenia,  $M_k$ , czasu przechowywania roztworów [4, 54].

Roztwory krzemianów mają odczyn alkaliczny. Dla każdego rodzaju szkła wodnego wartość pH rośnie w miarę wzrostu stężenia, a zmiany te są najwyraźniejsze w roztworach rozcieńczonych ( $c < 2 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>).

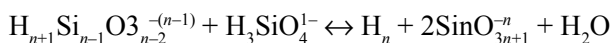
Dla każdego krzemianu następuje spadek wartości pH w miarę upływu czasu. Jednoczesne uwzględnienie wpływu czasu i stężenia na wartość pH wskazuje, że największe różnice zmian pH obserwuje się w roztworach rozcieńczonych.

Przebieg zależności zmian pH w funkcji stężenia krzemianów umożliwia ustalenie pierwszej, granicznej wartości stężenia krzemianu ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>), powyżej której w wyniku kondensacji zachodzącej zgodnie z równaniami:



występują wyraźne zmiany pH.

Ponadto dla krzemianów wysokomodułowych istnieje druga graniczna wartość stężenia krzemianu ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>), powyżej której pojawiają się w roztworze formy wyżej skondensowane, tj. żol kwasu krzemowego i jego jonów, który po etapie żelowania, odwodniony daje SiO<sub>2</sub>.



Znaczniejsza kondensacja zachodząca w rozcieńczonych roztworach krzemianów w zakresie pH od 5,5 do 7,5 wskazuje na podobne zachowanie się roztworów stężonych, w których największą szybkość tworzenia żelu obserwuje się dla pH = 6,8 [77].

Uzyskany rezultat jest zgodny z badaniami Kulskiego i wsp. [83] nad kinetyką kondensacji kwasu ortokrzemowego, w których maksimum szybkości tej reakcji obserwowano w zakresie pH od 6 do 8 oraz z wynikami Debye'a i Naumana [84] nad rozpraszaniem światła, którzy maksimum szybkości polikondensacji kwasu ortokrzemowego i jego jonów pod wpływem kwasu solnego jako czynnika żelującego określili dla pH równego 7,6. Podobne rezultaty zawarte są w pracy Hinza [85].

2. Lepkość roztworów wzrasta ze wzrostem stężenia krzemianu.

3. Zróżnicowany skład molekularny szkieł wodnych, ustalony na podstawie metody molibdenianowej i spektroskopii <sup>29</sup>SiMRJ, ma odzwierciedlenie w charakterze widm absorpcyjnych barwników kationowych i widm <sup>29</sup>SiMRJ. Nowe pasmo barwnika – oznaczone γ – pochodzi od układu „krzemian skondensowany–barwnik”.

4. Szybkość syntezy kwasu β-molidenokrzemowego zależy od formy krzemianu reagującej z kwasem molibdenowym. Tak zwane zależności molibdenianowe posłużyły do ustalenia zakresów stężeń, w których kwas β-molibdenokrzemowy otrzymuje się w wyniku reakcji kwasu molibdenowego z monomerami ( $c < 2 \cdot 10^{-3}$



mol/dm<sup>3</sup>), dimerami ( $2 \cdot 10^{-3} < c < 5 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>) i formami krzemianowymi wyżej skondensowanymi ( $c > 5 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>).

W przypadku roztworów stężonych szkieł wodnych zaletą metody molibdenianowej jest możliwość określenia procentowych udziałów krzemionki w formie aktywnej, zdolnej do tworzenia heteropolikwasu  $H_4(SiMo_{12}O_{40})$  i nieaktywnej, która nie tworzy kwasów molibdenokrzemowych. W roztworach stężonych szkieł wodnych zawartość  $SiO_2$  w formie nieaktywnej jest porównywalna zaś udział formy aktywnej maleje ze wzrostem stosunku molowego Si:Na czyli ze wzrostem  $M_k$ .

5. Od rodzaju form krzemianowych zależy również oddziaływanie krzemianów z kationami, które decydują o twardości wody. Po przekroczeniu stężenia krzemianu rzędu  $10^{-3}$  [mol/dm<sup>3</sup>] następuje zmiana zdolności wiązania jonów  $Ca^{2+}$  przez krzemiany. Spadek tych zdolności związany jest z kondensacją anionów krzemianowych i kwasu ortokrzemowego. Jeżeli stężenie krzemianu ma wartość mniejszą niż graniczne stężenie, to wprowadzenie jonów wapnia do układu nie powoduje wytrącania osadów. Korzystne jest to przy stosowaniu krzemianów w procesie uzdatniania wody [1].

W obszarze stężeń, w którym możliwa jest kondensacja anionów krzemianowych i kwasu ortokrzemowego, dodatek jonów wapnia powoduje wytrącanie się osadów. Jest to korzystne w przypadku stosowania krzemianów w ochronie antykorozyjnej [1].

Reasumując, układy zawierające krzemiany o  $2,0 < M_k < 3,4$  nie są stabilne, cechuje je charakterystyczna wartość stężenia krzemianów (ok.  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>), powyżej której można zaobserwować dość wyraźne zmiany pewnych właściwości układu. W układach zawierających znacznie większą ilość krzemianu wysokomodułowego występuje druga, graniczna wartość stężenia krzemianu większa od  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, powyżej której następuje ponowna zmiana pewnych właściwości układu. Wnioskowano, że w zakresie stężeń krzemianu poniżej  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> w roztworze występują przede wszystkim monomeryczne formy krzemianowe ( $H_3SiO_4^-$ ,  $H_4SiO_4$ , a nawet  $H_2SiO_4^{2-}$ ). Powyżej pierwszego stężenia granicznego dominującą formę stanowią dimery, zaś dalszy wzrost stężenia prowadzi do form skondensowanych, co można zaobserwować w roztworach krzemianów wysokomodułowych. Polikondensacja krzemianów w roztworach stężonych przebiega aż do wytworzenia krzemionki. Szybkość polikondensacji kwasu krzemowego zależy od wartości pH. To pH decyduje o stabilności form krzemianowych w roztworze wodnym. Na podstawie badań ustalono zakres pH, w którym kondensacja i tworzenie się żelu przebiega z największą szybkością (pH = 5,5–7,5).

Proces polikondensacji (żelowania) różnych form krzemianowych zależy, oprócz pH, od  $M_k$ , stężenia, temperatury, czasu starzenia, obecności elektrolitów nieorganicznych i organicznych.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] W. Koźlak, *Wiad. Chem.*, 2005, **59**, 791.
- [2] J.G. Vail, *Soluble Silicates*, Reinhold, New York, 1952.
- [3] H.H. Weldes, K.R. Lange, *Ind. Eng. Chem.*, 1969, **61**, 29.
- [4] W. Koźlak, *Studia nad niektórymi właściwościami i strukturą wodnych roztworów krzemianów technicznych*, rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, 1980.
- [5] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Ed. J. Wiley, New York, 1979.
- [6] R.K. Iler, *Soluble Silicates*, Ed. J.S. Falcone, ASC Symposium Series, 1982, **194**, 95
- [7] E. Thilo, *Uspiechi chemii silikatow, Nauka i czelowieczestwo*, Izd. AN SSSR, 1970, 382.
- [8] R.E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 1969, **18**, 149.
- [9] R.F. Mortlock, A.F. Bell, C.J. Radke, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 9519.
- [10] W.M. Hendricks, A.F. Bell, C.J. Radke, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 1513.
- [11] S.D. Kinrade, D.L. Pole, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 4558.
- [12] L.I. Peregudova, N.B. Uriev, A.P. Izhik, *Kolloidn. Zh.*, 1993, **55**, 74.
- [13] A.N. Krasovskij, B.P. Nikolaev, A.M. Shlyakov, S.S. Mnatsakanov, *Kolloidn. Zh.*, 1994, **56**, 371.
- [14] J.A. Duff, F.G.K. Baucke, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 9189.
- [15] M. Dietzel, E. Usdowski, *Colloid Polym. Sci.*, 1995, **273**, 590.
- [16] S.S. Ishchenko, A.B. Pridatko, T.I. Novikova, E.V. Lebedev, *Vysokomol. Soedin.*, 1996, **38**, 786.
- [17] V.R. Main, *J. Phys. Chem.*, 1926, **30**, 535.
- [18] E. Thilo, W. Miedreich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1951, **267**, 76.
- [19] E. Thilo, *Z. Elektrochem.*, 1957, **61**, 27.
- [20] E. Thilo, G. Kruger, *Z. Elektrochem.*, 1957, **61**, 24.
- [21] J.D.H. Strickland, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 872.
- [22] V.W. Truesdale, J.Ch. Smith, P.J. Smith, *Analyst*, 1975, **100**, 203, 797; 1976, **101**, 19.
- [23] V.W. Truesdale, J.Ch. Smith, P.J. Smith, *Analyst*, 1977, **102**, 73.
- [24] H. Stade, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1978, **441**, 29; 1978, **446**, 5.
- [25] D. Hoebbel, R. Ebert, *Z. Chem.*, 1988, **28**, 41.
- [26] D. Hoebbel, R. Ebert, W. Wieker, E. Assmann, H. Mende, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1988, **558**, 171.
- [27] R. Ebert, D. Hoebbel, R. Ohme, R. Ballschuh, *Silikattechnik*, 1987, **38**, 198.
- [28] W. Koźlak, *Pol. J. Appl. Chem.*, 2005, **49**, 297.
- [29] W. Koźlak, *Przemysł Chem.*, 1992, **71**, 279.
- [30] N.K. Ivanov, T.G. Gurjewa, *Tr. Tjum. Ind. Inst.*, 1974, **22**, 86, 92, 180.
- [31] N.K. Ivanov, T.G. Gurjewa, M.S. Zacharow, *Zh. Obshch. Khim.*, 1973, **43**, 254; 1974, **44**, 964.
- [32] N.K. Ivanov, A.M. Arbuzow, N.W. Woroncowa, L.W. Zyrjakowa, *Zh. Prikl. Khim.*, 1976, **49**, 1897; 1978, **51**, 572.
- [33] R.V. Nauman, P. Debye, *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 435.
- [34] A.P. Brady, A.G. Brown, H. Huff, *J. Colloid. Sci.*, 1953, **8**, 253.
- [35] J.E. Smith, H.L. Jones, *J. Phys. Chem.*, 1934, **38**, 243.
- [36] S.E. Sheppard, A.L. Geddes, *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**, 63.
- [37] M.L. Corrin, H.B. Klerens, W.D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 2460.
- [38] R.C. Merrill, R.W. Spencer, R. Getty, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2460.
- [39] R.C. Merrill, R.W. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3683; 1950, **72**, 2894, 3295.
- [40] B. Carrol, E. Freeman, *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 335.
- [41] B. Carrol, A.W. Thomas, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1336.
- [42] J. Pysiak, W. Koźlak, *Chem. Stos.*, 1980, **24**, 231.
- [43] W. Koźlak, J. Pysiak, *Proceedings of VII National Conference on Spectroscopy with Foreigner Guests Participation*, Słoneczny Brzeg (BRL) 1976.

- [44] N.I. Licow, W.I. Nikołajewska, A.A. Kaczan, *Ukr. Khim. Zh.*, (Russ. Ed.), 1978, **44**, 1275.
- [45] W. Kozłak, *Pol. J. Appl. Chem.*, 2005, **49**, 227.
- [46] H.T. Tieu, *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**, 350.
- [47] L.H. Allen, E. Matijevec, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1969, **31**, 287.
- [48] Th.F. Fadros, L. Lyklema, *J. Electroanal. Chem.*, 1968, **17**, 267.
- [49] C.J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **100**, 31.
- [50] C.F. Baes, R.E. Mesmer, *The hydrolysis of Cations*, Ed. J. Wiley, New York, 1972.
- [51] Strona w sieci Internet: [www.fabrykabe.pl/pdfs/system\\_novalitl.pdf](http://www.fabrykabe.pl/pdfs/system_novalitl.pdf)
- [52] W. Kozłak, *Ann. Pol. Chem. Soc.*, 2004, **3**, 252.
- [53] W. Kozłak, *Chemik* (cz. I i II), przesłano do druku.
- [54] L.S. Glasser, *Chem. Brit.*, 1982, 18.
- [55] G. Engelhardt, D. Zeigan, H. Jancke, D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1975, **418**, 17.
- [56] D. Hoebbel, G. Garzo, G. Engelhardt, A. Till, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1979, **450**, 5.
- [57] R.K. Harris, R.H. Newman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1977, **73**, 1204.
- [58] D. Hoebbel, G. Garzo, G. Engelhardt, R. Ebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1980, **465**, 15.
- [59] K.R. Anderson, L.S. Glasser, D.N. Smith, *Soluble Silicates*, Ed. J.S. Falcone, ACS Symposium Series, 1982, **194**, 115.
- [60] R.K. Harris, J. Jones, C.T.G. Knight, *J. Mol. Structure*, 1980, **69**, 95.
- [61] R.K. Harris, C.T.G. Knight, W.E. Hull, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 1577.
- [62] A.R. Siedle, R.A. Newmark, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 1240.
- [63] R.K. Harris, C.T.G. Knight, *J. Mol. Struct.*, 1982, **78**, 273; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1983, **79**, 1539; *J. Mol. Liquids*, 1984, **29**, 63.
- [64] I.L. Svenson, S. Sjöberg, L.O. Ohman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1986, **82**, 3635.
- [65] C.T.G. Knight, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 1457.
- [66] S.D. Kinrade, T.W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 4253.
- [67] E. Thilo, W. Wieker, H. Stade, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1965, **340**, 261.
- [68] J.D.H. Strickland, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 862; 868; 872.
- [69] P.G. Brewer, J.P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, 1966, **35**, 514.
- [70] L.G. Hargis, *Anal. Chem.*, 1970, **42**, 1494; 1497.
- [71] J.D. Ingle, S.R. Crouch, *Anal. Chem.*, 1971, **43**, 7.
- [72] V.M. Truesdale, J.C. Smith, *Analyst*, 1975, **100**, 203; 1976, **101**, 19; 1977, **102**, 73.
- [73] H. Stade, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1978, **441**, 29; 1978, **446**, 5.
- [74] G.B. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5655.
- [75] P. Dan, I. Willner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1984, 455.
- [76] J. Pysiak, W. Kozłak, Glinka A., *Chem. Stos.*, 1977, **21**, 413.
- [77] W. Kozłak W., J. Pysiak, *Chem. Stos.*, 1984, **28**, 489.
- [78] W. Kozłak W., J. Pysiak, *Przemysł Chem.*, 1991, **70**, 132.
- [79] W. Kozłak, J. Pysiak, *Chem. Stos.*, 1989, **33**, 231.
- [80] L.H. Allen, E. Matijevec, *J. Coll. Interf. Sci.*, 1969, **31**, 287; 1970, **33**, 420; 1971, **35**, 66.
- [81] S.K. Milonicz, W.L. Razin, J.T. Frołow, *Kolloidn. Zh.*, 1980, **42**, 147; 1979, **41**, 628.
- [82] N.A. Szabanowa, W.W. Popow, J.T. Frołow, *Kolloidn. Zh.*, 1984, **46**, 749.
- [83] L.A. Kulskij, W.F. Nakorcziewskaja, W.A. Slipczenko, *Aktiwnaja krieimniekislota i problema kaczestwa wody*, Izd. Naukowa Dumka, Kijów, 1969.
- [84] P. Debye, R.V. Nauman, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 664; 1961, **65**, 8.
- [85] W. Hinz, B.1, *Die Silicate und Ihre Untersuchungsmethoden*, VEB Verlag Für Bauwesen, Berlin, 1970.



# ZASTOSOWANIE EKSTRAKЦИИ WSPOMAGANEJ PROMIENIOWANIEM MIKROFALOWYM W KONTROLI ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA

## MICROWAVE-ASSISTED EXTRACTION (MAE) OF POLLUTANTS CONTROL OF ENVIRONMENT

**Krystyna Srogi**

*Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla,  
ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze*

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Rozkład próbek środowiskowych
2. Ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym (MAE) w analizie próbek środowiskowych
  - 2.1. Czas trwania procesu ekstrakcji
  - 2.2. Natura rozpuszczalnika
  - 2.3. Temperatura
  - 2.4. Moc promieniowania mikrofalowego
  - 2.5. Matryca
3. Zastosowanie MAE w analizie zanieczyszczeń środowiska
  - 3.1. Polichlorobifenyle – PCB
  - 3.2. Pestycydy
  - 3.3. Fenole
  - 3.4. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne – WWA
4. Wnioski

Piśmiennictwo cytowane

---



**Dr Krystyna Srogi** jest absolwentem Wydziału Analityki Medycznej Śląskiej Akademii Medycznej w Sosnowcu. W latach 1996–2002 studiowała chemię w ramach studiów doktoranckich na Wydziale Chemii Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Tematem rozprawy doktorskiej, zakończonej w 2002 z uzyskaniem tytułu doktora nauk chemicznych była absorpcyjna spektrometria atomowa i pulsowa polarografia różnicowa w analizie produktów i odpadów z przeróbki paliw stałych i w analizie mchów, z uwzględnieniem kontroli jakości uzyskiwanych wyników analitycznych z wykorzystaniem elementów Systemu

Kontroli i Zapewnienia Jakości.

Jest współautorem 8 publikacji, autorem 7 publikacji.

## ABSTRACT

The use of microwave energy in sample treatments has attracted growing interest in the past few years. Initially, it was applied to the mineralization of samples. In recent years, numerous applications have reported the use of microwaves for assisting the extraction of organic compounds and organometallic compounds from various environmental matrices. In fact, the use of microwave energy to aid organic extraction was first achieved using conventional household systems in the late 1980s. Thus, in the past few years, numerous compounds have been extracted by microwave-assisted extraction (MAE) from several matrices, with special emphasis on environmental applications.

Microwave-assisted extraction (MAE) is a process of using microwave energy to heat solvents in contact with a sample in order to partition analytes from the sample matrix into the solvent. The ability to rapidly heat the sample solvent mixture is inherent to MAE and the main advantage of this technique. By using closed vessels the extraction can be performed at elevated temperatures accelerating the mass transfer of target compounds from the sample matrix. A typical extraction procedure takes 15–30 min and uses small solvent volumes in the range of 10–30 ml. These volumes are about 10 times smaller than volumes used by conventional extraction techniques. In addition, sample throughput is increased as several samples can be extracted simultaneously. In most cases recoveries of analytes and reproducibility are improved compared to conventional techniques, as shown in several applications. This review gives a brief theoretical background of microwave heating and the basic principles of using microwave energy for extraction. It also attempts to summarize all studies performed on closed-vessel MAE until now. The influences of parameters such as solvent choice, solvent volume, temperature, time and matrix characteristics (including water content) are discussed.

This article reviews the application of microwave energy to the extraction of organic and organometallic compounds from environmental samples, namely: polychlorinated biphenyls (PCBs), pesticide, phenol, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and dioxins.

**Key words:** microwave-assisted extraction (MAE), sample of environment, PCB, PAH, dioxins

**Słowa kluczowe:** ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym, próbki środowiskowe, PCB, WWA, dioksyny

---

---

## WPROWADZENIE

Według coraz powszechniejszych opinii analityka i monitoring zanieczyszczeń środowiska stanowią dwa filary, na których opiera się cała wiedza o zagrożeniach środowiska. Trzeba być przy tym świadomym, że analityka ani też monitoring nie rozwiązują żadnego problemu dotyczącego zanieczyszczenia czy degradacji poszczególnych elementów środowiska. Jest to jedynie potężne narzędzie mogące dostarczyć niezbędnych informacji do rzetelnej oceny stanu środowiska, jak i zachodzących w nim zmian, a także do podjęcia właściwych decyzji w zakresie działań sozotechnicznych [1].

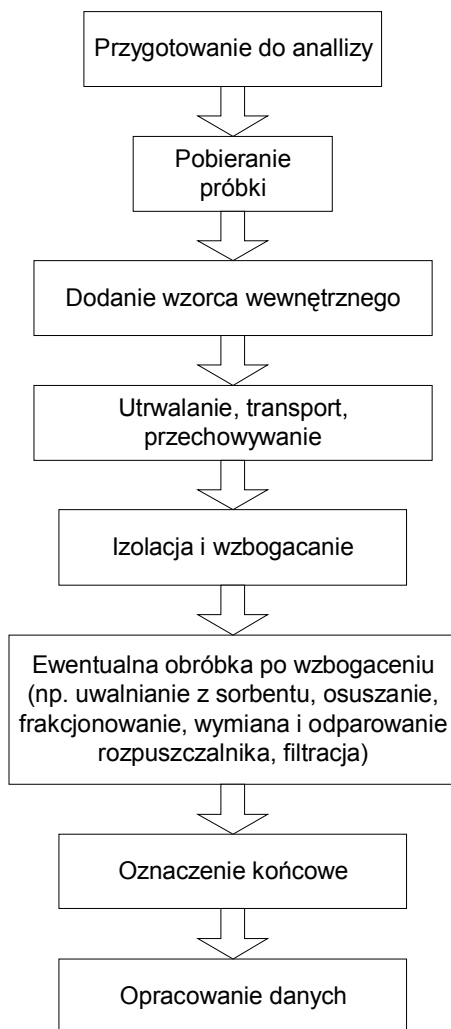
Zanieczyszczenia środowiska można podzielić na biologiczne, fizyczne, radioaktywne, oraz chemiczne organiczne i nieorganiczne. Związki mające szkodliwy wpływ na zdrowie człowieka określane są jako ekotoksyny, natomiast dyscyplina nauki zajmująca się analizą wymienionych związków określana jest chemią analityczną środowiska, lub chemią ekoanalityczną [2]. Główne grupy związków organicznych powodujące zanieczyszczenia środowiska to:

- trihalogenometany,
- inne lotne związki fluorowcoorganiczne,
- lotne węglowodory (ropopochodne),
- pestycydy,
- polichlorowane bifenyle,
- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne,
- fenole,
- polichlorowane dibenzofurany i dibenzodioksyny,
- związki powierzchniowo czynne.

W wielu przypadkach niezbędnym elementem procesu analizy oznaczenia zawartości w/w związków organicznych jest izolacja z matrycy oraz ich wzbogacenie przed ostatecznym oznaczeniem końcowym. Izolacja i wzbogacenie jest niezbędne z powodu niedoskonałości dostępnych metod analitycznych. W wielu bowiem przypadkach nie są one wystarczająco czułe, aby oznaczenia końcowe przeprowadzić bezpośrednio z pobranej próbki oraz oznaczyć składniki śladowe [3]. Proces analizy jest kilkietapowy, i składa się z pobrania próbki do analizy, izolacji i wzbogacania oraz przygotowania już wyizolowanych analitów do oznaczeń końcowych. Opracowano wiele metod izolacji i wzbogacania, a do najczęściej stosowanych można zaliczyć ekstrakcję rozpuszczalnikiem, sorpcję na stałych sorbentach, wymrażanie, liofilizację, destylację próżniową, destylację z parą wodną, procesy membranowe (odwróconą osmozę, ultrafiltrację, dializę).

Ogólny schemat analizy śladowych zanieczyszczeń organicznych przedstawiono na Rys. 1 [3].





Rysunek 1. Ogólny schemat analizy śladowych zanieczyszczeń organicznych [3]

Interesującą odmianą ekstrakcji w układzie ciecz–ciało stałe (*liquid–solid extraction*, LSE) próbek środowiskowych jest ekstrakcja przy użyciu promieniowania mikrofalowego (MAE – *Microwave-Assisted Extraction* – ekstrakcja wspomagana mikrofalami) [4, 5]. Mikrofałe były początkowo wykorzystywane w przemyśle rolnospożywczym do kondycjonowania produktów. Obecnie energia mikrofal jest wykorzystywana do wspomagania procesów ekstrakcji analitów z próbek stałych i ciekłych za pomocą rozpuszczalnika [1]. Proces przebiega z wykorzystaniem zjawiska absorpcji składowej elektrycznej promieniowania elektromagnetycznego jakim jest promieniowanie mikrofalowe, przez cząsteczki związków chemicznych zarówno w układzie otwartym (w warunkach ciśnienia atmosferycznego) jak i zamkniętym

(w warunkach kontrolowanego ciśnienia i temperatury). Procesy ekstrakcji prowadzi się w bombach teflonowych [4], kwarcowych lub w naczyniach wykonywanych z materiałów kompozytowych. Najczęściej używanymi rozpuszczalnikami są: dichlorometan oraz mieszanina aceton–heksan.

Promieniowanie mikrofalowe stosowane jest również w syntezie organicznej celem skrócenia czasu reakcji, a także niekiedy do zwiększenia selektywności procesu. Obecnie stosuje się cztery metody. Pierwsza z nich polega na ogrzewaniu mieszaniny reakcyjnej w otwartym naczyniu z zastosowaniem wysokowrzącego rozpuszczalnika i utrzymaniu temperatury poniżej temperatury wrzenia rozpuszczalnika. Druga, w której można stosować niskowrzące rozpuszczalniki, wymaga umieszczenia naczynia reakcyjnego pod chłodnicą zwrotną w piecu mikrofalowym, co pociąga za sobą modyfikacje pieca, jeśli nie jest on do tego przystosowany. Kolejna metoda, nazywana metodą ciśnieniową, polega na ogrzewaniu mieszaniny reakcyjnej w szczelnie zamkniętym naczyniu ciśnieniowym. Ostatnia z metod to metoda bezrozsączalnikowa, polegająca na ogrzewaniu w otwartym naczyniu reagentów zaadsorbowanych na nośnikach stałych (żel krzemionkowy, tlenek glinu, zeolity, grafit). W metodzie tej wykorzystuje się również systemy bezrozsączalnikowej katalizy międzyfazowej z zastosowaniem typowych katalizatorów międzyfazowych [6].

Należy przypomnieć, że do wykrywania substancji szkodliwych, np. pestycydów, polichlorowanych bifenyli, dioksyn, stosowana jest rozwinięta w latach 60. XX wieku chromatografia cienkowarstwowa (*thin-layer chromatography* – TLC), ale zasadniczą metodą analityczną od lat 50. XX wieku pozostaje chromatografia gazowa (*gas-liquid chromatography* – GLC) z detektorem FID (*flame ionization detector*) lub ECD (*elektron capture detector*). W analizie stosuje się również spektrometrię mas (*mass spectrometry* – MS), która została wprowadzona jako detektor w 1957 roku i obecnie umożliwia oznaczanie substancji szkodliwych rzędu części na trylion (ppt) z jednoczesną ich identyfikacją. Szeroko stosowana jest również technika wysokosprawnej chromatografii cieczowej (*high-performance liquid chromatography* – HPLC) opracowana przez Horvatha w 1967 roku [1, 3].

Niniejsza praca dotyczyć będzie omówienia zagadnień związanych z ekstrakcją przy użyciu promieniowania mikrofalowego substancji szkodliwych dla zdrowia człowieka, czyli polichlorowanych bifenyli, pestycydów, fenoli, dioksyn i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

## 1. ROZKŁAD PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH

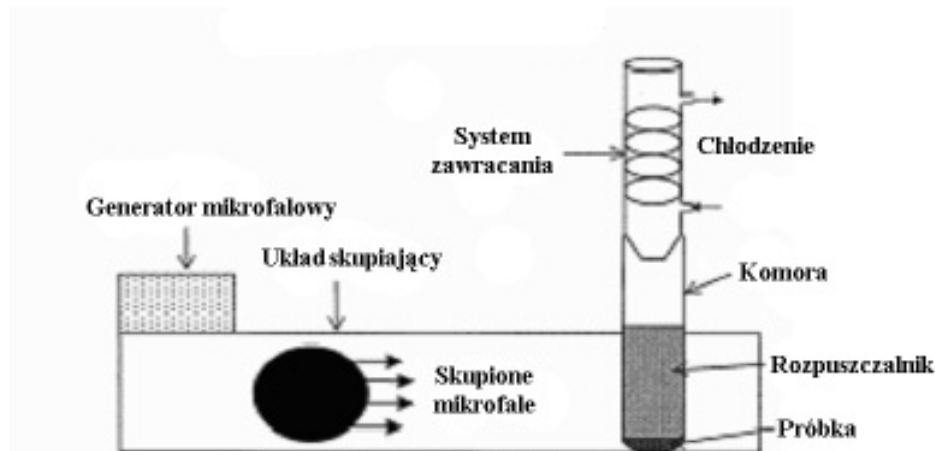
W 1975 r. Abu Samra i wsp. [7, 8] po raz pierwszy zaprezentowali zastosowanie promieniowania mikrofalowego (o częstotliwości 2450 MHz) celem rozkładu matrycy organicznej próbek roślinnych. Obecnie rozkład próbek przy użyciu energii promieniowania mikrofalowego, z uwagi na szybkość i wysoką efektywność pro-

cesu, jest szeroko rozpowszechniony w laboratoriach analiz środowiskowych (analitycznych) na całym świecie [9, 10].

W 1996 r. ukazała się obszerna praca przeglądowa [11] poświęcona szczegółowej dyskusji na temat zastosowania mineralizacji mikrofalowej na etapie rozkładu różnego rodzaju próbek, np. gleby, osadu, ścieków, materiału roślinnego i biologicznego oraz próbek geologicznych, żywności i materiałów syntetycznych.

Obecnie energia promieniowania mikrofalowego wykorzystywana jest również dla efektywnego procesu ekstrakcji związków organicznych z materiałów środowiskowych. Jak już wspomniano, ekstrakcja przy użyciu mikrofal może być prowadzona zarówno w układzie otwartym (MAE), jak i w zamkniętym: FMAE – *Focused Microwave Assisted Extraction* lub PMAE – *Pressurized Microwave Assisted Extraction* [12, 13].

Na Rysunku 2 przedstawiono schemat ekstrakcji z użyciem promieniowania mikrofalowego – FMAE [14, 15].



Rysunek 2. Schemat ekstrakcji z użyciem promieniowania mikrofalowego – FMAE

Należy podkreślić, że mikrofalowy rozkład ma również zastosowanie w analizie specjacyjnej (*Microwave Digestion for Speciation*) [13], oraz stosowany jest w układzie przepływowym – ciągłym (CFMD – *Continuous-Flow Microwave Digestion*) [16–22]. Z uwagi na ramy niniejszego opracowania, wymienione powyżej możliwości wykorzystania energii promieniowania mikrofalowego nie zostaną włączone do dyskusji.

## 2. EKSTRAKCJA WSPOMAGANA PROMIENIOWANIEM MIKROFALOWYM (MAE) W ANALIZIE PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH

Ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym (MAE – *Microwave-Assisted Extraction*) przebiega z wykorzystaniem zjawiska absorpcji składowej elektrycznej promieniowania mikrofalowego przez cząsteczki związków chemicznych [23, 24]. Energia proporcjonalna do wartości stałej dielektrycznej (stała dielektryczna:  $\epsilon'$  – określa zdolność próbki do zatrzymania składowej elektrycznej promieniowania mikrofalowego) powoduje rotację dipoli w polu elektrycznym (z reguły stosuje się urządzenia generujące promieniowanie o częstotliwości 2,45 GHz o mocy 600–700 W, co przy 5 min. czasie pracy daje około 11 kJ energii [30, 31]).

Skuteczność mineralizacji wspomaganej mikrofalami zależy od współczynnika rozproszenia ( $\text{tg } \delta$ ), definiowanego jako stosunek straty dielektrycznej próbki ( $\epsilon''$ ) do stałej dielektrycznej próbki ( $\epsilon'$ ):

$$\text{tg } \delta = \epsilon'' / \epsilon'$$

W momencie, kiedy mikrofałe penetrują próbkę, energia jest absorbowana zależnie od wartości współczynnika rozproszenia. Wartość przenikalności przyjmuje wartość nieskończoną dla materiałów całkowicie przepuszczających mikrofałe (układy polarne, roztwory jonowe czy kwasy [5]), natomiast dla materiałów odbijających, np. metali, ta wartość wynosi zero. Przenikalność najlepiej charakteryzuje współczynnik głębokości połowy mocy, który określa odległość od zewnętrznej powierzchni próbki do miejsca, w którym energię zredukowano do połowy wartości wyjściowej [1, 5].

W Tab. 1 podano wartości: stałą dielektryczną, moment dipolowy i współczynnik rozproszenia dla najczęściej stosowanych rozpuszczalników w procesach ekstrakcji. Przykładowo, porównanie dwóch rozpuszczalników wody i metanolu wskazuje, że metanol posiada mniejszą stałą dielektryczną, ale większą stratę dielektryczną aniżeli woda. To wskazuje na fakt, że metanol w porównaniu do wody ma mniejszą zdolność do pochłaniania składowej elektrycznej promieniowania mikrofalowego, ale większą zdolność do jej rozproszenia [5]. W układzie zamkniętym, często stosowanym w przypadku ekstrakcji MAE, rozpuszczalnik ogrzewa się powyżej swej wartości temperatury wrzenia, a to z kolei przyczynia się do wzrostu efektywności i szybkości procesu ekstrakcji. Wartości temperatur wrzenia stosowanych rozpuszczalników podano w Tab. 1.

Pierwsze zastosowanie ekstrakcji wspomaganej energią promieniowania mikrofalowego (MAE) datuje się od roku 1980 [25, 26]. I od tego czasu znacznie wzrasta użycie tej techniki ekstrakcji, szczególnie dla materiałów środowiskowych [27, 28].

Tabela 1. Charakterystyka stosowanych rozpuszczalników w procesie ekstrakcji [5]

| Rozpuszczalnik           | Stała dielektryczna <sup>a</sup> , $\epsilon'$ | Moment dipolowy <sup>b</sup> | Czynnik rozproszenia, $\text{tg } \delta (\times 10^{-4})$ | Temp. wrzenia <sup>c</sup> (°C) | Temp. – układ zamknięty <sup>d</sup> (°C) |
|--------------------------|--|------------------------------|--|---------------------------------|---|
| Aceton                   | 20,7   | –                            | –  | 56                              | 164                                       |
| Acetonitryl              | 37,5   | –                            | –  | 82                              | 194                                       |
| Etanol                   | 24,3   | 1,96                         | 2500   | 78                              | 164                                       |
| Metanol                  | 32,6   | 2,87                         | 6400   | 65                              | 151                                       |
| Heksan                   | 1,89   | –                            | –  | 69                              | –   |
| 2-propanol               | 19,9   | 1,66                         | 6700   | 82                              | 145                                       |
| Woda                     | 78,3   | 2,3                          | 1570   | 100                             | –   |
| Heksan/aceton (1:1, v/v) | –  | –                            | –  | 52                              | 156                                       |

<sup>a</sup> oznaczono w temp. 20°C.

<sup>b</sup> oznaczono w temp. 25°C.

<sup>c</sup> oznaczono przy ciśn. 101,4 kPa.

<sup>d</sup> oznaczono przy ciśn. 1207 kPa.

Ekstrakcję można prowadzić dwoma sposobami [1, 3]. Pierwszy z nich polega na użyciu rozpuszczalnika absorbującego mikrofałe (o wysokiej stałej dielektrycznej) [29]. Promieniowanie mikrofalowe powoduje ogrzanie rozpuszczalnika do temperatury wyższej od temperatury wrzenia (w warunkach normalnych) [32, 33] dzięki wysokiemu ciśnieniu panującemu wewnątrz bomby. Gorący rozpuszczalnik umożliwia szybką ekstrakcję analitów z matrycy. Ten sposób prowadzenia procesu znajduje zastosowanie do ekstrakcji WWA (wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych), pestycydów chloroorganicznych, PCBs (polichlorowanych bifenyli) z gleby i osadów [34, 35] czy z węgla [36].

Drugi sposób prowadzenia ekstrakcji polega na użyciu rozpuszczalnika nieabsorbującego mikrofał (o małej stałej dielektrycznej). Próbkę i rozpuszczalnik mogą być umieszczone w pojemniku zamkniętym (w warunkach kontrolowanej wartości ciśnienia i temperatury) lub otwartym (w warunkach ciśnienia atmosferycznego). Pod wpływem działania promieniowania rozpuszczalnik nie ulega ogrzaniu, ponieważ nie absorbuje składowej elektrycznej promieniowania mikrofalowego. Próbkę, zawierającą zwykle wodę lub inne związki o dużej stałej dielektrycznej, absorbuje mikrofałe i uwalnia ciepło do chłodnego rozpuszczalnika. Jest to sposób bardziej łagodny w porównaniu z poprzednim, może być użyty do ekstrakcji związków termolabilnych, np. pestycydów chloroorganicznych [3].

Należy zaznaczyć, iż tradycyjna ekstrakcja w aparacie Soxhleta oraz ekstrakcja wspomaganą energią mikrofał są szeroko stosowane, i posiadają zarówno wady jak i zalety [37, 38]. Ekstrakcja przy użyciu mikrofał umożliwia szybkie i efektywne pozyskiwanie analitów z matrycy (czas trwania ekstrakcji wynosi 15–30 minut [40],

natomiast ekstrakcja w aparacie Soxhleta trwa od 12 do 24 h [14, 39] lub od 6–48 h [3]).

Warto w tym miejscu przypomnieć, że zazwyczaj po ekstrakcji, przed przystąpieniem do oznaczeń, jest konieczne oddzielenie ekstraktu od matrycy próbki (dekantacja lub filtracja), dodatkowe wzbogacenie (odparowanie nadmiaru rozpuszczalnika) oraz oczyszczenie i osuszenie ekstraktu [1, 3].

Należy podkreślić, że czynnikami znacząco wpływającymi na efektywność procesu ekstrakcji są: czas trwania ekstrakcji [41, 42], temperatura, natura rozpuszczalnika, moc promieniowania mikrofalowego oraz rodzaj matrycy [14].

W Tab. 2 podano wady i zalety stosowanych technik ekstrakcji.

Tabela 2. Porównanie wad i zalet MAE z innymi technikami ekstrakcji [3, 14]

| Metoda   | Czas ekstrakcji      | Objętość rozpuszczalnika | Zalety   | Wady  |
|--|----------------------|--------------------------|--|---|
| MAE<br>PMAE  | 10–30 min            | 10–40 ml                 | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Wymaga niewielkich ilości rozpuszczalnika.</li> <li>2. Krótki czas ogrzewania próbki i trwania procesu ekstrakcji.</li> <li>3. Prostota wykonania. (do 12 naczyń).</li> <li>4. Zmniejszenie gabarytów urządzeń stosowanych do prowadzenia ekstrakcji.</li> <li>5. Wykorzystanie praktycznie całej energii wyłącznie do ogrzania próbki i rozpuszczalnika.</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Konieczność używania rozpuszczalnika absorbującego promieniowanie mikrofalowe (za wyjątkiem wody obecnej w próbce).</li> <li>2. Konieczność zachowania ostrożności (układ zamknięty), chłodzenie układu.</li> <li>3. Konieczność wprowadzenia etapu filtracji.</li> </ol> |
| FMAE   | 10–30 min            | 30–70 ml                 | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Krótki czas ekstrakcji</li> <li>2. Możliwość zastosowania dysków ekstrakcyjnych, celem uniknięcia etapu filtracji.</li> <li>3. Prostota wykonania.</li> </ol>  | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Konieczność zachowania ostrożności (układ zamknięty), chłodzenie układu.</li> <li>2. Konieczność wprowadzenia etapu filtracji.</li> </ol>   |
| Ekstrakcja w aparacie Soxhleta                     | 6–24 h<br>6–48 h [3] | 150–500 ml               | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Procedura mniej pracochłonna w porównaniu z ekstrakcją przez sonifikację.</li> <li>2. Brak konieczności wprowadzenia etapu filtracji.</li> <li>3. Prosta i niekosztowna aparatura.</li> </ol>  | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Możliwość dużego rozrzutu wartości odzysków spowodowaną efektem kanałowania w gilzie ekstrakcyjnej oraz długi czas trwania i duże zużycie rozpuszczalników.</li> <li>2. Brak automatyzacji</li> </ol>   |
| Sonifikacja (ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami) | 10–60 min            | 50–200 ml                | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Prosta aparatura.</li> <li>2. Prostota wykonania.</li> <li>3. Możliwość ekstrakcji równoległe, korzystając jednocześnie z tej samej łaźni ultradźwiękowej.</li> </ol>  | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Proces prowadzi się wielostopniowo (więcej niż 3-krotnie) ze względu na bardzo małą wydajność pierwszego stopnia ekstrakcji.</li> <li>2. Duże zużycie rozpuszczalników.</li> <li>3. Konieczność wprowadzenia etapu filtracji.</li> <li>4. Brak automatyzacji.</li> </ol>  |

Tabela 2. Ciąg dalszy

| Metoda | Czas ekstrakcji | Objętość rozpuszczalnika | Zalety  | Wady  |
|--------|-----------------|--------------------------|---|---|
| SFE    | 10–60 min       | 2–5 ml<br>30–60 ml       | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Wymaga niewielkich ilości rozpuszczalnika.</li> <li>2. Krótki czas ekstrakcji.</li> <li>3. Łatwość automatyzacji procesu.</li> <li>4. Duża selektywność procesu. Po dobraniu optymalnych warunków prowadzenia ekstrakcji, uzyskany ekstrakt może być poddawany analizie chromatograficznej bez poddawania go dodatkowym operacjom.</li> <li>5. Możliwość wykonania analizy on-line w połączeniu z chromatografią.</li> <li>6. Nie wymaga stosowania toksycznych rozpuszczalników.</li> <li>7. Ekstrakcję można łączyć bezpośrednio z sorpcją na stałym sorbencie, co prowadzi do oczyszczenia ekstraktów.</li> <li>8. Duża czystość uzyskiwanego ekstraktu o stosunkowo małej objętości, co eliminuje konieczność usuwania nadmiaru rozpuszczalnika.</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Szeroki zakres parametrów analizy do optymalizacji procesu.</li> <li>2. Konieczność uwagi podczas wykonywania analizy – proces prowadzi się przy użyciu wysokoprężnych gazów (najczęściej CO<sub>2</sub>) w zakresie temp. krytycznych.</li> <li>3. Wysoki koszt aparaturowy.</li> <li>4. Możliwość wystąpienia problemów przypadku analizy próbek o dużej zawartości H<sub>2</sub>O w próbce.</li> </ol> |
| ASE    | 10–20 min       | 15–60 ml                 | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Niewielkie zużycie rozpuszczalnika.</li> <li>2. Możliwość automatyzacji.</li> <li>3. Prostota obsługi.</li> <li>4. Duża powtarzalność.</li> <li>5. Brak konieczności wprowadzenia etapu filtracji.</li> </ol>   | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Możliwość degradacji związków termolabilnych (powyżej 200°C) oraz utraty związków łatwotopnych.</li> <li>2. Wysoki koszt aparaturowy.</li> </ol>  |

MAE, PMAE, FMAE – ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym.

SFE – ekstrakcja za pomocą płynu w stanie nadkrytycznym.

ASE – przyspieszona ekstrakcja rozpuszczalnikiem. Ostatnio w literaturze pojawiła się nowa nazwa tej techniki *Pressurized Fluid Extraction* – PWE [121].

## 2.1. CZAS TRWANIA PROCESU EKSTRAKCJI

Jak wynika z Tab. 2 czas trwania procesu ekstrakcji, w zależności od stosowanej techniki, jest zróżnicowany. Zdecydowanie najkrócej trwa ekstrakcja związków organicznych przy użyciu techniki MAE (10–30 min) w porównaniu do technik konwencjonalnych, tradycyjnych. Często 10 min jest odpowiednim czasem zapewniającym efektywną ekstrakcję zanieczyszczeń organicznych [3, 14, 31, 40, 41],

oraz 6 min w przypadku ekstrakcji pestycydów chloroorganicznych z próbek osadów [45]. Z badań przeprowadzonych przez autorów pracy [22] wynika, że w przypadku wydłużenia czasu trwania procesu ekstrakcji pestycydów (herbicydów) z 5 do 30 min. nie zaobserwowano poprawy odzysku analizowanych związków organicznych z materiałów rzeczywistych. Podobne spostrzeżenia zaobserwował Stout i wsp. [46] podczas ekstrakcji fungicydów z próbek gleby. Nie stwierdzono różnic w wartościach odzysku fungicydów dla czasu trwania procesu wynoszącego 3 i 45 min.

Należy zaznaczyć, iż ustalenie czasu trwania procesu ekstrakcji zależy, rzecz jasna, od stabilności analizowanych związków organicznych. Wydłużenie czasu ekstrakcji dla związków termolabilnych, przyczyni się do ich degradacji. Szczególnie dotyczy to termolabilnych pestycydów [52].

## 2.2. NATURA ROZPUSZCZALNIKA

Przykładowo, w przypadku ekstrakcji herbicydów z próbek gleby z użyciem promieniowania mikrofalowego najlepsze wyniki uzyskano, kiedy jako rozpuszczalnika użyto mieszaninę: dichlorometan/metanol (90:10, v/v) [23]. W ekstrakcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) np. z gleb, często jako rozpuszczalnika używa się acetonu [24]. Również stosuje się aceton w mieszaninie, np. z heksanem (1:1, v/v) do ekstrakcji WWA z materiałów środowiskowych: gleby, osadów [34, 40, 41]. Heksan należy do rozpuszczalników, który w mieszaninie z acetonem (1:1, v/v) w ciągu kilku sekund jest w stanie absorbować energię w polu mikrofalowym [31, 44, 64, 65].

W wielu przypadkach ekstrakcja np. fenoli z gleb w układzie heksan/aceton jest bardziej efektywna, aniżeli w układzie, kiedy do ekstrakcji stosowany jest tylko jeden rozpuszczalnik [44]. Innym przykładem jest ekstrakcja złożonej mieszaniny związków organicznych: WWA, polichlorowanych bifenyli oraz pestycydów chloroorganicznych z osadów dennych. Według autorów [45] dla wymienionej grupy związków najlepszym układem okazała się mieszanina toluenu i wody (1:1, v/v). Natomiast w ekstrakcji herbicydów z gleb stosuje się octan amonu o pH 10 [46], oraz wodę destylowaną dla ekstrakcji triazin z próbek gleby [47, 48].

W kolejnej pracy [73] do ekstrakcji insektycydów karbaminianowych z gleby zastosowano: metanol, dichlorometan, octan etylu oraz mieszaninę aceton/heksan (1:1, v/v). Najbardziej efektywny okazał się układ z zastosowaniem metanolu (średnia wartość odzysku dla wszystkich analizowanych związków wynosiła ponad 90%). Dla pozostałych wymienionych rozpuszczalników średnia wartość odzysku mieściła się w zakresie od 70 do 80%.

Celem zwiększenia efektywności ekstrakcji związków organicznych można również stosować rozpuszczalniki o niskiej stałej dielektrycznej. To z kolei pozwala na prowadzenie ekstrakcji w niskich temperaturach takich, przy których nie dochodzi do degradacji termolabilnych związków organicznych [14]. W tych przypad-



kach stosuje się zwykle wodę destylowaną [29] oraz obojętny materiał – Weflon® – składający się z teflonu połączonego z węglem, a wykazujący stabilność do temperatury 350°C [49].

### 2.3. TEMPERATURA

Temperatura procesu jest również ważnym czynnikiem wpływającym na efektywność ekstrakcji, gdyż ustalenie optymalnej temperatury zapobiega degradacji ekstrahowanych związków organicznych, np. dla triazin (herbicydy) (*Pressurized Microwave Assisted Extraction* – PMAE) optymalną, akceptowalną wartością temp. jest 80–100°C [43], a dla fenoli 130°C [44, 51] i pestycydów 120°C [52].

W przypadku wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – WWA, ekstrakcję z materiału roślinnego prowadzono w temperaturze powyżej 100°C [50]. W tej samej temperaturze również ekstrahowano związki organiczne z gleby i osadów [31], co znacznie przyczyniło się do zwiększenia uzyskanej wartości odzysku analizowanych związków. Wyjątek mogą stanowić badania nad ekstrakcją związków prowadzonych w temperaturze wynoszącej: 70°C dla polichlorowanych bifenyli – PCBs [53], 60°C dla pestycydów [23, 76], 65°C dla fenoli [96], czy 90°C dla PCBs [68].

Należy podkreślić, iż ustalenie optymalnej wartości temperatury ekstrakcji związków organicznych zależy w głównej mierze od składu matrycy analizowanego materiału.

### 2.4. MATRYCA

Zawartość wody w analizowanym materiale odgrywa ważną rolę z uwagi na fakt, iż cząsteczki wody posiadają wysoką wartość momentu dipolowego, absorbując tym samym doskonale promieniowanie mikrofalowe. W przypadku ekstrakcji (*Pressurized Microwave Assisted Extraction* – PMAE) pestycydów chloroorganicznych z próbek osadów (1 g próbki, 2 ml izooctanu, moc promieniowania mikrofalowego 1000 W, czas: 5 × 30 s) najlepsze wyniki uzyskano przy 15% zawartości wody (zakres od 0 do 20%) [53]. Podobne wyniki uzyskano dla ekstrakcji WWA przy użyciu mieszaniny: dichlorometan/aceton (1:1, v/v) z zanieczyszczonych próbek gleby [54] oraz z osadów przy zastosowaniu tylko dichlorometanu [32, 55].

### 2.5. MOC PROMIENIOWANIA MIKROFALOWEGO

Ustalenie mocy promieniowania mikrofalowego jest kolejnym etapem w celu uzyskania efektywnej ekstrakcji związków organicznych ze złożonych matryc próbek środowiskowych. Przykładowo, wpływ mocy promieniowania mikrofalowego badano w przypadku ekstrakcji węglowodorów z próbek gleby. Wykazano, że przy

stosowaniu promieniowania mikrofalowego o mocy 300 W czas konieczny do satysfakcjonującej ekstrakcji wynosił 9 min. Przy stosowanej mocy promieniowania od 500 do 700 W, czas ekstrakcji wynosił 6 min.

### 3. ZASTOSOWANIE MAE W ANALIZIE ZANIECZYSZCZEŃ ŚRODOWISKA

Techniki ekstrakcji odgrywają szczególną rolę na etapie izolacji i wzbogacania analitów z próbek środowiskowych. Są one stosowane w analityce śladowych składników zarówno próbek ciekłych, stałych jak i gazowych. W procesie ekstrakcji odbywa się transport analitów z próbki (matrycy pierwotnej) do matrycy odbierającej (matrycy wtórnej), która ma zazwyczaj prosty i jednoznacznie określony skład chemiczny.

Ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym (MAE) ma szerokie zastosowanie w analityce zanieczyszczeń organicznych, nieorganicznych materiałów środowiskowych [56–61] jak i związków biologicznych z materiałów roślinnych [62–64].

#### 3.1. POLICHLOROBIFENYLE – PCB

Polichlorobifenyle (*polychlorinated biphenyls* – PCBs) wyprodukowano po raz pierwszy w 1924 r., początkowo wykorzystując je jako składniki farb, zwłaszcza drukarskich, a następnie jako plastyfikatory tworzyw sztucznych, jako materiały izolacyjne w transformatorach, środki impregnujące i przeciwpłyłowe oraz jako zmiękczacze gumy czy nośniki ciepła [65]. Napływające w miarę upływu czasu ich użytkowania, informacje o szkodliwości oddziaływania PCBs na organizmy żywe spowodowały, oprócz zaprzestania ich produkcji i stosowania ich w urządzeniach technicznych oraz w gospodarce [66], również konieczność usuwania z różnych komponentów środowiska, np. z gleby, osadów, wody.

W Tab. 3 podano warunki ekstrakcji PCBs techniką MAE z materiałów środowiskowych.

Jak wynika z Tab. 3 szereg polichlorowanych bifenyli ekstrahowanych jest ze zróżnicowanych materiałów środowiskowych: gleb, osadów, popiołów, wód (rzecznych jak i z jezior). W większości w badaniach zastosowano, jako rozpuszczalnik, mieszaninę heksan/aceton (1:1, v/v) [67, 68, 70, 71] przy różnych wartościach temperatury i czasu procesu ekstrakcji [59, 60].

Tabela 3. Zastosowanie MAE w analizie PCBs w próbkach badanych

| Próbka                                       | System mineralizacji mikrofalowej      | Warunki ekstrakcji   | Odzysk [%] | Lit. |
|--|--|--|------------|------|
| Woda morską próbka wzbogacona), woda rzeczna | Układ zamknięty (CEM MES 1000)         | Zatężanie na dysku ekstrakcyjnym C <sub>18</sub> 10 ml acetonu, temp. 100°C, czas 7 min, moc prom. mikrofalowego 475 W         | 71,2–93,2  | [40] |
| Gleba, osad                                  | Układ zamknięty (CEM MES 1000)         | 5 g próbki, 30 ml mieszaniny heksanu/acetonu (1:1, v/v), temp. 115°C, czas 10 min, moc prom. mikrofalowego 1000 W              | 62–100     | [70] |
| Osad   | Układ zamknięty (MLS 1200)             | 5 g próbki, 30 ml mieszaniny heksan/aceton (1:1, v/v), temp. 115°C, czas 15 min., moc prom. mikrofalowego 500 W                | 73–93      | [71] |
| Woda rzeczna                                 | Kuchenka mikrofalowa – układ zamknięty | 500 ml próbki, 50 ml izooctanu, 10 g NaCl, temp. 70°C, czas 6 × 2 min., moc prom. mikrofalowego 750 W                          | 75–100,5   | [53] |
| Tkanka tłuszczowa (ryb, fok)                 | Układ zamknięty (MLS 1200)             | 0,5 g próbki, 10 ml heksanu, dysk ekstrakcyjny Weflon®, czas 30 s, moc prom. mikrofalowego 1000 W, 5 min. chłodzenie – 7 cykli | 95,5–101.1 | [49] |
| Gleba  | Układ zamknięty (CEM MARS 5)           | 1 ml wody + 25 ml mieszaniny n-heksan/aceton (1:1, v/v), temp. 110°C, czas 10 min., moc prom. mikrofalowego 1200 W             | –          | [67] |
| Popiół                                       | Układ zamknięty (CEM MES 1000)         | 1 g próbki, mieszanina n-heksan/aceton (1:1, v/v), toluen, temp. 115°C, dichlorometan, temp. 90°C, czas 10 min.                | –          | [68] |
| Woda   | Układ otwarty (Prolabo Soxwave 100)    | 20 ml próbki, 15 cykli, 1 cykl: 1 min., moc prom. mikrofalowego 30 W   | 60–130     | [69] |

### 3.2. PESTYCYDY

Pestycydy są szeroko stosowane w rolnictwie jako środki ochrony roślin. Na całym świecie używa się ponad 10 000 preparatów zawierających około 450 związków [65]. Pestycydy zaczęły być stosowane i pojawiły się w środowisku naturalnym w późnych latach 40. XX wieku, stając się substancjami szkodliwymi rozpowszechnionymi w tkankach ludzkich i zwierzęcych, glebach, wodach gruntowych, rzekach i jeziorach. Pestycydy stanowią klasę obejmującą insektycydy, herbicydy (środki chwastobójcze) i fungicydy (środki grzybobójcze) [3].

W Tab. 4 podano zastosowanie MAE w analizie pestycydów.

Należy zaznaczyć, że użycie energii promieniowania mikrofalowego do ekstrakcji pestycydów fosforoorganicznych (*organophosphorus pesticides* – OPPs) po raz pierwszy zastosowali Ganzler i wsp. [25]. Bromofos i paration ekstrahowali z próbek gleby stosując kuchenkę mikrofalową. Uzyskano zadawalająco zgodne wyniki ekstrakcji OPPs w porównaniu do klasycznej ekstrakcji w aparacie Soxhleta.

Tabela 4. Zastosowanie MAE w analizie pestycydów

| Pestycydy                          | Próbka                               | System mineralizacji mikrofalowej      | Warunki ekstrakcji  | Odzysk [%] | Lit.    |
|------------------------------------|--------------------------------------|--|---|------------|---------|
| Chloroorganiczne                   | Tkanka tłuszczowa (ryb, fok)         | Układ zamknięty (MLS 1200)             | 0,5 g próbki, 10 ml heksanu, dysk ekstrakcyjny Weflon®<br>moc prom. mikrofalowego 1000 W, czas 30 s, 5 min. chłodzenie, 7 cykli                                 | 88,5–95,8  | [49]    |
| Chloroorganiczne,                  | Gleba (próbka wzbogacona)            | Układ zamknięty (CEM MES 1000)         | 5 g próbki, 30 ml mieszaniny heksanu/acetonu (1:1, v/v), temp. 115°C, czas 10 min, moc prom. mikrofalowego 474 W  | 74–169     | [31]    |
| Chloroorganiczne                   | Gleba (próbka wzbogacona)            | Układ zamknięty (MLS 1200)             | 5 g próbki, 30 ml mieszaniny heksan/aceton (1;1, v/v), temp. 115°C, czas 10 min., moc prom. mikrofalowego 1000 W  | 9,7–126    | [41]    |
| Chloroorganiczne                   | Osad                                 | Kuchenka mikrofalowa – układ zamknięty | 2–10 g próbki, 6–30 ml toluenu, 1 ml wody destyl., czas 6 min., moc prom. mikrofalowego 660 W   | 100–103    | [45]    |
| Chloroorganiczne fosforoorganiczne | Warzywa: pomidory, papryka           | Układ zamknięty (CEM MES 1000)         | 10 g próbki, 10 ml 2-propanolu, 20 ml eteru, temp. 100°C, czas 10 min, moc prom. mikrofalowego 500 W  | 28–118     | [52]    |
| Chloroorganiczne                   | Materiał roślinny (liście, korzenie) | Układ zamknięty (Anton Parr Multiwave) | 0,3 g próbki, 15 ml mieszaniny heksan/aceton (1:1, v/v) temp. 95–107°C, program: 1 min, 100–800 W; 4 min., 800 W; 2 min., 0 W; 1 min., 100–800 W; 4 min., 800 W | 86–108     | [91]    |
| Triazyny                           | Gleba                                | Układ zamknięty (CEM MSP 1000)         | 10 g próbki, 40 ml roztworu buforu fosforanowego (pH 7), temp. 100°C, czas 10 min.  | < 70       | [72,77] |
| Triazyny                           | Gleba (próbka wzbogacona)            | Układ zamknięty (CEM MES 1000)         | 10 g próbki, 40 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH (9:1, v/v), temp. 115°C, czas 20 min., moc prom. mikrofalowego 950 W                     | 72–105     | [75,78] |
| Triazyny                           | Gleba i próbka gleby wzbogacona      | Układ zamknięty (CEM MES 1000)         | 10 g próbki, 20 lub 40 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH (9:1, v/v), temp. 115°C, czas 20 min., moc prom. mikrofalowego 950 W              | 36–107     | [87]    |
| Triazyny                           | Gleba (próbka wzbogacona)            | Układ zamknięty (CEM MDS 2100)         | 10 g próbki, 2 × 25 ml wody dla atrazyny, 0,35 N HCl dla metabolitów, temp. 95–98°C, moc prom. mikrofalowego 950 W  | 50–115     | [88]    |

Tabela 4. Ciąg dalszy

| Pestycydy                                     | Próbka                    | System mineralizacji mikrofalowej | Warunki ekstrakcji   | Odzysk [%] | Lit. |
|---|---------------------------|-----------------------------------|--|------------|------|
| Triazyny                                      | Gleba                     | Układ zamknięty (CEM MARS 5)      | 1–10 g próbki, dichlorometan/metanol (9:1, v/v), temp. 115°C, czas 20 min., moc prom. mikrofalowego 950 W                                  | 65–82      | [89] |
| Heksakonazol                                  | Gleba                     | Układ zamknięty (MLS 1200)        | 5 g próbki, 30 ml acetonu, temp. 115°C, czas 15 min., moc prom. mikrofalowego 1000 W   | 50–95,7    | [89] |
| Imidazolina                                   | Gleba (próbka wzbogacona) | Układ zamknięty (CEM MES 1000)    | 20 g próbki, 20 ml 0,1 M NH <sub>4</sub> OAc/NH <sub>4</sub> OH pH 10, temp. 125°, czas 3 min  | 85–104     | [46] |
| Atrazyna, chlorpyrifos, metidation, fenapinos | Owoce                     | Układ zamknięty (CEM MSP 1000)    | 1,5–2,5 g próbki, 10 ml mieszaniny aceton/heksan (1:1, v/v), temp. 90°C, czas 9 min., moc prom. mikrofalowego 475 W                        | 93–101     | [74] |
| Herbicydy                                     | Gleba (próbka wzbogacona) | Układ zamknięty (CEM MES 1000)    | 10 g próbki, 20 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH (9:1, v/v), temp. 60°C, czas 10 min., moc prom. mikrofalowego 450 W | 78–102     | [23] |
| Insektycydy karbaminianowe                    | Gleba                     | Układ zamknięty (CEM Mars X 1200) | 2 g próbki, 30 ml CH <sub>3</sub> OH, temp. 60°C, czas 8 min.  | 85–105     | [76] |

Natomiast Onuska [53] po raz pierwszy zastosowała technikę ekstrakcji z użyciem mikrofal do ekstrakcji pestycydów chloroorganicznych (*organochlorine pesticides* – OCPs) z osadów przy życiu kuchenki mikrofalowej. Zalecaną temperaturą ekstrakcji jest wartość poniżej 70°C, zapobiegająca procesowi degradacji pestycydów.

Ekstrakcja wspomagana mikrofalami ma również zastosowanie do ekstrakcji pestycydów fosforoorganicznych (OPPs) [72, 73, 76]: chlorpyrifosu, fenamifosu, metidationu z owoców [74]. Autorzy konkludują, że przy użyciu energii promieniowania mikrofalowego o wartości 475 W i warunkach ekstrakcji (10 ml mieszaniny: heksan/aceton (1:1, v/v) w temp. 90°C w czasie 9 min) uzyskano zadowalające wyniki w porównaniu do klasycznej ekstrakcji cieczą przez wytrząsanie. Do zalet zaliczono również mniejsze zużycie rozpuszczalników w porównaniu do w/w ekstrakcji. Odzysk wymienionych pestycydów uzyskano na poziomie 93–101% przy relatywnym odchyleniu standardowym do 3%. Otrzymane ekstrakty analizowano techniką chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym – GC-NPD (*gas chromatography with a nitrogen-phosphorus detector*).

Jako rozpuszczalników, oprócz dichlorometanu, heksanu [49] czy mieszaniny acetonu i heksanu stosuje się również mieszaninę:  $\text{NH}_4\text{OAc}/\text{NH}_4\text{OH}$  [46] acetonitryl/ $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  (70:30, v/v) +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  (50:50, v/v) +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  (90:10, v/v) [74, 89] czy toluen [45] lub metanol (czas 6 min, temp. 80°C) [74] oraz metanol/bufor (50:50, v/v, czas 10 min., temp. 80°C).

Według Xiong i wsp. [47, 48] jako rozpuszczalnik, alternatywny do organicznych układów doskonale nadaje się również woda podczas ekstrakcji np. triazin z gleby. Ekstrakcje prowadzono przy użyciu maks. mocy promieniowania elektromagnetycznego 600 W i ciśnieniu od 0,1 MPa do 0,5 MPa. W pierwszym etapie zastosowano 30 ml rozpuszczalnika – aceton/*n*-heksan lub wodę (1:1, v/v) i 4 min. grzanie. W przypadku ekstrakcji prometryny jako rozpuszczalnik zastosowano dichlorometan. Wykazano, że woda stanowi „dobrą alternatywę” w stosunku do układów rozpuszczalników organicznych stosowanych do ekstrakcji triazin z próbek gleby przy użyciu techniki MAE.

W przypadku herbicydów (imidazolina) ekstrakcję prowadzono w układzie  $\text{H}_2\text{O}$ /trietyloamina (TEA) oraz  $\text{NH}_4\text{OH}$  (pH 10) [46]. W kolejnej pracy [23] wykazano, że zastosowanie układu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  (90:10, v/v) jest bardziej selektywne niż stosowanie buforu węglanowego o pH 8,5 z dichlorometanem.

Szerokiego omówienia właściwości, zastosowania oraz analizy pestycydów w materiałach środowiskowych technikami chromatograficznymi dokonano w pracy [79].

### 3.3. FENOLE

Fenole to głównie produkty degradacji substancji humusowych, lignin, a także produkt degradacji wielu pestycydów fosforoorganicznych [80–82].

Technika ekstrakcji wspomaganiej mikrofalami – MAE [83, 84] ma również szerokie zastosowanie do oznaczania fenoli, nitrofenoli, 2,4-dichlorofenoli (odzysk około 100%), 2-metylofenoli czy 2,4-dichlorofenoli (odzysk od 75–88%).

W kolejnej pracy [85] dokonano ekstrakcji polifenoli z liści herbaty zielonej. Wykazano, że zastosowanie acetonu jako rozpuszczalnika sprzyja wysokiej efektywności procesu ekstrakcji, w porównaniu do innych mediów, jakimi były: roztwór metanolu, wody czy etanolu. Natomiast dodanie wody do etanolu (1:1, v/v) umożliwia bardziej efektywne pozyskiwanie analitów z matrycy, w porównaniu do wyników uzyskanych, kiedy w/w układy stosowano oddzielnie [85].

Interesującym rozwiązaniem jest zastosowanie również techniki MAE do ekstrakcji pochodnych fenoli z papieru [96]. W Tab. 5 podano warunki ekstrakcji fenoli z materiałów środowiskowych przy użyciu promieniowania mikrofalowego.

Tabela 5. Zastosowanie techniki MAE do ekstrakcji fenoli (i ich pochodnych)

| Próbka  | System mineralizacji mikrofalowej    | Warunki ekstrakcji  | Odzysk [%] | Lit.     |
|---|--------------------------------------|---|------------|----------|
| Gleba i osad – certyfikowany materiał odniesienia (CRM)         | Układ zamknięty (CEM MES 1000)       | 5 g próbki, 30 ml mieszaniny heksan/aceton (1:1, v/v), temp. 115°C, czas 10 min., moc prom. mikrofalowego 475 W                             | 18–89      | [31]     |
| Gleba (próbka wzbogacona)                                       | Układ zamknięty (CEM MES 2000)       | 0,5 g próbki, 2 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 15 ml mieszaniny heksan/aceton (1:1, v/v), czas 16,5 min, moc prom. mikrofalowego 880 W | 50–125     | [86]     |
| Gleba (próbka wzbogacona) i próbka gleby zanieczyszczonej       | Układ zamknięty (CEM MES 1000)       | 0,5–5 g próbki, 9 ml heksanu, 0,2 ml pirydyny, 0,8 ml bezwodnik kwasu octowego, temp. 130°C, czas 5 min., moc prom. mikrofalowego 950 W     | 47–108     | [44, 92] |
| Gleba (próbka wzbogacona)                                       | Układ zamknięty (CEM MES 1000)       | 1–5 g próbki, 10 ml mieszaniny heksan/aceton (1:4, v/v), temp. 130°C, czas 10 min, moc prom. mikrofalowego 950 W                            | 89–104     | [44]     |
| Gleba i certyfikowany materiał odniesienia gleby (CRM), kompost | Układ zamknięty (CEM MES 1000)       | 5 lub 10g próbki, 30 ml mieszaniny heksan/aceton (1:1, v/v), temp. 115°C, czas 10 min., moc prom. mikrofalowego 950 W                       | 29,2–102   | [93]     |
| Papier  | Układ otwarty (Prolabo Soxwave Map.) | 2 g próbki, 15 ml wody dest., temp. 65°C., moc prom. mikrofalowego 30 W   | –          | [96]     |
| Gleba   | Układ otwarty (Prolabo Soxwave 100)  | 10 g próbki, 50 ml mieszaniny metanolu/woda (4:1, v/v) + 2% roztwór TEA (trietylamina), czas 30–40 min., moc prom. mikrofalowego 75–90 W    | 18–86      | [97]     |
| Gleba   | Kuchenka domowa                      | 0,5–1 g próbki, 30 ml mieszaniny <i>n</i> -heksan/aceton (95:5), czas 10 min., moc prom. mikrofalowego 500 W                                | –          | [98]     |
| Popiół  | Układ zamknięty (CEM MES 1000)       | 1 g próbki, 30 ml mieszaniny <i>n</i> -heksan/aceton (1:1, v/v) + 80 μl trietyloaminy, czas 20 min., temp. 100°                             | 76–94      | [99]     |

### 3.4. WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE – WWA

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA (*Polycyclic aromatic hydrocarbons* – PAHs) [100-102] to połączenia z grupy średniolotnych związków, zaliczane obok dioksyn i furanów do tzw. trwałych związków organicznych. Należą do grupy toksykantów o szerokim spektrum oddziaływań mutagennych, genotoksycznych i kancerogennych względem organizmów żywych [103, 104].

WWA występujące w środowisku człowieka są pochodzenia głównie naturalnego lub antropogenicznego. Podstawowymi źródłami WWA i ich pochodnych (nitrowych, tlenowych, chlorowych itd.) są procesy niepełnego spalania (i termiczna przeróbka różnego rodzaju paliwa, np. węgla, biomasy) oraz chemiczne reakcje zachodzące w atmosferze; odpowiadają one za znaczącą część aktywności genotoksycznej, które posiadają ekstrakty pyłów zawieszonych w powietrzu.

W Tab. 6 przedstawiono warunki ekstrakcji WWA przy użyciu techniki MAE.

Tabela 6. Zastosowanie MAE do oznaczania WWA

| Próbka                         | System mineralizacji mikrofalowej      | Warunki ekstrakcji   | Odzysk [%] | Lit.     |
|--------------------------------|--|--|------------|----------|
| Gleba                          | Układ zamknięty (CEM MES 1000)         | 2 g próbki, 40 ml acetonu, temp. 120°C, czas 20 min., moc prom. mikrofalowego 300 W                                    | –          | [24, 94] |
| Gleba (próbka wzbogacona)      | Układ zamknięty (CEM MES 1000)         | 5 g próbki, 30 ml mieszaniny heksanu/acetonu (1:1, v/v), temp. 115°C, czas 10 min, moc prom. mikrofalowego 1000 W      | 47–116     | [31]     |
| Gleba                          | Układ otwarty (Prolabo Soxwave 100)    | 10 g próbki, 50 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , czas 10 min., moc prom. mikrofalowego 30 W                        | 63,9–112   | [41]     |
| Osad morski                    | Układ otwarty (Prolabo Soxwave 100)    | 0,3–10 g próbki, 30 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , czas 10 min, moc prom. mikrofalowego 30 W                     | 89         | [32, 55] |
| Osad                           | Kuchenka mikrofalowa – układ zamknięty | 2–10 g próbki, 6–30 ml toluenu, 1 ml wody destyl., czas 6 min., moc prom. mikrofalowego 660 W                          | 99–107     | [45]     |
| Gleba osad, szlam              | Układ zamknięty (CEM MES 2100)         | 3–6 g próbki, 22 ml NMP, temp. 130°C, czas 60 min  | 116,7      | [95]     |
| Igliwie                        | Układ zamknięty (CEM MES 1000)         | Założenie na dysku ekstrakcyjnym C <sub>18</sub> 10 ml acetone, temp. 100°C, czas 7 min, moc prom. mikrofalowego 475 W | 67,9–92,4  | [90]     |
| Gleba (próbka zanieczyszczona) | Układ zamknięty (CEM MES 1000)         | 2 g próbki, 40 ml acetonu, temp. 120°C, moc prom. mikrofalowego 30 %, czas 20 min                                      | –          | [105]    |
| Gleba, osad, kompost           | Układ otwarty (Prolabo Soxwave 100)    | 0,1–1,0 g, 30 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , moc prom. mikrofalowego 30 W, czas 10 min                           | 85–100%    | [108]    |
| Drewno                         | Układ zamknięty (CEM MES 1000)         | 30 ml acetonitrylu, moc prom. mikrofalowego 300 W  | –          | [109]    |
| Kompost                        | Układ otwarty (Prolabo Soxwave 100)    | 1 g próbki, 30 ml mieszaniny heksan/acetone (1:1, v/v), czas 10 min., moc prom. mikrofalowego 30 W                     | –          | [110]    |



Satysfakcjonującą ekstrakcję (FMAE) uzyskano [106] stosując jako rozpuszczalnik: dichlorometan (czas 10 min, moc promieniowania mikrofalowego 30 W) [32, 41, 55, 108], aceton [24, 90, 94], bądź mieszaninę acetonu i heksanu (1:1, v/v, 115°C, czas 10 min.) lub metanolu i toluenu [24, 31, 40, 107, 110]. W większości badań stosowano układ zamknięty z kontrolowanymi parametrami temperatury i ciśnienia [24, 31, 90, 94, 95, 105, 109]. Stosowano również różne moce promieniowania mikrofalowego: 30 W [32, 41, 55, 108, 110], 475 W [90], 660 W [45] i 1000 W [31].

Budziński i wsp. [108] w badaniach nad ekstrakcją WWA z gleb, osadów i próbek kompostów, osiągnęli odzysk w zakresie od 85 do około 100% stosując warunki ekstrakcji podane w Tab. 6, jako najbardziej optymalne. Z kolei w pracy [109] jako rozpuszczalnik zastosowano roztwór acetonitrylu.

Natomiast badania przeprowadzone przez Lopez-Avilę i wsp. [31] pokazują, że odzysk WWA (17 WWA) znacznie wzrasta z 70 do 75% przy temperaturze procesu ekstrakcji wynoszącej 115°C.

### 3.5. DIOKSYNY

Nazwa dioksyne początkowo oznaczała tylko polichlorowane dibenzodioksyny PCDD (*Polychlorinated dibenzo-p-dioxins*) i polichlorowane dibenzofurany PCDF (*Polychlorinated dibenzofurans*), ale obecnie obejmuje także niektóre chloropochodne bifenylu [111]. Najważniejszymi źródłami dioksyn są procesy: przemysłowe, spalania [112] oraz osady z oczyszczalni ścieków [113]. Występują głównie w powietrzu [114], żywności [115] oraz w glebie. Znaczenie różnych źródeł jest omówione w pracy [116].

Do dioksyn zalicza się ponad 200 związków, wśród których jest 75 kongenerów PCDD i 135 kongenerów PCDF [111], które przenikają ze środowiska do organizmów ludzi i zwierząt, stanowiąc tym samym wysokie toksyczne zagrożenie dla wymienionych organizmów [117].

Ekstrakcja wspomagana mikrofalami (MAE) ma zastosowanie w analizie dioksyn i furanów [118, 119] ekstrahowanych, np. z próbek kompostu [120]. Odzysk analizowanych związków organicznych mieści się w granicach od 30 do 70% (17 izomerów). Wzrost mocy stosowanego promieniowania mikrofalowego z 45 do 90 W użytego w procesie ekstrakcji znacznie przyczyniło się do zwiększenia odzysku badanych izomerów. Otrzymane wyniki wykazywały zadowalającą zgodność z wynikami uzyskanymi w wyniku ekstrakcji w aparacie Soxhleta.

Szerszego omówienia występowania i analiz dioksyn związanych z odpowiednim przygotowaniem próbek materiałów biologicznych, czytelnik może znaleźć w następujących pracach [111, 121].

## WNIOSKI

Ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym (*Microwave-Assisted Extraction*, MAE) jest wykorzystywana do wspomagania procesów ekstrakcji analitów z próbek stałych i ciekłych za pomocą rozpuszczalnika. Proces przebiega z wykorzystaniem zjawiska absorpcji składowej elektrycznej promieniowania elektromagnetycznego, jakim jest promieniowanie mikrofalowe, przez cząsteczki związków chemicznych w urządzeniach zarówno u układzie otwartym (w warunkach ciśnienia atmosferycznego), jak i zamkniętym (w warunkach kontrolowanego ciśnienia i temperatury).

Na podkreślenie zasługuje fakt, że ekstrakcja przy użyciu promieniowania mikrofalowego umożliwia szybkie i efektywne pozyskiwanie analitów z matrycy: czas trwania ekstrakcji wynosi 15–30 minut, w porównaniu do klasycznej ekstrakcji w aparacie Soxhleta (od 12 do 24 h). Również zużycie stosowanych rozpuszczalników, w porównaniu do klasycznych technik ekstrakcji, znacznie jest mniejsze, od 10 do 30 ml, co ma niebagatelne znaczenie w aspekcie ochrony środowiska.

MAE jest ogromnie przydatna w oznaczaniu szeregu związków organicznych w środowisku, np. wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), polichlorowanych bifenyli (PCBs), polichlorowanych dibenzodioskyn (PCDD), dibenzofuranów (PDF) i itp.

## PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] Praca zbiorowa, red. J. Namieśnik, Z. Jamrógiewicz, *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*, WNT, Warszawa, 1998.
- [2] Praca zbiorowa, red. R. Kalvoda, *Elektroanaliza w ochronie środowiska naturalnego*, WNT, Warszawa, 1992.
- [3] Praca zbiorowa, red. M. Biziuk, *Pestycydy, występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*, WNT, Warszawa 2001.
- [4] Q. Jin, F. Liang, H. Zhang, L. Zhao, Y. Huan, D. Song, *Trends Anal. Chem.*, 1999, **18**, 479.
- [5] Praca zbiorowa, red. H.M. Kingston, Jassie L.B., *Introduction to Microwave Sample Preparation*, American Chemical Society, Washington, DC. 1998.
- [6] D. Bogdał, *Wiad. Chem.*, 1999, **53**, 65.
- [7] A. Abu-Samra, J.S. Morris, S.R. Koirtyohann, *Anal. Chem.*, 1975, **47**, 1475.
- [8] A. Abu-Samra, J.S. Morris, S.R. Koirtyohann, *Trace Subs. Environ. Health*, 1975, **9**, 297.
- [9] A. Złotorzyński, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1995, **25**, 43.
- [10] H. M. Kingston, S.J. Haswell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 772.
- [11] F.E. Smith, E.A. Arsenault, *Talanta*, 1996, **43**, 1207.
- [12] H. Matusiewicz, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 751.
- [13] M.H. Kuss, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1992, **343**, 788.
- [14] V. Camel, *Trends Anal. Chem.*, 2000, **19**, 229.
- [15] Praca zbiorowa, A.J. Handley red., *Extraction methods in organic analysis*, Sheffield Academic Press, Sheffield, 1999.
- [16] E.S. Beary, P.J. Paulsen, L.B. Jassie, J.D. Fassett, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 758.

- [17] A. Cerdá, M.T. Oms, R. Forteza, V. Cerdae, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **351**, 273.
- [18] S.J. Hanswell, D. Barclay, *Analyst*, 1992, **117**, 117.
- [19] M. Burguera, J.L. Burguera, *Anal. Chim. Acta*, 1986, **179**, 351.
- [20] I.M. Maksimova, E.I. Morosanova, N.M. Kuźmin, *Fresenius J Anal.Chem*, 1997, **357**, 946.
- [21] V. Carbonell, M. de la Guardia, A. Salvador, J.L. Burguera, M. Burguera, *Anal. Chim. Acta*, 1990, **238**, 417.
- [22] R. Martinez-Avila, V. Carbonell, M. de la Guardia, A. Salvador, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1990, **73**, 389.
- [23] N. Font, F. Hernandez, E.A. Hogendoorn, R.A. Baumann, P. Van Zoonen, *J. Chromatogr. Part A*, 1998, **798**, 179.
- [24] I.J. Barnabas, J.R. Dean, I.A. Fowles, S.P. Owen, *Analyst*, 1995, **120**, 1897.
- [25] K. Ganzler, A. Salgo, K. Valko, *J. Chromatogr.*, 1986, **371**, 299.
- [26] K. Ganzler, A. Salgo, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 1987, **184**, 274.
- [27] M. Letellier, H. Budzinski, *Analisis*, 1999, **27**, 259.
- [28] S. Canepari, E. Cardarelli, S. Ghighi, L. Scimonelli, *Talanta*, 2005, **66**, 1122.
- [29] J.R.J. Pare, J.M.R. Belanger, S.S. Stafford, *Trends Anal. Chem.*, 1994, **13**, 176.
- [30] B.W. Renoe, *Am. Lab.*, 1994, **26**, 34.
- [31] V. Lopez-Avila, R. Young, W.F. Beckert, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 1097.
- [32] M. Letellier, H. Budzinski, *Analyst*, 1999, **124**, 5.
- [33] C. Demesmay, M. Olle, *Spectra Analyse*, 1993, **175**, 27.
- [34] Ellis D., *Environmental at risk: case histories of impact assessment*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1989.
- [35] T. Nilsson, E. Björklund, S. Bøwadt, *J. Chromatogr. Part A.*, 2000, **891**, 95.
- [36] Masters G.M., *Introduction to environmental engineering and sciences*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1991.
- [37] M.S. Rahman, M. Parreno, R. Bossi, A.B. Payf-Pčrez, B. Larsen, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1998, **360**, 556.
- [38] J. Pörschmann, J. Plugge, *Fresenius J Anal. Chem.*, 1999, **364**, 643.
- [39] J. Namieśnik, Z. Jamrógiewicz, M. Pisarczyk, L. Torres, *Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy*, WNT, Warszawa 2000.
- [40] K.K. Chee, M.K. Wong, H.K. Lee, *J. Chromatogr. Part A*, 1996, **723**, 259.
- [41] V. Lopez-Avila, J. Benedicto, *Trends Anal. Chem.*, 1996, **15**, 334.
- [42] M.J. Vazquez, A.M. Carro, R.A. Lorenzo, R. Cela, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 221.
- [43] R. Hoogerbrugge, C. Molins, R.A. Baumann, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **348**, 247.
- [44] M.P. Llompарт, R.A. Lorenzo, R. Cela, J.R.J. Pare, *Analyst*, 1997, **122**, 133.
- [45] A. Pastor, E. Vazquez, R. Ciscar, M. de La Guardia, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **344**, 241.
- [46] S.J. Stout, A.R. Dacunha, D.G. Allardice, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 653.
- [47] G. Xiong, J. Liang, S. Zou, Z. Zhang, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **371**, 71.
- [48] G. Xiong, B. Tang, X. He, M. Zhao, Z. Zhang, *Talanta*, 1999, **48**, 333.
- [49] K. Hummert, W. Vetter, B. Luckas, *Chromatographia*, 1996, **42**, 300.
- [50] M. Tomaniova, J. Hajslova, J. Pavelka, V. Kocourek, K. Holadova, I. Klimova, *J. Chromatogr. Part A*, 1998, **827**, 21.
- [51] M.P. Llompарт, R.A. Lorenzo, R. Cela, J.R.J. Pare, J.M.R. Belanger, K. Li, *J. Chromatogr. Part A*, 1997, **757**, 153.
- [52] H.M. Pylypiw, T.L. Arsenault, C.M. Thetford, M.J.I. Mattina, *J. Agric. Food Chem.*, 1997, **45**, 3522.
- [53] F.I. Onuska, K.A. Terry, *Chromatographia*, 1993, **36**, 191.
- [54] S. Dupeyron, P.M. Dudermeil, D. Couturier, *Analisis*, 1997, **25**, 286.

- [55] M. Letellier, H. Budzinski, P. Garrigues, *LC-GC Int.* 1999, **12**, 222.
- [56] A. Geisler, H.F. Schöler, *Chemosphere*, 1991, **23**, 1029.
- [57] Kot A., Namieśnik J., *Nowe techniki pobierania i przygotowywani próbek stałych (gleb) i ciekłych (wód) do analizy chromatograficznej*, Materiały Sympozjum: Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania, Jachranka, 12–16.05.1997, s. 35–52.
- [58] L. Dąbrowski, M. Biziuk, J. Gaca, *Ekologia i Technika*, 1996, **4**, 49.
- [59] E. Hasty, R. Revesz, *Am. Lab.*, 1995, **27**, 66.
- [60] R.C. Lag, Y.Y. Shu, J. Holmes, C. Chiu, *Microchem. J.*, 1996, **53**, 99.
- [61] C. Redl, R. Barreiro, A. Carballeira, *Sci. Total Environ.*, 1994, **152**, 135.
- [62] J.-H. Hao, W. Han, Sh.-Huang, Bo-Y. Xue, X. Deng, *Separat. Purificat. Technol.*, 2002, **28**, 191.
- [63] J.R.J. Pare, M. Sigomin, J. Lapointe, *Microwave-assisted natural products extraction*, US patent 5, 002, 784 (1991).
- [64] X. Pan, G. Jia, Y. Y. Shu, *Biochem. Eng. J.*, 2000, **5**, 173.
- [65] B.J. Alloway, D.C. Ayres, *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*, PWN Warszawa, 1999.
- [66] S. Gryglewicz, *Wiad. Chem.*, 2000, **54**, 499.
- [67] S. Sporning, S. B?wadt, Bo Svensmark, E. Björklund, *J. Chromatogr. Part A*, 2005, **1090**, 1.
- [68] M. Ramil Criado, I. Rodríguez Pereiro, R. Cela Torrijos, *J. Chromatogr. Part A*, 2003, **985**, 137.
- [69] Y.Y. Shu, S.S. Wang, M. Tardif, Y. Huang, *J. Chromatogr. Part A*, 2003, **1008**, 1.
- [70] V. Lopez-Avila, J. Benedicto, C. Charan, R. Young, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 2709.
- [71] Z.C. Kodba, J. Marsel, *Chromatographia*, 1999, **49**, 21.
- [72] E.N. Papadakis, E. Papadopoulou-Mourkidou, *J. Chromatogr. Part A*, 2002, **962**, 9.
- [73] Z. Vryzas, E. Papadopoulou-Mourkidou, *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 5026.
- [74] A. Bouaid, A. Martin-Esteban, P. Fernández, C. C?mara, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, **367**, 291.
- [75] C. Molins, E.A. Hogendoorn, H.A.G. Heusinkveld, D.C. Van Harten, P. Van Zoonen, R.A. Baumann, *Chromatographia*, 1996, **43**, 527.
- [76] L. Sun, H.K. Lee, *J. Chromatogr. Part A*, 2003, **1014**, 165.
- [77] J. Patsias, E.N. Papadakis, E. Papadopoulou-Mourkidou, *J. Chromatogr. Part A*, 2002, **959**, 153.
- [78] E.A. Hogendoorn, R. Huls, E. Dijkman, R. Hoogerbrugge, *J. Chromatogr. Part A*, 2001, **938**, 23.
- [79] V. Andreu, Y. Picó, *Trends Anal. Chem.*, 2004, **23**, 772.
- [80] A.H. Neilson, A.S. Allard, P.A. Hynning, M. Remberger, *Toxicol. Environ. Chem.*, 1991, **3**, 30.
- [81] L. Marcheterre, G.G. Choudry, G.R.B. Webster, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 1998, **103**, 61.
- [82] S. Lacorte, D. Barcelo, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**, 1159.
- [83] J.H. Chen, C.-T. Ho, *J. Agric. Food Chem.*, 1997, **45**, 2374.
- [84] T.-Y. Chu, Chi-H. Chang, Y.-Ch. Liao, Y.-Ch. Chen, *Talanta*, 2001, **54**, 1163.
- [85] X. Pan, G. Niu, H. Liu, *Sci. Total Environ.*, 2003, **42**, 129.
- [86] A. Egizabal, O. Zuloaga, N. Etxebarria, L.A. Fernandez, J.M. Madariaga, *Analyst*, 1998, **123**, 1679.
- [87] C. Molins, E.A. Hogendoorn, H.A.G. Heusinkveld, A.C. Van Beuzekom, P. van Zoonen, R.A. Baumann, *Chromatographia*, 1998, **48**, 450.
- [88] T.R. Steinheimer, *J. Agric. Food Chem.*, 1993, **41**, 588.
- [89] G. Shen, H. Lee, *J. Chromatogr. Part A*, 2003, **985**, 167.
- [90] K.K. Chee, M.K. Wong, H.K. Lee, *Anal. Chim. Acta*, 1996, **330**, 217.
- [91] M. Barriada-Pereira, E. Concha-Grana, M.J. Gonzalez-Castro, S. Muniategui-Lorenzo P. Lopez-Mahía, D. Prada-Rodríguez, E. Fernandez-Fernandez, *J. Chromatogr.*, 2003, **1008**, 115.
- [92] M.P. Llompart, R.A. Lorenzo, R. Cela, K. Li, J.M.R. Belanger, J.R.J. Pare, *J. Chromatogr. Part A*, 1997, **774**, 243.
- [93] V. Lopez-Avila, R. Young, N. Teplitsky, *J. AOAC Int.*, 1996, **79**, 142.

- [94] I.J. Barnabas, J.R. Dean, W.R. Tomlinson, S.P. Owen, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 2064.
- [95] E.R. Noordkamp, J.T.C. Grotenhuis, W.H. Rulkens, *Chemosphere*, 1997, **35**, 1907.
- [96] A. Latorre, S. Lacorte, D. Barceló, M. Kontury, *J Chromatogr. Part A*, 2005, **1065**, 251.
- [97] M.C. Alonso, D. Puig, I. Silgoner, M. Grasserbauer, D. Barcelo, *J. Chromatogr. Part A*, 1998, **823**, 231.
- [98] M.A. Crespín, M. Gallego, M. Valcarcel, *J. Chromatogr. Part A*, 2000, **897**, 279.
- [99] M.R. Criado, S.P. da Torre, I.R. Pereiro, R. Cela Torrijos, *J. Chromatogr. Part A*, 2004, **1024**, 155.
- [100] P. Popp, P. Keil, M. Möeder, A. Paschke, U. Thuss, *J. Chromatogr. Part A*, 1997, **774**, 203.
- [101] N. Saim, J.R. Dean, P. Abdullah, Z. Zakaria, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 420.
- [102] R.G. Harvey, *Polycyclic aromatic hydrocarbons*, Wiley-VCH; New York, 1996.
- [103] E. Vázquez Blanco, P.L. Mahia, S.M. Lorenzo, D.P. Rodriguez, E.F. Fernández, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, **366**, 283.
- [104] J. Jacob, W. Karcher, P.J. Wagstaffe, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1984, **317**, 101.
- [105] N. Saim, J.R. Dean, Md. P. Abdullah, Z. Zakaria, *J. Chromatogr. Part A*, 1997, **791**, 361.
- [106] V. Pino, J.H. Ayala, A.M. Afonso, V. Gonzalez, *J. Chromatogr. Part A*, 2000, **869**, 515.
- [107] J.R. Dean, I.J. Barnabas, I.A. Fowles, *Anal. Proc. Incl. Anal. Commun.*, 1995, **32**, 305.
- [108] H. Budziński, M. Letellier, P. Garrigues, K. Lee Menach, *J. Chromatogr. Part B*, 1999, **837**, 187.
- [109] L. Pensado, C. Casais, C. Mejuto, R. Cela, *J. Chromatogr. Part A*, 2000, **869**, 505.
- [110] V. Flotron, J. Houessou, A. Bosio, C. Delteil, A. Bermond, V. Camel, *J. Chromatogr. Part A*, 2003, **999**, 175.
- [111] P. Mastalerz, *Wiad. Chem.*, 2004, **58**, 293.
- [112] M. Lorber, A. Eschenroeder, R. Robinson, *Atmos. Environ.*, 2000, **34**, 3995.
- [113] M. Petrovic, E. Eljarrat, M.J. Lopez de Alda, D. Barcelo, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2001, **20**, 637.
- [114] U. Quass, M. Fermann, G. Broker, *Chemosphere*, 2004, **54**, 1319.
- [115] J.K. Huwe, *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 1739.
- [116] H. Fiedler, *Chemosphere*, 1996, **32**, 55.
- [117] IARC, *Polychlorinated dibenzo-para-dioxins*, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, New York, vol. 69, 1997, pp. 333.
- [118] F.I. Onuska, K.A. Terry, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1995, **18**, 417.
- [119] B.E. Richter, J.L. Ezzell, D.E. Knowles, F. Hoefler, *Chemosphere*, 1997, **34**, 975.
- [120] E. Eljarrat, J. Caixach, J. Rivera, *Chemosphere*, 1998, **36**, 23599.
- [121] J.-F. Focant, C. Pirard, E. de Pauw, *Talanta*, 2004, **63**, 1101.

Praca wpłynęła do Redakcji 8 lutego 2006



**Z BIEŻĄCYCH PRAC CHEMIKÓW POLSKICH**

**WYZNACZENIE ELEKTRYCZNEGO MOMENTU  
DIPOLOWEGO KATIONU  $\text{ArH}^+$**

**DETERMINATION OF THE ELECTRIC DIPOLAR  
MOMENT OF  $\text{ArH}^+$  CATION**

**Marcin Molski**

*Zakład Chemii Teoretycznej, Wydział Chemii,  
Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu  
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań  
e-mail: marcin@rovib.amu.edu.pl*

---

Wstęp  
Wyznaczanie elektrycznego i magnetycznego momentu dipolowego  
cząsteczek  
Efekt Starka  
Efekt Zeemana  
Metoda kwantowa  
Metoda spektroskopowa  
Wyznaczenie elektrycznego momentu dipolowego  $\text{ArH}^+$   
Uwagi końcowe  
Piśmiennictwo cytowane

---

**Dr hab. Marcin Molski** prof. nadzw. Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu, studia ukończył w roku 1983 na Wydziale Chemii UAM. W 1992 roku obronił pracę doktorską z zakresu spektroskopii teoretycznej, wykonaną w Zakładzie Chemii Teoretycznej UAM, a w roku 2002 uzyskał stopień doktora habilitowanego na podstawie cyklu prac dotyczących wyznaczania charakterystyk fizykochemicznych cząsteczek dwuatomowych z wysokorozdzielonych widm w zakresie podczerwieni i mikrofal. Od 1985 roku pracuje w Zakładzie Chemii Teoretycznej, Wydziału Chemii UAM. Artykuł autora pt. „Jakie własności cząsteczek dwuatomowych można wyznaczyć z widm wibracyjno-rotacyjnych?” *Wiad. Chem.* 1998, **52**, 713, został wyróżniony w 1998 r. nagrodą PTCh im. Prof. B. Znatowicza.



## ABSTRACT

Determination of the electric dipolar moment of a molecule is one of the most important procedures applied to characterize the molecule spectral activity, type of the chemical bonds between atoms forming the molecule and its geometry [1, 2]. Electric dipolar moment can be determined by making use of the Stark or Zeeman effects, quantum-mechanical *ab initio* calculations or from highly resolved MW and IR rotation-vibrational spectra using spectroscopic methods. Each of the methods mentioned has advantages and disadvantages. For example, the Stark method cannot be applied to molecular ions as under external electric field they are accelerated towards the wall of the discharge tube. In 1955 Townes et al. [5], developed the method of determination of the dipolar moment using the Zeeman effect. This approach has been generalized in 1987 by Laughlin et al. [6], and applied to  $\text{ArH}^+$  cation. They obtained the values: 1.4(4) D [6], 1.59(40) D [7] and 3.0(6) D [8], which seriously differed from the *ab initio* result 2.2(1) D provided by Rosmus in 1979 [10]. The additional *ab initio* calculations performed by Pyykkö et al. [11], and then by Geertsen and Scuseria [12] in 1989, confirmed the correctness of the result obtained earlier by Rosmus. In such circumstances only the application of a third independent method could provide a correct value of the electric dipolar moment of  $\text{ArH}^+$ . Following this suggestion, Molski [26] in 2001 applied the spectroscopic method to evaluate dipolar moment of  $\text{ArH}^+$  from highly resolved MW and IR spectra including pure rotational and vibration-rotational lines. The result obtained 2.12(55) D confirmed that *ab initio* calculations provided a reliable value of the dipolar moment of  $\text{ArH}^+$ , whereas the experimental values obtained by Laughlin et al., were less accurate. The supplementary calculations performed for  $\text{KrH}^+$  [27] and  $\text{HeH}^+$  [29] indicate that the method of Laughlin et al. [6, 7, 8] does not produce reliable values of the electric dipolar moment for diatomic ions, whereas for polyatomic molecules this method is reliable [15, 16].

Key words: electric dipolar moment, Lande factor, diatomic molecules, Stark effect, Zeeman effect, IR and MW spectra

Słowa kluczowe: elektryczny moment dipolowy, czynnik Landego, cząsteczki dwuatomowe, efekt Starka, efekt Zeemana, widma IR i MW

## WSTĘP

Cząsteczki mogą oddziaływać z polem elektrycznym, magnetycznym i elektromagnetycznym wskutek posiadania niezerowych momentów elektrycznych i magnetycznych. Elektryczny moment dipolowy jest konsekwencją niesymetrycznego rozkładu ładunków elektrostatycznych jąder i elektronów w cząsteczce. Wyrażamy go wzorem [1]:

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \quad (1)$$

w którym  $N$  oznacza ilość cząstek (elektronów, jąder) z ładunkiem  $q_i$ , których położenia opisują wektory  $\vec{r}_i$ . Zwrot wektora określa polaryzację ładunku elektrycznego w cząsteczce, czyli polarność. Jednostką SI elektrycznego momentu dipolowego jest C·m (kulomb·metr), natomiast zwyczajowo wyrażany jest on w debajach  $1\text{D} = 3,333566 \cdot 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$ .

Moment magnetyczny cząsteczki generowany jest orbitalnym ruchem elektronów, wewnętrznym momentem magnetycznym (spinem) jąder i elektronów oraz rotacją cząsteczki jako całości. Moment magnetyczny jest wprost proporcjonalny do całkowitego momentu pędu cząsteczki [1]:

$$\frac{\hbar g}{m_p \Delta} = \mu_N, \quad \vec{\mu} = g \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{M} \quad (2)$$

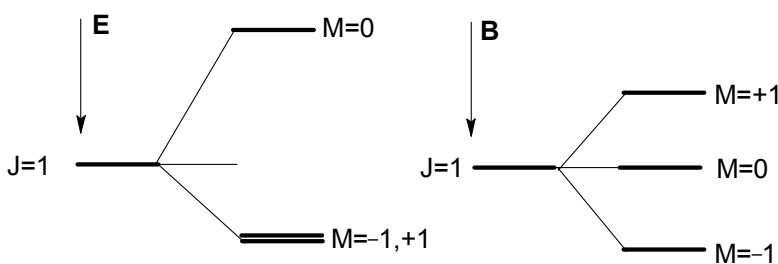
natomiast stała proporcjonalności wyrażona w jednostkach magnetonu jądrowego  $\mu_N$  nosi nazwę czynnika Landego  $g$ . W powyższych wzorach  $m_p$  oznacza masę protonu, natomiast  $e$  – ładunek elementarny,

Elektryczny moment dipolowy i polarność są źródłem ważnych informacji, dotyczących geometrii i typu wiązania atomów w cząsteczkach. Na przykład moment dipolowy wody H–O–H równy 1,84 D wskazuje na jej strukturę zgiętą natomiast zerowy moment dipolowy ditlenku węgla O=C=O – na geometrię liniową. W przypadku cząsteczek dwuatomowych, mała wartość momentu dipolowego wskazuje na kowalencyjny charakter wiązania, natomiast duża – na jonowy. Na przykład cząsteczka BrCl ma moment dipolowy 0,57 D typowy dla wiązania kowalencyjnego spolaryzowanego, natomiast moment dipolowy 1,29 D w FBr wskazuje na wzrost charakteru jonowego wiązania. Elektryczny moment dipolowy decyduje o aktywności spektroskopowej cząsteczek i stosowany jest do wyliczania momentów przejść kwantowych pomiędzy stanami  $l$  i  $m$  [2]

$$|\mu_{lm}| = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_l^* \vec{\mu} \psi_m dV \quad (3)$$

Powyższa całka stanowi podstawę tzw. reguły wyboru. Gdy jej wartość jest równa zero, przejście pomiędzy stanami  $l$  i  $m$  jest zabronione; gdy całka przyjmuje wartości małe, przejście jest mało prawdopodobne natomiast duża wartość całki wskazuje na duże prawdopodobieństwo przejścia kwantowego.

Cząsteczki posiadające elektryczny moment dipolowy oddziałują z zewnętrznym polem elektrycznym, co prowadzi do rozszczepienia zdegenerowanych poziomów energetycznych – jest to tzw. efekt Starka. W przypadku cząsteczek posiadających magnetyczny moment dipolowy, zdegenerowane poziomy energetyczne rozszczepiają się pod wpływem pola magnetycznego – jest to tzw. efekt Zeemana. W przeciwieństwie do pola magnetycznego, pole elektryczne nie znosi całkowicie degeneracji stanów kwantowych. Np. w przypadku stanów rotacyjnych scharakteryzowanych liczbą kwantową  $J$ , degeneracja nie zanika ze względu na magnetyczną liczbę kwantową  $M_J = \pm 1, \pm 2 \dots \pm J$  [2].



Rysunek 1. Rozszczepienie rotacyjnego poziomu energetycznego  $J = 1$  cząsteczki dwuatomowej pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego  $E$  i magnetycznego  $B$ . Poziom  $J$  jest  $2J+1$  zdegenerowany ze względu na magnetyczną liczbę kwantową  $M_J = 0, \pm 1 \dots \pm J$

## WYZNACZANIE ELEKTRYCZNEGO I MAGNETYCZNEGO MOMENTU DIPOLOWEGO CZĄSTECZEK

Elektryczny moment dipolowy cząsteczek wyznaczamy bezpośrednio z efektu Starka lub pośrednio z efektu Zeemana. Ponadto możemy wyliczyć go kwantowymi metodami *ab initio* lub wyznaczyć metodą spektroskopową z wysokorozdzielonych widm rotacyjno-wibracyjnych rejestrowanych w zakresie mikrofal (MW) i podczerwieni (IR). Wyznaczenie magnetycznego momentu dipolowego sprowadza się do wyznaczenia czynnika Landego. W tym celu stosujemy techniki bazujące na efekcie Zeemana, metodę spektroskopową lub kwantową. Powyższe metody stanowią również podstawę określania polarności cząsteczek.

### EFEKT STARKA

Zjawisko przesunięcia i rozszczepienia linii widmowych atomów i cząsteczek pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego nosi nazwę efektu Starka. Został on odkryty przez Johanna Starka (1874–1957) w 1913 r. (nagroda Nobla w 1919 r.) oraz niezależnie przez Antonino Lo Surdo w tym samym roku. Istnieją dwa typy efektu Starka:

1. liniowy – pierwszego rzędu – przesunięcie rozszczepionych poziomów energetycznych jest proporcjonalne do natężenia pola elektrycznego,
2. kwadratowy – drugiego rzędu – przesunięcie rozszczepionych poziomów energetycznych jest proporcjonalne do kwadratu natężenia pola elektrycznego.

Efekt Starka został po raz pierwszy zastosowany do wyznaczenia momentu dipolowego liniowej cząsteczki OCS przez T.W. Dakina i wsp. [3] w 1946 r. Rozszczepieniu poddano linię widmową przejścia rotacyjnego  $J = 1 \rightarrow 2$ , której środek leży przy 24320 MHz. Energii przesuniętych poziomów rotacyjnych określają wzory [2]:

$$\Delta E \propto \frac{I_0 \mu_0^2 E^2}{\hbar^2} \frac{J(J+1) - 3M_J^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \quad J \neq 0$$

$$\Delta E \propto \frac{I_0 \mu_0^2 E^2}{3\hbar^2} \quad J = 0 \quad (4)$$

w których  $I_0$  oznacza moment bezwładności, a  $\mu_0$  stały (permanentny) elektryczny moment dipolowy cząsteczki liniowej; stała proporcjonalności zależy od typu zastosowanych jednostek energii. Wyznaczone z widma przesunięcie energetyczne umożliwiło wyliczenie elektrycznego momentu dipolowego OCS, który jest równy 0,710 D [3].

Efekt Starka można stosować do wyznaczenia elektrycznego momentu dipolowego cząsteczek neutralnych (obojętnych) [4]. W przypadku cząsteczek naładowanych (anionów lub kationów), pole elektryczne powoduje migrację jonów z aparatury pomiarowej. Dlatego wyznaczenie momentu dipolowego jonów metodą Starka jest niemożliwe. Ponadto, metodą tą nie można określić polarności cząsteczki, bowiem rozszczepienie poziomów energetycznych zależy od kwadratu momentu dipolowego. Zatem jego wartość możemy wyznaczyć z dokładnością znaku  $\pm$ . Powyższe utrudnienia spowodowały opracowanie metody wyznaczania momentu dipolowego oraz polarności cząsteczek za pomocą efektu Zeemana.

### EFEKT ZEEMANA

Zjawisko rozszczepienia linii widmowych pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego nosi nazwę efektu Zeemana. Zostało ono po raz pierwszy zaobserwowane przez Pietera Zeemana (1865–1943) w 1896 r. (nagroda Nobla w 1902 r.).

Znane są dwa typy efektu Zeemana:

1. normalny – obserwowany w przypadku gdy całkowity spin układu  $S = 0$ ,
2. anomalny – występujący w układach z  $S \neq 0$ .

Przykładem anomalnego efektu Zeemana jest rozszczepienie linii D sodu pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego na dwie składowe: 589,0 nm i 589,6 nm.

W 1955 r. Townes i wsp. [5] zastosowali efekt Zeemana do wyznaczenia elektrycznego momentu dipolowego i polarności tlenku węgla  $^-\text{CO}^+$ . Otrzymany wynik był zaskoczeniem, bowiem wcześniej zakładano, że polarność tlenku węgla jest następująca  $^+\text{CO}^-$ . Metoda ta została udoskonalona w 1987 r. przez Laughlina i wsp. [6, 7, 8], a następnie zastosowana do wyznaczenia momentu dipolowego kationu  $\text{ArH}^+$ . Istotą metody jest wyznaczenie czynników Landego z rozszczepienia Zeemana poziomów rotacyjnych dwóch izotopomerów, a następnie wyliczenie z nich elektrycznego momentu dipolowego. Ponieważ energia Zeemana rotującej cząsteczki dwuatomowej w polu magnetycznym o indukcji  $B$  wynosi [9]:

$$E = \frac{g_R e \hbar}{2m_p} M_J B \quad M_J = 0, \pm 1, \dots, \pm J \quad (5)$$

linia rotacyjna dla przejścia  $J = 0 \rightarrow 1$  rozszczepia się na dwie składowe o częstościach [9]:

$$\nu = \nu_0 \pm \frac{g_R e \hbar}{2m_p} B \quad \Delta\nu = \frac{g_R e \hbar}{m_p} B \quad (6)$$

W powyższych równaniach  $g_R$  oznacza rotacyjny czynnik Landego. Mierząc częstości składowych rozszczepienia, a następnie ich różnicę  $\Delta\nu$  możemy wyznaczyć  $g_R$  i  $g'_R$  dla cząsteczki oraz jej izotopomeru. Moment dipolowy i polarność obliczamy ze wzoru [8, 9]:

$$\mu_0 = -\frac{eh}{16\pi^2 m_p \Delta z} \left( \frac{g'_R}{B'_e} - \frac{g_R}{B_e} \right) + \frac{Qe\Delta z}{2} \quad B_e = \frac{\hbar^2}{2mR_e^2} \quad (7)$$

w którym  $B_e, B'_e$  oznaczają stałe rotacyjne dwóch izotopomerów,  $Q$  – ładunek jonu,  $m$  – masę zredukowaną cząsteczki, natomiast  $\Delta z = r' - r$  oznacza przesunięcie środka masy cząsteczki w skutek podstawienia izotopowego. Przykładowe wielkości rozszczepienia linii rotacyjnej przejścia  $J = 0 \rightarrow 1$  w  $\text{KrH}^+$  i  $J = 1 \rightarrow 2$  w  $\text{KrD}^+$  wynoszą 41,846 i 21,064 MHz [9].

Zaletą powyższej metody jest możliwość wyznaczenia nie tylko elektrycznego momentu dipolowego, ale również polarności cząsteczki dwuatomowej w formie anionu lub kationu. Wadą jest konieczność uwzględnienia w obliczeniach wartości stałej rotacyjnej otrzymanej z innych pomiarów lub obliczeń. Ponieważ różne metody dostarczają różnych wartości stałej rotacyjnej  $B_e$ , wyznaczone metodą Townesa-Laughlina wartości momentu dipolowego mogą znacznie się różnić [6–9].

### METODA KWANTOWA

Elektryczny moment dipolowy cząsteczek dla zoptymalizowanej odległości międzyjądrowej można otrzymać z obliczeń kwantowo-mechanicznych [10–16]. W tym celu najczęściej stosowane są:

1. metoda CEPA (ang. *coupled electron-pair approximation*) i CCSD (ang. *coupled cluster singles and doubles*), której metoda CEPA jest szczególnym przypadkiem,

2. metoda propagatorów polaryzacji na różnych stopniach przybliżeń: RPA (ang. *random-phase approximation*), SOPPA (ang. *second order polarization propagator approximation*), CCPPA (ang. *coupled cluster polarization propagator approximation*), CCSDPPA (ang. *coupled cluster singles doubles polarization propagator approximation*),

3. wysokiej dokładności obliczenia w schemacie Hartree-Focka, np. LCAO SCF (ang. *linear combination of atomic orbital, self-consistent field*).

Jeżeli oś  $z$  pokrywa się z osią główną cząsteczki dwuatomowej, to elektryczny moment dipolowy w podstawowym stanie elektronowym  $\phi_0$  liczymy ze wzoru [14, 17]:

$$\mu_z = e \sum_{j=1}^{N_j} Z_j z_j - e \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_0^* \sum_{k=1}^{N_e} z_k \phi_0 dV \quad (8)$$

w którym  $Z_j$  oznacza liczbę atomową  $j$ -tego jądra, natomiast indeks  $k$  numeruje elektrony. W przypadku wyliczania rotacyjnego czynnika Landego stosujemy wzór [9],

$$g_R = \frac{m_p}{I_0} \sum_{j=1}^{N_j} Z_j z_j^2 - \frac{2m_p}{m_e I_0} \sum_{k \neq 0}^{N_e} \frac{\left( \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_k^* \hat{L}_x \phi_0 dV \right)^2}{E_k - E_0}, \quad (9)$$

w którym  $\hat{L}_x$  oznacza  $x$ -składową operatora momentu pędu elektronów,  $E_k$  i  $E_0$  to energie elektronowe w stanie wzbudzonym oraz w stanie podstawowym.

### METODA SPEKTROSKOPOWA

Spektroskopowe wyznaczenie [18] elektrycznego momentu dipolowego cząsteczek dwuatomowych w stanie elektronowym  $X0^+$  lub  $X^1\Sigma^+$  polega na analitycznym lub numerycznym wyliczeniu wartości własnych rotacyjno-wibracyjnego równania Schrödingera:

$$\left[ -B_e^{ef} \frac{d^2}{dx^2} + U_{vJ}(x) - E_{vJ} \right] \psi_{vJ}(x) = 0 \quad (10)$$

z potencjałem efektywnym [19]:

$$U_{\omega}(x) = \frac{B_e^{ef} J(J+1)[1 + \alpha(x) - \beta(x)]}{(1+x)^2} + V(x)[1 - \beta(x)] + V'(x) + E_{\omega} \beta(x) \quad (11)$$

uwzględniającym poprawki adiabatyczne  $V'(x)$ , nieadiabatyczne rotacyjne  $\alpha(x)$  i wibracyjne  $\beta(x)$  do potencjału Borna-Oppenheimera  $V(x)$ ;  $x = (R - R_e)/R_e$  jest zmienną Dunhama [20], uwzględniającą odległość równowagową (Borna-Oppenheimera) jąder  $R_e$ . Metodę spektroskopową po raz pierwszy zastosował Ogilvie [21] w 1996 r. do wyznaczenia elektrycznego momentu dipolowego i rotacyjnego czynnika Landego neutralnej cząsteczki GeS. Metoda ta, bazująca na komputerowym programie Radiatom, okazała się błędna [22–23], natomiast jej ulepszona wersja zaproponowana przez Molskiego [25] w 1999 r. przeszła pomyślnie wszystkie testy [22–23] i stanowi wiarygodną, analityczną metodę wyznaczania elektromagnetycznych właściwości cząsteczek dwuatomowych z widm IR i MW.

W przypadku układów jonowych, w równaniach (10) i (11) pojawia się efektywna stała rotacyjna:

$$B_e^{ef} = \frac{\hbar^2}{2m_{ef}R_e^2}, \quad (12)$$

która uwzględnia efektywną atomową masę zredukowaną:

$$m_{ef} = m - \kappa^2 Q m_e \quad \kappa = \frac{M'_A}{M'_A + M'_B} - \frac{M_A}{M_A + M_B} \quad (13)$$

jonowego układu dwuatomowego, w której  $m_e$ ,  $M_A$  i  $M_B$  reprezentują masę elektronu i masy jąder atomów A i B. W przypadku cząsteczki obojętnej  $Q = 0$ , powyższe równanie redukuje się do „zwykłej” masy zredukowanej uwzględniającej masy atomów A i B:

$$m = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (14)$$

Wszystkie  $x$ -zależne funkcje w potencjale efektywnym (11) są rozwinięte w szereg potęgowy [19]:

$$V(x) = c_0 x^2 \left( 1 + \sum_{j=1} c_j \xi^j \right) \quad V'(x) = m_e \sum_{j=1} \sum_{k=A,B} u_j^k m_k^{-1} \xi^j \quad (15)$$

$$\alpha(x) = m_e \sum_{i=0} \sum_{k=A,B} t_i^k m_k^{-1} \xi^i \quad \beta(x) = m_e \sum_{i=0} \sum_{k=A,B} s_i^k m_k^{-1} \xi^i \quad (16)$$

zmiennej [28]:

$$\xi = \frac{x}{1 + ax} \quad (17)$$

która dla określonych wartości parametru  $a$  generuje rozwinięcie Dunhama ( $a = 0$ ), Simonsa-Parra-Finlana ( $a = 1$ ) lub Ogilvie-Tippinga ( $a = 1/2$ ). Parametr  $a$  może przyjąć jedną z trzech wymienionych wartości (0, 1/2, 1) lub można go wyznaczyć z widma przez dopasowanie.

Tabela 1. Dynamiczna konfiguracja odniesienia  $\text{ArH}^+$  w stanie  $(v, J)$  wyliczona ze wzoru (18) metodą DS-c

| $J$ | $v$ | $R_{v,J}$  | $J$ | $v$ | $R_{v,J}$  |
|-----|-----|------------|-----|-----|------------|
| 0   | 0   | 1,28049376 | 10  | 0   | 1,28893084 |
| 0   | 1   | 1,28048824 | 10  | 1   | 1,28892527 |
| 1   | 0   | 1,28064631 | 10  | 2   | 1,28891997 |
| 1   | 1   | 1,28064080 | 10  | 3   | 1,28891491 |
| 2   | 0   | 1,28095153 | 10  | 4   | 1,28891010 |
| 2   | 1   | 1,28094601 | 10  | 5   | 1,28890553 |
| 2   | 2   | 1,28094075 | 20  | 0   | 1,31323571 |
| 2   | 3   | 1,28093573 | 20  | 1   | 1,31323001 |
| 2   | 4   | 1,28093095 | 20  | 2   | 1,31322458 |
| 5   | 0   | 1,28278542 | 20  | 3   | 1,31321942 |
| 5   | 1   | 1,28277989 | 20  | 4   | 1,31321452 |
| 5   | 2   | 1,28277462 | 30  | 0   | 1,35508505 |
| 5   | 3   | 1,28276959 | 30  | 1   | 1,35507910 |
| 5   | 4   | 1,28276480 | 30  | 2   | 1,35507346 |
| 5   | 5   | 1,28276026 | 33  | 0   | 1,37150722 |
| 5   | 6   | 1,28275594 | 33  | 1   | 1,37150188 |

Dynamiczna konfiguracja odniesienia wyrażona jest w  $10^{-10}$  m.

Jak już wspomniano, równanie Schrödingera (10) rozwiązujemy analitycznie lub numerycznie [22–23]. W pierwszym przypadku można zastosować metodę DS-c (ang. *deformational self-consistent method*). W podejściu tym zakłada się, że w dwuatomowych układach rotacyjno-wibracyjnych, wibracyjne przemieszczenia jąder zachodzą w otoczeniu dynamicznej konfiguracji odniesienia  $R_{v,J}$ , która zależy od kwantowej liczby rotacji  $J$  (w skutek działania siły odśrodkowej generowanej rotacją) oraz liczby kwantowej wibracji (w skutek obecności członu  $E_{v,J}\beta(R)$  w potencjale efektywnym (11)). Dynamiczna konfiguracja odniesienia wyliczana jest z warunku minimum (równowaga sił) dla potencjału efektywnego (11):



$$\left( \frac{dU_{vJ}(R)}{dR} \right)_{R=R_{vJ}} = 0 \quad (18)$$

Powyższe równanie opisuje stan dynamicznej równowagi pomiędzy deformacyjną siłą odśrodkową powodującą zmianę statycznej konfiguracji odniesienia na dynamiczną  $R_e \rightarrow R_{vJ}$ , a kompensującą siłą potencjalną generowaną zdeformowanym (rozciągniętym) wiązaniem.

Korzystając z wyliczonej wartości  $R_{vJ}$ , rozwijamy potencjał (11) w szereg potęgowy:

$$U_{vJ}(\eta) = \sum_{n=0} b_n^{vJ} \eta^n \quad (19)$$

efektywnej zmiennej Dunhama

$$\eta = \frac{R - R_{vJ}}{R_{vJ}}, \quad (20)$$

w którym

$$b_n^{vJ} = (n!)^{-1} \left[ \frac{d^n U_{vJ}(\eta)}{d\eta^n} \right]_{\eta=0} \quad (21)$$

oznaczają skalowaną,  $n$ -tą pochodną potencjału (11). Na mocy warunku minimum (18) dla potencjału efektywnego (11), eliminujemy liniowy człon rozwinięcia (19), otrzymując efektywne równanie Schrödingera:

$$\left[ B_{ef}^{vJ} \frac{d^2}{d\eta^2} + a_0^{vJ} \eta^2 \left( 1 + \sum_{s=1} a_s^{vJ} \eta^s \right) - (E_{vJ} - b_0^{vJ}) \right] \psi_{vJ}(\eta) = 0, \quad (22)$$

w którym

$$a_0^{vJ} = b_2^{vJ}, \quad a_{s>0}^{vJ} = b_{s+2}^{vJ} / a_0^{vJ} \quad (23)$$

natomiast

$$B_{ef}^{vJ} = \frac{\hbar^2}{2m_{ef} R_{vJ}^2} \quad (24)$$

oznacza efektywną stałą rotacyjną. Powyższe równanie na wartości własne (22) można rozwiązać analitycznie stosując semiklasyczną metodę Brillouina-Kramera-Wentzela (WKB) generującą wartości własne energii [25]:

$$E_{v,J} = b_0^{vJ} + \sum_{k=0} Y_{k0} (v + \frac{1}{2})^k \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (25)$$

zdefiniowane poprzez wibracyjne parametry Dunhama  $Y_{k0}(R_e, a_r)$  [20], w których dokonano podstawienia:

$$(26)$$

Otrzymane analityczne wyrażenie na energię  $E_{v,J}(R_e, c_p, u_j^{A,B}, t_i^{A,B}, s_i^{A,B})$  oraz równanie (18), definiujące dynamiczną konfigurację odniesienia stanowią podstawę procedury DS-c (ang. *deformationally self-consistent procedure*) [25] wyznaczania z wysokorozdzielonych widm IR i MW parametrów funkcji radialnych  $R_e, c_p, u_j^{A,B}, t_i^{A,B}, s_i^{A,B}$  oraz elektrycznego i magnetycznego momentu dipolowego cząsteczek dwuatomowych. Procedura DS-c pracuje w następującym schemacie [25]. Dla początkowych wartości parametrów potencjalnych  $R_e, c_p, u_j^{A,B}, t_i^{A,B}, s_i^{A,B}$  oraz wartości energii  $E_{v,J}$  przybliżonych energiami Borna-Oppenheimera  $E_{v,J}^{BO}$ , obliczamy z równania (18) dynamiczną konfigurację odniesienia  $R_{v,J}$ , którą podstawiamy do wyrażenia na energię (25). Za jego pomocą dopasowujemy z widma nowe (udokładnione) wartości parametrów potencjalnych oraz obliczamy nową dokładniejszą wartość energii. Podstawiamy je ponownie do równania na dynamiczną konfigurację odniesienia i wyliczamy dokładniejsze wartości  $R_{v,J}$ . Procedura samouzgodnienia jest kontynuowana do uzyskania parametrów, których wartości zmieniają się co najwyżej w zakresie błędu standardowego. Statystyczne kryteria dopasowania to:

1. minimalna liczba dopasowywanych parametrów,
2. minimalna wartość znormalizowanego odchylenia standardowego,
3. maksymalna wartość F statystyki Fishera,
4. optymalna wartość błędu standardowego każdego dopasowanego parametru oraz współczynnika korelacji pomiędzy parametrami.

W procedurze dopasowania stosujemy ważoną nieliniową metodę najmniejszych kwadratów z wagami jako odwrotności kwadratów błędów eksperymentalnych przejść rotacyjno-wibracyjnych.

Za pomocą wyznaczonych z widma rotacyjnych parametrów nieadiabaticznych zerowego rzędu można wyliczyć wartość permanentnego momentu dipolowego przy odległości równowagowej Borna-Oppenheimera  $R_e$  oraz polarności  $^+AB^-$  stosując równanie:

$$\mu_0 = \frac{eR_e}{2} (t_0^A - t_0^B) \quad (27)$$

Tabela 2. Masowo niezależne parametry radialne ArH<sup>+</sup> wyznaczone metodą DS-c z widm IR i MW

| $i$   | $c_i$         | $u_i^H$                  | $u_i^{Ar}$               | $t_i^H$   | $t_i^{Ar}$  | $s_i^H$   |
|-------|---------------|--------------------------|--------------------------|-----------|-------------|-----------|
| 0     | 175700,16(56) | 6,33(21)·10 <sup>4</sup> | 3,14(89)·10 <sup>4</sup> | 0,509(12) | -0,163(127) | 0,610(42) |
| 1     | -1,563767(20) |                          |                          |           |             |           |
| 2     | 1,193592(45)  |                          |                          |           |             |           |
| 3     | -0,58232(16)  |                          |                          |           |             |           |
| 4     | 0,21066(89)   |                          |                          |           |             |           |
| 5     | -0,1162(25)   |                          |                          |           |             |           |
| 6     | [0,0]         |                          |                          |           |             |           |
| 7     | -0,1523(96)   |                          |                          |           |             |           |
| 8     | 0,321(13)     |                          |                          |           |             |           |
| $R_e$ | 1,2803727(10) |                          |                          |           |             |           |

W tabeli odległość międzyjądrowa  $R_e$  jest wyrażone w 10<sup>-10</sup> m natomiast parametry  $c_0$ ,  $u_i^H$ ,  $u_i^{Ar}$  w cm<sup>-1</sup>. Pozostałe parametry są bezwymiarowe.

W przypadku gdy wyliczona wartość jest ujemna wskazuje to na polarność  $-AB^+$ . Generalnie spełnione są następujące relacje:

$$t_0^A \rangle t_0^B \Rightarrow {}^+AB^- \quad t_0^A \langle t_0^B \Rightarrow {}^-AB^+ \quad (28)$$

umożliwiający wyznaczenie z widma polarności cząsteczki. Parametry  $t_i^{A,B}$  umożliwiają wyznaczenie z widma nie tylko permanentnego elektrycznego momentu dipolowego ale również jego zależność od chwilowej odległości międzyjądrowej  $R$ .

$$\mu(R) = \frac{eR}{2} \sum_{i=0} (t_i^A - t_i^B) \xi^i \quad (29)$$

Parametry te można zastosować również do wyznaczenia z widma permanentnego czynnika Landego oraz jego zależności od  $R$ . W tym celu stosujemy wzory

$$g_R^0 = m_p \left( \frac{t_i^A}{m_A} - \frac{t_i^B}{m_B} \right) \quad (30)$$

$$g_R(R) = m_p \sum_{i=0} \left( \frac{t_i^A}{m_A} - \frac{t_i^B}{m_B} \right) \xi^i \quad (31)$$

We wszystkich wymienionych metodach, elektryczny moment dipolowy jonów dwuatomowych, zawierających  $\Omega$  elektronów, wyliczamy lub wyznaczamy stosując jako punkt odniesienia środek masy cząsteczki, określony wektorem:

$$\vec{R}_{CM} = \frac{\vec{r}_1 M_A + \vec{r}_2 M_B + m_e \sum_{i=3}^{\Omega+2} \vec{r}_i}{M_A + M_B + \Omega m_e} \quad (32)$$

Ponieważ przy podstawieniu izotopowym zmienia się położenie wektora środka masy jonu, jego elektryczny moment dipolowy będzie zależał od typu izotopomeru. W przypadku kationów  $\text{ArH}^+$  i  $\text{ArD}^+$  spełniona jest następująca zależność [8]:

$$\mu(\text{ArH}^+) = \mu(\text{ArD}^+) + 0,14 \text{ D} \quad (33)$$

Metoda spektroskopowa wyznaczenia elektrycznego momentu dipolowego cząsteczek dwuatomowych ma tę zaletę nad metodami bazującymi na efekcie Starka i Zeemana, że:

1. nie wymaga stosowania zewnętrznych pól elektrycznych i magnetycznych,
2. można ją stosować do cząsteczek obojętnych i jonów,
3. umożliwi wyznaczenie ich polarności,
4. odległość równowagowa  $R_e$  stosowana w obliczeniach, jest wyznaczana z widma razem z parametrami  $t_i^{A,B}$  z dużą precyzją.

## WYZNACZENIE ELEKTRYCZNEGO MOMENTU DIPOLOWEGO $\text{ArH}^+$

Elektryczny moment dipolowy kationu  $\text{ArH}^+$  w podstawowym stanie elektronowym  $X^1\Sigma^+$  po raz pierwszy obliczył Pavel Rosmus [10] w 1979 r., stosując kwantową metodą CEPA. Otrzymał wartość  $\mu_0 = 2,2(1) \text{ D}$  dla zoptymalizowanej odległości międzyjądrowej  $R_e = 1,286 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . W 1987 r. Laughlin i wsp. [6] wyznaczyli moment dipolowy  $\text{ArH}^+$   $\mu_0 = 1,4(4) \text{ D}$  stosując metodę Townesa [5]. Była to pierwsza wartość elektrycznego momentu dipolowego jonu cząsteczkowego wyznaczona eksperymentalnie. Ponieważ różniła się znacznie od wartości *ab initio* otrzymanej przez Rosmusa, w 1987 r. Pyykkö ze wsp. [11] przeprowadzili powtórnie obliczenia kwantowo-mechaniczne, tym razem stosując metodę Hartree-Focka. Otrzymali wynik  $\mu_0 = 2,184 \text{ D}$  dla odległości międzyjądrowej  $R_e = 1,28 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Wartość ta potwierdziła poprawność obliczeń Rosmusa i pokazała, że w eksperymencie Laughlina mógł zostać popełniony błąd. W tej sytuacji, w 1988 r. Laughlin i wsp. [7] powtórnie przeprowadzili eksperyment i wyznaczyli moment dipolowy  $\text{ArH}^+$   $\mu_0 = 1,59(40) \text{ D}$ , który nieznacznie różnił się od poprzedniego. Rozbieżność wyników teoretycznych i eksperymentalnych zmusiła teoretyków do przeprowadzenia powtórnych obliczeń *ab initio*, które zostały wykonane w 1989 r. przez Jana Geertsena i Gustavo Scuserie [12]. W zależności od zastosowanej metody obliczeń otrzymali następujące wartości  $\mu_0$ : 2,17 D (SCF), 2,06 D (CCSD), 2,19 D (RPA), 2,18 D (SOPPA), 2,15 D (CCSDP-PA) dla równowagowej odległości jądrowej  $R_e = 1,27 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Geertsen i Scuseria ustalili, że najprawdopodobniejszą wartością elektrycznego momentu dipolowego  $\text{ArH}^+$  jest  $\mu_0 = 2,1(1) \text{ D}$ . Wartość ta ponownie potwierdziła poprawność obliczeń Rosmusa oraz Pyykkö i wsp.; wskazała również na utrzymującą się znaczną rozbieżność wartości teoretycznej  $\mu_0 = 2,1(1) \text{ D}$  i eksperymentalnej  $\mu_0 = 1,59(40) \text{ D}$ . W tej sytuacji Laughlin i wsp. [8] udoskonalili aparaturę pomiarową zastosowaną do pomiaru momentu dipolowego  $\text{ArH}^+$ . Zastosowali m.in. spektrometr FIR (ang. *tu-*

nable far-infrared), pozwalający uzyskać linie absorpcyjną  $\text{ArH}^+$  615,858 GHz dla przejścia  $J = 0 \rightarrow 1$  oraz 634,653 GHz dla przejścia  $J = 1 \rightarrow 2$   $\text{ArD}^+$ . Ponadto zwiększono dokładność pomiarów przez zminimalizowanie błędów przypadkowych i systematycznych. Przeprowadzony przez Laughlina i wsp. [8] w 1989 r. eksperyment dostarczył nową wartość elektrycznego momentu dipolowego  $\text{ArH}^+$   $\mu_0 = 3,0(6)$  D, która różniła się od poprzednich 1,4(4) i 1,59(40) D. Dwie niezależne metody dostarczyły różne wartości elektrycznego momentu dipolowego  $\text{ArH}^+$ , co było sytuacją niezwyklej. Pat obliczeniowy wymagał uruchomienia trzeciej niezależnej metody, by rozstrzygnąć, która ze stosowanych do tej pory procedur dostarcza prawidłowej wartości elektrycznego momentu dipolowego  $\text{ArH}^+$ , a przede wszystkim, jaka jest jego poprawna wartość. W 2001 r. Molski [26] po raz pierwszy zastosował metodę spektroskopową do wyznaczenia elektrycznego momentu dipolowego kationu  $\text{ArH}^+$  z wysoko rozdzielonych widm rotacyjno-wibracyjnych rejestrowanych w zakresie IR i MW. Otrzymana wartość  $\mu_0 = 2,12(55)$  D jest zgodna z wynikami obliczeń *ab initio* 2,1(1) i 2,2(1) D i różni się od wartości eksperymentalnej 3,0(6) D. Błąd wyznaczenia jest porównywalny z błędem eksperymentalnym 0,6 D, a określona z widma polarność kationu jest następująca:  $[\text{ArH}^+]^+$ .

Tabela 3. Wartości elektrycznego momentu dipolowego  $\text{ArH}^+$  wyznaczone za pomocą metody kwantowej (CEPA, HF, CCSD), eksperymentalnej i spektroskopowej

| $\mu_0$ [D] | Rok  | Autor               | Metoda         |      |
|-------------|------|---------------------|----------------|------|
| 2,2(1)      | 1979 | Rosmus              | CEPA           | [10] |
| 1,4(4)      | 1987 | Laughlin i wsp.     | Eksperyment    | [6]  |
| 2,184       | 1987 | Pyykkö i wsp.       | HF             | [11] |
| 1,59(40)    | 1988 | Laughlin i wsp.     | Eksperyment    | [7]  |
| 2,1(1)      | 1989 | Geertsen i Scuseria | CCSD           | [12] |
| 3,0(6)      | 1989 | Laughlin i wsp.     | Eksperyment    | [8]  |
| 2,12(55)    | 2001 | Molski              | Spektroskopowa | [26] |

## UWAGI KOŃCOWE

Zaangażowanie badaczy w wyznaczenie elektrycznego momentu dipolowego  $\text{ArH}^+$  jest godne uwagi, a wyniki otrzymywane z obliczeń i eksperymentów zaskakiwały na każdym etapie rozwiązywania przedmiotowego problemu. Po przeszło dwóch dekadach wysiłków okazało się, że metoda eksperymentalna wyznaczania elektrycznego momentu dipolowego, która bazuje na efekcie Zeemana zawodzi w przypadku kationu  $\text{ArH}^+$ . Pojawia się pytanie, czy jest to teza, którą można uogólnić na inne jony dwuatomowe, a nawet jony wieloatomowe. W 1992 r. Harold Linnartz i wsp.

[9] zastosowali metodę Laughlina do wyznaczenia elektrycznego momentu dipolowego  $\text{KrH}^+$ . Otrzymali trzy różne wartości  $\mu_0 = 1,0(3)$ ,  $1,8(3)$  i  $3,0(3)$  D, w zależności od metody wyliczenia stałej rotacyjnej  $B_e$ . Autorzy podsumowali wyniki eksperymentu następująco [9]: *By different methods of extrapolating the same experimental data result in different values for the electric dipole moment, which do not agree within their experimental uncertainty (about 0.3 D). From this we can state that although the experimental accuracy is very good we are not able to obtain a final value for the dipole moment....* Obliczenia za pomocą metody spektroskopowej dostarczyły wartość momentu dipolowego  $\text{KrH}^+$   $\mu_0 = 1,967(40)$  D [27], będącą w doskonałej zgodności z wynikami obliczeń *ab initio*  $\mu_0 = 1,944$  D, przeprowadzonymi przez Rosmusa i Reinscha [13]. W 2005 r. wyznaczono metodą spektroskopową elektryczny moment dipolowy kationu  $\text{HeH}^+$ , który jest równy  $1,66$  D [29]. Identyczną wartość otrzymali z obliczeń kwantowo-mechanicznych Dabrowski i Herzberg [30]. W 1990 r. Martina Havenith i wsp. [15] wyznaczyli metodą Laughlina elektryczny moment dipolowy ważnego w astrofizyce jonu  $\text{HN}_2^+$ . Otrzymali wartość  $\mu_0 = 3,4(2)$  D, która jest zgodna z wartością teoretyczną  $\mu_0 = 3,37$  D, wyliczoną przez Botschwinę [16]. Otrzymane wyniki wskazują, że metoda Laughlina bazująca na efekcie Zeemana zawodzi tylko w przypadku jonów dwuatomowych, natomiast daje poprawne wyniki w przypadku jonów wieloatomowych. Z drugiej strony, metoda spektroskopowa daje wyniki identyczne jak metody *ab initio*, przy czym jest znacznie od nich prostsza, ale mniej dokładna. Dopiero zastosowanie trzech niezależnych metod pozwoliło rozstrzygnąć nierozwiązany przez przeszło dwie dekady problem, jaka jest wartość momentu dipolowego kationu  $\text{ArH}^+$  w podstawowym stanie elektronowym  $^1\Sigma^+$ . Dzisiaj wiemy, że wynosi ona  $\mu_0 = 2,1$  D.

## PODZIĘKOWANIE

Składam serdeczne podziękowanie Prof. dr. hab. J. Konarskiemu za wieloletnią współpracę, której owocem jest m.in. niniejsza praca.

## PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] W. Gordy, R.L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Interciences, New York, 1970.
- [2] G.M. Barrow, *Wstęp do Spektroskopii Molekularnej*, PWN, Warszawa 1968, p. 113.
- [3] T.W. Dakin, W.E. Good, D.K. Coles, *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 560.
- [4] W. Gordy, W.V. Smith, R.F. Trambarulo, *Microwave Spectroscopy*, J. Wiley, New York 1953.
- [5] C.H. Townes, G.C. Dousmanis, R.L. White, R.F. Schwartz, *Discuss. Faraday Soc.*, 1955, **19**, 56.
- [6] K.B. Laughlin, G.A. Blake, R.C. Cohen, D.C. Hovde, R.J. Saykally, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**, 996.
- [7] K.B. Laughlin, G.A. Blake, R.C. Cohen, D.C. Hovde, R.J. Saykally, *Philos. Trans. R. Soc. London A*, 1988, **324**, 109.
- [8] K.B. Laughlin, G.A. Blake, R.C. Cohen, R.J. Saykally, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1358.

- [9] H. Linnartz, M. Havenith, E. Zwart, W. Leo Meerts, J.J. Ter Meulen, *J. Mol. Spectrosc.*, 1992, **153**, 710.
- [10] P. Rosmus, *Theor. Chim. Acta*, 1979, **51**, 359.
- [11] P. Pyykkö, G.H.F. Dierksen, F. Müller-Plathe, *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **141**, 535.
- [12] J. Geertsen, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 6486.
- [13] P. Rosmus, E.A. Reinsch, *Z. Naturforsch A*, 1980, **35**, 1066.
- [14] S.P.A. Sauer, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **260**, 271.
- [15] M. Havenith, E. Zwart, W. Leo Meerts, J.J. Meulen, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 8446.
- [16] P. Botschwina, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **107**, 535.
- [17] M. Gruebele, E. Keim, A. Stein, R. Saykally, *J. Mol. Spectrosc.*, 1988, **131**, 343.
- [18] M. Molski, *Wiad. Chem.*, 1998, **52**, 9.
- [19] R.M. Herman, J.F. Ogilvie, *Adv. Chem. Phys.*, 1998, **103**, 187.
- [20] J.L. Dunham, *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 713.
- [21] J.F. Ogilvie, *Mol. Phys.*, 1996, **88**, 1055.
- [22] J.A. Coxon, M. Molski, *Phys. Chem. Commun.*, 2001, **21**, 1.
- [23] J.A. Coxon, M. Molski, *Spectrochim. Acta A*, 2003, **59**, 13.
- [24] J.A. Coxon, M. Molski, *J. Mol. Spectrosc.*, 2004, **223**, 51.
- [25] M. Molski, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 5269.
- [26] M. Molski, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **342**, 293.
- [27] M. Molski, *Mol. Phys.*, 2002, **100**, 3545.
- [28] M. Molski, *J. Mol. Spectrosc.*, 1999, **193**, 244.
- [29] M. Pavanello, S. Bubin, M. Molski, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 104306.
- [30] I. Dabrowski, G. Herzberg, *Trans. N.Y. Acad. Sci.*, 1977, **38**, 14.

Praca wpłynęła do Redakcji 11 maja 2006





## KRONIKA



*Ignacy Z. Siemion*

### GABINET HISTORII CHEMII UNIwersytetu Wrocławskiego

Rada Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego uchwałą z dnia 21 lutego 2006 r. powołała Gabinet Historii Chemii. Ma on działać na prawach laboratorium wydziałowego. Senat uczelni zatwierdził tę uchwałę 29 marca. Przyjęta dla tego przedsięwzięcia oprawa organizacyjna pozwala mniemać, że będzie to poczynanie trwałe, przekraczające czas działania pojedynczego pracownika. Z racji swoich ubocznych zainteresowań stałem się opiekunem gabinetu, ale jestem głęboko przekonany, że moje starania znajdą następców. Powołaniu gabinetu, jako jednostki wydziałowej, sprzyjała życzliwość i troska aktualnego Dziekana Wydziału, prof. UW, dra hab. Zbigniewa Ciunika. To rzadki przykład zrozumienia dla troski o sprawę tradycji naukowej w młodszym pokoleniu naszych chemików. Poparcie zaś Rady Wydziału dla tej inicjatywy wynikło z chęci znalezienia chemicznej alternatywy dla wymaganego programem studiów przedmiotu „humanizującego”. Zdaniem Rady może nim być właśnie historia chemii. Postanowiono, że przedmiot ten będzie wykładany na czwartym roku studiów, kiedy studenci poznają już możliwie szeroką panoramę subdyscyplin chemicznych. Wtedy wykład z historii chemii może sprzyjać wytworzeniu u słuchaczy ogólnego na naszą naukę spojrzenia.

Dodatkową rolę może taki wykład odegrać i w kształtowaniu właściwej postawy badawczej, szacunku dla wysiłku minionych lat, skromności w ocenie własnych osiągnięć, krytycznego stosunku do własnych pomysłów i interpretacji wyników badań.



Fot. 1. Uroczystość otwarcia Gabinetu Chemii na Uniwersytecie Wrocławskim.  
Stoją od lewej: Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych”, Prof. Józef J. Ziółkowski,  
Prof. Ignacy Z. Siemion, Prof. Alicja Szastyńska-Siemion, Prof. Henryk Ratajczak, Prof. Adolf Kiszka,  
Prof. Anna Trzeciak



Fot. 2. Uczestnicy uroczystości otwarcia Gabinetu Chemii na Uniwersytecie Wrocławskim.  
Stoją od lewej: Prof. Lucjan Sobczyk, Dziekan Wydziału Chemii Prof. Leszek Ciunik,  
Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych” Prof. Józef J. Ziółkowski, Prof. Ignacy Z. Siemion,  
Prof. Alicja Szastyńska-Siemion

Jeszcze jeden, ważny w naszych warunkach aspekt tej sprawy to przeciwdziałanie panującemu (co na szczęście mija już w bywałym w świecie młodym pokole-

niu) wśród naszej młodzieży kompleksowi niższości wobec Zachodu. Niedocenia- niu naszych potencjałów twórczych. Zapoznaniu tego, co w niezwykle przecież trud- nych warunkach nasi poprzednicy zdziałali. O tej ostatniej sprawie przekonało mnie, zwłaszcza takie sprzed lat wydarzenie. Prowadziłem wtedy wykłady z chemii orga- nicznej dla studiujących zaocznie nauczycieli. Opowiedziałem im o pewnych naszych własnych podejściach do chemii kodu genetycznego. – Jak to?! Tutaj?! – wykrzyknął wtedy wzburzony, inteligentny zresztą, uczestnik zajęć. A to był prze- ciż przedstawiciel zawodu predestynowanego do kształtowania aktywnych i twór- czych postaw najmłodszych. Okrzyk tego nauczyciela odkrywał prawdziwą głębię niewiary we własne siły i kompleksu niższości tamtego pokolenia. Na szczęście, takie nastroje mijają już w młodym pokoleniu studentów. Ale mijają wraz z jakim- kolwiek głębszym zainteresowaniem do tego co było. Jeśli chodzi o mnie samego, to swój stosunek do spraw tradycji badawczej wyraziłem, chyba nieźle, podczas zebrania naszego Oddziału PTCh, poświęconego jubileuszowi profesora Politech- niki Wrocławskiej, Jerzego Schroedera. „Każdy z nas – mówiłem wtedy – jest drobną kroplą w strumieniu zbiorowego wysiłku badawczego. Nie sposób przewidzieć, dokąd ten strumień zmierza. Tym ważniejszą jest rzeczą wiedzieć, gdzie bierze swoje po- czątki, skąd wypływa”.

Zupełnie niedawno uczestniczyłem w dyskusji prowadzonej w niedużym kręgu osób. Wyraziłem w niej uznanie dla kierunku, jaki przybrała działalność kolegium redakcyjnego Polish Journal of Chemistry. Preferuje ono zeszyty specjalizacyjne, oparte na materiałach organizowanych w naszym kraju międzynarodowych sympo- zjów naukowych a także zeszyty jubileuszowe, dedykowane wybitnym naszym uczo- nym. Uważałem, że sprzyja to m.in. promocji naszych osiągnięć na forum między- narodowym. Moja wypowiedź spotkała się z gorącym sprzeciwem jednego z uczest- ników dyskusji. Trzeba – mówił on – indywidualnie walczyć o własną pozycję w nauce, i albo się ją zdobędzie, albo nie. Nie trzeba promować wątpliwych autory- tetów. Cóż, wątpliwych na pewno nie. Idzie zaś o osiągnięcia niewątpliwe, które z różnych względów nie mogły zdobyć miejsca w powszechnej świadomości świata naukowego. Oto niewielki przykład: nie każdy wie, że Jędrzej Śniadecki jako pierwszy leczył krzywicę kąpielami słonecznymi. Kilkadziesiąt lat później taką samą terapię zaproponował angielski lekarz. T.A. Palm. I tak już miało zostać. Było to „spostrze- żenie Palma”. Ale w roku 1939 nasz biochemik, prof. W. Mozołowski, upomniał się o miejsce dla Śniadeckiego na łamach „Nature”. I to zostało uznane, teraz pisze się o „spostrzeżeniu Palma-Śniadeckiego”. Oto przykład udanej promocji polskiego osiągnięcia badawczego. Podobne poczynania mogłyby się stać jednym z kierun- ków pracy takiego jak nasz Gabinetu.

W gruncie jednak rzeczy nasz Gabinet pomyślany jest jako rodzaj zaplecza dla wykładów z historii chemii. Nie chcemy działalności naszej rozwijać w stronę muze- alniczą. Muzeum Chemii wymagałoby innych środków, etatów, pomieszczeń. Jest już zresztą jedno w Warszawie. Nasza uwaga koncentruje się na kompletowaniu księgozbioru i materiałów bibliograficznych i biograficznych. Sporo udało się już

zrobić. Ozdobą księgozbioru jest komplet „Chemisches Zentralblatt” z lat 1904–1944. Ofiarował mi go kiedyś prof. Th. Wieland, kiedy likwidował bibliotekę swego ojca, Noblisty. Ten zespół ma więc, sam przez się, historyczną wartość. Mamy sporo wydawnictw encyklopedyczno-chemicznych, angielskich, niemieckich i rosyjskich. I pokaźny zbiór wydawnictw biograficznych o poszczególnych chemikach. No i oczywiście dzieł z historii chemii i dotyczących jej poszczególnych działów szczegółowych. Oddzielny dział stanowi uporządkowany alfabetycznie zespół gromadzonych od lat materiałów odnoszących się do działalności wielu chemików polskich, głównie XIX wieku. Zbiory nasze powiększają się dzięki aktywności wielu kolegów. Nie od rzeczy będzie, jeśli tutaj wyszczególnię dary ostatnich tygodni.

I tak, prof. UW, dr hab. K. Orzechowski wniósł do zbiorów *Analytische Chemie* W. Ostwalda (1904). Książka ta była niegdyś w posiadaniu St. Tołłoczki, co uwidacznia podpis uczonogo. Prof. M. Suszyńska ofiarowała *Anorganische Chemie* K.A. Hoffmanna (1939), podręcznik który jej własny ojciec przekazał Jej na drogę zawodową, jaką wybrała. Prof. Z. Szewczuk – *Doświadczenia z chemii* K. Jabłczyńskiego i *Stan teorii budowy związków organicznych* (1954). Prof. J. Drożdżyński – *Elementy chemii teoretycznej* K. Gumińskiego (1960) i *Chemię organiczną* E. Płażka (1961). Oddzielnie wymienię jeszcze zespół materiałów dotyczących polskich kontaktów Ireny Joliot-Curie, przekazany nam przez panią prof. M. Dąbkowską oraz cenny list St. Piłata o polskim przemyśle naftowym, jaki przekazał nam prof. K. Zięborak.

Będziemy szczerze wdzięczni tym z Naszych Czytelników, którzy zechcą zbiory Gabinetu zasilić dalszymi materiałami.

Nie sposób też pominąć wyrazów wdzięczności dla pracownic Biblioteki Wydziałowej, pań K. Lukjan i J. Czyrek, które okazały wielką pomoc w organizacji Gabinetu. Szczególną wdzięczność wyrazić chcę pani Lukjan, która sprawę organizacji Gabinetu potraktowała jak swoją własną.

## NOWE WYDAWNICTWA



J. William Schopf, *Kolebka życia*, podtytuł *O narodzinach i najstarszych śladach życia na Ziemi*. tłum. Józef Kazimierzak, PWN Warszawa 2006, 310 s. + 8 tablic wielobarwnych. Tytuł oryginału *Cradle of Life. The Discovery of Earth's Earliest Fossils*. (Jak widać polskie tłumaczenie podtytułu nie jest ścisłe), Princeton University Press 1999.

W maju 2006 ukazało się polskie tłumaczenie książki paleobiologa amerykańskiego, zasłużonego odkryciem w czercie Apex skamieniałości mikroorganizmów, których życie można było precyzyjnie datować na 3465 milionów lat przed chwilą obecną. Z powodu zaniedbania wydawcy nie znajdujemy na odwrotnej stronie okładki dokładniejszej notki, kim jest autor. Jest to profesor w Molecular Biology Institute, University of California i w Department of Earth & Space Sciences, Institute of Geophysics & Planetary Physics (Center for the Study of Evolution and the Origin of Life) w tymże uniwersytecie. W roku 2005 prezentował na Kongresie ISSOL (14th International Conference on the Origin of Life), trójwymiarowo obrazowane, odkryte organizmy.

Książkę dobrze się czyta, ma w dużej mierze charakter autobiograficzny, wyjaśnia wiele mechanizmów pracy nad skamieniałościami. Poszerza znakomicie wiedzę specjalistów innych dziedzin związanych z pochodzeniem i ewolucją życia na Ziemi. Wątpliwości pojawiają się jednak gdy sięga do obszernego omówienia w dwóch rozdziałach okresu prebiotycznego, który jest domeną chemii. Początek rozdziału 7, w trzecim akapicie podkreśla trudności, bo autor zdaje sobie sprawę, że mikrobiolodzy i chemicy mówią różnymi językami. Niestety nie może być to usprawiedliwieniem powstałych nonsensów. Do takich należy niepojawienie się w całej książce, ani razu słowa homochiralność. Aż dziwne, że autor nie zauważył tego elementu, który dominuje w omawianiu hipotez powstania życia. Na następnej po ISSOL konferencji międzynarodowej, Chembiogenesis 2005, na której nie był obecny, naczelnym hasłem było „*Homochirality, signature of Life*”. Istotne, jeżeli można rozumieć ewolucję od pierwszych żywych organizmów dalej, aż do naszego, to nie sposób zrozumieć (nas razem?) podstawowej, kluczowej ewolucji chemicznej od przyrody nieożywionej do ożywionej.

Autor słusznie podkreśla przełom poznawczy, jaki nastąpił pół wieku temu z eksperymentem Stanleya Millera, który rozładowaniami elektrycznymi w nieorganicznym gazie pokazał tworzenie się związków organicznych, ale słowem nie wspomina, że to były racematy i chemia dużych energii (również chemia radiacyjna), znakomita w powstawaniu organiki, nie była w stanie rozdzielić enancjomerów. Strusia polityka zamykania oczu na fakty doprowadziła do pisania szeregu reakcji chemicznych (polimeryzacja monomerów CHON!), które nie mają nic wspólnego z życiem, a w wielu wypadkach nawet z chemią. Należy przestrzec Czytelników przed tą kardynalną wadą książki, a także nauczycieli, bo obawiać się można, że książka wejdzie do arsenału nauczania w gimnazjach i wyżej, choć na razie, na szczęście, nie ma notki, że została dofinansowana przez MEiN, lub przez to Ministerstwo jest zalecana.

Czytelnik, a co gorsze nauczyciel, zachęcony fałszywym podtytułem książki sugerującym, że wyjaśnia ona powstanie Życia na Ziemi, sięgnie do podsumowania na stronie 248 nonsensów z rozdz. 3 i 4, że „Życie powstało w prosty sposób... itd.” Tak sądzono 50 lat temu!

Według stanu wiedzy na dzień dzisiejszy, nie wiemy i nie mamy sprawdzalnej eksperymentalnie hipotezy, choć przypuszczeń jest sporo, jak to się stało, a stało się stosunkowo szybko po wystygnięciu ziemi, że np. wszystkie naturalne aminokwasy są L, a cukry D itd. Możemy na razie ukorzyć się przed tym faktem o niejasnym tego pochodzeniu i z pokorą obserwować postępy badań (rzędu stu publikacji rocznie) a także brać aktywny udział w wyścigu do Nobla, jaki się w dziedzinie chemii prebiotycznej obserwuje.

Dziwić się należy, że Tłumacz, paleobiolog legitymujący się dobrymi publikacjami w swojej dziedzinie (np. ostatnio: *Naturwissenschaft* **93**, 119–26, 2006), nie uważał za stosowne skonsultowanie się z chemikami zajmującymi się prebiotyką. Ale za to ponosi zapewne winę PWN, które w tych sprawach żyje XX. wiekiem. Flagowa publikacja tego wydawnictwa, cytowana niestety już w pracach magisterskich, Wielka Encyklopedia, w haśle traktującym o pochodzeniu życia, też nie zauważa chiralności, jako kluczowego aspektu Życia.

Wydając tłumaczenie książki pisanej 8 lat temu, dodanie krótkiego komentarza byłoby usprawiedliwione.

Na zakończenie należy dodać, że w lipcu ukaże się w księgarniach anglojęzycznych książka wydawnictwa Cambridge University Press *The emergence of life*, napisana przez Pier Luigi Luisiego, byłego dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki w Zürichu, obecnie profesora biochemii Uniwersytetu Rome 3 w Rzymie. Książka przedstawia znacznie lepiej chemiczne podstawy powstania życia. W indeksie znajdujemy 83 odsyłacze do zagadnień chiralnych i związanych, które w książce Schopfa w ogóle nie są wymieniane i dla Życia w ogóle nie istnieją w ujęciu tego autora.

*Prof. Dr hab. Z.P. Zagórski*

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, członek Management Committee akcji europejskiej COST D-27 (Prebiotic Chemistry and Early Evolution).

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

*Nomenklatura steroidów (Zalecenia 1989)*, tłum. J.W. Morzycki i W.J. Szczepek, cena 3 zł

*Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990*, red. Z. Stasicka, cena 25 zł

*Podstawowa terminologia stereochemii oraz Słownik podstawowych terminów w nauce o polimerach. Zalecenia 1996*, red. O. Achmatowicz, B. Szechner i P. Kubisa, cena 12 zł

*Nomenklatura węglowodanów. Zalecenia 1996*, tłum. i red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 18 zł

I.Z. Siemion, *Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej*, cena 18 zł

K. Maruszewski, *Fizykochemia molekuł zamkniętych w zeolitach i zol-żelach*, cena 18 zł

Praca zbiorowa, *Uporządkowane materiały mezoporowate*, red. B. Burczyk, cena 18 zł

*Skorygowana nomenklatura rodników, jonów, jonorodników i podobnych indywidualności chemicznych. Zalecenia 1993*, red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 15 zł

I.Z. Siemion, *Lutum sapientiae, czyli Notatek chaotycznych część pierwsza*, cena 18 zł

M. Zabłocka-Malicka, *Ruchliwość jonów w podwójnych układach stopionych soli*, cena 8 zł.

Praca zbiorowa, *Nanomateriały*, red. D. Hreniak, W. Łojkowski, W. Stręk, M. Suszyńska, cena 25 zł.

Praca zbiorowa, *Ogniwa paliwowe – nowe kierunki rozwoju*, red. H. Drulis, J. Hanuza, D. Hreniak, M. Miller, G. Paściak, W. Stręk, cena 20 zł

*Bibliografia „Wiadomości Chemicznych” za lata 1988–1997*, cena 3 zł.

Książki wysyłamy na koszt zamawiającego. Zamówienia prosimy kierować pod adresem: Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław. Opłaty należy wносить na konto: BPH SA I O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, NRB 83 1060 0076 0000 3200 0040 0597.

## REGULAMIN DLA AUTORÓW

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

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

Na pierwszej stronie pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz spis rozdziałów. Praca powinna zawierać obszernie streszczenie w języku angielskim (do 1,5 strony maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście). Na osobnej kartce prosimy o krótką (do 150 wyrazów) notkę z informacją o uprawianej przez Autora tematyce naukowej i przebiegu pracy. Prosimy o podanie tytułu naukowego i miejsca pracy oraz o dołączenie aktualnego zdjęcia. Przysłanie tych informacji będziemy traktować jako zgodę na ich publikację.

Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać szczegółów, odsyłając czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego. Maszynopis nie powinien przekraczać 25 stron wraz z tabelami i wykazem piśmiennictwa lub 100 stron, jeśli jest monografią przeznaczoną do druku w „Bibliotece Wiadomości Chemicznych”. Artykuły powinny być napisane za pomocą komputera. Redakcja prosi o dołączenie dyskietki z tekstem pracy i ilustracjami wraz z wyczerpującą informacją o użytym edytorze. Pożądanym edytorem jest Word (co najmniej wersja 6).

**Rysunki** (mogą być kolorowe, ale za dopłatą do druku) należy nadsyłać w dwóch egzemplarzach (oryginały i kopie lub kserokopie). Oryginały rysunków muszą mieć taką formę graficzną, by nadawały się do reprodukcji. Na odwrotnej stronie należy podać ołówkiem nazwisko autora i numer rysunku i ten sam numer zaznaczyć w odpowiednim miejscu maszynopisu. Na osobnym arkuszu dołączyć podpisy pod rysunki. **Do pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji.**

**Tabele** należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuły.

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

O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny. **Maszynopisy nie odpowiadające podanym warunkom nie będą przez Komitet rozpatrywane.** Artykuły nie zakwalifikowane do druku Redakcja zwraca, zachowując kopię maszynopisu. Autorzy przeprowadzają jedną korektę tekstu.

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



**DO CZYTELNIKÓW**  
**„WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”**

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2006 r. wynosi 120 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 60 zł dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank Przemysłowo-Handlowy S.A.  
Oddział we Wrocławiu  
pl. Powstańców Śl. 9, 53-316 Wrocław  
Redakcja „Wiadomości Chemicznych”  
NRB 83 1060 0076 0000 3200 0040 0597

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

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2006 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 60 zł (składka – 50 zł, prenumerata – 10 zł);

- emeryci, doktoranci oraz studenci płacą 25 zł (składka – 15 zł, prenumerata – 10 zł); a nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą 30 zł (składka – 20 zł, prenumerata – 10 zł).

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

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

*Redakcja „Wiadomości Chemicznych”*

## SPIS TREŚCI

|   |     |
|---|-----|
| Marek STANKEVIČ, K. Michał PIETRUSIEWICZ: Synteza i reaktywność kwasów boratofosfinawych .....  | 323 |
| Krystyna DZIERZBICKA, Aleksander KOŁODZIEJCZYK, Beata ŻABICKA: Inhibitory mikrotubul w terapii przeciwnowotworowej .....                | 345 |
| Bogdan ZYGMUNT, Daniel BUCZKOWSKI: Saletra amonowa jako czynnik zagrożenia bezpieczeństwa przemysłowego i publicznego .....             | 365 |
| Wiesław KOŁAK: Szkła wodne sodowe. Część II. Właściwości i skład molekularny ich roztworów wodnych .....                                | 379 |
| Krystyna SROGI: Zastosowanie ekstrakcji wspomagananej promieniowaniem mikrofalowym – MAE – w kontroli zanieczyszczenia środowiska ..... | 397 |
| <b>Z bieżących prac chemików polskich</b>   |     |
| Marcin MOLSKI: Wyznaczenie elektrycznego momentu dipolowego $ArH^+$ .....   | 423 |
| <b>Kronika</b> .....  | 441 |
| <b>Nowe wydawnictwa</b> .....   | 445 |

## W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAZĄ SIĘ:

|  |  |
|--|--|
| Andrzej MOLSKI: Spektroskopia pojedynczych fluoroforów   |  |
| Sergiusz LULIŃSKI, Janusz SERWATOWSKI: Kompleksy metali z ligandami boryloksylowymi  |  |
| Beata LIBEREK: Zastosowanie glikali w syntezie glikopiranoz i glikopiranozydów   |  |
| Magdalena KUKOWSKA, Krystyna DZIERZBICKA, Zbigniew MAĆKIEWICZ: Peptydowe koniugaty antrachinonów i ich aktywność biologiczna   |  |
| Bernard JUSKOWIAK, Elżbieta GAŁĘZOWSKA, Jan PACZESNY: Procesy przenoszenia energii (FRET) w badaniach czteroniciowych form DNA |  |