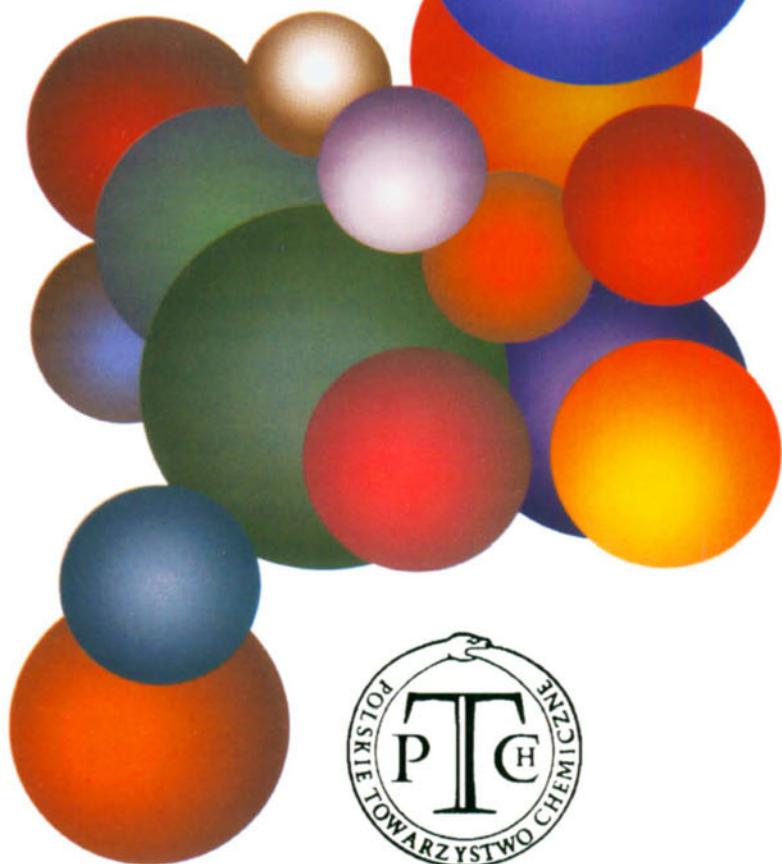


WIADOMOŚCI *chemiczne*



**JUBILEUSZ 80-LECIA URODZIN
PROFESORA LUCJANA SOBCZYKA**

THE 80th BIRTHDAY ANNIVERSARY
OF PROFESSOR LUCJAN SOBCZYK

Aleksander Koll

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski,
ul. F.Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*



Profesor Lucjan Sobczyk w swoim gabinecie

Powiatowym w Kłodzku. Studia chemiczne na Politechnice Wrocławskiej rozpoczął w 1946 r. i na trzecim roku studiów został zatrudniony w katedrze Chemii Fizycznej, kierowanej przez prof. K. Gumińskiego.



Prof. Kazimierz Gumiński, twórca Szkoły Chemii Fizycznej we Wrocławiu

Po powrocie do kraju w 1954 r. został zatrudniony, jako adiunkt, w Katedrze Chemii Fizycznej Politechniki Wrocławskiej. W 1956 r. powierzono mu organizację Katedry Chemii Fizycznej na Uniwersytecie Wrocławskim. Kierował nią aż do 1969 r., tzn. do reorganizacji uczelni w Polsce, gdy został kierownikiem Zakładu i zespołu naukowego. W roku 1962 habilito-

Pracę magisterską wykonywał w dziedzinie wymienniaczy jonowych, którymi zainteresował się podczas odbywanej praktyki w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie. W 1951 roku został skierowany na studia aspiranckie do Moskwy, które odbywał pod kierunkiem prof. J.K. Syrkin, znanego wówczas, nie tylko w ZSSR, wybitnego fizykochemia, specjalizującego się w badaniach struktury molekuł i teorii wiązania chemicznego. Pracę doktorską (kand. nauk chem.) obronił w 1954 r. Była ona poświęcona badaniom polarności kompleksów molekularnych z wiązaniem wodorowym. Temat ten stał się jednym z wiodących w jego dalszej karierze naukowej.



J.K. Syrkin, którego L. Sobczyk uważał zawsze za wybitnego mistrza

Lucjan Sobczyk urodził się 4 sierpnia 1927 r. w Natalinie, pow. wołkowyskim (obecnie na Białorusi). Jako syn osadnika wojskowego, przemieszczał się z rodziną w różne strony Polski, do Rzeczyca n/Pilicą, Pruszkowa, znów do Rzeczyca i po wojnie na Ziemię Odzyskane, do Starej Bystrzycy. Już od roku 1943, ucząc się, zaczął pracować w Młynie Motorowym w Rzeczyca, potem w Fabryce Wyrobów Skórzanych w Tomaszowie Maz. i Starostwie

wał się w dziedzinie związków heteroaromatycznych. Tytuł profesora nadzwyczajnego uzyskał w 1968 r., a profesora zwyczajnego w 1976. Na Uniwersytecie Wrocławskim w różnych okresach był wielokrotnie członkiem Senatu. W latach 1962–64 pełnił funkcję prodziekana Wydz. Mat.-Fiz.-Chem, w latach 1972–75 dziekana tego Wydziału, a w latach 1975–81 funkcję prorektora ds. Nauki i Współpracy z Zagranicą. Był przez kilka kadencji członkiem Centralnej Komisji ds. stopni i tytułów naukowych.

Lucjan Sobczyk jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego aktywnie z nim związanym od 1954 r. W latach sześćdziesiątych pełnił funkcję przewodniczącego Oddziału Wrocławskiego, był organizatorem Sekcji Fizycznej Chemii Organicznej, która wyróżniła się szeregiem imprez naukowych zakończonych wydaniem monografii poświęconych różnym problemom. Wydano m.in.: *Metody spektroskopii oscylacyjnej*, PWN 1979; *Metody magneto- i elektrooptyczne*, PWN 1982; *Postępy metod rezonansowych w chemii*, PWN 1984; *Zjawiska relaksacji molekularnej*, Wyd. Uniw. Wrocław, 1999.

W latach 1979–84 był prezesem Zarządu Głównego PTChem, a w 2002 roku został prof. Sobczyk wyróżniony jego członkostwem honorowym.

Od wznowienia działalności Towarzystwa Naukowego Warszawskiego, jest jego członkiem zwyczajnym. Uczestniczy w pracach wielu innych organizacji naukowych, w tym Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego, Londyńskiego Instytutu Fizyki, AAAS, IUPAC, Europejskiego Stowarzyszenia Krystalografów. W 1976 r. Lucjan Sobczyk został członkiem korespondentem Polskiej Akademii Nauk, a w 1989 r. jej członkiem rzeczywistym. Od wielu lat, od chwili powstania, bierze aktywny udział w pracach Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, jako członek Rady Naukowej, a od 1982 r. jako jej Przewodniczący. Jest członkiem Rad Naukowych Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie i Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu.



Wręczenie dyplomu doktora *honoris causa* prof. Manselowi Daviesowi (1979 r.)

Lucjan Sobczyk prowadził ożywioną działalność w ramach współpracy naukowej z zagranicą. We wczesnych latach swojej działalności odbył staże naukowe na Sorbonie w Paryżu (prof. Michel Magat), w Uniwersytecie Walijskim w Aberystwyth (prof. Mansel Davies) oraz w Instytucie Borisa Kidrica w Lublanie (prof. Dusan Hadzi). Jako *visiting professor* wykładał w Uniwersytecie w Montpellier (Francja) i Katolickim Uniwersytecie w Leuven (Belgia). Szczególnie aktywne więzi naukowe łączyły go z Uniwersytetem w Leuven (prof. Pierre Huyskens) i z Uniwersytetem w Monachium (prof. Georg Zundel) i Uniwersytetem w Leningradzie (dziś St. Petersburg; prof. Gleb Denisow). Z uczelniami tymi, jako prorektor ds. współpracy z zagranicą zapoczątkował i rozwinął oficjalną współ-



Z Profesorem Z.G. Zundelem
podczas zjazdu PTChem
w Poznaniu

pracę. Żywe więzi łączyły prof. Sobczyk z Uniwersytetem w Marburgu (prof. Werner Luck), Instytutem Fizyki Chemicznej Akademii Nauk w Moskwie (prof. Nicolai D. Sokołow) oraz Instytutem Fizyki Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie (prof. Galina Puchkowska).

L. Sobczyk wraz z G. Zundelem zorganizowali pierwszą międzynarodową konferencję poświęconą wiązaniom wodorowym, która stała się początkiem serii imprez międzynarodowych, nazwanych później (przez D. Hadżiego) *Horizons in Hydrogen Bond Research*, i organizowanych obecnie co dwa lata. L. Sobczyk jest członkiem Międzynarodowego Zespołu Doradczego (przez wiele lat był jego przewodniczącym). Dodać trzeba, że L. Sobczyk był także inicjatorem, organizatorem bądź współorganizatorem najpierw Polsko-Radzieckich, a obecnie Polsko-Ukraiń-

sko-Rosyjskich konferencji na temat oddziaływań molekularnych. L. Sobczyka uważa się za nestora badań wiązania wodorowego w Polsce. Już w dawnym okresie, w 1967 r. zorganizował ogólnopolską konferencję na temat wiązania wodorowego uwieńczoną wydaniem opracowania pod redakcją L. Sobczyka (PWN, 1969).

Od chwili podjęcia pracy na Politechnice Wrocławskiej, a później Uniwersytecie Wrocławskim był intensywnie zaangażowany w działalność dydaktyczną i szkolenie kadr, co zaowocowało wydaniem szeregu skryptów i kilku podręczników akademickich, m.in.: *Chemii Fizycznej*, PWN 1980 (współredaktor i autor 5 rozdziałów), *Chemii Fizycznej dla przyrodników*, PWN 1975 (i dalsze wydania; wspólnie z A. Kiszą), *Eksperymentalnej chemii fizycznej*, PWN 1982 (wspólnie z A. Kiszą, K. Gatnerem i A. Kollem). Począwszy od lat sześćdziesiątych do chwili obecnej prowadzi seminarium naukowe nazwane początkowo: *Dielektryczne i optyczne aspekty oddziaływań międzycząsteczkowych*, a obecnie: *Zagadnienia chemii fizycznej*. W latach 1974–90 były wydawane materiały z tych seminariów przez Wydawnictwo Uniwersyteckie. Ukazało się 11 tomów/zeszytów.

Lucjan Sobczyk jest obecnie członkiem Rady Redakcyjnej *Polish Journal of Chemistry*. Był przez wiele lat redaktorem działu chemii fizycznej *Wiadomości Chemicznych*. Pełnił też w tym czasopiśmie funkcję przewodniczącego Rady Redakcyjnej. Był też członkiem Rad Redakcyjnych czasopism *Journal of Molecular Liquids* i *Chemical Physics Reports*.

L. Sobczyk wypromował 22 doktorów, spośród których 9 uzyskało tytuły profesorskie. Prof. H. Ratajczak stworzył na Wydziale Chemii Szkołę Fizyki Chemicznej i Chemii Teoretycznej, prof. A. Koll kieruje dużym zespołem specjalizującym się w modelowaniu i spektroskopii oddziaływań wewnątrz i międzycząsteczkowych, prof. J.P. Hawranek stworzył zespół spektroskopii i informatyki chemicznej, kieru-



Z Zespołem badawczym Struktury i Oddziaływań Molekularnych, kierowanym przez prof. A. Kolla

jąc działem dydaktycznym poświęconym tym zagadnieniom, prof. H. Kołodziej prowadzi zespół dielektryków ukierunkowany na zastosowania, prof. Z. Czapla stworzył zespół dielektryków, w szczególności ferroelektryków na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Wrocławskiego, prof. R. Jakubas prowadzi w stworzonym przez siebie zespole poszukiwania nowych materiałów o potencjalnych możliwościach zastosowań (ferroelektryki i ciekłe kryształy; podzespół Z. Galewskiego)

L. Sobczyk jest autorem lub współautorem 23 książek i opracowań monograficznych, 31 artykułów przeglądowych i dyskusyjnych oraz 280 prac oryginalnych w dziedzinie oddziaływań międzycząsteczkowych (w szczególności wiązań wodorowych), dynamiki molekularnej w kryształach molekularnych i ferroelektrycznych, relaksacji dielektrycznej i zastosowań metod fizycznych do określania struktury molekularnej.

Szczególne osiągnięcia naukowe L. Sobczyka dotyczą badań układów z wiązaniem wodorowym. Wśród tych osiągnięć warto wymienić te dotyczące poszukiwań nowych materiałów, które doprowadziły do wykrycia nowych kryształów ferroelektrycznych z rodziny wodoroselenianów (Z. Czapla) oraz halogenoantymonianów i bizmutanów (R. Jakubas). Jego najważniejsze rezultaty dotyczą rozkładu ładunku w wiązaniach wodorowych w oparciu o pomiary dielektryczne i jądrowego rezonansu kwadrupolowego. Szczególne znaczenie mają wyniki badań homosprzężonych kationów $[NHN]^+$. W ramach szerokiej współpracy krajowej i zagranicznej wykryto niezwykle efekt izotopowy w widmach IR (stosunek izotopowy $\nu(NH)/\nu(ND) > 2$, który przypisano odwrotnej anharmoniczności. Taka anharmoniczność została potwierdzona obliczeniami *ab initio*. Istnienie podwójnego minimum potencjału (postulowanego przez L. Sobczyka już w jego pracy doktorskiej) i jego konsekwencji były obiektem zainteresowania L. Sobczyka w odniesieniu do innych, mniej znanych układów, takich jak $[NHN]^-$ i układów zawierających mostki O-H...N, wnosząc istotny wkład do zrozumienia kontinuu w widmach absorpcyjnych w podczerwieni. Ostatnio L. Sobczyk skoncentrował swoją uwagę na zastosowaniu metod rozpraszania neutronów do badań dynamiki grup metylowych w kompleksach molekularnych typu *charge-transfer* i z wiązaniem wodorowym. Opublikował na ten temat ponad 10 prac.

L. Sobczyk za swą działalność był wyróżniony wieloma odznaczeniami i nagrodami. Polskie Towarzystwo Chemiczne odznaczyło go medalami J. Śniadeckiego i J. Zawidzkiego, a Czechosłowackie Towarzystwo Chemiczne Medalem Hanusa.



Z prof. G. Denisovem,
w stroju dra *honoris causa*
Uniwersytetu w Leningradzie
(St. Petersburgu)



Doktorat *honoris causa* na
na Uniwersytecie Wrocławskim (2001 r.)

Został uhonorowany honorowym członkostwem Wydziału Struktury Rosyjskiej Akademii Nauk, otrzymał tytuły doktora *honoris causa* Uniwersytetu Leningradzkiego (St. Petersburg) i Uniwersytetu Wrocławskiego.

Otrzymał też wiele nagród, wśród których Nagrodę Prezesa Rady Ministrów. Posiada wiele odznaczeń państwowych i regionalnych, a wśród nich Krzyże Kawalerski, Oficerski i Komandorski Orderu Odrodzenia Polski, także Złotą Odznakę Zasłużonego dla Województwa i Miasta Wrocławia.

Z okazji 70-tej rocznicy jego urodzin ukazał się specjalny zeszyt *Polish Journal of Chemistry*, a obecnie z okazji 80-tej rocznicy – specjalny zeszyt *Journal of Molecular Structure*.

Lucjan Sobczyk jest żonaty, ma dwoje dzieci i dwoje wnuków. Żona Anna jest córką pierwszego po wojnie prorektora Politechniki Wrocławskiej, przed wojną rektora Politechniki Lwowskiej – wybitnego chemika organika.



Jubileusz 80-lecia urodzin prof. L. Sobczyka
na Wydziale Chemii UW, życzenia składa Dziekan Wydziału prof. L. Ciunik
(grudzień 2007)



Jubileusz 80-lecia urodzin
prof. L. Sobczyka
na Wydziale Chemii UW,
zyczenia składa prof. J.J. Ziółkowski

Sama również poświęciła się badaniom naukowym w dziedzinie chemii organicznej, pracując na Politechnice Wrocławskiej. Córka Katarzyna, po doktoracie na Uniwersytecie Wrocławskim, emigrowała do USA i pracuje do tej pory na Uniwersytecie w Ann Arbor specjalizując się w dziedzinie chemii bioorganicznej. Syn Jan, fizyk teoretyk, specjalista w dziedzinie teorii cząstek elementarnych; jest profesorem w Instytucie Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Wrocławskiego. Wnuczka Joanna kończy studia informatyki na Uniwersytecie Warszawskim i jednocześnie studiuje fizykę. Wnuk Piotr wkrótce skończy liceum i ma dziesiątki planów studiów bliskich matematyce.

Aleksander Koll

Szanowny Panie Profesorze.

Z okazji Jubileuszu 80-lecia urodzin składamy Panu Profesorowi najserdeczniejsze życzenia dalszej pomyślności, niezawodnego zdrowia oraz sukcesów w życiu zawodowym i prywatnym.

Redakcja *Wiadomości Chemicznych*

Praca wpłynęła do Redakcji 10 grudnia 2007

**KORELACJE MAGNETYCZNO-STRUKTURALNE
DLA UKŁADÓW MOLEKULARNYCH
Cu-PIKOLINIAN ORAZ Cu-CHINALDYNIAN**

**MAGNETO-STRUCTURAL CORRELATIONS
FOR THE MOLECULAR SYSTEMS OF
Cu-PICOLINATE AND Cu-QUINALDINATE**

Bogumiła Żurowska

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

Abstract

Wstęp

1. Kompleksy Cu(II) z 2-pikolinianem i 2-chinaldynianem. 1.1. Koordynacyjne właściwości kwasu pikolinowego i chinaldynowego, 1.2. Synteza kompleksów, 1.3. Połączenia polimorficzne oraz izomeryczne
2. Wprowadzenie do magnetyzmu wielocentrowych kompleksów Cu(II) z mostkami karboksylowymi i halogenkowymi (Cl, Br). 2.1. Mostki karboksylowe, 2.2. Mostki halogenkowe
3. Struktura i właściwości magnetyczne polimerycznych układów molekularnych Cu-pikolinian i Cu-chinaldynian. 3.1. Oddziaływania magnetyczne poprzez mostki karboksylowe typu *out-of-plane*, 3.2. Oddziaływania magnetyczne poprzez mostki karboksylowe typu *syn-anti* oraz halogenkowe (Cl, Br), 3.2.1. Kompleksy pikolinianowe, 3.2.2. Kompleksy chinaldynianowe, 3.3. Korelacje magnetyczno-strukturalne, 3.3.1. Mostki karboksylowe *out-of-plane*, 3.3.2. Mostki karboksylowe *syn-anti*, 3.3.3. Mostki halogenkowe (Cl, Br)
4. Oddziaływania magnetyczne w sieciach krystalicznych poprzez sieć wiązań wodorowych oraz π - π *stacking*.

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr Bogumiła Żurowska jest absolwentem Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Wrocławskiego, kierunku chemia. Następnie uzyskała stopień doktora nauk chemicznych. Pracuje jako adiunkt na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w Zespole Magnetyzmu Molekularnego i Nowych Materiałów. Jej tematyka badawcza obejmuje chemię koordynacyjną kompleksów metali przejściowych, głównie fosforoorganicznych i karboksylowych. Szczególne zainteresowania skupia na badaniu niskotemperaturowych właściwości magnetycznych nowych materiałów molekularnych.

ABSTRACT

This article concerns information on a synthesis, and structural and magnetic characterization of copper(II) compounds based on two classes of carboxylate ligands containing heterocyclic nitrogen atom of pyridine and quinoline i.e. pyridylo-2-carboxylate (2-picolate, 2-pic) and quinolilo-2-carboxylate (2-chinaldynate, 2-qic), (Fig. 1, Tab. 1). Such compounds are products of a direct reaction of picolinate or chinaldynate acids with copper(II) salts [19, 37, 45, 48, 50, 51] and the hydrolytic [20, 52] and non hydrolytic [53] decomposition of ligands. Picolinate ion forms compounds of the general formula $\text{Cu}(\text{2-pic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) or $[\text{Cu}(\text{2-pic})_2\text{Br}_2][(\text{2-picH})_2]$ (**2**). The compound of the formula $\text{Cu}(\text{pyridylo-2-carboxylate})_2$ exists in three polymorphic forms: monomeric ($\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_2)$ chromophore) (**3**), and two (**4** and **5**) polymeric (1D) ($\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_4)$ chromophore). With halide ions isostructural polymeric (2D) compounds of the formula $\text{Cu}(\text{2-pic})\text{X}$, X = Cl (**6**) or Br (**10**) are formed ($\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_2\text{X})$ chromophore). However, with chinaldynate ion exist compounds of the stoichiometries: two isomeric forms of $\text{Cu}(\text{2-qic})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7** and **8**), which involve the same CuN_2O_3 chromophore (distortion isomers), and $\text{Cu}(\text{2-qic})\text{X}$, X = Cl (**9**) and Br (**11**) compounds. The chloride and bromide (**9** and **11**) polymeric (2D) $\text{Cu}(\text{2-qic})\text{X}$ compounds, which crystal structure consists of two different chromophore $\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_2\text{X})$ and $\text{Cu}(\text{O}_2\text{X}_2)$ are isostructural. Crystal structure of these copper-picolinate and copper-quinolinate systems indicate, that carboxylate group in both ligands offers a variety of coordination modes leading to the formation of mononuclear and polynuclear compounds. The monomeric form of $\text{Cu}(\text{2-pic})_2$ (**3**) is an example of a square-planar copper(II) compound in which structure is achieved by important π - π stacking intermolecular interaction. This interaction leads to antiferromagnetic coupling ($J = -0.76 \text{ cm}^{-1}$) [129]. The polymeric compounds of the formula $\text{Cu}(\text{2-pic})_2$ (**4** and **5**) are an example of an *out-of-plane* double carboxylato-bridged copper(II) compound resulting in the formation of an infinite chain. The magnetic properties revealed a weak intrachain antiferromagnetic coupling in both compounds ($J = -0.73$ and -1.04 cm^{-1} for **4** [48] and **5** [49], respectively). The structures of $\text{Cu}(\text{2-pic})\text{X}$ (**6** and **10**) and $\text{Cu}(\text{2-qic})\text{X}$ (**9** and **11**) compounds are based on *syn-anti* carboxylate bridge and additionally on halido-bridge. The carboxylate bridges transmit a weak ferromagnetic exchange ($J < 0.5 \text{ cm}^{-1}$) in both compounds [46, 47, 50]. For $\text{Cu}(\text{2-pic})\text{X}$ observed ferromagnetic coupling through dichloro-bridge ($J = 15 \text{ cm}^{-1}$) [46] is stronger than that through dibromo-bridge in bromide analog ($J = 8.31 \text{ cm}^{-1}$) [50]. For $\text{Cu}(\text{2-qic})\text{X}$ observed strong antiferromagnetic coupling through the single chloro-bridge ($J = -57 \text{ cm}^{-1}$) [47] is much weaker than that transmitted by the single bromo-bridge ($J = -102.5 \text{ cm}^{-1}$) [50]. The magnitude of the magnetic coupling through the non-covalent interactions (hydrogen bonds and π - π stacking) is also discussed on the basis of the structural data [48, 49, 129, 130]. The magnitude of the exchange interactions between copper(II) ions are discussed on the basis of the molecular and crystal structures, in terms of bond properties and known theory of exchange [62–65, 100–104].

Keywords: copper(II), carboxylate ligands, halide ligands, structure, magnetism

Słowa kluczowe: miedź(II), ligandy karboksylowe, ligandy halogenkowe, struktura, magnetyzm

WSTĘP

Kompleksy miedzi(II) są ważnym obiektem badań w zakresie chemii nieorganicznej i biochemii [1–4]. Miedź(II), ze względu na plastyczność sfery koordynacyjnej, tworzy związki o różnej liczbie koordynacji i stereochemii [5–7] oraz wykazuje zdolność występowania w związkach kompleksowych w formach polimorficznych i izomerycznych [5–7].

Wśród kompleksów Cu(II) obiektem szczególnego zainteresowania jest synteza związków karboksylowych i ich badania ze względu na wszechstronne koordynacyjne właściwości ligandów karboksylowych. Prowadzą one do różnorodnych połączeń [2, 8, 9] wykazujących interesujące właściwości magnetyczne [10]. Chemia kompleksów karboksylowych Cu(II), szczególnie tych zawierających w swojej strukturze *N*-donorowy heterocykliczny atom, ze względu na ich liczne zastosowania oraz rolę odgrywaną w biologicznych procesach [11–16], była w ostatnich kilkunastu latach obiektem licznych badań [17, 18]. Badania te, dotyczące struktury molekularnej i krystalicznej, struktury elektronowej oraz właściwości fizykochemicznych, zwłaszcza z uwzględnieniem niskotemperaturowego magnetyzmu, mają istotne znaczenie nie tylko dla teorii magnetyzmu, ale też w biochemii. Badania oddziaływań zachodzących w sieci krystalicznej poprzez centra miedziowe pozwalają poznać mechanizm oddziaływań zachodzących w makromolekułach.

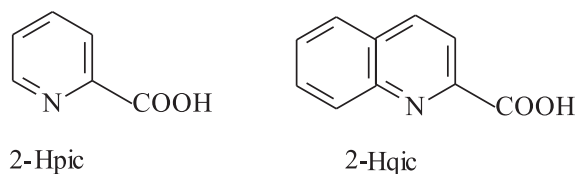
Mimo licznej i znaczącej literatury, obejmującej badania fizykochemiczne szerokiej liczby karboksylowych oraz halogenkowych kompleksów Cu(II), brak jak do tej pory pracy przeglądowej podsumowującej i korelującej wyniki tych badań, zwłaszcza dotyczących połączeń zawierających w swej strukturze rzadko spotykane konformacje grupy karboksylowej (*syn-anti* oraz *out-of-plane*) oraz mostki halogenkowe, a także uwzględniających oddziaływania magnetyczne poprzez słabe niekowalencyjne oddziaływania (π - π *stacking*, wiązania wodorowe).

Niniejsza praca jest podsumowaniem dotychczasowych wyników badań syntezy, struktury oraz właściwości magnetycznych kompleksów miedzi(II) z karboksylowymi pochodnymi pirydyny, typu pirydyno-2-karboksylanu (2-pikolinianian), oraz chinoliny, typu chinolino-2-karboksylanu (2-chinaldynian). Polimeryczne układy Cu-pikolinian oraz Cu-chinaldynian, oparte na mostkach karboksylowych i halogenkowych, a także włączone w strukturę jedno- i wielocentrowych kompleksów pikolinianowych i chinaldynianowych oddziaływania niekowalencyjne (π - π *stacking*, wiązania wodorowe), stabilizujące sieci krystaliczne, stanowią interesujący materiał do badań magnetycznych i korelacji magnetyczno-strukturalnej. Korelacje te są przedstawione na tle znanych teorii i też będących podstawą wyjaśnienia właściwości magnetycznych w układach Cu-pikolinian i Cu-chinaldynian.

1. KOMPLEKSY Cu(II) Z 2-PIKOLINIANEM I 2-CHINALDYNIANEM

1.1. KOORDYNACYJNE WŁAŚCIWOŚCI KWASU PIKOLINOWEGO I CHINALDYNOWEGO

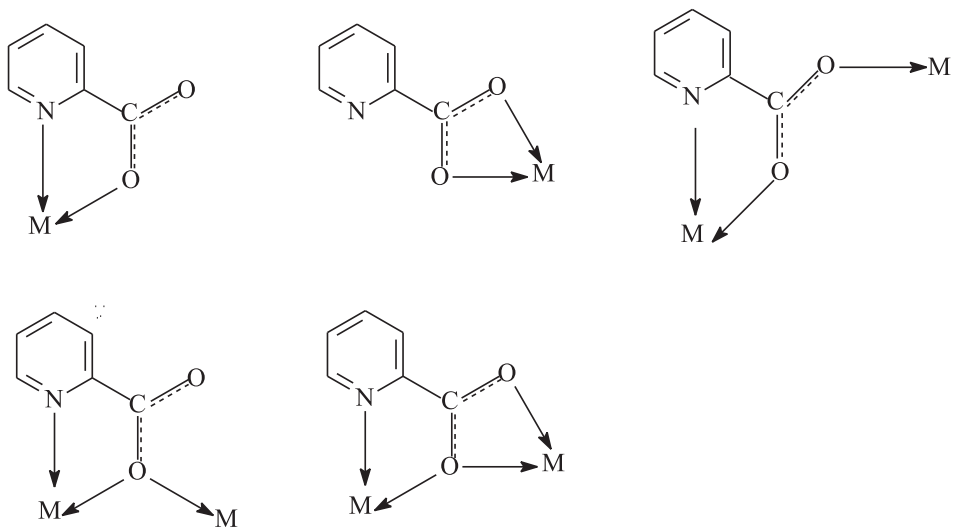
Wśród związków karboksylowych zawierających heterocykliczny atom azotu, interesującą grupę stanowią kwas pikolinowy (kwas pirydyno-2-karboksylowy, 2-Hpic) oraz kwas chinaldynowy (kwas chinolino-2-karboksylowy, 2-Hqic), (Rys. 1) koordynujące zwykle w postaci zdeprotonowanej.



Rysunek 1. Schemat struktury kwasu pikolinowego (2-Hpic) oraz chinaldynowego (2-Hqic)

Figure 1. Scheme of the structure of picolinate (2-Hpic) and chinaldinate (2-Hqic) acid

Możliwe sposoby koordynacji anionu pikolinianowego są przedstawione na Rys. 2.

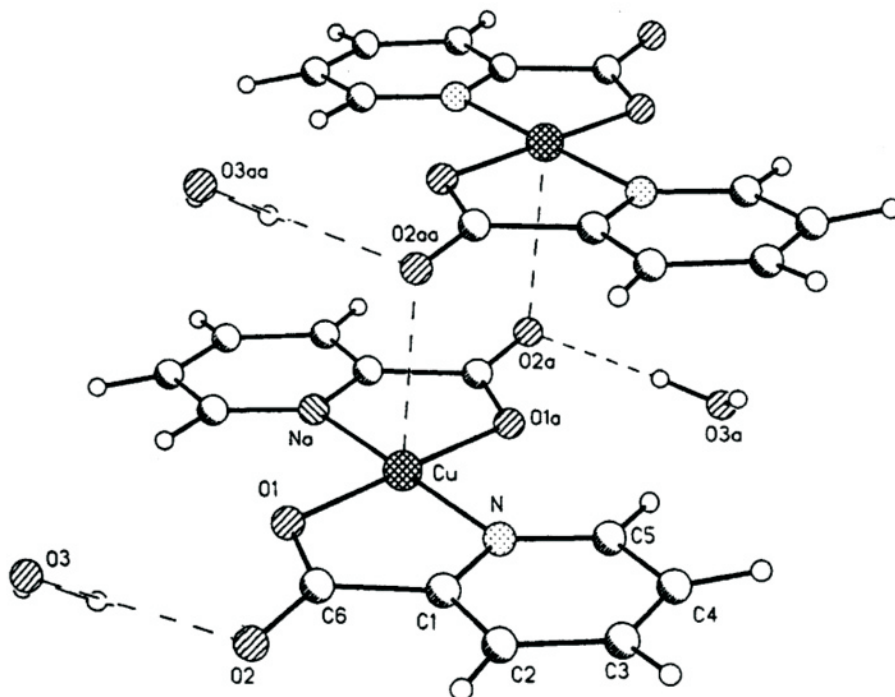


Rysunek 2. Schemat sposobu koordynowania anionu pikolinianowego (2-pic)

Figure 2. Scheme of the coordination mode of picolinate anion (2-pic)

Wcześniejsze badania reakcji kwasu pikolinowego (2-Hpic) z jonami metali przejściowych wskazują na powstanie związków o ogólnym wzorze $M(2\text{-pirydylokarboksylan})_2(\text{H}_2\text{O})_n$, gdzie $M = \text{Cu}$ [19, 20], Co [21], Ni [22], Mn [23], Fe [24],

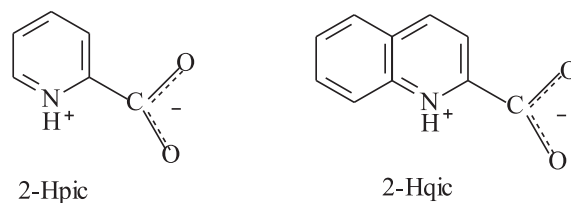
Zn [25, 26], Cd [27], Mg [28] oraz Hg [29], $n = 0, 2, 4$. Badania rentgenograficzne wykazały, że w tych związkach anion pikolinianowy (2-pic) działa jako N,O-chelatujący czynnik, natomiast cząsteczka wody znajdująca się w sieci krystalicznej zaangażowana jest w wiązanie wodorowe z grupą karboksylową (Rys. 3).



Rysunek 3. Struktura krystaliczna $\text{Cu}(2\text{-pic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) [20]

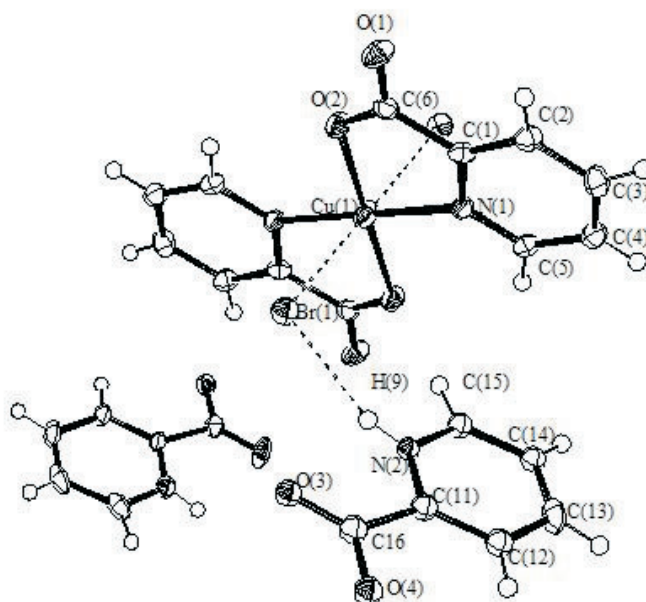
Figure 3. The crystal structure of $\text{Cu}(2\text{-pic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) [20]

Kwas chinaldynowy (2-Hqic), koordynując do metalu zwykle w postaci zdeprotonowanej (2-qic), również wykazuje silne właściwości chelatujące [30–42]. Kwas pikolinowy oraz chinaldynowy wykazują zdolność koordynacji, nie tylko w postaci zdeprotonowanej, ale też jonowej (ang. *zwitterion*), jako tzw. jon obojnaczy [43–45] (Rys. 4).



Rysunek 4. Kwas pikolinowy oraz chinaldynowy jako jony obojnacze (ang. *zwitterions*)
 Figure 4. The picolinate and chinaldinate acids as *zwitterions*

W tym przypadku, atom azotu jest sprotonowany i dodatni ładunek formalnie umieszczony na azocie jest zdelokalizowany na pierścieniu pirydynowym lub chinaldynowym, natomiast ujemny ładunek jest zdelokalizowany wzdłuż grupy O-C-O. Ligandy w postaci jonowej (ang. *zwitterion*) koordynują do jednego tlenu grupy karboksylowej, natomiast atom azotu oddziałuje z atomem tlenu poprzez wiązanie wodorowe N-H...O [44]. Kwas pikolinowy występuje również w kompleksie z Cu(II) w formie jonowej (oznaczony 2-picH) jako jon obojnaczy i tworzy wraz z anionem pikolinianowym (2-pic) związek o wzorze $[\text{Cu}(\text{2-pic})_2\text{Br}_2][(\text{2-picH})_2]$, w którym atom azotu tworzy wiązanie wodorowe z atomem bromu N-H...Br (Rys. 5) [45].



Rysunek 5. Struktura molekularna $[\text{Cu}(\text{2-pic})_2\text{Br}_2][(\text{2-picH})_2]$ (2) [45]
 Figure 5. The molecular structure of $[\text{Cu}(\text{2-pic})_2\text{Br}_2][(\text{2-picH})_2]$ (2) [45]

Dalsze badania właściwości koordynacyjnych układów Cu-pikolinian oraz Cu-chinaldynian wykazały nie tylko silne N,O-chelatujące właściwości ligandów, ale również zdolność grupy karboksylowej O-C-O do mostkowania między centrami metalicznymi [46–51]. Włączenie w strukturę zawierającą mostkujące grupy karboksylowe jonów halogenkowych (Cl, Br) prowadzi do interesujących, z punktu widzenia struktury i magnetyzmu, kompleksów Cu(II) z anionem pikolinianowym i chinaldynianowym (Rozdział 3) [46, 47, 50].

1.2. SYNTEZA KOMPLEKSÓW

Z dostępnej literatury wynika, że kompleksy Cu(II) z anionem 2-pikolinianowym jak i 2-chinaldynianowym powstają nie tylko w bezpośredniej reakcji soli Cu(II) z odpowiednim kwasem, ale również są produktami hydrolytycznego [20, 52] lub niehydrolytycznego rozkładu ligandów [53].

W Tabeli 1 przedstawiono znane w literaturze 2-pikolinianowe i 2-chinaldynianowe kompleksy Cu(II).

Tabela 1. Kompleksy Cu(II) z pirydyno-2-karboksylanem oraz chinolino-2-karboksylanem
Table 1. Cu(II) complexes with pyridyne-2-carboxylate and quinoline-2-carboxylate

Związek ^a		Struktura	Grupa chromoforowa	Piśmiennictwo cytowane
1	Cu(2-pic) ₂ ·2H ₂ O	monomer	Cu(N ₂ O ₂)	[19, 20]
2	[Cu(2-pic) ₂ Br ₂][(2-picH) ₂]	monomer	Cu(N ₂ O ₂ Br ₂)	[45]
3	Cu(2-pca) ₂	monomer	Cu(N ₂ O ₂)	[53, 129]
4	Cu(2-pic) ₂	polimer (1D)	Cu(N ₂ O ₄)	[48]
5	Cu(2-pca) ₂	polimer (1D)	Cu(N ₂ O ₄)	[49, 53]
6	Cu(2-pic)Cl	polimer (2D)	Cu(N ₂ O ₂ Cl)	[46, 51, 53]
7	Cu(2-qic) ₂ ·H ₂ O	monomer	Cu(N ₂ O ₃)	[37, 53]
8	Cu(2-qca) ₂ ·H ₂ O	monomer	Cu(N ₂ O ₃)	[53]
9	Cu(2-qic)Cl	polimer (2D)	Cu(N ₂ O ₂ Cl) Cu(O ₂ Cl ₂)	[47, 53]
10	Cu(2-pic)Br	polimer (1D)	Cu(N ₂ O ₂ Br)	[50]
11	Cu(2-qic)Br	polimer (1D)	Cu(N ₂ O ₂ Br) Cu(O ₂ Br ₂)	[50]

Oznaczenie: 2-pic, 2-pca = anion pirydyno-2-karboksylanowy; 2-qic, 2-qca = anion chinolino-2-karboksylanowy, 2-picH = kation kwasu pirydyno-2-karboksylowego; dla związku 8 dane o strukturze były oparte na badaniach spektroskopowych i porównaniu z odpowiednimi układami.

Kompleks o stechiometrii Cu(2-pic)₂·2H₂O (1) otrzymano w bezpośredniej reakcji soli Cu(II) z kwasem pikolinowym (2-Hpic) [19] oraz w reakcji hydrolytycznego

rozkładu pirydyno-2-karbonitrylu [20]. Kompleksy pikolinianowe **2**, **4**, **6** oraz **10** i chinaldynianowe **7**, **9** oraz **11** otrzymano w bezpośredniej reakcji soli Cu(II) z odpowiednimi kwasami pikolinowym (2-Hpic) lub chinaldynowym (2-Hqic). Natomiast kompleksy z ligandami oznaczonymi 2-pca (**3** oraz **5**) oraz 2-qca (**8**) są wynikiem rozkładu odpowiednich fosfonowych pochodnych pirydyny i chinoliny, w utleniającej reakcji P-dealkilacji/defosforylacji, katalizowanej przez jony Cu(II) [53], zachodzącej według schematu:



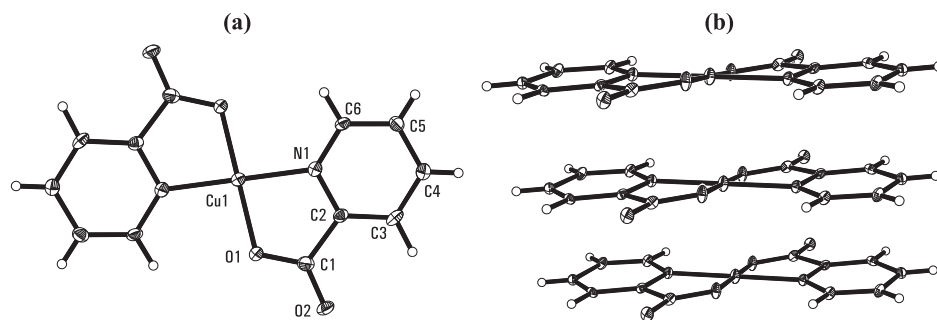
gdzie R = C₅H₄N lub R = C₉H₆N.

Kompleksów tych nie można otrzymać w bezpośredniej reakcji soli Cu(II) z kwasem pikolinowym czy chinaldynowym. Związki te powstają tylko w reakcji chemicznego rozkładu fosfonowych ligandów. Kompleksy **6**, **7** oraz **9** powstają zarówno w reakcji soli Cu(II) z kwasem pikolinowym czy chinaldynowym jak i w reakcji P-dealkilacji/defosforylacji. Kompleksy **6** i **10** oraz **9** i **11** są izostrukturnalne [50].

1.3. POŁĄCZENIA POLIMORFICZNE ORAZ IZOMERYCZNE

Polimorfizm w przypadku struktury jest pojęciem oznaczającym wielopostaciowość, czyli występowanie związku chemicznego o tym samym składzie chemicznym w wielu różnych formach krystalicznych [54].

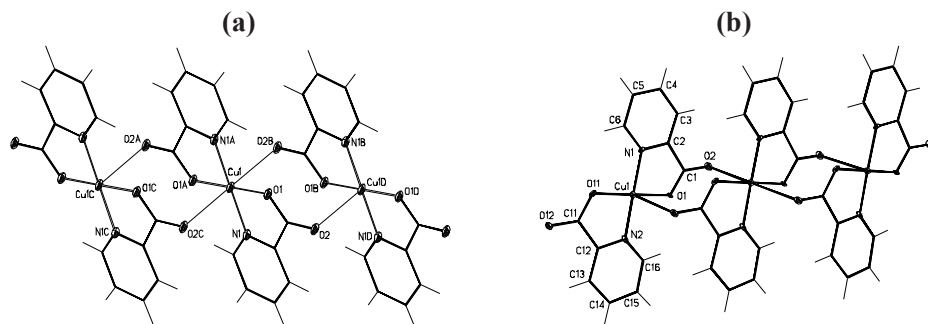
Kompleksy **3**, **4** oraz **5** o tej samej stechiometrii t.j. Cu(pirydyno-2-karboxylan)₂ są polimorficznymi formami różniącymi się upakowaniem (Tab. 2; Rys. 6b, 24, 25). Rysunek 6a i 7 przedstawia struktury molekularne tych kompleksów.



Rysunek 6. (a) Struktura molekularna Cu(2-pca)₂ (**3**) [53];
(b) Oddziaływania π - π *stacking* między cząsteczkami Cu(2-pca)₂ w sieci krystalicznej.

Figure 6. (a) The molecular structure of Cu(2-pca)₂ (**3**) [53];
(b) π - π *stacking* interactions of Cu(2-pca)₂ molecules in the crystal lattice

Kompleks $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ (**3**) jest związkiem jednocentrowym (Rys. 6). Oddziaływanie typu π - π *stacking* między pierścieniami aromatycznymi równoległymi do siebie cząsteczek $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ prowadzi do jednowymiarowej (1D) sieci krystalicznej [53].



Rysunek 7. (a) Struktura molekularna $\text{Cu}(2\text{-pic})_2$ (**4**) oraz (b) $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ (**5**) [48, 49]
Figure 7. (a) The molecular structure of $\text{Cu}(2\text{-pic})_2$ (**4**) and (b) $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ (**5**) [48, 49]

W Tabeli 2 przedstawiono podstawowe parametry krystalograficzne dla związków **3**, **4** oraz **5**.

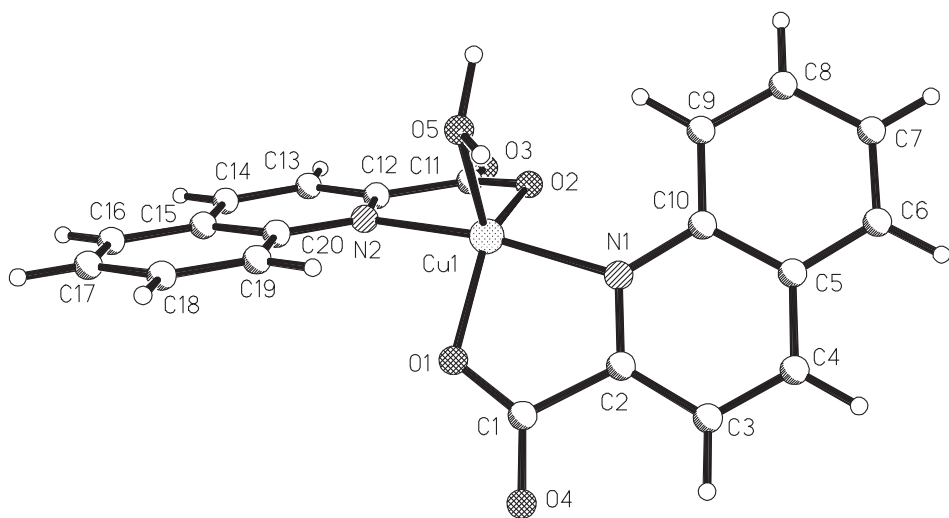
Tabela 2. Parametry krystalograficzne i spektroskopia dla polimorficznych form kompleksów **3**, **4** oraz **5** o wzorze $\text{Cu}(\text{pirydino-2-karboxylan})_2$
Table 2. Crystallographic parameters and spectroscopy for polymorphic forms of **3**, **4** and **5** complexes of formula $\text{Cu}(\text{pyridine-2-carboxylate})_2$

Związek Kolor	$\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ (3) fiolet	$\text{Cu}(2\text{-pic})_2$ (4) niebiesko-fioletowy	$\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ (5) niebieski
Grupa chromoforowa	$\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_2)$	$\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_4)$	$\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_4)$
Przejścia d-d	17750, 16750	16670	16600
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$\bar{P}1$
Układ	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny
$a(\text{Å})$	3,6975(7)	5,163(1)	5,178(3)
$b(\text{Å})$	11,9890(19)	24,658(1)	7,614(6)
$c(\text{Å})$	11,8886(19)	8,452(1)	8,109(6)
$\alpha(^{\circ})$	90	90	67,06
$\beta(^{\circ})$	91,108(14)	92,22(1)	73,81(6)
$\gamma(^{\circ})$	90	90	71,74(6)

Kompleksy $\text{Cu}(2\text{-pic})_2$ (**4**) oraz $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ (**5**) (Rys. 7) są układami wielocentrowymi o topologii jednowymiarowego (1D) nieskończonego łańcucha. W obu

polimerach koordynacyjnych centra miedziowe są połączone podwójnymi mostkami karboksylowymi o konstrukcji *out-of-plane*. Charakterystyczną cechą struktury obu związków są równoległe do siebie, płasko-kwadratowe płaszczyzny koordynacyjne CuN_2O_2 , tworzone przez dwa chelatujące ligandy pikolinianowe. Istotna różnica między strukturami **4** i **5** wynika z aksjalnej odległości Cu-O (*out-of-plane*), wynoszącej 2,745(8)–2,770(8) Å dla struktury **4** oraz 2,737(4) Å dla struktury **5**. Innym ciekawym aspektem chemii kompleksów pikolinianowych **3**, **4** oraz **5** jest zdolność grupy karboksylowej do polimeryzacji cząsteczek $\text{Cu}(2\text{-pikolinian})_2$ poprzez aksjalne wiązanie do jonów Cu(II) z utworzeniem nieskończonego łańcucha $[\text{Cu}(2\text{-pic})_2]_n$ (**4**) oraz $[\text{Cu}(2\text{-pca})_2]_n$ (**5**). Z punktu widzenia stereochemii kompleksy te są izomerami koordynacyjnymi o tym samym wzorze, ale różniącymi się liczbą koordynacyjnymi (4 dla kompleksu **3** oraz 4+2 dla kompleksów **4** i **5**) oraz izomerami polimeryzacyjnymi [7]. Kompleksy **4** oraz **5** są przykładami izomerów odkształceniowych, różniących się tetragonalnym odkształceniem.

Monomeryczne kompleksy $\text{Cu}(2\text{-qic})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**) oraz $\text{Cu}(2\text{-qca})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**), jak wynika z badań spektroskopowych [53], są formami izomerycznymi, w których 5-koordynacyjne centra miedziowe CuN_2O_3 różnią się geometrią sfery koordynacyjnej (geometryczne odkształcenie). Jest to wynikiem dużej plastyczności sfery koordynacyjnej kompleksów Cu(II) i ich zdolności do przyjmowania różnorodnej stereochemii.



Rysunek 8. Struktura molekularna $\text{Cu}(2\text{-qic})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**) [37]
Figure 8. The molecular structure of $\text{Cu}(2\text{-qic})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**) [37]

Rysunek 8 przedstawia strukturę kompleksu **7**. W obu kompleksach otoczenie Cu(II) jest budowane przez dwa N,O-chelatujące ligandy chinaldynianowe, a piąte miejsce koordynacyjne zajmuje skoordynowana cząsteczka wody, zaangażowana w międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe (Rozdział 4).

Powstanie form izomerycznych często determinują różne warunki syntezy, jak np. temperatura, ciśnienie czy rodzaj rozpuszczalnika, których zmiana może prowadzić do przejścia jednej formy w drugą [5–7]. Wpływ na otrzymanie różnych form krystalicznych kompleksów Cu(II) z pikolinianami i chinaldynianami, przedstawionych powyżej, ma rodzaj reakcji i stąd określone związki są specyficzne dla danej reakcji, niezależnie od warunków syntezy.

2. WPROWADZENIE DO MAGNETYZMU WIELOCENTROWYCH KOMPLEKSÓW Cu(II) Z MOSTKAMI KARBOKSYLOWYMI I HALOGENKOWYMI (Cl, Br)

Kompleksy, w których oddziaływania między centrami metalicznymi przenoszone są przez jedno- (np. Cl, Br, OH) lub wieloatomowe mostki (np. OCO, XCN, N₃, X=O, S, Se), stanowią interesujące materiały molekularne, mogące wykazywać nie tylko interesujące właściwości magnetyczne, ale także optyczne, przewodnictwa czy katalityczne, ważne z punktu widzenia chemii nieorganicznej i bionieorganicznej [55–57]. Wielordzeniowe (wielocentrowe) kompleksy, zawierające mostkującą grupę karboksylową, odgrywają kluczową rolę w wielu systemach biochemicznych [58–60].

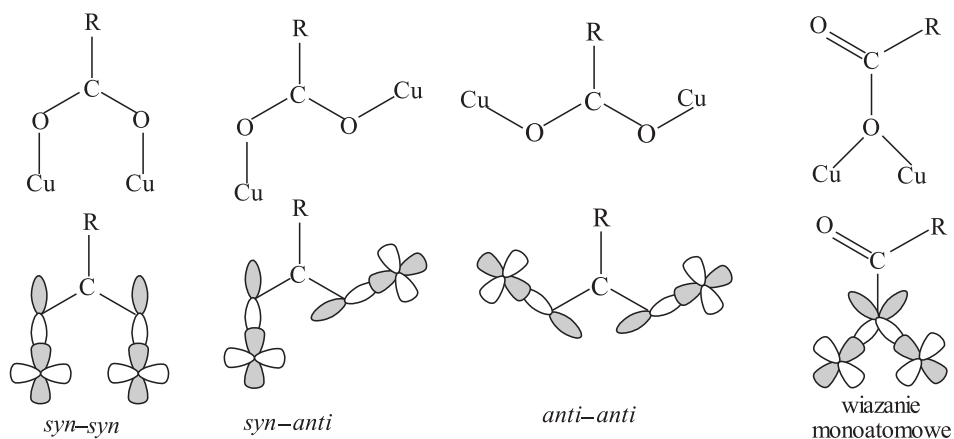
W większości badanych kompleksów odległość metal-metal wynosi około 3–5 Å, więc oddziaływania magnetyczne nie wynikają z bezpośredniego oddziaływania metal-metal, ale zachodzą poprzez mostkujący ligand, przy czym dla mostków jednoatomowych odległość ta wynosi około 3 Å, a dla wieloatomowych około 5 Å [46, 47, 61]. Te oddziaływania określa się jako nadwymienne (ang. *superexchange*). Mechanizm tego sprzężenia magnetycznego opisany przez Goodenougha [62] jest oparty na modelu nakładania orbitali **d** jednego jonu metalu z orbitalami **s** oraz **p** mostkującego anionu i orbitalami **d** drugiego jonu metalu. Zgodnie z koncepcją Kahna [63] i Alvareza [64], o wielkości obserwowanego sprzężenia antyferromagnetycznego decyduje wielkość nakładania orbitali magnetycznych, zbudowanych z orbitali **d** jonu centralnego oraz orbitali atomu liganda o odpowiedniej symetrii. Maksymalne nakładanie prowadzi do silnego antyferromagnetycznego sprzężenia. Kryterium nakładania orbitali potwierdza teoria Hay'a i współautorów [65], którzy na podstawie obliczeń dla dimerów Cu(II) opartych na teorii orbitali molekularnych, stwierdzili, że wzrost gęstości elektronowej na orbitalu mostkującego liganda prowadzi do zwiększenia sprzężenia antyferromagnetycznego (zwiększenia wartości $|J|$). Z kolei obniżenie gęstości elektronowej prowadzi do zmniejszenia oddziaływania antyferromagnetycznego (zmniejszenie wartości $|J|$). Tę konkluzję potwierdzili Hodgson, Hatfield i in. [66]. Stała sprzężenia J , według teorii Kahna [67], jest sumą udziałów ferromagnetycznego (F) i antyferromagnetycznego (AF), tzn. $J = J_F + J_{AF}$, a wielkość oddziaływania antyferromagnetycznego jest bardzo czuła na zmianę parametrów strukturalnych, decydujących o stopniu nakładania

orbitali magnetycznych. Przy bardzo niekorzystnych warunkach strukturalnych nakładanie może być tak słabe, że sprzężenie ferromagnetyczne będzie dominujące.

Podsumowując: mechanizm oddziaływań nadwymiernych między centrami metalicznymi jest oparty na kryterium nakładania orbitali magnetycznych i delokalizacji gęstości elektronowej niesparowanego elektronu w kierunku orbitalu mostkującego liganda, które decyduje o znaku i wielkości oddziaływań wyrażonych parametrem J .

2.1. MOSTKI KARBOKSYLOWE

Grupa karboksylowa, zawierająca dwa donorowe atomy tlenu, odgrywa ważną rolę jako ligand mostkujący między dwoma centrami metalicznymi, co prowadzi do związków dimerycznych lub polimerycznych o interesujących właściwościach magnetycznych.

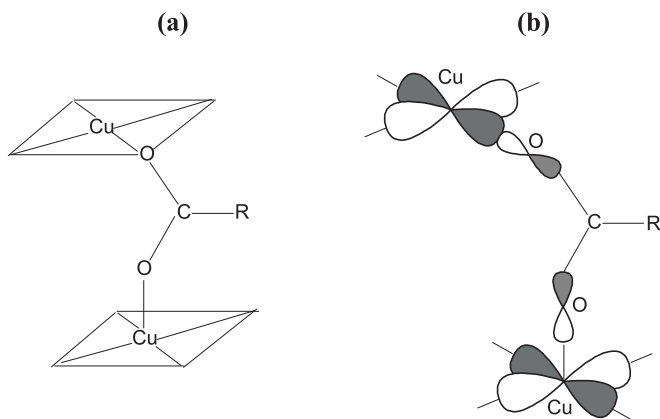


Rysunek 9. Konformacje grupy karboksylowej
Figure 9. Conformations of the carboxylate group

W tego typu połączeniach grupa karboksylowa może przybierać różną konformację odpowiedzialną za obserwowane właściwości magnetyczne, działając jako mostek trójatomowy o konformacji *syn-syn*, *syn-anti* oraz *anti-anti* oraz mostek jednoatomowy (Rys. 9). W kompleksach Cu(II), w których grupa karboksylowa przyjmuje konformację *syn-syn*, występują silne oddziaływania antyferromagnetyczne (odległość singlet-tryplet wynosi około 300 cm^{-1}) [68, 69]. Klasycznym przykładem może być jednowodny octan Cu(II) o wzorze $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, o strukturze dimerycznej, dla którego odległość singlet-triplet $2J$ wynosi -284 cm^{-1} [70]. Słabe antyferro- lub ferromagnetyczne oddziaływania ($-5,5-6,5 \text{ cm}^{-1}$) są obserwowane w przypadku kompleksów, w których grupa karboksylowa przyjmuje konformację *syn-*

anti [46, 47, 50, 61, 71–75]. Dla konformacji *anti-anti* obserwuje się słabe lub średnie antyferromagnetyczne sprzężenie między centrami metalicznymi [76–79], natomiast dla sprzężenia poprzez mostek monoatomowy oddziaływania mają charakter bardzo słabo antyferromagnetyczny [80, 81]. Warto podkreślić, że mimo większej odległości Cu-Cu w kompleksach zawierających *anti-anti* mostki niż w kompleksach z *syn-anti* konformacją, struktura *anti-anti* jest bardziej korzystna dla transmisji oddziaływania. To oznacza, że orbitale magnetyczne **2p** tlenu są korzystniej zorientowane dla dawania efektywnego nakładania, prowadząc do silniejszego sprzężenia. Na uwagę zasługuje również fakt, że kompleksy z mostkującą grupą karboksylową o konformacji *syn-anti* oraz *anti-anti* są wciąż rzadko spotykane, ponieważ para elektronowa *anti* na atomie tlenu wykazuje mniejszą zasadowość niż para elektronowa *syn* [82, 83]. Stąd największą grupę kompleksów stanowią te z konformacją *syn-syn*.

Do interesującej grupy karboksylowych kompleksów Cu(II) należą rzadko występujące układy molekularne, w których mostkująca grupa karboksylowa przyjmuje konformację typu *out-of-plane*, prowadzącą do bardzo słabych antyferromagnetycznych oddziaływań [48, 49, 84] (Rys. 10).



Rysunek 10. (a) Pojedynczy mostek karboksylowy typu *out-of-plane*;
 (b) Wzajemna orientacja orbitali magnetycznych $d(x^2 - y^2)$ Cu(II)
 oraz orbitali **2p** atomów tlenu grupy karboksylowej
 Figure 10. (a) Single carboxylate bridge of *out-of-plane* type;
 (b) Relative orientation of the $d(x^2 - y^2)$ magnetic orbitals of Cu(II) and **2p** orbitals
 of oxygen atoms of carboxylate group

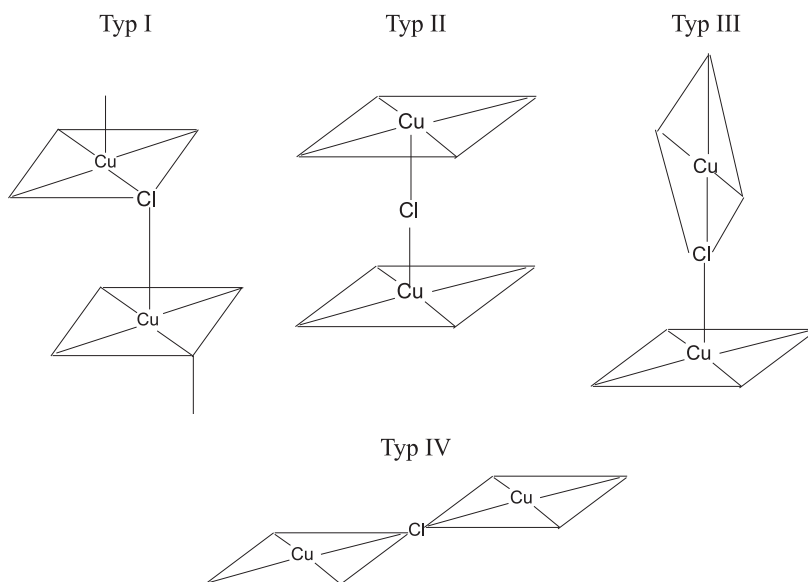
W tego typu kompleksach jedno wiązanie Cu-O leży w płaszczyźnie koordynacyjnej Cu(II), a drugie wiązanie Cu-O poza płaszczyzną, prowadząc do oddziaływania orbitali magnetycznych Cu(II) poprzez ortogonalne orbitale **2p** atomu tlenu. Generalnie: magnetyczne sprzężenie dla wszystkich znanych *out-of-plane* wielordzeniowych kompleksów Cu(II), takich jak te mostkowane przez jon karboksylowy (Rozdział 3.3.1) [48, 49, 84], chlorkowy [85, 86], węglanowy [87] czy oksymowy

[88], jest bardzo słabe. W tym przypadku oddziaływanie poprzez aksjalno-ekwatorialne wiązanie, prowadzące do ortogonalności orbitali magnetycznych, musi być słabo antyferro- lub ferromagnetyczne lub nawet bliskie zeru.

2.2. MOSTKI HALOGENKOWE

Obok mostków karboksylowych, istotną rolę w przenoszeniu oddziaływań magnetycznych odgrywają mostki halogenkowe (Cl oraz Br), które włączone w strukturę karboksylowych pochodnych pirydyny i chinoliny, budują interesujące struktury polimeryczne (Rozdział 3.2) [46, 47, 50, 51].

W ostatnich dwudziestu latach kompleksy Cu(II), zawierające w strukturze pojedyncze (μ -Cl) oraz podwójne (μ -Cl)₂ mostki chlorkowe, były przedmiotem licznych analiz teoretycznych [65] i korelacji magnetyczno-strukturalnych [85, 86, 89]. W większości znanych halogenkowo-mostkowanych di- i wielordzeniowych kompleksach Cu(II), mostki są typu *out-of-plane* z mostkowaniem aksjalno-ekwatorialnym prowadzącym do kąta mostkowego około 90° (Rys.11, Typ I).



Rysunek 11. Typ mostkowania dla systemu Cu(μ -Cl)Cu
Figure 11. Bridging type for Cu(μ -Cl)Cu system

Konformacja ta prowadzi do bardzo słabych oddziaływań antyferro- lub ferromagnetycznych, charakteryzujących się małą wartością stałej sprzężenia $|J|$ [85, 86]. Wyjątek pod względem topologii mostka Cu(μ -Cl)Cu, jak do tej pory, stanowią trzy strukturalnie i magnetycznie scharakteryzowane kompleksy Cu(II) z liniowym czy blisko liniowym mostkiem Cu-Cl-Cu, z mostkowaniem aksjalno-aksjalnym (Rys. 11,

Typ II) [90, 91], prowadzące do słabych oddziaływań ferromagnetycznych oraz z mostkowaniem aksjalno-ekwatorialnym (Rys. 11, Typ III) [47], dające silne oddziaływanie antyferromagnetyczne. Typ IV (mostkowanie ekwatorialno-ekwatorialne) jest rzadko spotykany [92] i raczej charakteryzuje inne mostkujące ligandy.

3. STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE POLIMERYCZNYCH UKŁADÓW MOLEKULARNYCH Cu-PIKOLINIAN I Cu-CHINALDYNIAN

Struktury przedstawionych w literaturze polimerycznych kompleksów pikolinianowych oraz chinaldynianowych oparte są, w zależności od związku (Tab. 1), na mostkach karboksylowych typu *out-of-plane* (**4** oraz **5**) oraz *syn-anti* (**6**, **9**, **10** oraz **11**). Dodatkowo, w strukturę tych ostatnich włączone są mostki halogenkowe (Cl lub Br).

3.1. ODDZIAŁYWANIA MAGNETYCZNE POPRZEZ MOSTKI KARBOKSYLOWE TYPU *out-of-plane*

Struktura molekularna kompleksów **4** i **5**, jak wynika z Rozdz. 1.3 (Rys. 7), jest jednowymiarowym łańcuchem (1D), w którym centra miedziowe połączone są podwójnymi mostkami karboksylowymi typu *out-of-plane* (Rys. 11, Typ I). Zatem związki te należy formułować, zgodnie z ich strukturą polimeryczną, jako $[\text{Cu}(2\text{-pic})_2]_n$ oraz $[\text{Cu}(2\text{-pca})_2]_n$.

Wartości stałych sprzężenia J dla obu kompleksów były wyznaczone w oparciu o model Heisenberga dla liniowego łańcucha, wynikający z izotropowego oddziaływania spinów $S = 1/2$, opisanego przez hamiltonian $H = -2J \sum_{i=1}^n S_i \cdot S_{i+1}$. Obliczenia oparte na równaniu Bonner-Fishera (1) [93], będące rozwiązaniem tego hamiltonianu,

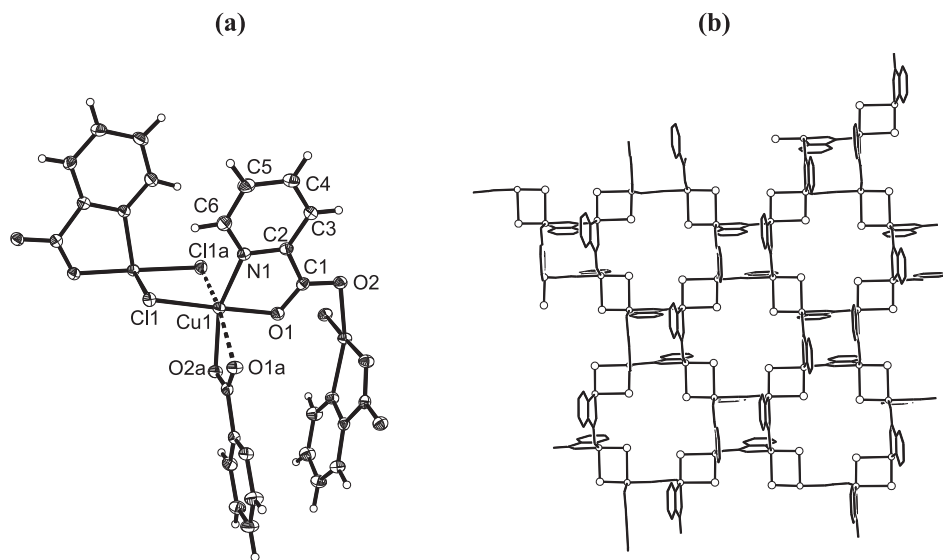
$$\chi_{\text{Cu}} = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \times \frac{0,25 + 0,14995x + 0,30094x^2}{1 + 1,9862x + 0,68854x^2 + 6,0626x^3} \quad (1)$$

daje następujące wartości parametrów J , odpowiednio dla związków **4** i **5**: $-0,73 \text{ cm}^{-1}$ oraz $-1,04 \text{ cm}^{-1}$.

3.2 ODDZIAŁYWANIA MAGNETYCZNE POPRZEZ MOSTKI KARBOKSYLOWE TYPU *syn-anti* ORAZ HALOGENKOWE (Cl, Br)

3.2.1. Kompleksy pikolinianowe

Strukturę polimerycznego kompleksu $[\text{Cu}(2\text{-pic})\text{Cl}]_n$ (**6**) przedstawiono na Rys. 12 [46, 51]. Jej elementem jest tetramer Cu_4 . Każda grupa karboksylowa w konformacji *syn-anti* działa jako mostek między dwoma centrami Cu(II), tworząc 16-członowy pierścień $(-\text{Cu}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-)_4$. Tetramery są połączone między sobą podwójnymi mostkami chlorkowymi $(\mu\text{-Cl})_2$. Prowadzi to do struktury o topologii warstwy (2D). Jony Cu(II) są zasadniczo 5-koordynacyjne (CuNO_2Cl_2). Uwzględnienie atomu O(1a), który jest włączony w semikoordynację tworząc monoatomowy mostek (Rys. 12), daje otoczenie pseudooktaedryczne (5+1). Geometria lokalna grupy chromoforowej CuNO_2Cl_2 jest między kwadratową piramidą a trygonalną bipiramidą, zgodnie z parametrem strukturalnym Adisona $\tau = 0,44$ [94]. Parametr τ , który określa stopień odkształcenia od regularnej geometrii, opisywany jest równaniem $\tau = (\beta - \alpha)/60$, gdzie α oraz β odpowiadają największym kątom koordynacyjnym. Parametr przyjmuje wartość 0 dla piramidy kwadratowej, oraz 1 dla bipiramidy trygonalnej.



Rysunek 12. (a) Fragment struktury $\text{Cu}(2\text{-pic})\text{Cl}$ (**6**) [46, 51];

(b) Widok na strukturę warstwową (2D) $[\text{Cu}(2\text{-pic})\text{Cl}]_n$

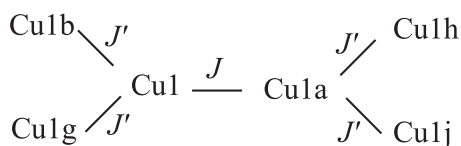
Figure 12. The fragment of $\text{Cu}(2\text{-pic})\text{Cl}$ structure (**6**) [46, 51];

(b) The view of the layer structure (2D) of $[\text{Cu}(2\text{-pic})\text{Cl}]_n$

Izostrukturalny z $[\text{Cu}(2\text{-pic})\text{Cl}]_n$ (**6**) kompleks bromkowy $[\text{Cu}(2\text{-pic})\text{Br}]_n$ (**10**), w którym zamiast mostków $(\mu\text{-Cl})_2$ występują mostki $(\mu\text{-Br})_2$, ma identyczną struk-

ture molekularną. Mostki Cu-O-C-O-Cu wykazują te same cechy strukturalne, a parametr τ wynoszący 0,39 dla kompleksu **10** wskazuje na podobną stereochemię Cu(II). Natomiast obserwowane są pewne różnice strukturalne między mostkami halogenkowymi, ważne z punktu widzenia magnetyzmu. Odległości Cu-Cu w dimerycznych jednostkach $\text{Cu}(\mu\text{-X})_2$ wynoszą dla **6** i **10** odpowiednio 4,446(2) i 3,676(2) Å. Mostkujące odległości Cu-Br (2,390(1) i 2,849(1) Å) są dłuższe niż odpowiednie odległości Cu-Cl (2,242(4) oraz 2,756(4) Å). Kąt mostkowy Cu-X-Cu dla X = Br wynosi 90,79(2)°, a dla X = Cl przyjmuje wartość 87,9(1)°.

Dane strukturalne obu kompleksów **6** i **10** wskazują na dwie ścieżki magnetycznych oddziaływań, zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 13.



Rysunek 13. Schemat oddziaływań magnetycznych w $\text{Cu}(2\text{-pic})\text{Cl}$ (**6**) oraz $\text{Cu}(2\text{-pic})\text{Br}$ (**10**)

Figure 13. Scheme of the magnetic exchange in $\text{Cu}(2\text{-pic})\text{Cl}$ (**6**) and $\text{Cu}(2\text{-pic})\text{Br}$ (**10**)

Wielkość oddziaływania poprzez podwójny mostek chlorkowy lub bromkowy oraz poprzez grupę karboksylową określają odpowiednio parametry J oraz J' . Obliczenia oparte o równanie Bleaney-Bowersa dla dimeru (2) [95], które wywodzi się z hamiltonianu $H = -2JS_1S_2$ dla $S_1 = S_2 = 1/2$ z włączeniem oddziaływania między dimerami stosując przybliżenie pola molekularnego [96], (3):

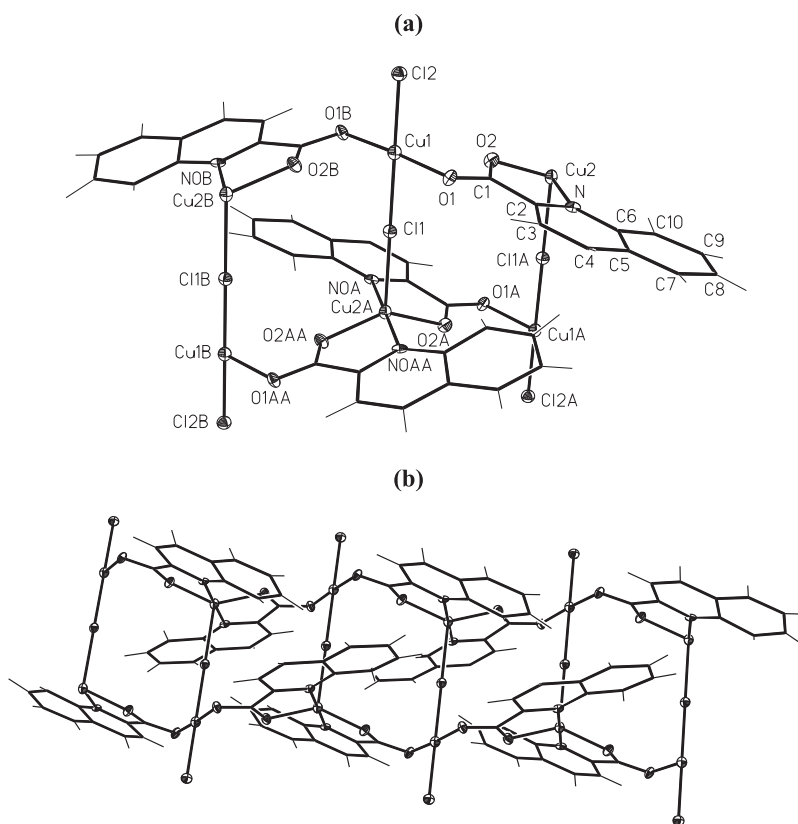
$$\chi_{\text{Cu}} = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} [1 + 1/3 \exp(-2J/kT)]^{-1} \quad (2)$$

$$\chi^{\text{exp}} = \frac{\chi_{\text{Cu}}}{1 - (2zJ'/Ng^2\beta^2)\chi_{\text{Cu}}} \quad (3)$$

dało następujące parametry sprzężenia między centrami metalicznymi: oddziaływanie poprzez odpowiedni podwójny mostek halogenkowy $J = 15 \text{ cm}^{-1}$ (**6**) i $8,31 \text{ cm}^{-1}$ (**10**), oraz oddziaływanie poprzez grupę karboksylową $J' = 0,38 \text{ cm}^{-1}$ (**6**) i $0,34 \text{ cm}^{-1}$ (**10**). Wyniki uzyskane dla obu związków wskazują, że: (I) oddziaływania magnetyczne wewnątrz warstwy mają charakter ferromagnetyczny; (II) oddziaływanie ferromagnetyczne poprzez mostek chlorkowy jest większe niż przez mostek bromkowy, zgodnie z sekwencją $J(\text{Cl}) > J(\text{Br})$ (Tab. 3).

3.2.2. Kompleksy chinaldynianowe

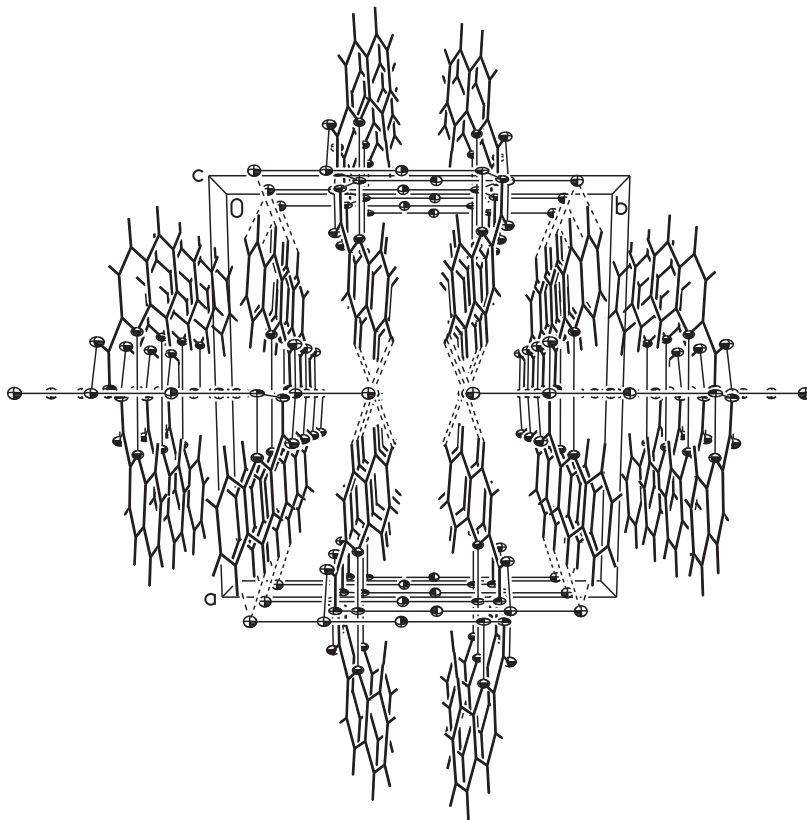
Struktura $\text{Cu}(2\text{-qic})\text{Cl}$ (**9**) (Rys. 14) zawiera jony $\text{Cu}(\text{II})$ o dwóch różnych grupach chromoforowych: CuO_2Cl_2 – o płasko-kwadratowej geometrii oraz $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{Cl}$ – o geometrii pośredniej między kwadratową piramidą a trygonalną bipiramidą ($\tau = 0,64$). Dodatkowo długie kontakty $\text{Cu}(1)\text{-O}(2)$ oraz $\text{Cu}(1)\text{-O}(2)'$ ($2,75 \text{ \AA}$), ze względu na kąt między wektorem wiązania $\text{Cu}(1)\text{-O}(2)$ a prostopadłą do płaszczyzny $36,8(1)^\circ$, wskazujące na słabe oddziaływanie orbitali Cu -ligand, należy traktować jako niewiążące [97]. Jony miedzi 4- oraz 5-koordynacyjne są mostkowane naprzemiennie przez grupy karboksylowe w konformacji *syn-anti* tworząc jednowymiarowy łańcuch w postaci zygzaka. Dwa sąsiednie łańcuchy są połączone przez pojedyncze liniowe (kąt Cu-Cl-Cu wynosi 180°) mostki chlorkowe ($\mu\text{-Cl}$), tworząc strukturę o topologii wstążki (1D). Zatem związek można formułować jako $[\text{Cu}(2\text{-qic})\text{Cl}]_n$.



Rysunek 14. (a) Fragment struktury $\text{Cu}(2\text{-qic})\text{Cl}$ (**9**) [47];
 (b) Widok na strukturę (1D) typu wstążki $[\text{Cu}(2\text{-qic})\text{Cl}]_n$
 Figure 14. (a) The fragment of $\text{Cu}(2\text{-qic})\text{Cl}$ structure (**9**) [47];
 (b) View of ribbon type structure (1D) of $[\text{Cu}(2\text{-qic})\text{Cl}]_n$

Izostrukturalny z $[\text{Cu}(2\text{-qic})\text{Cl}]_n$ (**9**) kompleks $[\text{Cu}(2\text{-qic})\text{Br}]_n$ (**11**) ma tę samą strukturę molekularną, w której zamiast mostków ($\mu\text{-Cl}$) występują mostki ($\mu\text{-Br}$).

Płaszczyzny pierścienia chinoliny w obu kompleksach oddziałują między sobą poprzez *stacking* z odległością między płaszczyznami 3,3 Å (**9**) oraz 3,57 Å (**11**). Powyższe oddziaływania między pierścieniami aromatycznymi oraz dodatkowe kontakty typu $\text{C-H}\cdots\text{O}$ oraz $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ lub $\text{C-H}\cdots\text{Br}$ stabilizują strukturę krystaliczną. Upakowanie $\text{Cu}(2\text{-qic})\text{Cl}$ (**9**) przedstawia Rys. 15.



Rysunek 15. Upakowanie $\text{Cu}(2\text{-qic})\text{Cl}$ (**9**). Wiązanie wodorowe oznaczono linią przerywaną [47, 50]
Figure 15. The crystal packing of $\text{Cu}(2\text{-qic})\text{Cl}$ (**9**). Hydrogen bonds are shown with dashed line [47, 50]

Podobnie jak w przypadku kompleksów pikolinianowych (**6** oraz **10**), dla chinaldynianowych (**9** oraz **11**) obserwuje się również różnice strukturalne między mostkami halogenkowymi. Odległość Cu-Cu w układzie mostkowym $\text{Cu}(\mu\text{-X})\text{Cu}$ wynosi 4,860(3) Å ($X = \text{Cl}$) oraz 5,149(2) Å ($X = \text{Br}$). Odległości mostkowe Cu-X wynoszą odpowiednio 2,376(2) i 2,515(4) Å ($X = \text{Cl}$) oraz 2,490(2) i 2,659(2) Å ($X = \text{Br}$).

Tabela 3. Parametry sprzężeń J oraz symetria grupy chromoforowej dla kompleksów chlorkowych (6, 9) oraz bromkowych analogów (10, 11)

Table 3. Coupling parameters J and symmetry of the chromophore group for the chloride (6, 9) complexes and its bromide analogs (10, 11)

Związek	Typ mostka ^{a)}			Grupa chromoforowa Symetria	Piśmien- nictwo cytowane	
	Parametr sprzężenia J (cm ⁻¹)					
	(μ -X) ₂	(μ -X)	OCO			
	J_1 (cm ⁻¹)		J_2 (cm ⁻¹)			
Cu(2-pic)Cl (6)	15,0		0,38	Cu(N ₂ O ₂ Cl)	$C_{4v} \leftrightarrow D_{3h}$ (C_{2v})	[46]
Cu(2-pic)Br (10)	8,31		0,34	Cu(N ₂ O ₂ Br)	$C_{4v} \leftrightarrow D_{3h}$ (C_{2v})	[50]
Cu(2-qic)Cl (9)		-57,0	0,37	Cu(N ₂ O ₂ Cl) Cu(O ₂ Cl ₂)	$C_{4v} \leftrightarrow D_{3h}$ (C_{2v}) D_{4h}	[47]
Cu(2-qic)Br (11)		-102,5	0,37	Cu(N ₂ O ₂ Br) Cu(O ₂ Br ₂)	$C_{4v} \leftrightarrow D_{3h}$ (C_{2v}) D_{4h}	[50]

^{a)} X= Cl lub Br.

Zatem sprzężenie między centrami miedziowymi w kompleksach 9 i 11 w łańcuchu (mostek karboksylowy) ma charakter słabo ferromagnetyczny, natomiast między łańcuchami (mostek halogenkowy) silnie antyferromagnetyczny, przy czym obserwowana jest sekwencja $|J|(\text{Br}) > |J|(\text{Cl})$ (Tab. 3).

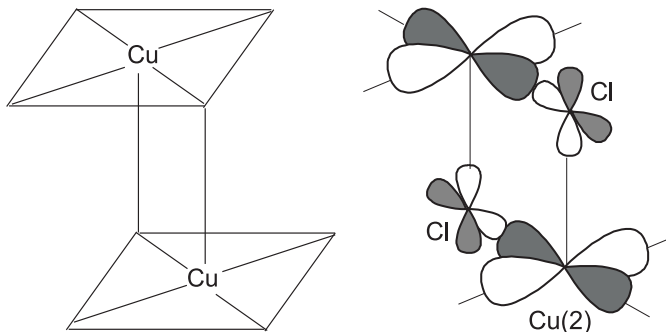
3.3. KORELACJE MAGNETYCZNO-STRUKTURALNE

Korelacja magnetyczno-strukturalna, oparta na badaniu wpływu geometrii drogi nadwymiany (geometria mostka, stereochemia jonu centralnego) zachodzącej między centrami metalicznymi poprzez mostkujący ligand, pozwala określić orbitale magnetyczne jonu centralnego oraz liganda zaangażowane w oddziaływanie magnetyczne. Poznanie geometrii nadwymiany pozwala wytłumaczyć znak i wielkość parametru sprzężenia magnetycznego J .

Z powodu plastyczności sfery koordynacyjnej, jon Cu(II) przyjmuje w związkach kompleksowych różne koordynacje 4, 4+1 lub 4+2 z czterema atomami w płaszczyźnie i ewentualnie z jednym lub dwoma w pozycji aksjalnej, prowadzące odpowiednio do struktury płasko-kwadratowej, piramidy kwadratowej (SP) lub tetragonalnie odkształconego oktaedru. W tych trzech przypadkach niesparowany elektron znajduje się na orbitalu $d(x^2 - y^2)$. W przypadku trygonalnej bipiramidy (4+1) (TBP) tym orbitalem jest dz^2 . Dla geometrii między SP a TBP orbitalem jest $d(x^2 - y^2)$ z pewnym udziałem dz^2 zależnym od stopnia odkształcenia. Stereochemia jonu Cu(II), obok geometrii mostka, ma istotne znaczenie w wyjaśnieniu właściwości magnetycznych.

3.3.1. Mostki karboksylowe *out-of-plane*

Obliczone wartości stałych sprzężenia J (Rozdział 3.1) dla pikolinianowych kompleksów $\text{Cu}(2\text{-pic})_2$ (**4**) oraz $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ (**5**) o koordynacji 4+2 (Rys. 7), wynoszących odpowiednio $-0,73 \text{ cm}^{-1}$ oraz $-1,04 \text{ cm}^{-1}$, wskazują na bardzo słabe oddziaływania antyferromagnetyczne, zgodnie z oczekiwaniami dla chlorkowych aksjalno-ekwatorialnych mostków, Typ I (*out-of-plane*), prowadzących do ortogonalności orbitali (Rys. 11, 17).



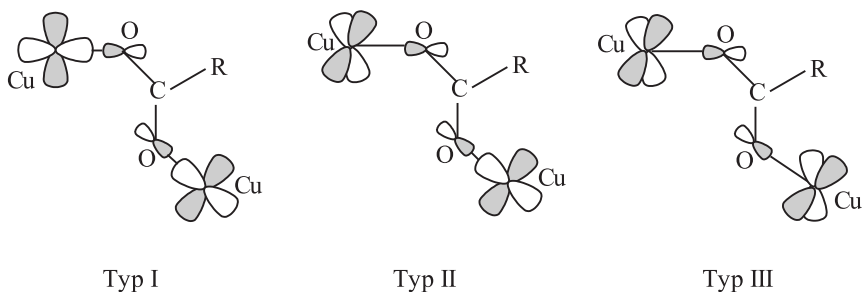
Rysunek 17. Wzajemna orientacja orbitali $d(x^2 - y^2)$ miedzi(II) oraz orbitali $2p$ jonu chlorkowego dla podwójnego mostka typu *out-of-plane*

Figure 17. Relative orientation of $d(x^2 - y^2)$ orbitals of copper(II) and $2p$ orbitals of chloride ion for double bridge of *out-of-plane* type

O obserwowanych wielkościach stałych sprzężenia decyduje nie tylko topologia mostka, powodująca słabą delokalizację gęstości elektronowej niesparowanego elektronu, znajdującego się na $d(x^2 - y^2)$, w kierunku aksjalnej pozycji mostkującego tlenu, ale również znaczna aksjalna odległość Cu-O. Sekwencja $|J|$ (**4**) $< |J|$ (**5**) jest zgodna z obserwowaną różnicą w aksjalnej długości wiązania Cu-O, $d_{\text{Cu-O}}$ (**4**) $> d_{\text{Cu-O}}$ (**5**), t.j. odpowiednio 2,745(8) i 2,770(8) Å (**4**) oraz 2,737(4) Å (**5**). Oba związki są przykładem wpływu długości aksjalnego wiązania na własności magnetyczne kompleksu oraz wskazują, że zgodnie z twierdzeniem Hatfielda [99], oddziaływania magnetyczne mogą być przenoszone poprzez długie wiązanie aksjalne Cu-O. Słabe oddziaływania między centrami Cu(II) poprzez karboksylowy mostek *out-of-plane* były również obserwowane dla innych kompleksów (J od $\sim 0,5$ do $\sim -1 \text{ cm}^{-1}$) ze znaczną aksjalną odległością (2,28-2,68 Å) [84]. Należy podkreślić, że porównanie wartości parametrów $|J|$ dla $\text{Cu}(2\text{-pic})_2$ (**4**) oraz $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ (**5**) z wartościami dla związków z pojedynczym karboksylowym mostkiem typu *out-of-plane* [84] wskazuje na słabsze antyferromagnetyczne oddziaływanie w ostatnim przypadku. Jest to zgodne z zależnością między J a całką nakładania S^2 (sprężenie magnetyczne jest proporcjonalne do kwadratu całki nakładania), podaną przez Kahna [100, 101]. Stąd sprzężenie poprzez pojedynczy mostek karboksylowy, ze względu na mniejszą liczbę mostkujących grup, jest słabsze.

3.3.2. Mostki karboksylowe *syn-anti*

Ogólnie słabe antyferromagnetyczne lub ferromagnetyczne oddziaływanie, obserwowane w kompleksach Cu(II), których centra miedziowe są połączone mostkami karboksylowymi w konformacji *syn-anti* (Rys. 9), jest wynikiem tej konformacji prowadzącej generalnie do słabego nakładania orbitali magnetycznych. Strukturalne cechy mostka, geometria sfery koordynacyjnej i sposób koordynacji mostka karboksylowego do centrów miedziowych, który może być (Rys. 18): ekwatorialno-ekwatorialny (Typ I), aksjalno-ekwatorialny (Typ II) oraz aksjalno-aksjalny (Typ III), są dodatkowymi czynnikami, które decydują, zgodnie z kryterium nakładania orbitali i wynikającej z niej delokalizacji gęstości elektronowej, o rodzaju i wielkości sprzężenia między centrami Cu(II).



Rysunek 18. Wzajemna orientacja orbitali magnetycznych $d(x^2 - y^2)$ miedzi(II) i orbitali $2p$ tlenu dla mostka karboksylowego w konformacji *syn-anti*

Figure 18. Relative orientation of $d(x^2 - y^2)$ magnetic orbitals of copper(II) and $2p$ orbitals of oxygen for carboxylate bridge in *syn-anti* conformation

Rysunek 18 pokazuje wzajemną orientację orbitali magnetycznych Cu(II) oraz orbitali $2p$ tlenu prowadzących odpowiednio do słabego antyferromagnetycznego (I), słabego ferromagnetycznego (II) i bliskiego zeru oddziaływania (III).

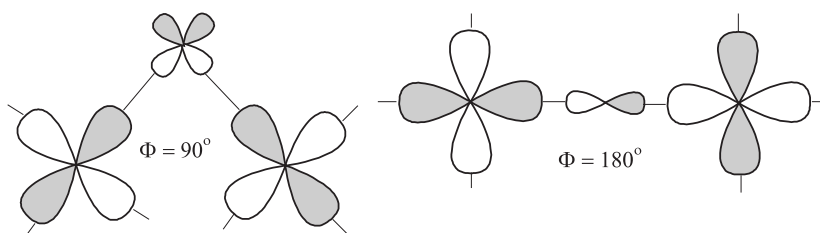
Słabe ferromagnetyczne oddziaływanie, obserwowane w przypadku mostków karboksylowych w kompleksach pikolinianowych (**6** oraz **10**) i chinaldynianowych (**9** oraz **11**) (Tab. 3), jest wynikiem konformacji *syn-anti* grupy karboksylowej oraz niskiej symetrii grupy chromoforowej (C_{2v}), która powoduje słabą delokalizację gęstości elektronowej skoncentrowanej na magnetycznym orbitalu Cu(II) w kierunku $2p$ orbitali tlenów grupy karboksylowej. Dodatkowo, w przypadku kompleksu **6** i **10**, mostkowy układ Cu-O-C-O-Cu nie jest płaski co powoduje mniejsze nakładanie orbitali magnetycznych oraz włączenie w oddziaływanie, oprócz orbitali σ , również orbitali π , które powodują zwiększenie udziału oddziaływania ferromagnetycznego.

3.3.3. Mostki halogenkowe (Cl, Br)

Pojedyncze mostki halogenkowe. Jak wynika z Tabeli 3, sprzężenie antyferromagnetyczne między centrami miedzi(II) w $\text{Cu}(2\text{-qic})\text{Cl}$ (**9**) oraz $\text{Cu}(2\text{-qic})\text{Br}$ (**11**), poprzez pojedyncze liniowe mostki chlorkowe i bromkowe, są dominującymi oddziaływaniami w tych polimerycznych halogenkowo- i karboksylowo-mostkowanych układach. Należy podkreślić, że jest to najsilniejsze sprzężenie antyferromagnetyczne obserwowane, jak do tej pory, dla halogenkowo-mostkowanych systemów.

Struktury kompleksów $\text{Cu}(\text{II})$ z liniowym mostkiem $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu}$ są wprowadzone, ale dotychczas, oprócz karboksylowego kompleksu **9** [47], były charakteryzowane magnetycznie tylko dwa z innymi ligandami zawierającymi liniowy **12** [90] i blisko liniowy ($177,35^\circ$) **13** [91] mostek $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu}$ (Tab. 4).

Wpływ kąta mostkowego Φ w systemie metal-ligand-metal na właściwości magnetyczne był przedmiotem badań teoretycznych i został opisany przez Goodenough-Kanamori [62] i Andersona [102]. Ich rozważania wykazały (Rys. 19), że dla $\Phi = 180^\circ$ oddziaływanie orbitali metalu poprzez orbitale liganda o tej samej symetrii prowadzi do silnego sprzężenia antyferromagnetycznego. Natomiast dla $\Phi = 90^\circ$ oddziaływanie orbitali metalu poprzez ortogonalne orbitale liganda prowadzi do słabego sprzężenia ferromagnetycznego.



Rysunek 19. Wzajemna orientacja orbitali magnetycznych miedzi(II) i orbitali liganda dla kąta mostkowego Φ odpowiednio 90° i 180°

Figure 19. Relative orientation of magnetic orbitals of copper(II) and ligand orbitals for bridging angle of 90° and 180° , respectively

Dla kompleksów (Tab. 4) zawierających liniowe układy $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu}$ z kątem mostkowym 180° , zgodnie z teorią podaną przez Goodenough-Kanamori [62] i modelem Andersona [102], należy oczekiwać silnego sprzężenia antyferromagnetycznego. Jak wynika z Tabeli 4 przedstawiającej parametry strukturalne dla liniowych i blisko liniowego mostka $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\text{Cu}$ w korelacji z parametrami sprzężenia J , mostkujący kąt Φ nie determinuje bezpośrednio wielkości sprzężenia poprzez mostek chlorkowy. Również takie parametry, jak odległość $\text{Cu}-\text{Cu}$ i odległości $\text{Cu}-\text{Cl}$ (R) oraz τ , nie mają większego wpływu na wartość J .

Tabela 4. Parametry strukturalne i magnetyczne dla kompleksów z liniowym mostkiem Cu(μ -Cl)Cu
 Table 4. Structural and magnetic parameters for complexes with linear bridge Cu(μ -Cl)Cu

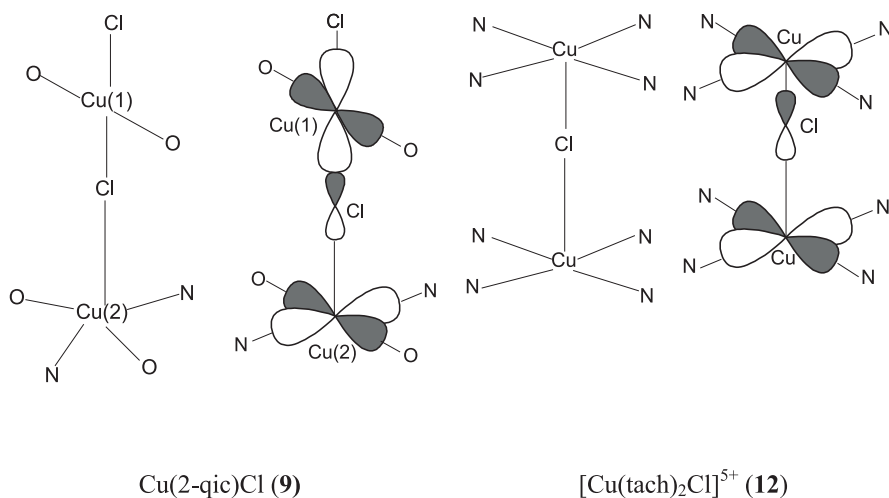
Związek ^a	Cu...Cu (Å)	<i>R</i> (Å)	Cu-Cl-Cu Φ (°)	τ symetria	<i>J</i> (cm ⁻¹)	Piśmien- nictwo cytowane
Cu(2-qic)Cl (9)	4,86	2,51; 2,65	180	0,64 ^b (<i>C</i> _{2v})	-57,0	[47]
[Cu(tach) ₂ Cl] ⁵⁺ (12)	5,3	2,34; 2,65	180	0,07 (<i>D</i> _{4h})	-0,86	[90]
Cu ₂ (μ -Cl)(L) ₂ (ClO ₄) ₃ (13)		2,75; 2,71	177.35	0,06 (<i>D</i> _{4h}) 0,03 (<i>D</i> _{4h})	-1,30	[91]

^a) *R* – odległości Cu-Cl, τ – parametr Adisona [42].

^b) Dotyczy Cu(2).

^c) Φ – kąt mostkowy.

Mostki chlorkowe związków **12** i **13** należą do typu II, a związku **9** do typu III, (Rys. 11). Rysunek 20 przedstawia schemat mostków oraz wzajemną orientację magnetycznych orbitali Cu(II) oraz orbitali **2p** liganda chlorkowego dla opisywanych kompleksów. Zgodnie z teorią Kahna [103, 104], znak i wielkość sprzężenia magnetycznego są bardzo czułe na orientację niesparowanych elektronów na centrach metalicznych w dimerach. Ponieważ różne geometrie prowadzą do różnych energii (i orientacji) orbitali zawierających niesparowane elektrony, różna orientacja orbitali **d** (Rys. 20) w cytowanych kompleksach musi prowadzić do innych właściwości magnetycznych. Wyjaśnienie tych właściwości (Tab. 4, Rys. 20), oparte na określeniu geometrii nadwymiany z uwzględnieniem topologii gęstości elektronowej niesparowanego elektronu, jest podane poniżej.



Rysunek 20. Wzajemna orientacja orbitali magnetycznych w Cu(2-qic)Cl (**9**)

Figure 20. Relative orientation of magnetic orbitals in Cu(2-qic)Cl (**9**)

Jak wynika z parametru strukturalnego Adisona τ [94], geometria sfery koordynacyjnej Cu(II) w kompleksach **12** oraz **13** jest bliska kwadratowej piramidy (D_{4h}), w której aksjalną pozycję zajmuje atom Cl (Tab. 4, Rys. 20). Ponieważ magnetyczny orbital Cu(II), $d(x^2 - y^2)$ znajduje się w płaszczyźnie ekwatorialnej, należy oczekiwać słabej delokalizacji gęstości elektronowej w kierunku pozycji aksjalnej. Zatem, mimo kąta mostkowego 180° , w kompleksach **12** i **13** obserwuje się tylko słabe antyferromagnetyczne oddziaływanie między centrami Cu(II). Silne antyferromagnetyczne sprzężenie poprzez mostek chlorkowy, obserwowane w kompleksie **9**, jest wynikiem znacznej delokalizacji gęstości elektronowej zlokalizowanej w płaszczyźnie Cu(1) (Rys. 20) w kierunku ekwatorialnej pozycji zajmowanej przez atom Cl. Pewien wpływ na wielkość sprzężenia ma symetria grupy chromoforowej Cu(2), będąca znacznie odkształconą piramidą kwadratową w kierunku bipiramidy trygonalnej, ($\tau = 0,64$). Przy tej symetrii (C_{2v}) orbitalem magnetycznym Cu(II), na którym jest zlokalizowana gęstość elektronowa niesparowanego elektronu jest orbital $d(x^2 - y^2)$ z udziałem dz^2 . Powoduje to częściową delokalizację gęstości elektronowej na orbital $2p$ atomu Cl zajmującego aksjalną pozycję. Jest to zgodne z zależnością między parametrem strukturalnym τ a wielkością stałej sprzężenia $|J|$, obserwowaną dla innych systemów z mostkiem chlorkowym łączącym 5-koordynacyjne jony Cu(II) [85, 86]. Wraz ze wzrostem parametru τ , a więc ze wzrostem odkształcenia piramidy kwadratowej w kierunku bipiramidy trygonalnej obserwuje się wzrost parametru $|J|$, czyli wzrost sprzężenia antyferromagnetycznego. Potwierdza to teoria Hay'a i innych autorów [65], którzy na podstawie obliczeń dla hipotetycznych dimerów Cu(II) z pojedynczym mostkiem chlorkowym wykazali wzrost antyferromagnetycznego sprzężenia ze wzrostem odkształcenia w kierunku trygonalnej bipiramidy.

Podsumowując: w przypadku kompleksu **9** obserwuje się lepsze nakładanie orbitali magnetycznych Cu(II) z orbitalami $2p$ liganda chlorkowego niż w przypadku kompleksów **12** oraz **13** prowadzące, zgodnie z koncepcją Kahna [63] i Alvareza [64] do silniejszego sprzężenia antyferromagnetycznego. Te zależności tłumaczą również silne oddziaływanie antyferromagnetyczne obserwowane dla analogu bromkowego Cu(2-qic)Br (**11**).

Podwójne mostki halogenkowe. Chociaż nie ma prostych korelacji w przypadku mostków chlorkowych, według Hatfielda [89], wartość stałej sprzężenia J zależy od geometrii mostka, czyli od parametru strukturalnego ϕ/R_0 , gdzie ϕ jest kątem mostkowym, natomiast R_0 jest dłuższą odległością mostkującą (*out-of-plane*) Cu-Cl w układzie mostkowym. W przypadku mostków bromkowych nie obserwuje się podobnych zależności [50, 105, 106].

Alves i in. [107] dla chloro-mostkowych dimerów ustalili na podstawie empirycznie podanej przez Hatfielda [89] korelacji między J i ϕ/R_0 , że dla wartości ϕ/R_0 mniejszych od $32,6 \text{ \AA}^{-1}$ i większych od $35,0^\circ \text{ \AA}^{-1}$ występuje sprzężenie antyferromagnetyczne, natomiast oddziaływanie ferromagnetyczne ujawnia się, gdy parametr ten przyjmuje wartości pomiędzy podanymi liczbami. Wielkość sprzężenia ferromagnetycznego poprzez $(\mu\text{-Cl})_2$ w Cu(2-pic)Cl (**6**) dobrze koreluje z wartością

φ/R_0 ($J = 15,0 \text{ cm}^{-1}$, $\varphi/R_0 = 33,2^\circ \text{ \AA}^{-1}$). Jednakże dla Cu(2-pic)Br (**10**) nie obserwuje się tych korelacji ($J = 8,31 \text{ cm}^{-1}$, $\varphi/R_0 = 31,9^\circ \text{ \AA}^{-1}$). Jest to zgodne z wcześniejszymi obserwacjami dla bromo-mostkowanych dimerów [105, 106].

Korelacje między wartościami $J(\text{Br})$ a $J(\text{Cl})$. Jak wynika z Tabeli 3, większe sprzężenie antyferromagnetyczne między centrami Cu(II) poprzez (μ -X) obserwuje się w Cu(2-qic)Br (**11**) niż w Cu(2-qic)Cl (**9**), pomimo dłuższej odległości Cu-Cu obserwowanej w mostku Cu-Br-Cu (5,149(2) Å), która dla mostka Cu-Cl-Cu wynosi 4,860(3) Å. Większe sprzężenie dla **11** jest wynikiem lepszego oddziaływania magnetycznych orbitali Cu(II) z **3p** orbitalami atomu Br (orbitale **3p** atomu Br, w przeciwieństwie do orbitali **2p** atomu Cl, są bliższe energetycznie orbitalom **3d** atomu miedzi). Innymi słowy: należy oczekiwać większego nakładania orbitali Cu(II) z orbitalami atomu Br, co oznacza, że gęstość spinowa jest bardziej zdelokalizowana w kierunku mostkującego atomu Br niż w kierunku atomu Cl. Zależność $|J|(\text{Br}) > |J|(\text{Cl})$ obserwowano także dla innych antyferromagnetycznych związków mostkowanych przez monohalogenki [108, 109]. W przeciwieństwie do zależności $|J|(\text{Br}) > |J|(\text{Cl})$, obserwowanej w przypadku sprzężenia antyferromagnetycznego dla **9** i **11**, dla oddziaływań ferromagnetycznych w **6** i **10** obserwuje się sekwencję $|J|(\text{Cl}) > |J|(\text{Br})$ (Tab. 4). Zgodnie z teorią Kahna [67], $J = J_F + J_{AF}$. Ponieważ orbital atomu Br oddziałuje silniej z orbitalem atomu miedzi niż atom Cl, należy w tym przypadku oczekiwać większego udziału J_{AF} w wartości J i stąd, zgodnie z wcześniejszymi obserwacjami [110–113], mniejszego udziału wartości stałej sprzężenia ferromagnetycznego w wartości J dla mostka bromkowego.

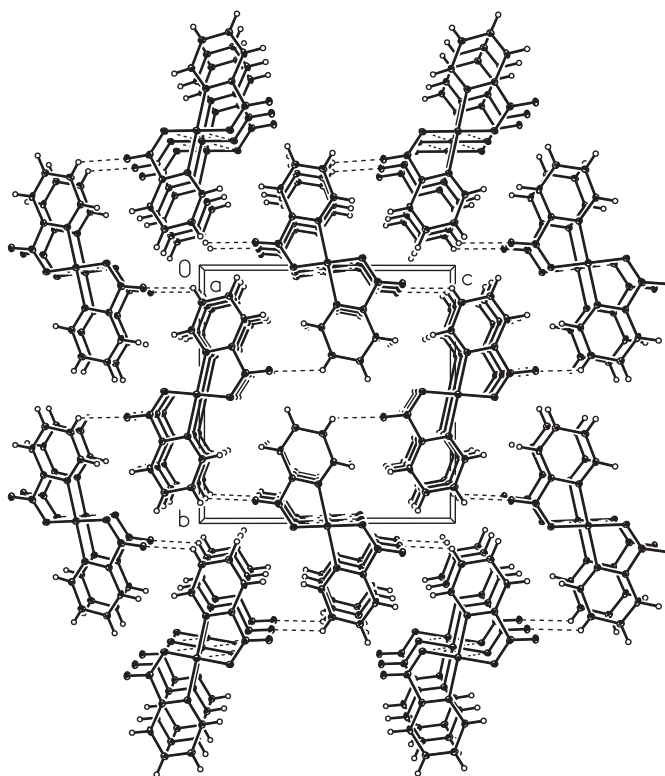
Podsumowując: (I) droga nadwymiany poprzez mostek bromkowy jest korzystniejsza dla przenoszenia oddziaływań, (II) obserwuje się ogólną zależność [50, 114] między $J(\text{Cl})$ a $J(\text{Br})$, która wskazuje, że wartość stałej sprzężenia antyferromagnetycznego $|J|$ jest 2-krotnie większa, t.j. $2J_{AF}(\text{Cl}) \cong J_{AF}(\text{Br})$, a w przypadku sprzężenia ferromagnetycznego 2-krotnie mniejsza, t.j. $J_F(\text{Cl}) \cong 2J_F(\text{Br})$.

4. ODDZIAŁYWANIA MAGNETYCZNE W SIECIACH KRYSZTAŁICZNYCH POPRAZ SIEĆ WIĄZAŃ WODOROWYCH ORAZ π - π *stacking*

Badania słabych niekowalencyjnych międzycząsteczkowych oddziaływań, takich jak wiązania wodorowe [115, 116], oraz π - π *stacking* między pierścieniami aromatycznymi [117–120] są ważne, ponieważ kontakty te nie tylko stabilizują sieć oraz zwiększają jej wymiarowość poprzez rozbudowanie struktury, ale również generują interesujące supramolekularne właściwości, m.in. elektryczne, optyczne i magnetyczne [121], oraz odgrywają istotną rolę w funkcjonowaniu biologicznych makromolekuł [122, 123].

Układy jednocentrowe. Struktury kompleksów pikolinianowych **1** oraz **2** (Tab. 1) wskazują, że cząsteczki są izolowane w sieci krystalicznej i dlatego w sieciach krystalicznych nie obserwuje się oddziaływań magnetycznych.

Jak wspomniano wcześniej (Rys. 6), oddziaływania typu π - π *stacking* między cząsteczkami $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ (**3**) prowadzą do jednowymiarowej sieci krystalicznej (1D). Dalsze oddziaływana poprzez słabe wiązania wodorowe typu C-H \cdots O łączą cząsteczki $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$, budując dwuwymiarową sieć krystaliczną (2D) (Rys. 21).



Rysunek 21. Struktura krystaliczna $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ (**3**). Wiązania wodorowe oznaczono linią przerywaną [129]
Figure 21. The crystal structure of $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ (**3**). Hydrogen bonds are shown with dashed line [129]

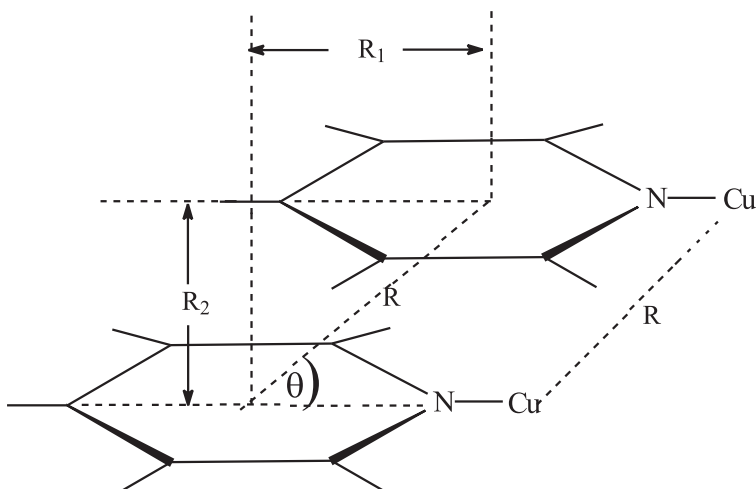
Obliczenie wielkości oddziaływań magnetycznych między centrami miedzi(II), zachodzących poprzez oddziaływania typu π - π *stacking* w pseudołańcuchu dla **3** było oparte na równaniu Bonner-Fishera dla łańcucha (1), z włączeniem pola molekularnego (3), które pozwala obliczyć dodatkowe oddziaływania magnetyczne przenoszone przez sieć wiązań wodorowych. Obliczone parametry sprzężenia magnetycznego (Tab. 5) wskazują na bardzo słabe oddziaływania magnetyczne w sieci, $J = -0,76 \text{ cm}^{-1}$ (π - π *stacking*) oraz $zJ' = -0,47 \text{ cm}^{-1}$ (wiązania wodorowe). Na uwagę zasługuje fakt, że oddziaływanie antyferromagnetyczne w **3** poprzez π - π *stacking*

jest silniejsze niż oddziaływanie obserwowane przez sieć wiązań wodorowych, mimo że wiązania wodorowe są ukierunkowane.

Tabela 5. Parametry oddziaływań magnetycznych w kompleksach **3**, **4**, **5**, **7** i **8**
Table 5. Parameters of the magnetic coupling in **3**, **4**, **5**, **7** and **8** complexes

Związek	Rodzaj oddziaływania	zJ (cm ⁻¹)	Oddziaływanie poprzez mostek <i>out-of-plane</i> -O-C-O- J (cm ⁻¹)	Piśmiennictwo cytowane
Cu(2-pca) ₂ (3)	π - π stacking C-H...O	-0,76 -0,47		[53, 129]
Cu(2-pic) ₂ (4)	C-H...O	-0,06	-0,73	[48]
Cu(2-pca) ₂ (5)	C-H...O	0,34	-1,04	[49, 53]
Cu(2-qic) ₂ ·H ₂ O (7)	O-H...O	-0,25		[53, 130]
Cu(2-qca) ₂ ·H ₂ O (8)	O-H...O	-0,23		[53, 130]

Oddziaływania magnetyczne poprzez π - π *stacking* mogą mieć charakter bardzo słabo antyferromagnetyczny [124–126] lub słabo ferromagnetyczny [127, 128]. Wpływ czynników strukturalnych, takich jak odległość Cu-Cu (R), odległość między środkami płaszczyzn R , (ang. *centroid-centroid distance*), odległość między płaszczyznami R_2 , przesunięcie między równoległymi płaszczyznami R_1 (ang. *offset*) oraz kąt θ (ang. *displacement angle*) wynikający z przesunięcia płaszczyzn (Rys. 22), jak również wpływ czynników elektronowych (udział elektronów π oraz σ pierścienia aromatycznego oraz $d\pi$ jonów miedzi(II)), które mogą być odpowiedzialne za obserwowane różnice w wielkości i znaku J dla kilku kompleksów Cu(II), był przedmiotem dyskusji [129].



Rysunek 22. Geometria pierścieni pirydylowych w $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ (**3**) [129];

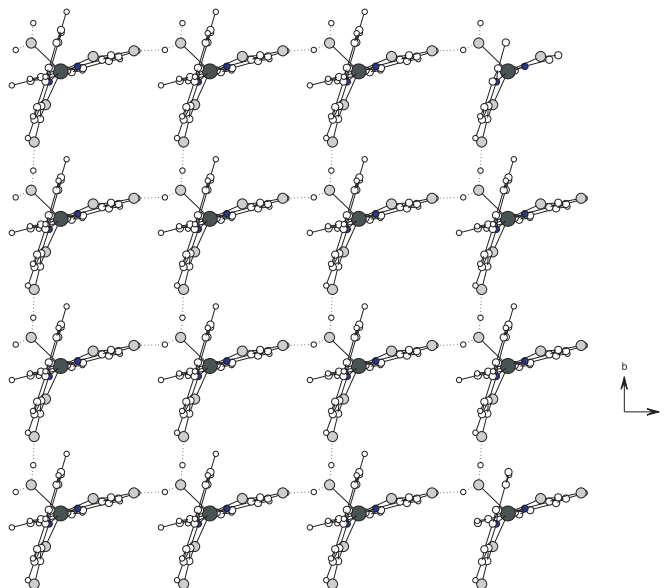
$$R = 3,70 \text{ \AA}, R_1 = 1,73 \text{ \AA}, R_2 = 3,27 \text{ \AA}, \theta = 30^\circ$$

Figure 22. Geometry of the pyridyl rings in $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ (**3**) [129];

$$R = 3,70 \text{ \AA}, R_1 = 1,73 \text{ \AA}, R_2 = 3,27 \text{ \AA}, \theta = 30^\circ$$

Analiza struktury i oddziaływań magnetycznych sugerują, że istotnym parametrem mającym wpływ na znak i wielkość parametru J jest odległość R_1 oraz R_2 . Należy oczekiwać, że mniejsza wartość R_2 oraz większa R_1 prowadzą do silniejszego sprzężenia antyferromagnetycznego.

Struktura krystaliczna $\text{Cu}(2\text{-qic})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**) (Rys. 23), którego strukturę molekularną pokazano na Rys. 12, przedstawia warstwę (2D) generowaną przez silne wiązania wodorowe typu $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$. Badania spektroskopowe kompleksów **7** oraz **8** [53] sugerują, że struktura krystaliczna kompleksu **8**, dla którego brak badań rentgenograficznych, również jest stabilizowana przez silne wiązania wodorowe typu $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$.

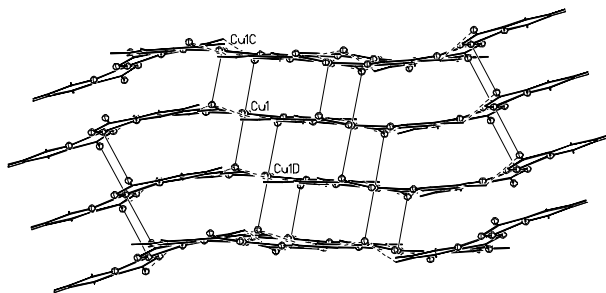


Rysunek 23. Struktura krystaliczna $\text{Cu}(2\text{-qic})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7). Wiązania wodorowe oznaczono linią przerywaną [130]
 Figure 23. The crystal structure of $\text{Cu}(2\text{-qic})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7). Hydrogen bonds are shown with dashed line [130]

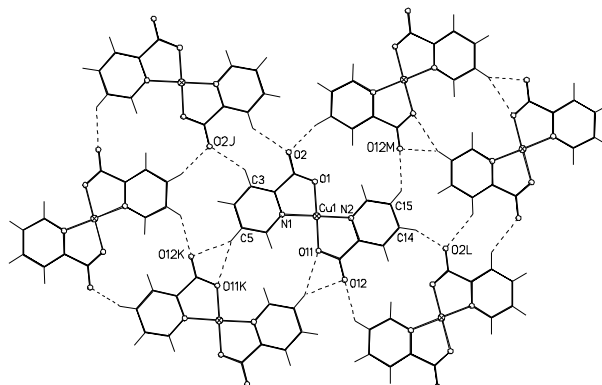
Parametry $zJ' = -0,25 \text{ cm}^{-1}$ (7) i $-0,23 \text{ cm}^{-1}$ (8) określające wielkość tego oddziaływania, obliczono w oparciu o model opisujący centrum metaliczne w polu molekularnym (3) [130].

Układy wielocentrowe. Struktura molekularna $\text{Cu}(2\text{-pic})_2$ (4) oraz $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ (5) (Rys.7) przedstawia jednowymiarowy łańcuch (1D). Wiązania wodorowe oraz kontakty typu $\text{C-H} \cdots \text{O}$ w obu związkach łączą łańcuchy tworząc dwuwymiarową sieć krystaliczną (2D) (Rys. 24, 25).

(a)



(b)

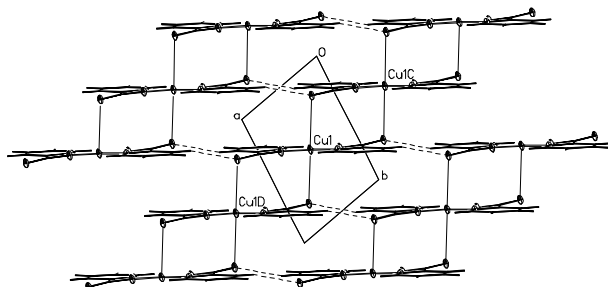
Rysunek 24. Struktura krystaliczna $\text{Cu}(2\text{-pic})_2$ (4) [49].

(a) Faliste warstwy tworzone przez płaskie cząsteczki $\text{Cu}(2\text{-pic})_2$ sąsiednich łańcuchów; (b) Warstwa (2D).
Wiązanie wodorowe $\text{C-H}\cdots\text{O}$ oznaczono linią przerywaną.

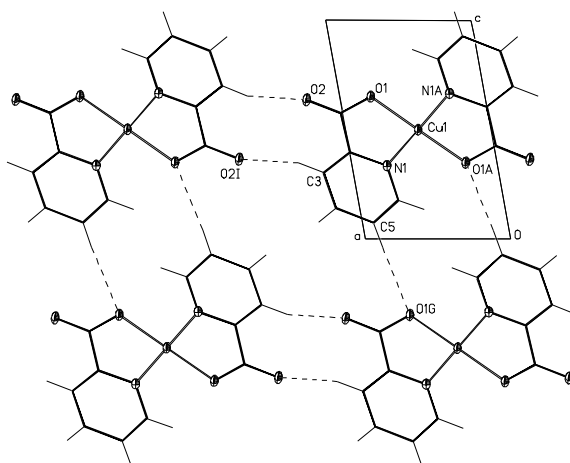
Figure 24. The crystal structure of $\text{Cu}(2\text{-pic})_2$ (4) [49].

(a) Corrugated layers formed by planar molecules of $\text{Cu}(2\text{-pic})_2$ of adjacent chains; (b) The layer (2D).
Hydrogen bonds of $\text{C-H}\cdots\text{O}$ type are shown with dashed lines

(a)



(b)



Rysunek 25. Struktura krystaliczna $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ (**5**) [49];
 (a) Warstwy tworzone przez płaskie cząsteczki $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ sąsiednich łańcuchów; (b) Warstwa (2D).
 Wiązanie wodorowe $\text{C-H}\cdots\text{O}$ oznaczone linią przerywaną

Figure 25. The crystal structure of $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ (**5**) [49];
 (a) Layers formed by planar molecules of $\text{Cu}(2\text{-pca})_2$ of adjacent chains; (b) The layer (2D).
 Hydrogen bonds of $\text{C-H}\cdots\text{O}$ type are shown with dashed line

Parametry sprzężenia magnetycznego, obliczone z wykorzystaniem równania Bonner-Fishera dla łańcucha (równanie 1) z włączeniem pola molekularnego (równanie 3), wskazują na słabe antyferromagnetyczne $zJ' = -0,06 \text{ cm}^{-1}$ dla **4** oraz słabe ferromagnetyczne $zJ' = 0,34 \text{ cm}^{-1}$ dla **5** oddziaływania poprzez sieć wiązań wodo-

rowych. Oddziaływania te są słabsze od tych zachodzących poprzez mostek *out-of-plane* (Tab. 5).

Słabe ferromagnetyczne oddziaływanie poprzez sieć wiązań wodorowych w kompleksie **5** jest zdominowane przez silniejsze sprzężenie antyferromagnetyczne w łańcuchu, zachodzące poprzez mostek karboksylowy *out-of-plane* (Tab. 5).

Przez wiele lat uważano, że sieć wiązań wodorowych jest zdolna do przenoszenia między centrami metalicznymi tylko oddziaływań antyferromagnetycznych (AF) [131]. W ostatnich latach zaobserwowano, że to sprzężenie może mieć również charakter ferromagnetyczny (F) [132–137], jednak mechanizm tych oddziaływań nie jest w pełni wyjaśniony [133, 135]. Opublikowane w ostatnich latach wyniki badań [133, 134] oparte na obliczeniach spinowej gęstości wyznaczającej jej topologię, zastosowane dla dimerów Cu(II) połączonych wiązaniem wodorowym O-H \cdots O, wyjaśniają jakie czynniki strukturalne odpowiedzialne są za znak i wielkość tych oddziaływań. Badania wykazały, że gęstość elektronowa przy atomie wodoru włączonego w wiązanie wodorowe jest tak nieznacząca, że można ją pominąć. Stąd wnioskowano, że atom wodoru odgrywa tylko rolę strukturalną w sieci krystalicznej łącząc elementy strukturalne, natomiast jego udział w nadwymianie magnetycznej między centrami metalicznymi jest tylko pośredni. Istotne w tym oddziaływaniu są czynniki strukturalne m.in. odległość donor-akceptor, które mają wpływ na bliskie kontakty między atomami tlenu włączonymi w wiązanie wodorowe.

W kompleksach **4** i **5** sieć krystaliczna jest stabilizowana przez wiązanie wodorowe typu C-H \cdots O z podobnymi odległościami O \cdots H, które są w zakresie 2,43–2,49 Å dla **4** oraz 2,40–2,49 Å dla **5**, chociaż należy wspomnieć, że metodami rentgenograficznymi nie zawsze można ustalić położenia atomu wodoru. Natomiast obserwuje się istotną różnicę (I) w odległości donor \cdots akceptor C \cdots O wynoszącą 3,161–3,278 Å dla **4** oraz 3,287–3,419 Å dla **5** oraz (II) w odległości Cu-O, wynoszącej odpowiednio 1,944(7) i 1,957(3) Å, dla kompleksów **4** oraz **5**. Oba czynniki strukturalne mogą tłumaczyć różnicę w znaku parametru J , ponieważ silniejsze sprzężenie, obserwowane w **4**, odpowiada krótszej odległości donor \cdots akceptor oraz krótszej odległości między jonem miedzi a atomem tlenu, włączonym w wiązanie wodorowe. Wnioski te potwierdzają wcześniejsze teoretyczne badania [133, 134].

Struktura krystaliczna kompleksów Cu(2-qic)Cl (**9**) (Rys. 15) oraz izostrukturnego Cu(2-qic)Br (**11**) wskazuje, że oddziaływanie magnetyczne między centrami może zachodzić poprzez słabe oddziaływania niekowalencyjne (sieć wiązań wodorowych oraz π - π *stacking*) (Rys. 15). Jednak te słabe oddziaływania są zdominowane przez znacznie silniejsze sprzężenie wewnątrz podwójnego łańcucha (Rys. 14).

PODSUMOWANIE

Praca niniejsza jest podsumowaniem badań strukturalnych, spektroskopowych oraz magnetycznych znanych w literaturze kompleksów Cu(II) z karboksylanami, pochodnymi pirydyny i chinoliny, t.j. z 2-pikolinianem i 2-chinaldynianem, ze szcze-

gólnym uwzględnieniem korelacji między czynnikami strukturalnymi i elektronowymi a właściwościami magnetycznymi obserwowanymi w oparciu o badania niskotemperaturowego magnetyzmu.

Badania oddziaływań magnetycznych między centrami metalicznymi w kompleksach karboksylowych z jednej strony pozwalają na poszukiwanie nowych materiałów magnetycznych, a z drugiej – na budowanie układów modelowych, które służą wyjaśnieniu roli mono- i polimetalicznych aktywnych miejsc w białkach, ponieważ pewne grupy karboksylowe odgrywają istotną rolę jako ligandy w licznych metaloenzymach.

Kompleksy Cu(II) są najlepszymi układami do badania oddziaływań między jonami metali. Przedstawione polimeryczne układy o niewielkim ciężarze cząsteczkowym, zawierające jony Cu(II) o strukturze d^9 , przy obserwowanych niewielkich efektach pola zerowego, charakterystycznych dla kompleksów miedzi(II), pozwalają na najlepszą korelację magnetyczno-strukturalną (zależność między wartością J a geometrią drogi nadwymiany) wśród karboksylowych kompleksów jonów metali d -elektronowych.

Badania wpływu geometrii drogi nadwymiany, zachodzącej poprzez ligandy halogenkowe, na wielkość odległości energetycznej singlet \leftrightarrow tryplet są wciąż rozwojowe, ponieważ nie obserwuje się prostych zależności, ze względu na wiele czynników, determinujących wielkość sprzężenia.

Przedstawione związki są również modelowymi układami do badań słabych oddziaływań zachodzących poprzez sieć krystaliczną, która jest generowana przez wiązania wodorowe, w których chętnie uczestniczy grupa karboksylowa [138] lub typu π - π *stacking* między pierścieniami aromatycznymi. Te słabe oddziaływania odgrywają istotną rolę w strukturze i funkcjonowaniu makromolekuł.

PODZIĘKOWANIE

Praca naukowa finansowana ze środków MNiSW w ramach projektu badawczego nr 1T09A 12430 realizowanego w latach 2006–2008.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] B.P. Murphy, B.J. Hathaway, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **124**, 63.
- [2] B.J. Hathaway, [w:] G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty, (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford 1987, p. 553.
- [3] D. Kovala-Demertzi, A. Theodorou, M.A. Demertzis, C.P. Raptoulou, A. Terzis, *J. Inorg. Biochem.*, 1997, **65**, 151.
- [4] P.J. Blower, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect A*, 2001, **97**, 587.
- [5] J. Ga•o, I.B. Bersuker, J. Garaj, M. Kabešová, J. Kohout, H. Langfelderová, M. Melník, M. Serátor, F. Valach, *Coord. Chem. Rev.*, 1976, **19**, 253.
- [6] B. Murphy, B. Hathaway, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **243**, 237.

- [7] M. Melník, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **47**, 239.
- [8] Oldham, *Carboxylates, Squarates and Related Species*, [w:] *Comprehensive Coordination Chemistry* (Ed.: G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, 1987, chapter 15.6.
- [9] R.C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, London, 1983.
- [10] A. Caneschi, D. Gatteschi, J.P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 785.
- [11] J. Reedijk, W.L. Driessen, J. van Rijn, K.D. Karlin, J. Zubieta, (Editors), *Biological and Inorganic Copper Chemistry*, Adenine Press, New York, 1986, p. 143.
- [12] C.R. Holz, J.M. Bradshaw, B. Bennet, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 1219.
- [13] M.N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, 2nd ed., Wiley, New York, 1981.
- [14] A. Albert, *Selective Toxicity, The Physico-Chemical Basis of Therapy*, 6th ed., Chapman & Hall, London, 1979.
- [15] A.L. Feig, S.J. Lippard, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 759.
- [16] L.Jr. Que, A.E. True, *Prog. Inorg. Chem.*, 1990, **37**, 97.
- [17] M. Melník, *Coord. Chem. Rev.*, 1981, **36**, 1.
- [18] M.R. Sundberg, R. Uggla, M. Melník, *Polyhedron*, 1996, **15**, 1157.
- [19] R. Faure, H. Loiseau, G. Thomas-David, *Acta Crystallogr. B*, 1972, **28**, 1890.
- [20] P. Segl'a, M. Jamnický, M. Koman, J. Šima, T. Głowiak, *Polyhedron*, 1998, **25(26)**, 4525.
- [21] S.C. Chang, J.K.H. Ma, J.T. Wang, N.C. Li, *J. Coord. Chem.*, 1972, **2**, 31.
- [22] H. Loiseau, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1972, **28**, 816.
- [23] B.N. Figgis, C.L. Raston, R.P. Sharma, A.H. White, *Aust. J. Chem.*, 1978, **31**, 2545.
- [24] D.H.R. Barton, S.D. Béviere, W. Chavasiri, D. Doller, W.G. Liu, J.H. Reibenspies, *New. J. Chem.*, 1992, **16**, 1019.
- [25] P. Lumme, G. Lundgren, W. Mark, *Acta. Chem. Scand.*, 1969, **23**, 3011.
- [26] A. Takenaka, A. Fumsaki, I. Nitta, H. Utsumi, N. Ishihara, *J. Chem. Soc. Jpn, Pure Chem.*, 1970, **91**, 921.
- [27] J.P. Deloume, H. Loiseau, *Acta Crystallogr. B*, 1974, **30**, 607.
- [28] J.P. Deloume, H. Loiseau, G. Thomas, *Acta Crystallogr. B*, 1973, **29**, 668.
- [29] A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, J. Pons, R. March, J. Casabo, *Z. Kristallogr.*, 1994, **209**, 69.
- [30] M. Cano, J.V. Heras, M.A. Lobo, M. Martinez, E. Pinilla, E. Gutierrez, M.A. Monge, *Polyhedron*, 1991, **10**, 187.
- [31] G.J. Lamprecht, J.G. Leipoldt, A. Roodt, *Acta Crystallogr., Sect C*, 1991, **47**, 2209.
- [32] G.J. Lamprecht, J.H. Beetze, J.G. Leipoldt, D.R. De Waal, *Inorg. Chim. Acta*, 1986, **113**, 157.
- [33] D.E. Graham, G.J. Lamprecht, I.M. Potegieter, A. Roodt, J.G. Leipoldt, *Trans. Met. Chem.* 1991, **16**, 193.
- [34] W. Li, M.M. Olmstead, D. Miggins, R.H. Fish, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 51.
- [35] U. Brand, H. Varhenkamp, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 3285.
- [36] M. Cano, J.V. Heras, M.A. Lobo, E. Pinilla, E. Gutierrez, M.A. Monge, *Polyhedron*, 1994, **13**, 1563.
- [37] H.M. Haendler, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1996, **52**, 801.
- [38] M.A.S. Goher, F.A. Mautner, *Polyhedron*, 1993, **12**, 1863.
- [39] H.M. Haendler, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1986, **42**, 147.
- [40] D. Dobrzyńska, M. Duczmal, L.B. Jerzykiewicz, J. Warcholska, K. Drabent, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 110.
- [41] W. Li, M.M. Olmstead, d. Miggins, R.H. Fish, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 51.
- [42] U. Brand, H. Varhenkamp, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 3285.
- [43] L. Prasad, E.J. Gabe, F.E. Smith, *Acta Cryst. B*, 1982, **38**, 1325.
- [44] E.J. Gabe, F.L. Lee, L.E. Khoo, F.E. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, 1985, **105**, 103.
- [45] B. Żurowska, A. Kochel, *J. Mol. Struct.*, (2007), doi: 10.1016/j.molstruc.2007.07015.

- [46] B. Żurowska, J. Mroziński, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **342**, 23.
- [47] B. Żurowska, J. Mroziński, Z. Ciunik, *Polyhedron*, 2007, **26**, 3085.
- [48] B. Żurowska, J. Mroziński, Z. Ciunik, *Polyhedron*, 2007, **26**, 1251.
- [49] B. Żurowska, J. Mroziński, K. Ślepokura, *Polyhedron*, 2007, **26**, 3379.
- [50] B. Żurowska, K. Ślepokura, *Inorg. Chim. Acta*, (2007), doi: 10.1016/j.ica.2007.07.020.
- [51] M.A.S. Goher, A.K. Hafez, M.A.M. Abu-Youssef, A. Popitsch, H.P. Fritzer F.A. Mautner, *Monatsh. Chem.*, 1994, **125**, 833.
- [52] Y.N. Belokon, V.I. Tararov, T.F. Savel'eva, S.V. Vitt, E.A. Paskonova, S. Ch. Dotdayev, Y.A. Borisov, Y.T. Struchkov, A.S. Batasanov, V.M. Belikov, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 4046.
- [53] B. Żurowska, J. Ochocki, J. Mroziński, Z. Ciunik, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 755.
- [54] J. Glusker, M. Levis, M. Rossi, *Crystal Structure Analysis for Chemist and Biologists*, [w:] *Methods in Stereochemical Analysis*, VCH Publishers Inc. 1994, p. 627.
- [55] O. Kahn, *Angev. Chem.*, Int. Ed. Engl., 1985, **24**, 834.
- [56] O. Kahn, *Struct. Bonding* (Berlin), 1987, **68**, 89.
- [57] D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller and F. Palacio, (eds), *Magnetic Molecular Materials*, NATO ASI Series E198, Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [58] *Manganese Redox Enzymes* (Ed.: V.L. Pecoraro), VCH, New York, 1992, p. 1.
- [59] K. Wieghardt, *Angew. Chem.*, 1989, **101**, 1179.
- [60] K. Wieghardt, *Angev. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 1153.
- [61] E. Colacio, J.P. Costes, R. Kivekäs, J.P. Laurent, J. Ruiz, M. Sundberg, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 1475.
- [62] J.B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, New York, 1963, p. 165.
- [63] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York, 1993.
- [64] E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 1297.
- [65] P.J. Hay, J.C. Thibeault, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **97**, 4884.
- [66] D.Y. Jeter, D.L. Lewis, J.C. Hempel, D.J. Hodgson, W.E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 1958.
- [67] J.J. Girerd, M. F. Charlot, O. Kahn, *Mol. Phys.*, 1977, **34**, 1063.
- [68] R.J. Doedens, *Progress in Inorganic Chemistry*, 1990, **38**, 97.
- [69] M. Kato and Y. Muto, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **92**, 4.
- [70] B.N. Figgis, R.L. Martin, *J. Chem. Soc.*, 1956, 3837.
- [71] E. Colacio, J.M. Dominguez-Vera, J.P. Costes, R. Kivekäs, J.P. Laurent, J. Ruiz, M. Sundberg, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 774.
- [72] E. Colacio, J.M. Dominguez-Vera, R. Kivekäs and J. Ruiz, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, **218**, 109.
- [73] E. Colacio, J.P. Costes, R. Kivekäs, J.P. Laurent and J. Ruiz, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 4240.
- [74] E. Colacio, J.M. Dominguez-Vera, R. Kivekäs, J.M. Moreno, A. Romerosa, J. Ruiz, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **212**, 115.
- [75] C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, M.H. Molina, F. lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 1363.
- [76] M. Inoue, M. Kubo, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 2310.
- [77] A. Rodriguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 627.
- [78] S. Youngme, C. Pakawatchai, W. Somjitsripunya, K. Chinnakali, H.-K. Fun, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **303**, 181.
- [79] E. Colacio, J.M. Dominguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekäs, M. Klinga, J.M. Moreno, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 441.
- [80] J.P. Costes, F. Dahan and J.P. Laurent, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 1018.
- [81] B. Chiari, J.H. Helms, O. Piovesana, T. Tarantelli and P.F. Zanazzi, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 870.
- [82] R.D. Gandour, *Bioorg. Chem.*, 1981, **10**, 169.
- [83] K.B. Wiberg, K.E. Laidig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5935.
- [84] P.R. Levstein, R. Calvo, *Inorg. Chem. Soc.*, 1990, **29**, 1581.

- [85] M. Hernández-Molina, J. González-Platas, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **284**, 258.
- [86] M. Grove, J. Sletten, M. Julve, F. Lloret, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, 2487.
- [87] S. Youngme, N. Chaichit, P. Kongsaree, G.A. van Albada, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **324**, 232.
- [88] B. Cervera, R. Ruiz, F. Lloret, M. Julve, J. Cano, J. Faus, C. Bois, J. Mroziński, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1997, 1061.
- [89] W.E. Hatfield, *Magneto-Structural Correlations*, [w:] *Exchange Coupled Systems*, eds R.D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn and D. Reidel, Dordrecht, 1985, p. 567.
- [90] G. Seeber, B.M. Kariuki, L. Cronin, P. Kögerler, *Polyhedron*, 2005, **24**, 1651.
- [91] M. Du, Y.M. Guo, X.H. Bu, J. Ribas, M. Monfort, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 939.
- [92] J.L. Chou, J.P. Chyn, F.L. Urbach, D.F. Gervasio, *Polyhedron*, 2000, **19**, 2215.
- [93] J.C. Bonner, M.E. Fisher, *Phys. Rev. Sect. A.*, 1964, **135**, 640.
- [94] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1984, 1349.
- [95] B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. Roy. Soc., London*, 1952, **A 214**, 451.
- [96] J.W. Stout, R.C. Chisholm, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 979.
- [97] L.P. Battaglia, A.B. Corradi, L. Menabue, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 3251.
- [98] H.T. Witteveen, W.L.C. Rutten, J. Reedijk, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, **37**, 913.
- [99] W.E. Hatfield, *Comments Inorg. Chem.*, 1981, **1**, 105.
- [100] O. Kahn, M.F. Charlot, *Nouv. J. Chim.*, 1980, **4**, 567.
- [101] O. Kahn, B. Briat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1976, **2**, 268.
- [102] P.W. Anderson, [w:] G.T. Rado, H. Suhl, (Eds), *Magnetism*, Vol. 1 Academic Press, New York, 1963, vol. 1, Chapter 2.
- [103] O. Kahn, R. Claude, H. Coudanne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 1012.
- [104] O. Kahn, P. Tola, J. Galy, H. Coudanne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3931.
- [105] Y.-M. Lee, H.-W. Lee, Y.-I. Kim, *Polyhedron*, 2005, **24**, 377.
- [106] D.K. Towle, S.K. Hoffmann, W.E. Hatfield, P. Singh, P. Chaudhuri, K. Wieghard, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 4393.
- [107] W.A. Alves, R.H. de Almeida Santos, A. Paduan-Filho, C.C. Becerra, A. Borin, A.M. da Costa Ferreira, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 2269.
- [108] A.P. Ginsberg, R.C. Sherwood, R.W. Brookes, R.L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 5927.
- [109] A.P. Ginsberg, R.C. Sherwood, R.W. Brookes, R.L. Martin, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 2884.
- [110] J.V. Folgado, E. Coronado, D. Beltran-Porter, R. Burriel, A. Fuertes, C. Miravittles, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, 3041.
- [111] J.A.C. van Ooijen, J. Redijk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1978, 1170.
- [112] J.A.C. van Ooijen, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, 1977, **25**, 131.
- [113] W.E. Estes, D.P. Gavel, W.E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 1415.
- [114] D.Y. Jeter, W.E. Hatfield, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, **34**, 3055.
- [115] G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer: Berlin, 1991.
- [116] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford: New York, 1997.
- [117] B.E. Fisher, H. Sigel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 2998.
- [118] T. Sugimori, K. Shibakawa, H. Masuda, A. Odani, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 4951.
- [119] A.J. Costa-Filho, C.E. Munte, C. Barberato, E.E. Castellano, M.P.D. Mattioli, R. Calvo, O.R. Nascimento, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4413.
- [120] Ch. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, 3885.
- [121] H.W. Roesky, M. Andruh, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **236**, 91.
- [122] A.S. Brill, *Transition Metals in Biochemistry*, Berlin, Springer Verlag, 1977

- [123] S.J. Lippard, J.M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books; Mill Valley, CA, 1994.
- [124] A.M. Madalan, V.Ch. Kravtsov, D. Pajic, K. Zadro, Y. A. Simonov, N. Stanica, L. Ouahab, J. Lipkowski, M. Andruch, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 4151.
- [125] C. Policar, F. Lambert, M. Cesario, I. Morgenstern-Badarau, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 2201.
- [126] P. Stachová, M. Korabik, M. Koman, M. Melnik, J. Mroziński, T. Głowiak, M. Mazur, D. Valigura, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 1275.
- [127] O. Yamauchi, A. Odani, H. Masuda, *Inorg. Chim. Acta*, 1992, **200**, 198.
- [128] C.D. Brondino, R. Calvo, A.M. Atria, E. Spodine, O.Pena, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **228**, 261.
- [129] B. Żurowska, J. Mroziński, *Pol. J. Chem.*, 2007, **81**, 403.
- [130] B. Żurowska, J. Mroziński, *Mater. Sci.*, 2005, **23**, 737.
- [131] Y. Xiu, Q. Liu, H. Jiang, C. Du, X.Xu, M. Yu, Y. Zhu, *New. J. Chem.*, 2002, **26**, 176.
- [132] J. Tercero, C. Diaz, J. Ribaz, J. Machia, M.A. Maestro, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5373.
- [133] C. Desplanches, E. Ruiz, S. Alvarez, *Chem. Commun.*, 2002, 2614.
- [134] C. Desplanches, E. Ruiz, A. Rodriguez-Fortea, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 5197.
- [135] D. Maspoch, L. Catalá, P. Gerber, D. Ruiz-Molina, J. Vidal-Gancedo, K. Wurst, C. Rovira, J. Veciana, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 3635.
- [136] T.K. Payme, T. Weyhermuller, K. Wieghardt, P.Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 6538.
- [137] J.S. Miller, M. Drilon (eds.), *Magnetism: Molecules to Materiale*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, vols. 1–3.

Praca wpłynęła do Redakcji 21 października 2007

**SYNTEZA AMFIFILOWYCH KOPOLIMERÓW
SZCZEPIONYCH METODĄ KONTROLOWANEJ
(KO)POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ
HYDROFILOWEGO MAKROMONOMERU
POLI(TLENKU ETYLENU)**

**SYNTHESIS OF AMPHIPHILIC
GRAFT COPOLYMERS *VIA* CONTROLLED
RADICAL (CO)POLYMERIZATION
OF HYDROPHILIC POLY(ETHYLENE OXIDE)
MACROMONOMER**

Dorota Neugebauer

*Institut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski
ul. Bankowa 14, 40-007 Katowice*

Abstract

Wstęp

1. Kopolimery szczepione zawierające łańcuchy boczne poli(EO)
2. Kopolimery podwójnie szczepione
3. Kopolimery o małym stopniu jednorodnych szczepień poli(EO)
4. Heterołańcuchowe kopolimery szczepione
5. Właściwości i potencjalne zastosowania kopolimerów szczepionych zawierających segmenty boczne poli(EO)

Piśmiennictwo cytowane

Dorota Neugebauer ukończyła studia na Wydziale Chemii Politechniki Śląskiej w Gliwicach w 1992 r. W latach 1993–2006 była pracownikiem Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrze. Doktorat uzyskała w roku 1999. Przebywała na stypendiach naukowych w grupie Prof. Goethalsa (2001, Uniwersytet w Gandawie, Belgia), Prof. Matyjaszewskiego (2001–2003, Carnegie Mellon University w Pittsburghu, USA) oraz Prof. Wegnera (2003–2005, Max Planck Institute for Polymer Research w Moguncji, Niemcy). Obecnie jest adiunktem na Wydziale Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Głównym obszarem zainteresowań Doroty Neugebauer jest otrzymywanie polieterów na drodze polimeryzacji anionowej, jak również zastosowanie kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej (ATRP) do syntezy zarówno kopolimerów szczepionych, jak i polimerów liniowych. Szczególną uwagę zwróciła na wykorzystanie hydrofilowego makromonomeru poli(tlenku etylenu). Jest (współ)autorką 36 artykułów opublikowanych w czasopiśmie naukowych w kraju i zagranicą.

ABSTRACT

A combination of hydrophilic and hydrophobic characters in one macromolecule of a polymer provides amphiphilic behavior [1, 2]. Such unique properties, which have found significant interest, are exhibited by graft copolymers containing poly(ethylene oxide) (PEO) as side chains attached to the backbone (Scheme 1) [20]. They have greatly expanded a class of materials important for science and biomedicine. This review article describes the PEO graft copolymers prepared by a variety of synthetic procedures used for the atom transfer radical (co)polymerization (ATRP) (Scheme 2) [15–17], i.e. directly by the *grafting through*, which is also named as the macromonomer method or by the *grafting from* technique, which requires the use of a multifunctional macroinitiator.

Densely homografted copolymers also called molecular brushes [21–25] were obtained by homopolymerization of PEO macromonomer (Scheme 3). The density of PEO grafts was decreased in the copolymerization of PEO macromonomer with a low molecular weight comonomer resulting in loosely grafted copolymers containing uniform PEO side chains (Scheme 4) [46–48]. Consequently, the copolymerization of two macromonomers yielded heterografted brushes (Scheme 5) [21, 23, 26, 45, 53–57]. In this case, the composition of copolymers was designed by the selection of proper comonomers with comparable ($r_{M1} = r_{M2}/r_{M1} \sim r_{M2}$) or different ($r_{M1} > r_{M2}$, $r_{M1} < r_{M2}$) reactivity ratios, which can form alternating/ random copolymers or spontaneous gradient of PEO chains along backbone, respectively. Using monofunctional macroinitiators with comb or linear composition for polymerization of PEO macromonomer resulted in comb-comb [31] or semi-comb diblock copolymers [21, 23, 27–30]. The reverse structures were also obtained, when the PEO graft copolymers were applied as the monofunctional macroinitiators [31, 32].

The use of polymeric multifunctional macroinitiators (graft or linear) in the polymerization of monomer or macromonomer led to the heterografted copolymers (Scheme 4) [32, 50, 51] or more complexed double grafted copolymers (Scheme 3) [25].

The applications of the PEO graft copolymers in numerous fields are also presented to show their versatile potential [25, 26, 46, 53, 55, 56, 68–76].

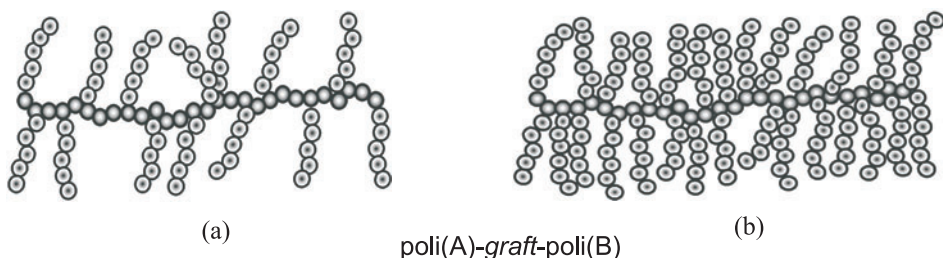
Keywords: graft copolymers, amphiphilicity, PEO, ATRP

Słowa kluczowe: kopolimery szczepione, amfifilowość, PEO, ATRP

WSTĘP

Polimery, których łańcuchy składają się zarówno z segmentów hydrofilowych (rozpuszczalnych w wodzie), jak i hydrofobowych (nierozpuszczalnych w wodzie), określane są jako amfifilowe [1, 2]. Dzięki swojej budowie, mogą zachowywać się w zróżnicowany sposób, w zależności od temperatury, pH, rodzaju rozpuszczalnika lub rodzaju powierzchni. Łączenie różnych segmentów w jednej makrocząsteczce pozwoliło na zaprojektowanie materiałów polimerowych o wymaganych właściwościach, co znalazło zastosowanie na przykład w systemach kontrolowanego uwalniania leków, do wytwarzania hydrożeli, jako czynników modyfikujących powierzchnię, emulgatorów czy też dodatków kontrolujących wzrost kryształów.

Zaadaptowanie metody szczepienia umożliwiło syntezę kopolimerów szczepionych (ang. *graft copolymers*) o bardziej złożonej budowie, poprzez tworzenie łańcuchów bocznych na łańcuchu głównym (Schemat 1). Ogólny zapis nazwy kopolimeru szczepionego poli(A)-*graft*-poli(B) oznacza, że polimer B jest szczepiony na polimerze A. Na szczególną uwagę zasługują kopolimery, w których jeden łańcuch boczny przypada na jeden mer łańcucha głównego (Schemat 1b). Ze względu na budowę przypominającą szczotkę do mycia butelek, nazwano je kopolimerami szczotkowymi (ang. *brush copolymers*) lub szczotkami butelkowymi (ang. *bottle-brushes*).



Schemat 1. Kopolimery szczepione
Scheme 1. Graft copolymers

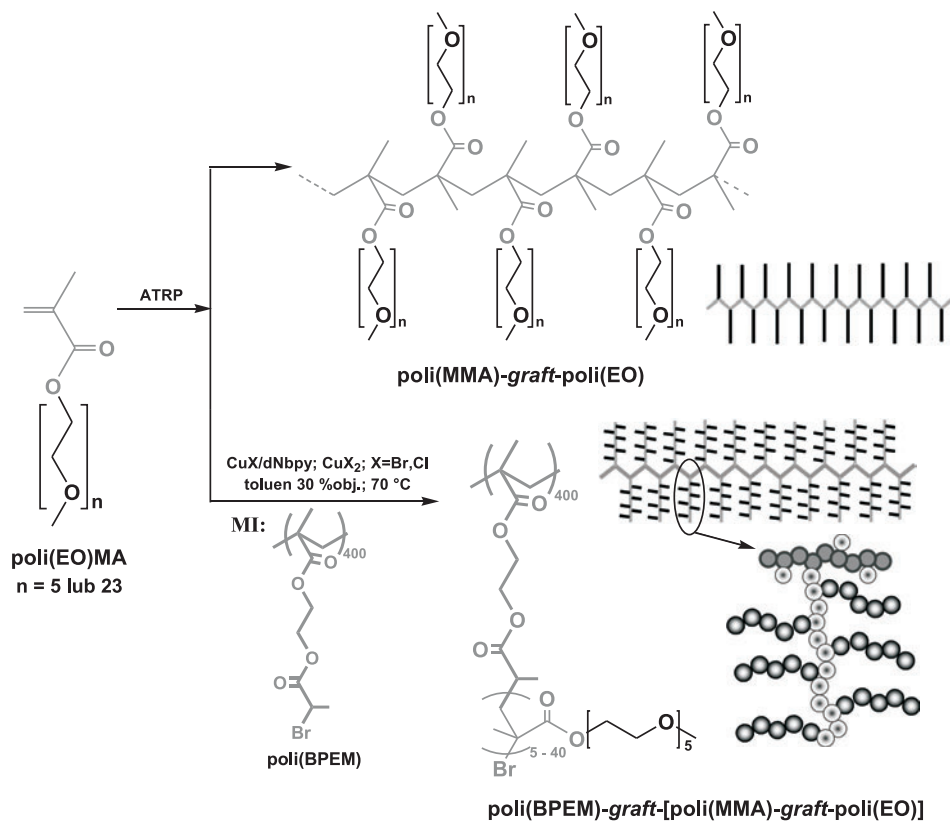
W zależności od warunków polimeryzacji wyróżnia się kilka metod szczepienia. Jedną z nich jest szczepienie „na” (ang. *grafting onto*) [3–5], czyli polimeryzacja makromonomeru (łańcuchy boczne) na wielofunkcyjnym makroinicjatorze (łańcuch główny). Ze względu na trudności w przyłączeniu cząsteczek makromonomeru do możliwie wszystkich aktywnych centrów makroinicjatora, metoda ta jest najrzadziej stosowana. Częściej używaną jest metoda szczepienia „poprzez” (ang. *grafting through*) [6–11], zwana również metodą makromonomeru, gdyż polega na polimeryzacji makromonomeru. Maksymalna ilość łańcuchów bocznych, to znaczy jeden łańcuch na jeden mer, może być zredukowana przez kopolimeryzację makromonomeru z monomerem. Parametrem wymagającym kontroli jest stopień polimeryzacji łańcucha głównego, natomiast łańcuchy boczne pochodzące od makromonomeru są w tym przypadku dobrze zdefiniowane. Ostatnia z metod to szczepienie „z”

(ang. *grafting from*) [12–14] wielofunkcyjnego makroinicjatora, na którego aktywnych centrach zachodzi polimeryzacja wybranego monomeru. Równomierny wzrost łańcuchów bocznych prowadzi do kopolimeru szczepionego o wąskim rozrzucie mas cząsteczkowych.

Właściwości kopolimerów szczepionych zależą od rodzaju łańcucha głównego i łańcuchów bocznych, a także stopnia polimeryzacji i dyspersyjności kopolimeru. Dodatkowo należy uwzględnić stopień szczepienia, czyli ilość łańcuchów bocznych przypadających na łańcuch główny.

Amfifilowe kopolimery szczepione mogą być otrzymywane zarówno na drodze polimeryzacji jonowej, jak i rodnikowej. W niniejszym artykule przedstawiono przykłady tego typu kopolimerów syntezowanych poprzez kontrolowaną metodę polimeryzacji, tj. polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ang. *Atom Transfer Radical Polymerization*, ATRP) [15–17], metodę stosunkowo nową, bo zapoczątkowaną w połowie ubiegłego dziesięciolecia. Ma ona zdecydowaną przewagę nad klasyczną polimeryzacją rodnikową, gdyż umożliwia kontrolę wzrostu makrocząsteczki.

Według mechanizmu ATRP (Schemat 2) rodniki tworzą się w odwracalnym procesie *redox* katalizowanym przez kompleks związku metalu przejściowego z ligandem $Mt^{n+}-Y/L$, którego optymalna ilość powinna wynosić 0,1–1% mol. względem monomeru. Metalami mogą być Ni(I), Pd(I), Rh(I), Fe(II), Ru(II), Mo(V), Re(V), jednak szacuje się, że 80% reakcji ATRP prowadzono dotychczas przy udziale Cu(I) (ang. *Cu-mediated ATRP*) dodawanej do układu najczęściej w postaci halogenków, tiocyjanku, heksafluorofosforanu, octanu (Y: Br, Cl, I, SCN, PF_6 , CH_3COO). Dla ATRP z udziałem związków miedzi najbardziej efektywne ligandy są aromatycznymi lub alifatycznymi aminami lub iminami zawierającymi 2–4 atomy azotu, które mają budowę mostkową, cykliczną, rozgałęzioną lub liniową [18, 19]. Mają one za zadanie zwiększenie rozpuszczalności soli miedzi, a ich budowa pozwala regulować aktywność katalizatora. Inicjator R-X (R: alkil, benzyl, sulfonyl; X: Br, Cl, I) rozpada się na rodnik R^{\bullet} , rozpoczynający wzrost łańcucha, i atom halogenu, który przyłącza się do kompleksu katalitycznego utleniając metal przejściowy, co powoduje utworzenie uśpionej formy kompleksu $X-Mt^{n+1}-Y/L$ (X = Y lub X \neq Y). Dzięki temu, zmniejsza się znacząco stężenie rosnących makrorodników i prawdopodobieństwo zakończenia łańcucha. Podczas wzrostu makrocząsteczki następuje wymiana atomu halogenu pomiędzy kompleksem a aktywnym centrum (aktywacja i deaktywacja).



Schemat 3. Poli(makromonomer), czyli kopolimer szczotkowy $\text{poly(MMA)-graft-poly(EO)}$ oraz kopolimer podwójnie szczepiony $\text{poly(BPEM)-graft-[poly(MMA)-graft-poly(EO)]}$
 Scheme 3. Poly(macromonomer) that is $\text{poly(MMA)-graft-poly(EO)}$ brush copolymer and double grafted copolymer $\text{poly(BPEM)-graft-[poly(MMA)-graft-poly(EO)]}$

Polimeryzacja w obecności wody, jako dobrego rozpuszczalnika monomerów hydrofilowych, prowadziła do pełnego przereagowania monomeru w ciągu zaledwie 2 godz. Zastosowanie wyższych temperatur, od 50 do 80°C, powodowało dalsze zwiększenie szybkości polimeryzacji, ale zarazem wpływało na słabszą kontrolę procesu, w porównaniu do reakcji w 20°C [22]. Polimeryzacja tego samego monomeru w masie w temperaturze pokojowej zachodziła znacznie wolniej (90% konwersji po 15 godz.). Taki przebieg ATRP wskazywał na duże stężenie wolnych rodników w środowisku wodnym, co zwiększało prawdopodobieństwo zakończenia łańcuchów i tym samym utratę kontrolowanego charakteru polimeryzacji.

Mniejsze stężenie rodników uzyskano dzięki zastosowaniu ligandów iminowych, które w porównaniu z bipyrydyną bardziej stabilizowały metale przejściowe na niższym stopniu utlenienia [22]. Szybkość polimeryzacji można było także zmniejszyć przez wprowadzenie małych ilości halogenku miedzi(II), który pełni rolę deaktywatora [22]. Ostatecznie optymalizacja warunków polimeryzacji w środowisku

wodnym doprowadziła do małej polidispersyjności polimeru ($M_w/M_n = 1,2$), kontrolowanego zwiększenia masy cząsteczkowej i dużej konwersji (95%), ale małego stopnia polimeryzacji ($DP \leq 30$).

W dalszych badaniach opracowano warunki syntezy tego typu poli(makromonomeru) o znacznie większym stopniu polimeryzacji, którego makrocząsteczki osiągały nanorozmiary [25]. Homopolimeryzację poli(EO)MA ($n_{EO} = 5$) prowadzono w rozpuszczalniku organicznym, toluenie, stosując 2-bromoizomaślan etylu jako inicjator, CuBr jako katalizator i 4,4'-di(5-nonyl)-2,2'-bipirydynę (dNbpy) jako ligand. Reakcja przebiegała z dużą wydajnością, do ponad 90% konwersji makromonomeru, co odpowiadało dużemu stopniowi polimeryzacji ($DP = 425$), ale równocześnie wpływało na zwiększenie polidispersyjności kopolimeru ($M_w/M_n \sim 1,46$). Dodatek 5% deaktywatora CuBr₂ (w stosunku do aktywatora CuBr) zmniejszył szybkość polimeryzacji i doprowadził do mniejszego przereagowania makromonomeru (60%), natomiast pozwolił zachować lepszą kontrolę procesu. Otrzymany poli(makromonomer) posiadał krótsze łańcuchy główne ($DP \sim 300$), lecz bardziej jednorodne, o czym świadczył wąski rozrzut mas cząsteczkowych ($M_w/M_n < 1,2$).

Podobne warunki zastosowano w polimeryzacji makromonomeru z większą liczbą merów tlenu etylenu w łańcuchu, to jest poli(EO)MA ($n_{EO} = 23$) [25]. Spowodowały one jednak wolniejszy przebieg reakcji i zmniejszyły stopień polimeryzacji ($DP \sim 100$), przy zachowaniu małej polidispersyjności polimeru ($M_w/M_n \sim 1,2$). Kontynuowanie reakcji do wyższych konwersji makromonomeru, w celu uzyskania dłuższych łańcuchów głównych, prowadziło do gwałtownego zwiększenia polidispersyjności ($M_w/M_n \sim 2,1$). Takie wyniki wymagały dalszej optymalizacji warunków kontrolowanego przebiegu polimeryzacji, która polegała na testowaniu różnych ligandów i/lub rozpuszczalników (toluen, tetrahydrofuran, anizol, butanon). Okazało się, że w obecności ligandu tris-(2-dimetyloaminoetylo)aminy, czyli sześciometylo TRENu (Me_6TREN), który tworzy z katalizatorem kompleksy o większej aktywności niż kompleksy z dNbpy czy N,N,N',N'',N'''-pentametylodietylenotriaminą (PMDETA), uzyskano polimery charakteryzujące się $DP \sim 300$ przy $M_w/M_n \sim 1,1$ [26].

Homopolimeryzację makromonomerów metakrylanowych poli(EO) prowadzono także stosując liniowe polimery zakończone grupą halogenoestrową jako makroinicjatory jednofunkcyjne (poli(EO)-Br [21, 23, 27, 28], poli(tlenek propylenu)-Br [29], poli(dimetylosiloksan)-Br [30]) lub dwufunkcyjne (Br-poli(tlenek propylenu)-Br [29]), co prowadziło do blokowych kopolimerów półszczepionych (ang. *semicomb*, *semibranched*) czyli liniowy-*bl*-szczepiony lub szczepiony-*bl*-liniowy-*bl*-szczepiony. W przypadku użycia jednofunkcyjnego kopolimeru szczepionego poli(akrylan oktadecylu)-Br do polimeryzacji poli(EO)MA, otrzymany kopolimer blokowy posiadał dwa krystalizujące i termoczułe segmenty szczepione z różnymi łańcuchami bocznymi [31]. Odwróconą strukturę blokową uzyskano inicjując polimeryzację akrylanu oktadecylu za pomocą kopolimeru szczepionego poli(makromonomeru) z bromoestrową grupą końcową, który przygotowano w wyniku ATRP poli(EO)MA [31].

W innej pracy, jako makroinicjatora użyto kopolimer blokowy zawierający segment ze szczepionymi łańcuchami poli(EO), tj. poli(MMA)-*graft*-poli(EO), oraz blok poli[metakrylanu 2-(2-bromoizobutyryloksy)etylu], w skrócie poli(BIEM), z grupami inicjującymi polimeryzację HEMA [32]. Kilkuetapowa procedura prowadziła do amfifilowych kopolimerów szczotka-*bl*-szczotka poli(MMA)-*graft*-poli(EO)-*block*-poli(BIEM)-*graft*-poli(HEMA), które w rozcieńczonym roztworze wybierają lekko elipsoidalny kształt, czyli strukturę typu Janus.

Na szczególną uwagę zasługują bio(makro)inicjatory ATRP, takie jak pochodne cukrów galaktozy i glukozy stosowane w syntezie amfifilowych kopolimerów blokowych utworzonych z hydrofilowego makromonomeru poli(EO)MA i hydrofobowego monomeru metakrylanu benzylu [33]. Innym przykładem, jaki podaje literatura, jest biotynowany *streptavidin*, czyli czterofunkcyjny makroinicjator proteinowy [34], który jest zdolny tworzyć w wyniku polimeryzacji poli(EO)MA ($n_{EO} = 5$) koniugaty polimerowe znajdujące zastosowanie w medycynie [35], nanotechnologii [36] i bioinżynierii [37].

2. KOPOLIMERY PODWÓJNIE SZCZEPIONE

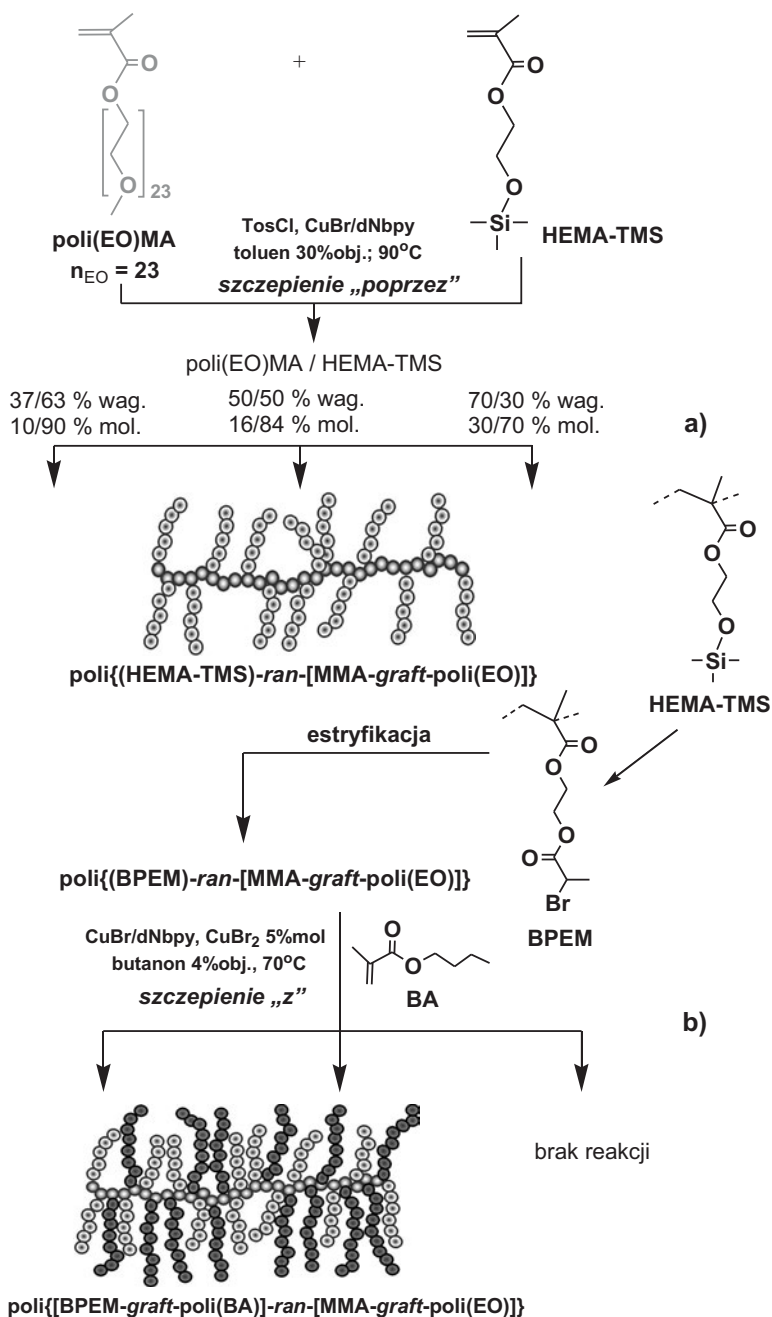
Metoda polimeryzacji techniką szczepienia z wielofunkcyjnego makroinicjatora jest zazwyczaj stosowana do monomerów o małej masie cząsteczkowej, ze względu na zawadę przestrzenną, jaką tworzą rosnące łańcuchy boczne. Dlatego proces ten charakteryzuje mała konwersja monomeru, która umożliwia równomierny wzrost wszystkich łańcuchów bocznych. W ten sposób przeprowadzono polimeryzację styrenu [12, 13] oraz akrylanów metylu [38], *n*-butylu [12, 13] i *tert*-butylu [14], które tworzą względnie giętkie łańcuchy boczne. W przypadku metakrylanu metylu (MMA) zaobserwowano mniejszą wydajność inicjowania w stosunku do analogicznego akrylanu [39]. Ograniczenia te jednak nie przeszkodziły w wykorzystaniu techniki szczepienia z makroinicjatora również w ATRP hydrofilowego makromonomeru poli(EO)MA. Można było jednak przypuszczać, że obok zawady przestrzennej łańcuchów poli(EO) metakrylanowe grupy funkcyjne w makromonomerze, które w wyniku polimeryzacji tworzą sztywne łańcuchy polimeru, będą stanowiły dodatkowe utrudnienie przy stosowaniu wybranej techniki. Szczepienie poli(EO)MA ($n_{EO} = 5$) z wielofunkcyjnego makroinicjatora poli(metakrylanu 2-(2-bromopropionyloksy)etylu), w skrócie poli(BPEM), prowadziło do kopolimeru o bardziej złożonej budowie, który nazwano podwójnie szczepionym (ang. *double-grafted copolymer*) [25]. Otrzymany w ten sposób poli(BPEM)-*graft*-[poli(MMA)-*graft*-poli(EO)] miał polimetakrylanowy łańcuch główny o charakterze hydrofobowym ($DP_{BPEM} \sim 400$, pogrubiony szary segment na Schemacie 3), podobnie jak łańcuchy boczne, których stopień polimeryzacji, w zależności od czasu reakcji, był zróżnicowany ($DP_{MMA} = 5-40$, szary segment na Schemacie 3). Ponadto do każdego łańcucha bocznego były szczepione segmenty o jednakowej długości, gdyż były to łańcuchy poli(EO) pochodzące od

makromonomeru ($n_{EO} = 5$, czarny segment na Schemacie 3). Połączenie odmiennych pod względem chemicznym segmentów spowodowało utworzenie makrocząsteczki polimeru o właściwościach amfifilowych. Monitorowanie polimeryzacji wskazywało na kontrolowany wzrost łańcuchów bocznych do momentu przereagowania 10% makromonomeru. Przy większej konwersji poli(EO)MA zaobserwowano wyraźny udział reakcji ubocznych.

3. KOPOLIMERY O MAŁYM STOPNIU JEDNORODNYCH SZCZEPIEŃ POLI(EO)

Gęstość rozmieszczenia łańcuchów bocznych charakterystyczna dla kopolimerów szczotkowych może być zredukowana poprzez kopolimeryzację makromonomeru z monomerem. Metodę tę zastosowano w warunkach ATRP do otrzymania kopolimerów o małym stopniu szczepień (ang. *loosely-grafted copolymers*), zawierających łańcuchy boczne polistyrenu [12], poli(akrylanu butylu) [40], poli(metakrylanu metylu) [41], polietylenu [42], poli(dimetylosiloksanu) [43], polilaktydu [43] i poli(3-hydroksymaślanu) [44, 45].

Z literatury wynika, że kopolimery charakteryzujące się mniejszym stopniem szczepień poli(EO) przygotowano w warunkach ATRP, szczepiąc hydrofilowy makromonomer poli(EO)MA na poli(fluorku winylidenu) [46], jak również na drodze kopolimeryzacji poli(EO)MA z MMA [47, 48] lub metakrylanem 2-hydroksyetylu (HEMA) [49]. W innym przypadku jako komonomer wybrano hydrofobowy metakrylan 2-(trimetylosililoksy)etylu (HEMA-TMS) [50]. Kopolimeryzacje prowadzone przy różnych proporcjach makromonomer/monomer (25/75, 50/50 i 75/25) prowadziły do serii kopolimerów. Różniły się one ilością szczepień, która była zależna od obecności merów zawierających długie łańcuchy poli(EO) (Schemat 4a). Obecność grup trimetylosililowych daje możliwość dalszej modyfikacji kopolimeru do wielofunkcyjnego makroinicjatora zawierającego jednorodne łańcuchy boczne poli(EO).



Schemat 4. Kopolimery szczepione o statystycznym rozmieszczeniu łańcuchów bocznych poli(EO) (a) jako prekursorów wielofunkcyjnych makroinicjatorów stosowanych w syntezie heterołańcuchowych kopolimerów szczotkowych (b)

Scheme 4. Graft copolymers with statistical distribution of poly(EO) side chains (a) as precursors of the multifunctional macroinitiators used for the synthesis of heterografted brushes (b)

4. HETEROLAŃCUCHOWE KOPOLIMERY SZCZEPIONE

Wieloetapowe rozwiązanie, łączące dwie metody, to jest szczepienie „poprzez” (kopolimeryzacja makromonomeru z monomerem) i szczepienie „z” (polimeryzacja monomeru z kopolimeru o małym stopniu jednorodnych szczepień jako wielofunkcyjnego makroinicjatora), prowadziło do kopolimerów heterolańcuchowych.

W literaturze opisano serię polimeryzacji hydrofobowego akrylanu butylu (BA) inicjowanych kopolimerami zawierającymi 25–75% łańcuchów bocznych poli(EO) i odpowiednio 75–25% grup bromoestrowych [50]. Wcześniej takie makroinicjatory otrzymano w wyniku modyfikacji powyżej przedstawionych kopolimerów poli{(HEMA-TMS)-*ran*-[MMA-*graft*-poli(EO)]}, gdzie grupy TMS przekształcono w bromoestrowe, które inicjują ATRP. W efekcie powstały kopolimery szczotkowe poli{[BPEM-*graft*-poli(BA)]-*ran*-[MMA-*graft*-poli(EO)]}, w których dwa rodzaje łańcuchów bocznych, to znaczy hydrofilowy poli(EO) ($n_{EO} = const$) i hydrofobowy poli(BA) (DP_{BA} zależy od konwersji monomeru), były szczepione na łańcuchu głównym o statystycznym rozmieszczeniu merów MMA i BPEM (Schemat 4b). Nieoczekiwanie okazało się, że w przypadku użycia makroinicjatora zawierającego najmniej grup inicjujących (30% mol), polimeryzacja BA nie zachodziła. Brak efektu szczepienia można było tłumaczyć utrudnionym dostępem monomeru do aktywnych centrów, które zostały zablokowane przez liczne łańcuchy poli(EO) tworzące zawadę przestrzenną.

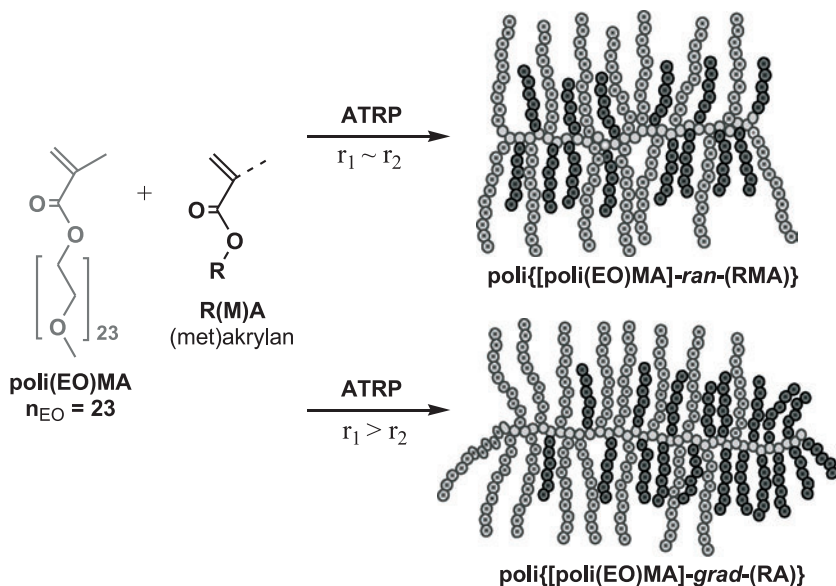
Podobny przykład dotyczy polimeryzacji akrylanu metylu za pomocą wielofunkcyjnego makroinicjatora, który był kopolimerem szczepionym, otrzymanym w wyniku bezpośredniej kopolimeryzacji makromonomeru poli(EO)MA z metakrylanem 2-(2-bromoizobutyryloksy)etylu (BIEM) metodą kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z udziałem addycyjno-fragmentacyjnego odwracalnego przeniesienia (ang. *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*, RAFT) [51].

Alternatywną metodą otrzymywania kopolimerów szczotkowych, zawierających dwa rodzaje łańcuchów bocznych okazało się jednoetapowe szczepienie poprzez makromonomer. Polega ono na ATR kopolimeryzacji dwóch makromonomerów, na przykład poli(MMA) z poli(4-winylopirydyną) zawierających (met)akrylanowe grupy funkcyjne [52]. Dobór odpowiedniej pary komonomerów w decydujący sposób wpływał na budowę kopolimeru. Użycie komonomerów o zbliżonych współczynnikach reaktywności ($r_1 \sim r_2$) prowadziło do syntezy kopolimeru statystycznego. Natomiast w przypadku większej reaktywności jednego z komonomerów ($r_1 > r_2$ lub $r_1 < r_2$), otrzymano kopolimer gradientowy.

Do syntezy heterolańcuchowych kopolimerów szczotkowych, w których segmenty poli(EO) stanowią jeden rodzaj łańcuchów bocznych, jako komonomery zastosowano zarówno makromonomery metakrylanowe, jak i akrylanowe, makromonomery hydrofilowe, jak i hydrofobowe, makromonomery amorficzne, jak i krystaliczne. Zatem, hydrofilowy poli(EO)MA ($n_{EO} = 23$) kopolimeryzowano na drodze ATRP z metakrylanami oktadecylu [26], oligo(EO) ($n_{EO} = 2$) [53], poli(tlenku propylenu) [21, 23], poli(kaprolaktonu) [54], poli(dimetylosiloksanu) [55], poli(3-

hydroksymaślanu) [45], lub akrylanami oktadecylu [26], poli(EO) [56], oligo(tlenku propylenu) z 4-nonylofenylową grupą końcową [57]. Kopolimeryzacje prowadzono przy różnych proporcjach dwóch makromonomerów, co pozwalało na sterowanie właściwościami otrzymanych szczotek polimerowych. W zależności od wybranej pary makromonomerów, należało dobrać odpowiednie warunki procesu, by zachować jego kontrolowany charakter, uzyskując duży stopień polimeryzacji przy zachowaniu małej polidispersyjności. Istotną rolę odgrywał rozpuszczalnik umożliwiający rozpuszczenie stałego w temperaturze pokojowej makromonomeru poli(EO)MA ($n_{EO} = 23$) i uzyskanie jednorodnej mieszaniny reakcyjnej. Na przykład: dla układów poli(EO)MA z akrylanami poli(EO) lub oligo(tlenku propylenu) zakończonego grupą 4-nonylofenylową zastosowano anizol, mieszanina poli(EO)MA i (met)akrylanu oktadecylu dobrze rozpuszczała się w mieszaninie anizol/ksylen, natomiast ksylen okazał się optymalnym rozpuszczalnikiem dla pary metakrylanów poli(EO) i poli(dimetylosiloksanu).

Badania kinetyki reakcji pomogły wyznaczyć współczynniki reaktywności (r_1 i r_2) dla wybranych par komonomerów z wykorzystaniem metody Jaacksa (uproszczona metoda Mayo-Lewisa) [58, 59], polegającej na przeprowadzeniu kopolimeryzacji przy małym stężeniu początkowym jednego z makromonomerów. Wyniki wskazały, że dwa makromonomery metakrylanowe kopolimeryzowały z podobną szybkością. W przypadku kopolimeryzacji metakrylanu z akrylanem, większą reaktywnością wyróżniał się metakrylan poli(EO), co powodowało powstawanie na początku polimetakrylanowego łańcucha głównego, który stopniowo przechodził w łańcuch poliakrylanowy tworząc gradient. We wcześniej analogiczne zachowanie zaobserwowano dla par małowcząsteczkowych monomerów, jak na przykład statystyczne rozmieszczenie MMA i drugiego metakrylanu (etylu, propylu, butylu, benzylu) [60–62], bądź gradient metakrylanowo-akrylanowy, powstały w wyniku kopolimeryzacji MMA i BA [63–67]. Otrzymywanie heterołańcuchowych kopolimerów statystycznych i gradientowych obrazuje Schemat 5.



Schemat 5. Heterołańcuchowe kopolimery szczepione
 Scheme 5. Heterografted copolymers

Zastosowanie metody szczepienia poprzez makromonomer wydaje się bardziej praktyczne i ekonomiczne w syntezie kopolimerów heterołańcuchowych niż technika szczepienia monomeru z kopolimeru szczepionego, jako wielofunkcyjnego makroinicjatora. Maksymalne ograniczenie ilości poszczególnych etapów syntezy do jednego procesu kopolimeryzacji wpływa na uzyskanie większych wydajności (80–90%), dzięki czemu również do usunięcia z układu pozostają mniejsze ilości nieprzereagowanych substratów.

5. WŁAŚCIWOŚCI I POTENCJALNE ZASTOSOWANIA KOPOLIMERÓW SZCZEPIONYCH ZAWIERAJĄCYCH SEGMENTY BOCZNE POLI(EO)

Rozpuszczalność kopolimerów szczepionych silnie zależy od długości jego hydrofilowych łańcuchów bocznych poli(EO). Występowanie długich łańcuchów poli(EO) przy grupach estrowych tworzących polimetakrylanowy łańcuch główny efektywnie wpływa na rozpuszczanie w wodzie. Zaś obecność grup metoksy- na końcu każdego łańcucha bocznego poli(EO) umożliwia rozpuszczalność kopolimerów poli[MMA-*graft*-poli(EO)] w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak benzen, aceton, octan etylu [68].

Rozpuszczalność w wodzie jest ograniczona. Kopolimery amfifilowe charakteryzują się tzw. dolną krytyczną temperaturą rozpuszczania (ang. *lower critical solution temperature*, LCST). Oznacza to, że ze wzrostem temperatury rozpuszczalność kopolimeru w roztworze wodnym zmniejsza się aż do punktu zmętnienia, który pojawia się na skutek separacji fazowej. W efekcie następuje micelizacja lub agregacja makrocząsteczek. Kopolimery zawierające mery hydrofilowego poli(EO)MA wykazują taką wrażliwość na temperaturę (termoczule kopolimery), a skład kopolimeru pozwala regulować wartość LCST. W przypadku kopolimeru poli[MMA-*graft*-poli(EO)₂;poli(EO)₉] LCST występuje w zakresie 28–90°C, w zależności od początkowej zawartości komonomeru poli(EO)₉MA (0–100%) [53]. Na przykład, 8, 10 lub 20% wag. poli(EO)₉MA prowadziły do kopolimerów o LCST w 37, 39 lub 49°C, odpowiednio. Tego rodzaju właściwości wykorzystywane są w przypadku użycia kopolimerów jako nośników w układach kontrolowanego dozowania leków. Podobne zastosowania znajdują nierozpuszczalne hydrożele, charakteryzujące się zdolnością do pęcznienia, które mogą być otrzymywane między innymi z kopolimerów szczepionych z łańcuchami poli(EO) poddanych sieciowaniu. W literaturze opisano poli(EO) szczepiony na poli(3-hydroksyoktanonianie), który testowano jako nośnik ibuprofenu [69], oraz chitosan-*graft*-poli(EO), jako nośnik leków antynowotworowych [70].

Kopolimery szczepione zawierające segmenty poli(EO) mogą także pełnić rolę stabilizatorów lub kompatybilizatorów w mieszaninach polimerów, zwiększając adhezję stykających się powierzchni [71]. Ponadto stosowane w małych ilościach pozwalają na kontrolę zarodkowania i wzrostu kryształów związków nieorganicznych, np. tlenku cynku wytrącanego z wody w procesach mineralizacji, w obecności poli{(MAA)-*co*-[MMA-*graft*-poli(EO)]} [72, 73].

Jako czynniki modyfikujące powierzchnię membran polimerowych, wpływają na formowanie się jednorodnych porów oraz zwiększają porowatość, co przyspiesza proces filtracji [46]. Lokalna reorganizacja powierzchni następuje ze względu na obecność jednostek hydrofilowych zmniejszających kąt zwilżania i napięcie powierzchniowe.

Poli(EO) ($n_{EO} = 23$) jest krystaliczny w temperaturze pokojowej, dlatego na termogramie DSC dla kopolimerów szcztokowych, zawierających jego łańcuchy jako segmenty boczne, obserwowano proces topnienia/krystalizacji [25]. Natomiast kopolimery z krótszymi łańcuchami bocznymi poli(EO), gdzie $n_{EO} = 5$, były amorficzne i wykazywały zdolność przechodzenia w stan szklisty, co pozwalało wyznaczyć temperaturę zeszklenia [25]. W przypadku heterołańcuchowych kopolimerów szcztokowych rejestrowano przemiany fazowe odpowiadające obydwu rodzajom segmentów bocznych, to jest temperaturę topnienia/krystalizacji fazy krystalicznej i temperaturę zeszklenia fazy amorficznej lub dwie temperatury topnienia/krystalizacji.

Kopolimery z segmentami poli(EO) domieszkowane solami litu uzyskują cechy przewodników jonowych, które mogą znaleźć zastosowanie w produkcji baterii litowych. Ich przewodnictwo jonowe zwiększa się wraz z długością i ilością łańcuchów

bocznych, powodując zanik właściwości krystalicznych kopolimeru [71]. Badania dielektryczne przeprowadzone dla kopolimerów szczepionych poli(MMA)-*graft*-poli(EO) wykazały przewodnictwo jonowe rzędu 10^{-3} S/cm, przy optymalnym stężeniu soli $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}^+$ ($\text{EO}/\text{Li}^+ = 10:1$) [74].

Właściwości lepkosprężyste kopolimerów szczotkowych z łańcuchami bocznymi poli(EO) określono na podstawie zależności modułów ścinania, to jest dynamicznego modułu sprężystości, zwanego modułem akumulacji (G'), i dynamicznego modułu lepkości, zwanego modułem strat (G''), od szybkości deformacji. Badania mechaniczne kopolimeru podwójnie szczepionego poli(BPEM)-*graft*-[poli(MMA)-*graft*-poli(EO)] ($n_{\text{EO}} = 5$), który uprzednio wygrzewano w 120°C , wykazały że wartość G' była równa ok. 10^4 Pa, a $G' \gg G''$ [25]. Takie wartości modułów są charakterystyczne dla elastomerów. Podobne zachowanie obserwowano także w przypadku kopolimerów pojedynczo szczepionych, czyli zawierających wyłącznie segmenty boczne poli(EO) [25] lub dwa rodzaje łańcuchów bocznych, w tym poli(EO) [26, 55, 56].

Kopolimery z hydrofilowymi segmentami poli(EO) szczepionymi na hydrofobowym łańcuchu głównym w przeciwieństwie do typowych surfaktantów są szeroko stosowane jako efektywne dyspergatory i emulgatory w polimeryzacji hydrofobowych monomerów w środowisku wodnym i alkoholowym [75, 76].

Biokompatybilność i biodegradowalność poli(EO) daje możliwość biomedycznych zastosowań ich kopolimerów, jako biosensorów, bioresorbowalnych implantów lub materiałów zastępujących biopolimery, jak np. kolagen w organizmie ludzkim. Wzrastające zainteresowanie materiałami polimerowymi, których sposób otrzymywania za pomocą metody ATRP omówiono w niniejszym artykule, wskazuje na ich duże znaczenie i przydatność. Nowe wymagania stawiane przed polimerami skłaniają jednak do dalszego doskonalenia metod ich syntezy, w celu otrzymania produktów o lepszych właściwościach i szerszym zakresie potencjalnych zastosowań przy minimalnych nakładach ekonomicznych.

PODZIĘKOWANIE

Autorka dziękuje Panu Prof. Matyjaszewskiemu za wprowadzenie w tematykę ATRP i Panu Prof. Wegnerowi za zgodę na kontynuowanie badań nad syntezą kopolimerów szczepionych w ramach stypendiów naukowych odbywanych w ich ośrodkach. Serdeczne podziękowania Panu Prof. Stolarzewiczowi za możliwość dalszej współpracy w jego nowym zespole badawczym.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G. Riess, P. Bahadur, [w:] „*Block Copolymers*” [w:] *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, M.F. Mark; N.M. Bikales; C.G. Overberger; G. Menges, Eds., John Wiley, New York, 1985, Vol. 2, p 324.

- [2] F.S. Bates, G.H. Fredrickson, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1990, **41**, 525.
- [3] G.H. Fredrickson, *Macromolecules*, 1993, **26**, 2825.
- [4] J. Ruokolainen, M. Saariaho, O. Ikkala, G. ten Brinke, E.L. Thomas, M. Torkkeli, R. Serimaa, *Macromolecules*, 1999, **32**, 1152.
- [5] A. Subbotin, M. Saariaho, O. Ikkala, G. ten Brinke, *Macromolecules*, 2000, **33**, 3447.
- [6] P. Rempp, P. Lutz, P. Masson, P. Chaumont, E. Franta, *Macromol. Chem. Suppl.*, 1985, **13**, 47.
- [7] Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Yamashita, S. Shimada, *Macromolecules*, 1990, **23**, 5201.
- [8] M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, I. Wataoka, H. Urakawa, K. Kajiwara, Y. Tsukahara, *Macromolecules*, 1996, **29**, 978.
- [9] K. Yamada, M. Miyazaki, K. Ohno, T. Fukuda, M. Minoda, *Macromolecules*, 1999, **32**, 290.
- [10] R. Djalali, N. Hugenberg, K. Fischer, M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.*, 1999, **20**, 444.
- [11] M. Schappacher, A. Deffieux, *Macromolecules*, 2000, **33**, 7371.
- [12] K.L. Beers, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski, S.S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules*, 1998, **31**, 9413.
- [13] H.G. Börner, K.L. Beers, K. Matyjaszewski, S.S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules*, 2001, **34**, 4375.
- [14] G. Cheng, A. Böker, M. Zgang, G. Krausch, A.H.E. Müller, *Macromolecules*, 2001, **34**, 6883.
- [15] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5614.
- [16] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 2921.
- [17] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 3689.
- [18] J. Gromada, J. Spanswick, K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.*, 2004, **205**, 551.
- [19] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2006, **39**, 4953.
- [20] D. Neugebauer, *Polym. Int.*, 2007, **56**, 1469.
- [21] X.-S. Wang, S.F. Lascelles, R.A. Jackson, S.P. Armes, *Chem. Commun.*, 1999, 1817.
- [22] S. Perrier, S.P. Armes, X.S. Wang, F.L.G. Malet, D.M. Haddleton, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2001, **39**, 1696.
- [23] X.-S. Wang, S.P. Armes, *Macromolecules*, 2000, **33**, 6640.
- [24] X. S. Wang, F.L.G. Malet, S.P. Armes, D.M. Haddleton, S. Perrier, *Macromolecules*, 2001, **34**, 162.
- [25] D. Neugebauer, Y. Zhang, T. Pakula, S.S. Sheiko, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2003, **36**, 6746.
- [26] D. Neugebauer, M. Theis, G. Wegner, T. Pakula, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2006, **39**, 584.
- [27] X. Li, J. Ji, J. Shen, *Polymer*, 2006, **47**, 1987.
- [28] J.K. Oh, F. Perineau, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2006, **39**, 3161.
- [29] K.L. Robinson, M. V. de Paz-Banez, X. S. Wang, S. P. Armes, *Macromolecules*, 2001, **34**, 5799.
- [30] J. Kurjata, J. Chojnowski, C.-T. Yeoh, N.A.A. Rossi, S.J. Holder, *Polymer*, 2004, **45**, 6111.
- [31] G. Street, D. Illsley, S.J. Holder, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**, 1129.
- [32] K. Ishizu, J. Satoh, A. Sogabe, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **274**, 472.
- [33] L. Bes, S. Angot, A. Limer, D.M. Haddleton, *Macromolecules*, 2003, **36**, 2493.
- [34] D. Bontempo, H.D. Maynard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6508.
- [35] R. Duncan, *Nat. Rev. Drug Discovery*, 2003, **2**, 347.
- [36] K. Velonia, A.E. Rowan, R.J. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 4224.
- [37] Z. Ding, R.B. Fong, C.J. Long, P.S. Stayton, A.S. Hoffman, *Nature*, 2001, **411**, 59.
- [38] K.L. Beers, Ph.D. Thesis, 2000, Pittsburgh, PA.
- [39] D. Neugebauer, B.S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, B. Goodhart, S.S. Sheiko, *Polymer*, 2004, **45**, 8179.
- [40] A. Mühlbach, F. Rime, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2003, **41**, 3425.
- [41] S.G. Roos, A.H.E. Müller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1999, **32**, 8331.

- [42] S.C. Hong, K. Matyjaszewski, A.E. Gottfried, M. Brookhard, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 2001, **84**.
- [43] H. Shinoda, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2001, **34**, 6243.
- [44] S. Nguyen, R.H. Marchessault, *Macromolecules*, 2005, **38**, 290.
- [45] D. Neugebauer, J. Rydz, I. Göbel, P. Dacko, M. Kowalczyk, *Macromolecules*, 2007, **40**, 1767.
- [46] J.F. Hester, P. Banerjee, Y.-Y. Won, A. Akthakul, M.H. Acar, A.M. Mayes, *Macromolecules*, 2002, **35**, 7652.
- [47] M.M. Ali, H.D.H. Stöver, *Macromolecules*, 2004, **37**, 5219.
- [48] Y. Wang, G. Lu, J. Huang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2004, **42**, 2093.
- [49] D. Zhang, C. Ortiz, *Macromolecules*, 2004, **37**, 4271.
- [50] D. Neugebauer, Y. Zhang, T. Pakula, K. Matyjaszewski, *Polymer*, 2003, **44**, 6863.
- [51] R. Venkatesh, L. Yajjou, C. E. Koning, B. Klumperman, *Macromol. Chem. Phys.*, 2004, **205**, 2161.
- [52] T. Stephan, S. Muth, M. Schmidt, *Macromolecules*, 2002, **35**, 9857.
- [53] J.-F. Lutz, A. Hoth, *Macromolecules*, 2006, **39**, 893.
- [54] P. Xu, H. Tang, S. Li, J. Ren, E. Van Kirk, W. J. Murdoch, M. Radosz, Y. Shen, *Biomacromolecules*, 2004, **5**, 1735.
- [55] D. Neugebauer, Y. Zhang, T. Pakula, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2005, **38**, 8687.
- [56] D. Neugebauer, Zhang Y., Pakula T., *J. Polym. Sci. Part A*, 2006, **44**, 1347.
- [57] D. Neugebauer, *Polymer*, 2007, **48**, 4966.
- [58] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1594.
- [59] V. Jaacks, *Makromol. Chem. Commun.*, 1972, **161**, 161.
- [60] J. C. Bevington, B. W. Malpass, *Eur. Polym. J.*, 1965, **1**, 85.
- [61] H. Yuki, Y. Okamoto, S. Shimada, K. Ohta, K. Hatada, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1979, **17**, 1215.
- [62] D.M. Haddleton, M.C. Crossman, K.H. Hunt, C. Topping, C. Waterson, K.G. Suddaby, *Macromolecules*, 1997, **30**, 3992.
- [63] H. Uegaki, M. Kotani, M. Kamigato, Sawamoto, M., *Macromolecules*, 1998, **31**, 6756.
- [64] G. Moineau, M. Minet, P. Dubois, P. Teyssie, T. Senninger, R. Jerome, *Macromolecules*, 1999, **32**, 27.
- [65] M.J. Ziegler, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2001, **34**, 415.
- [66] A.I. Buzin, M. Pyda, P. Costanzo, K. Matyjaszewski, B. Wunderlich, *Polymer*, 2002, **43**, 5563.
- [67] A.S. Brar, S. Kaur, *Polym. J.*, 2005, **37**, 316.
- [68] S. Han, M. Hagiwara, T. Ishizone, *Macromolecules*, 2003, **36**, 8312.
- [69] H.W. Kim, C.W. Chung, Y.H. Rhee, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2005, **35**, 47.
- [70] A. Dal Pozzo, L. Vanini, M. Fagnoni, M. Guerrini, A. De Benedittis, R.A.A. Muzzarelli, *Carbohyd. Polym.*, 2000, **42**, 201.
- [71] H.-Q. Xie, M.-H. Cui, J.-S. Guo, *Eur. Polym. J.*, 1997, **33**, 1537.
- [72] G. Wegner, P. Baum, M. Mueller, J. Norwig, K. Landfester, *Macromol. Symp.*, 2001, **175**, 349.
- [73] R.C. Hoffmann, S. Jia, J.C. Bartolome, T.M. Fuchs, J. Bill, P.C.J. Graat, et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**, 2119.
- [74] Y. Zhang, N. Costantini, M. Mierzwa, T. Pakula, D. Neugebauer, K. Matyjaszewski, *Polymer*, 2004, **45**, 6333.
- [75] B. Drescher, A.B. Scranton, J. Klier, *Polymer*, 2001, **42**, 49.
- [76] S.C. Hadjiyannakou, M. Vamvakaki, C.S. Patrickios, *Polymer*, 2004, **45**, 3681.

**ZJAWISKA DYSOCJACJI I ASOCJACJI
TOWARZYSZĄCE REAKCJOM PRZENIESIENIA
PROTONU MIĘDZY C-KWASAMI I ZASADAMI
ORGANICZNYMI W ROZPUSZCZALNIKACH
APROTONOWYCH**

DISSOCIATION AND ASSOCIATION EFFECTS
IN PROTON TRANSFER REACTIONS BETWEEN
C-ACIDS AND ORGANIC BASES IN APROTIC
SOLVENTS

**Iwona Nowak, Iwona Binkowska,
Małgorzata Stańczyk-Dunaj, Arnold Jarczewski***

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

Abstract

Stosowane skróty

Wstęp

1. Definicja kwasów węglowych, C-kwasów
 2. Równowagi w reakcjach przeniesienia protonu
 3. Reakcje tworzenia homokoniugatów
 4. Kompleksy homokoniugowane zasad amidynowych oraz guanidynowych
 5. Reakcje tworzenia heterokoniugatów
 6. Pomiary wartości pK_a C-kwasów w rozpuszczalnikach aprotonowych
- Piśmiennictwo cytowane

Dr Iwona Nowak po ukończeniu studiów magisterskich rozpoczęła pracę na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Obecnie jest adiunktem w Zakładzie Chemii Ogólnej UAM. Jej praca naukowa obejmuje głównie badania równowagowe i kinetyczne reakcji jonizacji pochodnych nitroalkanów za pomocą silnych zasad organicznych, takich jak amidyny, guanidyny, fosfazeny i prozafosfatrany, oraz usystematyzowanie czynników determinujących efekty izotopowe i tunelowego przeniesienia protonu.

Dr Iwona Binkowska ukończyła studia magisterskie i doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Obecnie jest adiunktem w Zakładzie Chemii Ogólnej Wydziału Chemii UAM. Obszar jej zainteresowań dotyczy badań równowagowych, kinetycznych oraz natury produktów reakcji przeniesienia protonu pomiędzy C-kwasami aktywowanymi grupami sulfonilowymi i silnymi zasadami organicznymi w rozpuszczalnikach aprotowych.

Dr Małgorzata Stańczyk-Dunaj jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Tematyka jej pracy doktorskiej i późniejsza praca naukowa na Wydziale Chemii UAM obejmuje przede wszystkim badania zjawiska homo- i heterokonjugacji zasad organicznych w roztworach oraz problematykę czynników wpływających na równowagę reakcji deprotonowania i wartości pK_a C-kwasów pochodnych alkanów w acetonitrylu.



Prof. dr hab. A. Jarczewski (od 1981 r. Kierownik Zakładu Chemii Ogólnej, w latach 1990–1996 dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu) ogniskuje swoje zainteresowania na mechanizmach szybkich reakcji przeniesienia protonu w roztworach. Szczególnie wnikliwie bada czynniki wpływające na wartość pierwszorzędowego kinetycznego efektu izotopowego deuteru. Zainteresowania te rozwija od czasu swojego pierwszego pobytu w 1969 r. na uniwersytecie w Dalhousie w Kanadzie. Dalsza wieloletnia współpraca z profesorami K.T. Leffekiem i A.J. Kresgem z Kanady

oraz profesorem E.F. Caldinem z Anglii zaowocowała licznymi publikacjami z tej dziedziny fizycznej chemii organicznej oraz aktywnym udziałem w międzynarodowej grupie dyskusyjnej „Fast reactions in solution” afiliowanej przy Royal Society of Chemistry. W 1993 r. prof. Jarczewski zorganizował Międzynarodowy Kongres FRIS’93 (Fast Reactions in Solution). W latach 1990–1999 przewodniczył Sekcji Fotochemii, Chemii Radiacyjnej i Kinetyki Chemicznej PTCh. Wielokrotnie (11) organizował mikrosymposium pt. „Kinetyczne badania mechanizmów reakcji w roztworach”.

ABSTRACT

The proton transfer reactions in solutions have attracted the attention of a number of laboratories for many years. These processes seem to be quite simple as they proceed without perturbation of bounding electrons and have low steric demands what enables study of their mechanism. However, many factors influences the mechanisms of these reactions. Among them and not the trifling ones, are dissociation-association effects accompanying them.

The definition, behavior and reactivity of carbon acids (C-acids) depending on the type of electron withdrawing group are given [1–57]. Also the values of dissociation constants of C-acids in protic and aprotic solvents are collated in Tables 4, 5 and 7 [11, 38, 49].

The nature of products, free ions and ion pairs, of proton transfer reactions of various C-acids and strong organic bases are carefully discussed. Also their spectral characteristics are given. The equilibria and the possible routes between the substrates and the products of these reactions are also shown [58–66].

The reasons of the homoconjugation effects as a result of an association of the ionic products of the proton transfer reactions in different solvents are discussed in the context of their solvation abilities [67–86].

The formation constants of the homoconjugation complexes of amidine and guanidine bases in relation to their pK_a values are quoted in Table 6 [87–95].

The nature of heteroconjugation complexes formed as the result of hydrogen bonding of different entities in the system of proton transfer reactions is discussed [96–116].

The pK_a values of a number of C-acids, derivatives of nitromethane, measured in acetonitrile by potentiometric method, are given in Table 7. The pK_a values of these derivatives measured in DMSO/H₂O systems are compared with those obtained in acetonitrile [18, 38]. The general view of these problems is discussed and carefully reviewed.

Keywords: proton transfer, C-acids, strong organic bases, dissociation, association, homo and heteroconjugation constants

Słowa kluczowe: przeniesienie protonu, C-kwasy, silne zasady organiczne, dysocjacja, asocjacja, stałe homo i heterokoniugacji

STOSOWANE SKRÓTY

DBN	1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-en
DBU	1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en
DMAN	1,8-bis(dimetyloamino)naftalen
DMSO	dimetylosulfotlenek
MeCN	acetonitryl
MTBD	7-metylo-1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-en
P ₁ -t-Bu	tert-butyyliminotris(dimetylamino)fosforan
PhTMG	2-fenyl-1,1',3,3'-tetrametyloguanidyna
PMG	1,1',2,2',3-pentametyloguanidyna
TBD	1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-en
THF	tetrahydrofuran
TMG	1,1',3,3'-tetrametyloguanidyna
TNT	2,4,6-trinitrotoluen

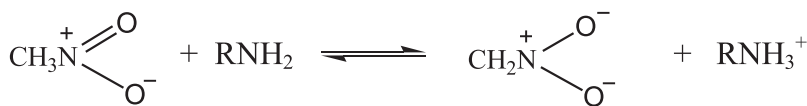
WSTĘP

Reakcje przeniesienia protonu stanowią prosty przypadek zmian na drodze od substratu do produktu z uwagi na to, że zachodzą jako ruch samego jądra pozbawionego elektronów, a zatem przebiegają bez poważnych zaburzeń w układzie elektronów wiążących, a ponadto charakteryzują się niskimi wymogami sterycznymi. Reakcje te należą do procesów o dużym zróżnicowaniu pod względem szybkości. Najszybsze, z udziałem kwasów tlenowych, siarkowych oraz chlorowcowych, kontrolowane są dyfuzyjnie i charakteryzują się niskimi wartościami energii aktywacji ($E_a = 2-3$ kcal/mol) oraz wykazują zależność stałych szybkości od temperatury. Z kolei wolniejszymi, kontrolowanymi zrywaniem i tworzeniem nowych wiązań chemicznych ($E_a = 5-16$ kcal/mol), są reakcje odszczepiania protonu od kwasów węglowych, zwanych również C-kwasami.

1. DEFINICJA KWASÓW WĘGLOWYCH, C-KWASÓW

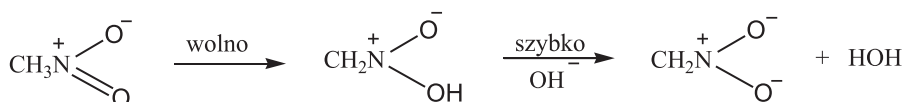
Jeżeli proton odszczepiany jest od atomu węgla alkanu przez zrywanie spolaryzowanego wiązania kowalencyjnego, to związek, od którego ten proton jest odszczepiany, nosi nazwę kwasu węglowego. Polaryzacja taka ma miejsce wówczas, gdy w cząsteczce alkanu obecna jest grupa elektronoakceptorowa, najczęściej nitrowa, cyjanowa, estrowa bądź sulfonylowa.

Już w 1948 roku R.G. Pearson zauważył, że reakcje odrywania protonu od C-kwasów, pochodnych nitrowych, za pomocą amin są znacznie wolniejsze od reakcji deprotonacji O-H, N-H czy S-H kwasów [1]. Spowolnienie odrywania protonu od C-kwasów wynika ze znacznie wyższych energii aktywacji tych reakcji.



Schemat 1. Reakcja odrywania protonu od nitroalkanu przez aminę
Scheme 1. Deprotonation of nitroalkane by amine base

Obserwacje wykazały [2], że szybkość reakcji odrywania protonu jest zależna od natury niezjonizowanej cząsteczki kwasu, a w szczególności od różnicy w budowie elektronowej nitrometanu i jego anionu. Spostrzeżenie to było istotne, ponieważ powstający anion można rozpatrywać jako pochodną odpowiedniego kwasu lub silnie kwaśnego *aci*-izomeru nitroalkanu. Założono, że proces jonizacji jest dwuetapowy (Schem. 2). W pierwszym etapie, na skutek wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w procesie wolnym, powstaje forma *aci*-anionu nitrometanu, która w procesie szybkim ulega zobojętnieniu przez silne zasady.



Schemat 2. Reakcja odrywania protonu od *aci*-izomeru nitroalkanu
Scheme 2. Deprotonation of *aci*-isomer of nitroalkane

Struktury *aci*-izomeru dla nitrometanu nie wyizolowano, z powodu jej termodynamicznej nietrwałości. Można jednak otrzymać labilną pochodną nitrofenylo-metanu. W temperaturze pokojowej następuje jej ponowne przekształcenie w normalny izomer. Jeżeli reakcja odszczepiania protonu zachodziłaby od *aci*-izomeru nitroalkanu, a nie od α -atomu węgla, to kinetyka tej reakcji byłaby niezależna od stężenia zasady, pomijając oczywiście jej katalityczny wpływ, ponieważ etapem wolnym byłoby przejście formy nitro w jej *aci*-izomer [3]. Obecność tautomerów *aci*-nitro stwierdzono tylko w nielicznych badaniach [4–6]. R.P. Bell stwierdził jednak, że szybkość tej reakcji ściśle zależy od stężenia zasady, przeto oderwanie protonu następuje przez rozerwanie jego wiązania z alifatycznym α -atomem węgla nitroalkanu [7]. Obserwowana reakcja jest stosunkowo wolna, ponieważ wraz z usunięciem protonu od atomu węgla zachodzi ekstremalna reorganizacja elektronowa i w rezultacie stabilizacja powstałego karboanionu nitroalkanu [8]. Obecność grupy nitrowej w cząsteczce alkanu wywiera zasadniczy wpływ na reaktywność atomu wodoru związanego z alifatycznym α -atomem węgla [9]. Stąd niewielka reaktywność nitroalkanów, w porównaniu z kwasami o takiej samej wartości $\text{p}K_a$, była powodem burzliwego rozwoju badań mechanizmów odrywania protonu/deuteronu od tych związków, ponieważ kinetykę tych reakcji można było badać metodami konwencjonalnymi, w tym metodą zatrzymanego przepływu reagentów (ang. *stopped flow*) [10–12]. Oderwanie protonu od α -atomu węgla alkanu daje karboanion, który w zależności od zastosowanej grupy elektroakceptorowej, będzie nacechowany

różnym stopniem delokalizacji ładunku ujemnego do elektroujemnych atomów podstawnika [13–15]. Zmianie hybrydyzacji α -atomu węgla towarzyszy skrócenie wiązania C-N i wydłużenie wiązania N-O [16, 17], co w efekcie powoduje obniżenie bariery aktywacji i w konsekwencji obniżenie rezonansu. Rzutuje to na stabilność termodynamiczną powstałego jonu nitronianowego (Schem. 1 i Schem. 2). Nitroalkany są C-kwasami o znacznej kwasowości [18, 19], czulej na rodzaj użytego rozpuszczalnika [5, 20]. Jego wzbogacenie w rozpuszczalnik aprotonowy powoduje przesunięcie batochromowe pasma absorpcji powstałego anionu nitronianowego. Reaktywność kinetyczna C-kwasów, pochodnych nitrowych, jest znacznie niższa, w porównaniu z C-kwasami aktywowanymi innymi grupami elektronoakceptorowymi, o takich samych wartościach pK_a [21]. Zjawisko to, polegające na braku zależności kinetycznej i równowagowej dla odrywania protonu znane jest jako anomalia nitroalkanów [22, 23]. Konsekwencją tego jest złamanie zależności Brønsteda, jak to stwierdzono dla reakcji oderwania protonu, od 1-(4-nitrofenylo)-1-nitroalkanów za pomocą silnych zasad cyklicznych TBD i MTBD w acetonitrylu [24] i tej samej grupy C-kwasów w reakcji z ekstremalnie silną zasadą ($pK_a^{MeCN} = 26,88$ [25]) P_1 -t-Bu, fosfazenem [26].

Inne właściwości mają C-kwasy aktywowane grupami cyjanowymi, ponieważ wykazują one niewielką tylko delokalizację rozkładu gęstości elektronowej w powstającym karboanionie. Badania spektroskopowe, kinetyczne i teoretyczne sugerują, że ładunek ujemny jest w tym przypadku zlokalizowany głównie na α -atomie węgla [27–34].

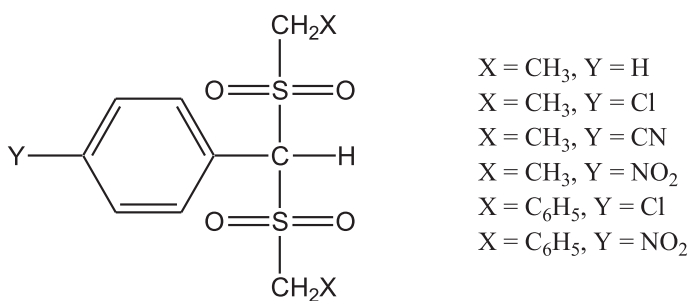


Schemat 3. Formy rezonansowe anionu C-kwasu aktywowanego grupami cyjanowymi
Scheme 3. Resonance structures of C-acid anion activated by cyano groups

Oderwanie protonu od C-kwasu aktywowanego grupami cyjanowymi powoduje wytworzenie anionu i zmianę długości wiązań. Wiązanie C-CN ulega skróceniu o $\sim 0,05$ Å, zależnie od struktury macierzystego nitrylu, natomiast wiązanie $C \equiv N$ wydłuża się o $\sim 0,02$ Å [30], co wobec znaczniejszych różnic w długościach wiązań dla anionów nitro C-kwasów (wiązanie C–N skraca się o $0,15$ Å, natomiast wiązanie N–O wydłuża się o $0,05$ Å) implikuje ich różne struktury. Wartości te sugerują, że dla pochodnych nitrowych następuje znaczące przesunięcie ładunku od karboanionowego α -atomu węgla do atomów tlenu egzocyklicznej grupy nitrowej poprzez oddziaływanie π . Wynikiem tego jest zmiana hybrydyzacji atomu węgla i stabilizacja powstałego anionu [15]. W znacznie mniejszym stopniu zmiany takie zachodzą dla nitryli (Schem. 3). Niemniej aktywujące oddziaływanie grupy cyjanowej powoduje istotny wzrost kwasowości podstawionych alkanów, co przy nieznaczącej delokalizacji ładunku dla powstałego anionu nitrylu objawia się dużym obniżeniem energii aktywacji i, w efekcie, dramatycznie większymi wartościami stałych szybkości odrywania protonu, w porównaniu z nitroalkanami [27, 35–37].

Stąd właśnie rodzina podstawionych: nitro, cyjano, halogeno, sulfonylo-alkanów ze stosunkowo kwaśnym wodorem [18, 38] nosi nazwę kwasów węglowych – C-kwasów.

Tak więc C-kwasy posiadające w położeniu α -C grupy elektroakceptorowe, takie jak grupa nitrowa, sulfonylowa czy karbonylowa, wykazują właściwości kwasowe [39–45]. O ile jednak dosyć wnikliwie zbadano problem stabilizacji karboanionu dla pochodnych nitrowych i karbonylowych [26, 46–48], to w przypadku grupy sulfonylowej badań tych jest znacznie mniej, a właściwości tych związków ciągle są dyskutowane [49, 50]. Z dotychczasowych badań wynika, że C-kwasy aktywowane dwoma grupami sulfonylowymi, przyłączonymi do tego samego atomu węgla α (Schem. 4), są grupą związków charakteryzujących się relatywnie silnymi właściwościami kwasowymi (Tab. 1 wartości pK_a) [39–41, 44, 45].



Schemat 4. C-kwasy aktywowane grupami sulfonylowymi
Scheme 4. C-acids activated by sulfonyl groups

Grupy sulfonylowe, jako silnie elektroakceptorowe, wpływają znacznie na polarność cząsteczki i stabilizują karboanion powstający w wyniku reakcji deprotonowania C-kwasu. Stabilizacja karboanionu może następować poprzez oddziaływanie pomiędzy orbitalem p karboanionu, posiadającym wolną parę elektronową, i orbitalem 3d atomu siarki [51]. Taki efekt rezonansowy podważają jednak wyniki badań teoretycznych, faworyzujące stabilizację na skutek polaryzacji ładunków. Inne źródła literaturowe sugerują raczej stabilizację poprzez ujemną hiperkonjugację [52, 53].

Tabela 1. Wartości pK_a C-kwasów pochodnych bis(etylosulfonylo)metanu i bis(benzylosulfonylo)metanu w acetonitrilu w 25°C
 Table 1. The pK_a values of bis(ethylsulfonyl)methane and bis(benzylsulfonyl)methane derivatives in acetonitrile in 25°C

C-kwas	pK_a
fenylo[bis(etylosulfonylo)]metan	24,2 [18]
4-chlorofenylo[bis(etylosulfonylo)]metan	23,4 [18]
4-nitrofenylo[bis(etylosulfonylo)]metan	22,9 [18]
4-cyjanofenylo[bis(etylosulfonylo)]metan	22,3 [18]
4-chlorofenylo[bis(benzylosulfonylo)]metan	23,0
4-nitrofenylo[bis(benzylosulfonylo)]metan	19,1

Karboaniony generowane w reakcji C-kwasów disulfonylowych i zasad organicznych charakteryzują się pasmem absorpcji w zakresie UV-VIS z wyraźnym maksimum absorpcji (Tab. 2) [43, 44].

Tabela 2. Wartości λ_{max} pasma absorpcji produktów reakcji deprotonowania pochodnych bis(etylosulfonylo)metanu i bis(benzylosulfonylo)metanu w acetonitrilu [43, 44]
 Table 2. The λ_{max} values of products of deprotonation of bis(ethylsulfonyl)methane and bis(benzylsulfonyl)methane derivatives in acetonitrile [43, 44]

C-kwas	Wartości λ_{max} (w nm) w acetonitrilu
fenylo[bis(etylosulfonylo)]metan	290
4-chlorofenylo[bis(etylosulfonylo)]metan	300
4-nitrofenylo[bis(etylosulfonylo)]metan	446
4-cyjanofenylo[bis(etylosulfonylo)]metan	342
4-chlorofenylo[bis(benzylosulfonylo)]metan	290
4-nitrofenylo[bis(benzylosulfonylo)]metan	444
4-cyjanofenylo[bis(benzylosulfonylo)]metan	340
tolueno[bis(benzylosulfonylo)]metan	270
4-metoksyfenylo[bis(benzylosulfonylo)]metan	270

Badania równowagowe i kinetyczne pozwalają opisać mechanizm reakcji odszczepienia protonu za pomocą zasad organicznych w roztworach oraz określić wpływ elektronoakceptorowych grup sulfonylowych na wartości stałych szybkości i budowę stanów przejściowych. Reakcje przeniesienia protonu pomiędzy 4-nitrofenylo[bis(etylosulfonylo)]metanem a zasadami organicznymi TBD i MTBD w ace-

tonitrylu są szybkie, rzędu mikrosekund, a wartości stałych szybkości rzędu $10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [39, 41, 43]. Mechanizm reakcji pomiędzy 4-nitrofenylo[bis(etylosulfonylo)]metanem i zasadą TBD w acetonitrylu jest inny niż z MTBD, co wynika z różnych stanów przejściowych reakcji, co jednak nieznacznie wpływa na wartości stałych szybkości: $k_2^{\text{TBD}} = 3,3 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, natomiast $k_2^{\text{MTBD}} = 1,5 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [41] (Tab. 3), mimo że stosowane zasady wykazują podobną moc w acetonitrylu: 24,7 lub 25,96 dla TBD oraz 24,97 lub 25,43 dla MTBD [54, 55] i różnią się tylko jedną terminalną grupą metylową.

Tabela 3. Wartości stałych szybkości reakcji przeniesienia protonu pomiędzy 4-nitrofenylo[bis(etylosulfonylo)]metanem w obecności różnych zasad w acetonitrylu i wodzie [39, 41]

Table 3. The rate constants of proton transfer reaction between 4-nitrophenyl[bis(ethylsulfonyl)]methane and various bases in acetonitrile and water [39, 41]

C-kwas	Zasada	$k_2 \times 10^{-7}$ $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{-1} \times 10^{-4}$ s^{-1}
4-nitrofenylo[bis(etylosulfonylo)]metan	TBD	3,3 (MeCN) [41]	5,5 (MeCN) [41]
4-nitrofenylo[bis(etylosulfonylo)]metan	MTBD	1,5 (MeCN) [41]	4,2 (MeCN) [41]
4-nitrofenylo[bis(etylosulfonylo)]metan	OH^-	3,6 (H_2O) [39]	0,4 (H_2O) [39]

W badaniach pochodnych bis(etylosulfonylo)metanu spodziewano się znacznie szybszej reakcji indukowanej zasadą TBD, co mogłoby wskazywać na obecność wiązań wodorowych i lepszą stabilizację stanu przejściowego, podobnie jak w przypadku serii 1-nitro-1-(4-nitrofenylo)alkanów [46]. Takiej różnicy szybkości jak dla reakcji nitroalkanów nie znaleziono, stąd zaproponowano inny mechanizm reakcji deprotonacji [41]. Wyniki badań kinetycznych pokazują również, iż brak jest zależności stałych szybkości reakcji przeniesienia protonu od polarności rozpuszczalnika. Jedynie wartości stałych szybkości reakcji powrotnej k_{-1} są o jeden rząd wyższe, w przypadku acetonitrylu, niż to ma miejsce dla wody (Tab. 3).

Przeprowadzone badania H^1 NMR mogą również świadczyć o bardzo szybkiej reakcji przeniesienia protonu od tych C-kwasów [43]. Badania spektroskopowe FT-IR prowadzone w chloroformie i w KBr, podobnie jak i badania krystalograficzne, wskazują na strukturę kompleksu 4-nitrofenylo[bis(etylosulfonylo)]metanem i TBD, w której obecne są oddziaływania grup sulfonylowych karboanionu C-kwasu i kationu zasady poprzez dwa relatywnie słabe wiązania $\text{NH} \cdots \text{O}$ [42]. Z kolei w acetonitrylu bardzo prawdopodobny okazuje się kompleks nitronianowy, utworzony w wyniku oddziaływania grupy nitrowej C-kwasu z protonami NH zasady poprzez wiązania wodorowe, zamiast spodziewanych oddziaływań grup sulfonylowych, będących przy atomie węgla α – centrum reakcji [42]. Tworzenie takiego kompleksu nitronianowego jest możliwe w przypadku szybkiego procesu asocjacji i dysocjacji.

Badania konduktometryczne reakcji deprotonowania C-kwasów disulfonylowych w obecności zasad organicznych (TBD, MTBD) jednoznacznie rozstrzygają

kwęstię występowania produktów reakcji o charakterze jonowym, bądź też w postaci par jonowych [44]. Uzyskano wartości Λ_0 od 120 do 190 $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ oraz oszacowano wartości stałych dysocjacji K_d w acetonitrylu od 10^{-3} do $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ [44]. Wyznaczone wartości molowego przewodnictwa granicznego Λ_0 [44] w acetonitrylu dla reakcji odszczepiania protonu od badanej serii C-kwasów za pomocą zasad organicznych, takich jak TBD, oraz oszacowane wartości stałych dysocjacji K_d w acetonitrylu wskazują na obecność produktów reakcji deprotonowania w postaci wolnych jonów, za wyjątkiem fenylo[bis(etylosulfonylo)]metanu. W przypadku tego związku, produkty reakcji mogą występować w postaci mieszaniny par jonowych i wolnych jonów [44].

W rodzinie C-kwasów aktywowanych grupą sulfonylową ciekawą grupę związków o silnych właściwościach kwasowych stanowią (trifluorometylo)sulfonylowe pochodne metanu [49, 50, 56, 57]. Poniżej zestawiono wartości $\text{p}K_a$ pochodnych toluenu i metanu (Tab. 4), z których wynika silny wzrost kwasowości związków aktywowanych grupami CF_3SO_2 , w porównaniu z grupą karbonylową, cyjanową, alkilo- lub arylosulfonylową, przyłączoną do atomu węgla α [49]. Ponadto, pochodne toluenu mają bardziej kwasowy charakter, w porównaniu z odpowiednią pochodną metanu, co odzwierciedla wpływ grupy fenylovej na właściwości kwasowo-zasadowe związków.

Tabela 4. Kwasowość α -X podstawionych pochodnych toluenu i metanu w DMSO, w temperaturze 25°C [49]

Table 4. The acidity of α -X derivatives of toluene and methane in DMSO in 25°C [49]

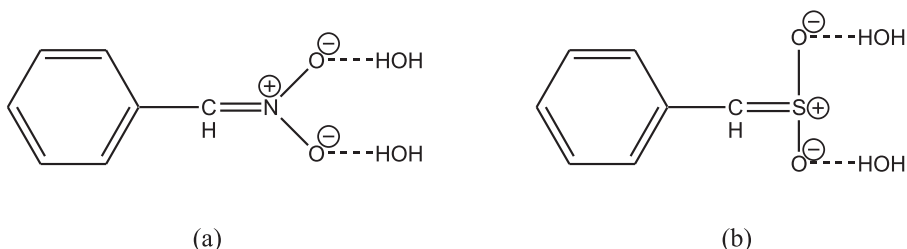
X	$\text{p}K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X})$	$\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{X})$
NO_2	12,32	17,20
SO_2CF_3	14,62	18,76
COC_6H_5	17,70	24,70
COCH_3	19,40	26,70
CN	21,90	31,20
$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	23,40	29,04
SO_2CH_3	25,40	31,10

Z drugiej strony, badania efektu rozpuszczalnikowego na reakcję jonizacji w szeregu związków aktywowanych grupą CN, NO_2 i SO_2CF_3 (Schem. 5) wskazują, że kwasowość tych ostatnich w mieszaninie DMSO/ H_2O spada wraz ze wzrostem ilości wody w roztworze, podczas gdy pochodne nitrowe zachowują się zupełnie odwrotnie [49, 50, 57]. W rezultacie, związki aktywowane grupą SO_2CF_3 mają słabszy charakter kwasowy niż związki nitrowe w roztworze wodnym, w porównaniu z DMSO. Jak widać, różnica kwasowości pomiędzy związkiem 1a i 2a (Schem. 5)

Tabela 5. Ciąg dalszy
Table 5. Continuation

Pochodne				pK _a				
Ozn. (Schem. 5)	R ₁	R ₂	R ₃	H ₂ O	30% DMSO/H ₂ O	50% DMSO/H ₂ O	70% DMSO/H ₂ O	DMSO
2c	NO ₂	–	–	–	–	6,02; 6,00	–	8,62
3b	H	NO ₂	–	13,45	–	12,62	–	12,36; 12,30
3c	NO ₂	NO ₂	–	9,91	–	8,06	–	6,00
3d	NO ₂	Cl	–	–	–	12,17	–	11,15
3e	NO ₂	Br	–	–	–	12,02	–	11,03
3f	NO ₂	CF ₂	–	–	–	10,71	–	9,24

Wiadomo, że w przypadku nitroalkanów i pochodnych cyjanonitrometanu, zmiany wartości pK_a związane ze zmianą rozpuszczalnika odzwierciedlają efekty solwatacyjne występujące w roztworach wodnych, i stabilizację anionów nitronianowych poprzez wiązania wodorowe (Schem. 6) [49].



Schemat 6. Solwatacja cząsteczki C-kwasów aktywowanych grupą nitrową (a) i sulfonylową (b) w roztworze wodnym [49]

Scheme 6. Solvation of C-acids activated by nitro group (a) and sulfonyl group (b) in aqueous solution [49]

Z drugiej strony, stabilizacja pochodnych sulfonylowych poprzez solwatację, związana z tworzeniem wiązań wodorowych, powinna zwiększać kwasowość związków w roztworze wodnym. Wyniki badań eksperymentalnych wskazują, że tak nie jest, sugerując raczej występowanie ujemnego ładunku karboanionu na atomie węgla α . Stąd, karboanion jest lepiej stabilizowany w DMSO niż w roztworze wodnym [49].

2. RÓWNOWAGI W REAKCJACH PRZENIESIENIA PROTONU

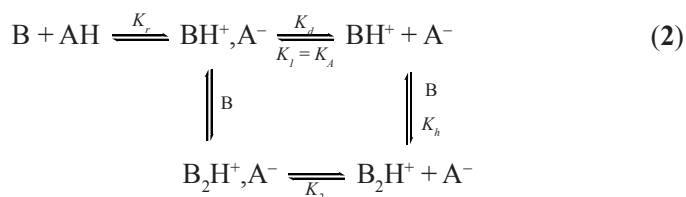
Znajomość stopnia dysocjacji produktów reakcji jest zasadnicza dla określenia równania kinetycznego procesu przeniesienia protonu od C-kwasów do silnych zasad azotowych. Naturę produktów reakcji przeniesienia protonu zwykle się ustalać na podstawie dopasowania doświadczalnych wartości stałych równowag do równania Benesiego-Hildebranda, B-H [58]. Jednakże stosowanie wspomnianego formalizmu, jako jedynego kryterium oceny stopnia jonizacji reagentów, może prowadzić do błędnych wniosków [59–61]. Nagromadzone wokół równania B-H wątpliwości stały się przesłanką do szczegółowego badania i dyskusji na temat poprawności zastosowania tego formalizmu w reakcjach przeniesienia protonu [62]. Badania Jarczewskiego i Gałęzowskiego [62] pokazały, że produkty reakcji jonizacji nitrofenylnitroalkanów w polarnym acetonitrylu ulegają znacznej dysocjacji do wolnych jonów. Błędne spełnianie formalizmu B-H dla par jonowych przez te układy wynikało, zdaniem autorów, z porównywalnego ze stężeniem C-kwasu, stężenia kationu BH^+ , pochodzącego nie z badanej reakcji, ale od trudnych do uniknięcia zanieczyszczeń wprowadzanych do układu wraz z zasadą lub/i z rozpuszczalnikiem (1).



Schemat 7. Schemat reakcji jonizacji C-kwasów za pomocą silnych zasad organicznych

Scheme 7. Ionization reaction of C-acids by strong organic bases

Zachowanie stałego stężenia BH^+ można zapewnić prowadząc pomiary w roztworach buforowych o stałym stosunku $[BH^+]/[B]$. Dokonanie takiego zabiegu niesie jednak ze sobą ryzyko asocjacji produktów jonowych. W takim przypadku prawdopodobne jest bowiem powstawanie złożonych indywiduów komplikujących schemat reakcji (2).

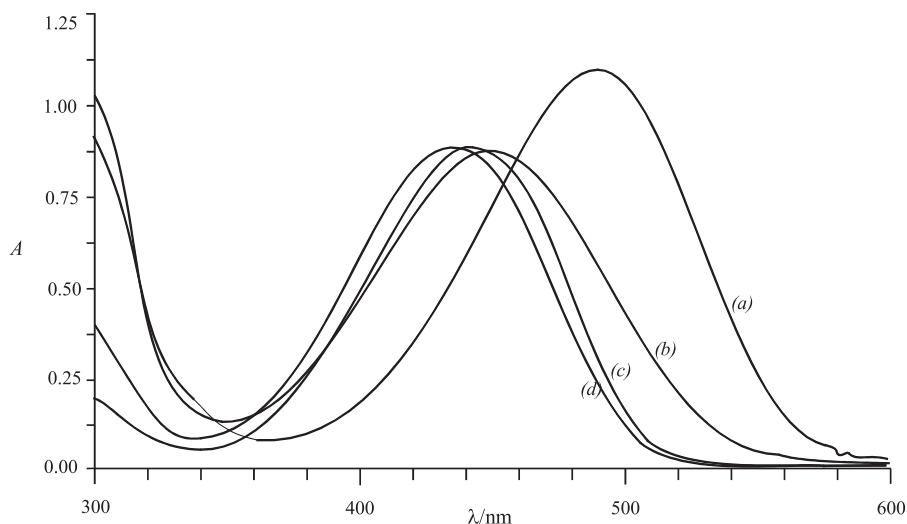


Schemat 8. Możliwy schemat reakcji jonizacji C-kwasów za pomocą silnych zasad organicznych w roztworach buforowych o stałym stosunku $[BH^+]/[B]$

Scheme 8. Possible scheme of ionization reaction of C-acids by strong organic bases in buffer solution with constant $[BH^+]/[B]$ ratio

Badania wpływu wspólnego z zasadą kationu BH^+ na widmo elektronowe produktów reakcji C-kwasów z aminami w acetonitrylu wykazały, że asocjacja jonów jest istotnym zjawiskiem kształtującym widma produktów [63, 64]. Można zauważyć, że typowym zjawiskiem jest spadek intensywności pasma absorpcji produktu

w postaci pary jonowej w stosunku do pasma anionu, a ponadto temu spadkowi intensywności pasma towarzyszy jego przesunięcie w kierunku fal krótkich (Rys. 1).



Rysunek 1. Widma absorpcji jonów i par jonowych dla reakcji 4-nitrofenylnitrometanu (4×10^{-5} M) z TMG i MTBD w acetonitrylu i toluenie. Widmo „wolnych” jonów w acetonitrylu (a); widmo pary jonowej reakcji 4-nitrofenylnitrometanu z MTBD (7×10^{-3} M) w acetonitrylu (b); widmo pary jonowej reakcji 4-nitrofenylnitrometanu z TMG ($4,5 \times 10^{-2}$ M) w toluenie (c); widmo pary jonowej reakcji 4-nitrofenylnitrometanu z MTBD (7×10^{-3} M) w toluenie (d)

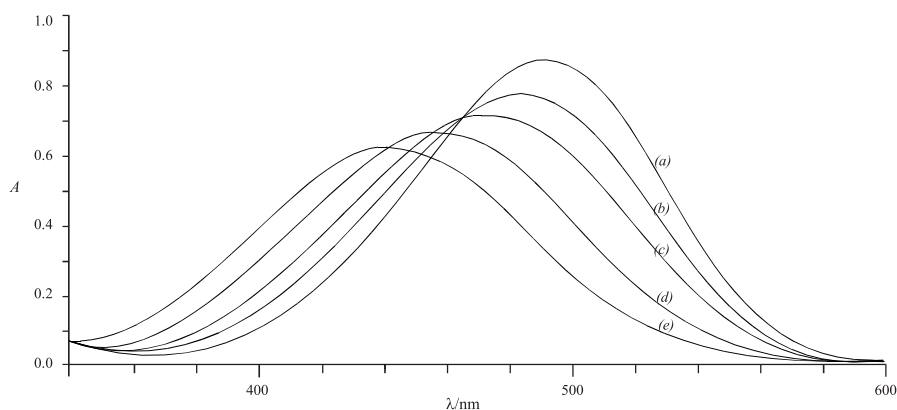
Figure 1. The visible spectra of „free” ions and ion pairs for the reaction between 4-nitrophenylnitromethane (4×10^{-5} M) and TMG and MTBD in acetonitrile and toluene. The visible spectra of „free” ions in acetonitrile (a); the spectra of ion pair for the reaction with 4-nitrophenylnitromethane and MTBD (7×10^{-3} M) in acetonitrile (b); the spectra of ion pair for the reaction with 4-nitrophenylnitromethane and TMG (4.5×10^{-2} M) in toluene (c); the spectra of ion pair for the reaction with 4-nitrophenylnitromethane and MTBD (7×10^{-3} M) in toluene (d)

Rozmiar przesunięcia hipsochromowego, dla różnych układów reakcyjnych, waha się w granicach od 30 do 70 nm [64].

Ze zmianami w widmie absorpcyjnym, w zakresie światła widzialnego, dobrze korelują efekty obserwowane w widmach IR oraz ^1H NMR [54, 65], a także badania konduktometryczne [64]. Ponadto, ustalenia eksperymentalne pozwalają wnioskować, że niezależnie od rozpuszczalnika wartość molowego współczynnika absorpcji par jonowych, jest zredukowana w stosunku do intensywności krzywej absorpcji tzw. „wolnych” jonów. Zjawisko to świadczy o oddziaływaniach stabilizacyjnych, zachodzących pomiędzy poszczególnymi indywiduami, wchodzącymi w skład kompleksu z wiązaniem wodorowym. Znaczenie wiązań wodorowych w procesach asocjacyjnych potwierdzają wyniki otrzymane przez Jarczewskiego i in. [64] dla reakcji jonizacji 4-nitrofenylnitrometanu za pomocą TMG i PMG, prowadzonych z dodatkiem soli tetraetyloamoniowej, niezdolnej do tworzenia tego typu wiązań. W tym przypadku, dodatek soli amoniowej spowodował jedynie nieznaczne przesuni-

nięcie krzywej absorpcji produktu w kierunku fal krótkich, i to tylko dla roztworów, w których stężenie dodanej soli było wyższe od 0,1 M. Co więcej, uzyskane wyniki pozwalają wnioskować o braku wpływu siły jonowej na właściwości optyczne badanych roztworów.

Jakkolwiek, ten nieskomplikowany obraz zmian w widmie elektronowym produktów reakcji przeniesienia protonu od C-kwasów do zasad guanidynowych, w roztworach o stałym stosunku stężenia $[BH^+]$ do $[B]$, można uznać za zjawisko typowe, to planując badania równowagowe trzeba jednak, stosując masywne stężenie BH^+ , liczyć się w niektórych układach z pewnymi komplikacjami. Prowadzone przez Jarczewskiego i in. [64] pomiary jonizacji 4-nitrofenylnitrometanu za pomocą TMG i PMG, w obecności dużego nadmiaru kationu wspólnego z zasadą (BH^+), pokazały, że dla zakresu stężeń BH^+ od 5×10^{-3} M do 0,1 M obserwuje się powstawanie bardziej krótkofalowego pasma o mniejszej intensywności, przy czym przesunięciu towarzyszy punkt izobestyczny (Rys. 2).



Rysunek 2. Widmo absorpcji produktów reakcji 4-nitrofenylnitrometanu (3×10^{-5} M) z TMG (0,1 M) ze wzrastającym stężeniem dodanego kationu $TMGH^+ClO_4^-$ (BH^+).

Stężenie kationu BH^+ wynosi odpowiednio: 0 (a); 5×10^{-3} M (b); 2×10^{-2} M (c); 0,1 M (d); 0,6 M (e)

Figure 2. The visible spectra of the reaction products of 4-nitrophenylnitromethane (3×10^{-5} M) with TMG (0.1 M) with increasing concentration of added $TMGH^+ClO_4^-$ (BH^+).

Concentrations of added BH^+ are: 0 (a); 5×10^{-3} M (b); 2×10^{-2} M (c); 0.1 M (d); 0.6 M (e)

Jednakże zwiększanie stężenia jonów BH^+ (0,6 M) prowadzi do utraty punktu izobestycznego i dalszego spadku wartości molowego współczynnika ekstynkcji powstającego pasma (Rys. 2). Ponadto stwierdzono, że 100-krotne, względem BH^+ , rozcieńczenie analizowanego roztworu przesuwają ponownie profil krzywej absorpcji w kierunku fal długich, wskazując na odwracalność monitorowanych procesów asocjacji/dysocjacji. Opisane tutaj zjawiska tłumaczy się obecnością w układzie reakcyjnym przynajmniej trzech indywiduów chemicznych (Schem. 8). W tym przypadku, zakłada się powstanie dwóch typów związanych wodorowo par jonowych: par jonowych typu (BH^+, A^-), a także asocjatów złożonych (B_2H^+, A^-), zwanych homokoniugatami.

Z równania na stałą homokoniugacji wynika, że w roztworach o dużym stężeniu zasady (0,1 lub 0,5 M) dodatek wspólnego kationu BH^+ , nie większy jednak niż 0,02 M, daje wartość ilorazu $[B_2H^+]/[BH^+]$ w przybliżeniu stałą. W takim układzie obserwuje się zatem przemianę anionu do mieszaniny par jonowych, pozostających w stałym stosunku ilościowym, co objawia się hipsochromowym przesunięciem krzywej absorpcji z jednoczesnym zachowaniem punktu izobestycznego. Wyższe stężenie jonów BH^+ ($> 0,02$ M) powoduje jednak gwałtowny wzrost stałej homokoniugacji, tj. ilorazu $[B_2H^+]/[BH^+]$, i utratę punktu izobestycznego. Z poczynionych tu obserwacji wynika, że homokoniugowane pary jonowe, utworzone z udziałem anionów nitrofenylnitroalkanów, charakteryzują się nieco większą stałą dysocjacji, w porównaniu ze zwykłą parą jonową, a ponadto absorbują przy wyższych długościach fal. Z przyczyn solwatacyjnych, nie należy jednak spodziewać się dramatycznych różnic w zdolnościach dysocjacyjnych obu indywiduów, chociaż w literaturze [66] spotyka się układy, dla których stałe dysocjacji analogicznych kompleksów z wiązaniem wodorowym wskazują na ich różną trwałość. Na przykład, w reakcji zasady guanidynowej z kwasem pikrynowym w MeCN, zdolność dysocjacji homokoniugowanej pary jonowej jest wyraźnie większa od stałej dysocjacji zwykłej pary jonowej.

Dla porządku należy dodać, że w reakcjach przeniesienia protonu od wybranych nitryli (4-nitrofenylocyjanometanu, bis(4-nitrofenylo)cyjanometanu) oraz trinitrotoluenu do zasad guanidynowych (TMG, PMG oraz tetrafenyloguanidyny) [64], prowadzonych w obecności nadchloranów odpowiednich amin, nie stwierdzono przesunięcia hipsochromowego widma produktu w stosunku do widma anionu. Ponieważ prawdopodobieństwo identycznych właściwości optycznych jonów i par jonowych (nawet jeśli mamy do czynienia z tzw. separowaną cząsteczkami rozpuszczalnika parą jonową) jest bardzo małe, uznać należy, że nitryle i trinitrotoluen nie tworzą asocjatów z kationami BH^+ .

Z przedstawionych powyżej informacji można ustalić następujący szereg, określający zdolność poszczególnych jonów do tworzenia asocjatów z kationami zasad guanidynowych:

**nitroniany (4-nitrofenylo)-alkanów ~ pikryniany >
aniony nitrofenylocyjanoalkanów lub TNT**

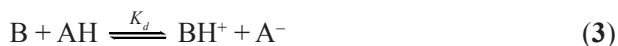
Planując pomiary równowagowe reakcji deprotonacji C-kwasów w acetonitrylu, przy stałym stężeniu jonów BH^+ , należy mieć świadomość ewentualnych komplikacji związanych z silną asocjacją niektórych anionów, w szczególności jonów nitroalkanów.

3. REAKCJE TWORZENIA HOMOKONIUGATÓW

Świadomość znaczenia zjawiska homokoniugacji jest niezwykle pomocna przy planowaniu i interpretacji pomiarów równowagowych i kinetycznych. Zjawisko homokoniugacji wiąże się bowiem z asocjacją produktów, co niesie ze sobą konieczność uwzględniania dwu lub więcej produktów w schemacie kinetycznym badanej reakcji (Schem. 8), a pominięcie tego zjawiska może prowadzić do błędnych wniosków.

W procesie solwatacji, najważniejszą rolę odgrywa solwatacja jonów obdarzonych ładunkiem (anionu A^- lub protonowanej zasady BH^+), a siła oddziaływania jon-dipol i energia tworzenia wiązania wodorowego jest tym większa, im mniejszy jest rozmiar jonu i im bardziej zlokalizowany w nim ładunek. Do najbardziej stabilnych należą solwatowane jony o małych rozmiarach. Zwiększenie rozmiaru jonu i wzrost polaryzowalności podstawników zwiększa możliwość delokalizacji ładunku w jonie, co prowadzi do jego większej stabilizacji w fazie gazowej (podwyższenia wewnętrznej- (*intrinsic*-) kwasowości). Równocześnie zmniejsza się możliwość stabilizacji takich jonów poprzez ich solwatację w roztworze [67, 68]. Wpływ rozpuszczalnika na jonizację kwasów i zasad jest zatem znaczący. I na przykład: dominującym czynnikiem, determinującym zdolność aprotycznego acetonitrylu do solwataowania raczej kationów niż anionów, są dużo słabsze właściwości protonoakceptorowe acetonitrylu, w porównaniu z wodą. Dość wysoka względna przenikalność elektryczna acetonitrylu ($\epsilon = 36,65$) prowadzi do znacznej dysocjacji elektrolitycznej rozpuszczonych w nim substancji jonowych. Jego stosunkowo wysokiej polarności ($\pi^* = 0,75$) towarzyszy raczej niewielka „chemiczna” solwatacja, w stosunku do wielu polarnych i jonowych substancji. Jest on dużo słabszym donorem protonu niż woda ($\lambda = 0,19$, w porównaniu z 1,17 wody), ale w przeciwieństwie do protofilowych, dipolarnych, aprotycznych rozpuszczalników, jak np. DMSO, jest także słabym akceptorem protonu [69].

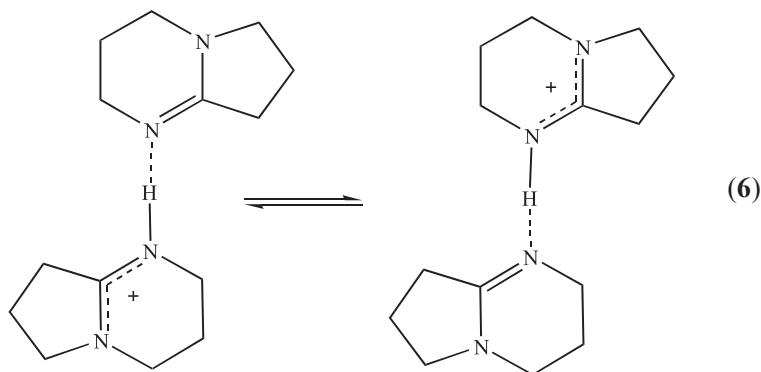
Niska zdolność środowiska aprotycznego do solwataowania dysocjujących jonów prowadzi nierzadko do zjawiska homokoniugacji. Powstające w wyniku reakcji przeniesienia protonu jony, dążąc do stabilizacji, tworzą kompleksy związane wodorowo z niezdisocjowanym kwasem lub zasadą (homokoniugowane jony):



lub



W ten sposób, dzięki możliwości rozmycia ładunku na większą objętość cząsteczki, układ homokoniugowany ulega stabilizacji (Schem. 9).



Schemat 9. Rozmycie ładunku w homokoniugowanym kompleksie z wiązaniem wodorowym
 Scheme 9. Delocalization of positive charge in hydrogen bonded homoconjugated complex

Tworzenie się związanych wodorowo kompleksów kwas-anion zaobserwował po raz pierwszy Maryott [70] analizując krzywe miareczkowania konduktometrycznego w benzenie i 1,4-dioksanie. Także van der Heijde [71], anomalny kształt niektórych krzywych miareczkowania potencjometrycznego w acetonie, pirydynie a także acetonitrylu (dodatkowy skok potencjału w połowie neutralizacji) przypisywał tworzeniu się tego typu układów. W mniej polarnych rozpuszczalnikach (benzen, toluen, sulfolan), podobne obserwacje poczynił Harlow [72, 73]. Jednakże termin homokoniugacja zaproponowany został dopiero w 1963 roku przez Kolthoffa i Chantooniego [74].

Wpływ homokoniugacji na krzywe miareczkowania i pojemność buforową w rozpuszczalnikach o wysokiej przenikalności elektrycznej były badane przez Kolthoffa [75–77] i Coetzee [78] oraz, przy uwzględnieniu rozpuszczalników o niskiej polarności, przez Rosés [79].

Ilościowe badania przeprowadzili między innymi Kolthoff i in. [75–77], Coetzee i in. [78], Pawlak i in. [80, 81], Korolev i in. [82]. Wyznaczali oni stałe homokoniugacji kwasów i zasad w acetonitrylu [76, 78, 81], w dimetylosulfotlenku [83, 84] i wielu innych rozpuszczalnikach [80, 85, 86].

4. KOMPLEKSY HOMOKONIUGOWANE ZASAD AMIDYNOWYCH ORAZ GUANIDYNOWYCH

Można przyjąć, iż tworzeniu homokoniugatów sprzyjają najogólniej: duża gęstość ładunku przy atomach tworzących mostki wodorowe, brak efektów sterycznych oraz rozpuszczalnik o słabych właściwościach solwacyjnych. Ponadto stabilność homokoniugowanych kationów wzrasta silnie wraz ze wzrostem pK_{BH^+} [87, 88].

Z uwagi na znaczną delokalizację ładunku dodatniego w kationie guanidyniowym, związki te należą do grupy słabszych donorów protonu (Tab. 6).

Tabela 6. Stałe tworzenia kompleksów homokoniugowanych K_h oraz wartości pK_a wybranych zasad w acetonitrylu

Table 6. The formation constants K_h of homoconjugated complexes and the pK_a values of various bases in acetonitrile

Związek	K_h	pK_{BH^+}
Trimetyloamina	6 [89]	17,61 [89]
Trietyloamina	0 [90]	18,46 [89]
Tri- <i>n</i> -propyloamina	0 [90]	18,10 [89]
Tributyloamina	0 [90]	18,09 [89]
Tertbutyloamina	20 [89]	18,14 [89]
Benzyloamina	15 [89]	16,76 [89]
Tribenzyloamina	7,73 [90]	16,13 [90]
1,3-Difenyloguanidyna	0 [90]	18,79 [90] 17,90 [89]
1,1',2,2',3-Pentametyloguanidyna	0 [90]	23,12 [90] 20,50 [93]
2-Tertbutyl-1,1',3,3'-tetrametyloguanidyna	0 [90]	23,56 [90]
TBD	0 [90]	25,96 [55]
Piperydyna	26 [89]	18,92 [89]
N-Metylopiperydyna	3,44 [90]	18,01 [90]
DMAN	0 [90]	18,2 [90]
DBN	37 ± 6	23,4 [93]
DBU	35 ± 6	23,9 [93]
TMG	$3,3 \pm 0,6$	23,3 [83]
PhTMG	$1,9 \pm 0,4$	20,6 [93]
MTBD	0	24,97 [94, 55]

gdzie: $K_h = [B_2H^+]/[B][BH^+]$

Pomiary osmometryczne, potencjometryczne oraz FT-IR [95] dowodzą braku występowania kompleksów z wiązaniem wodorowym (homokoniugowanych kationów typu BHB⁺) w guanidynach w acetonitrylu.

Obecność dużej zawady sterycznej w cząsteczce MTBD oraz daleko posunięta delokalizacja ładunku dodatniego w kationie soli, także i w tym przypadku, są przyczyną osłabienia zdolności do tworzenia homokoniugatów [95] (Tab. 6). Większe wartości stałych homokoniugacji K_h uzyskano dla pochodnych amidyny (Tab. 6), przy czym aż do stężenia 1×10^{-3} M mol/dm³, typowego dla pomiarów spektrofotometrycznych, stwierdzono w roztworze obecność jedynie monomerów badanych związków.

5. REAKCJE TWORZENIA HETEROKONIUGATÓW

Zjawisko heterokoniugacji polega na tworzeniu związanego wodorowo kompleksu pomiędzy donorem protonu a takim akceptorem protonu, który nie jest jego deprotonowaną formą. Wyróżnia się trzy główne typy protonowanych układów – heterokoniugatów:

1. układ cząsteczka-cząsteczka – równowaga wymiany protonu



2. układ cząsteczka-anion

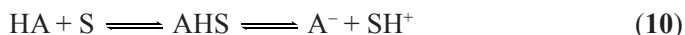


3. układ kation-cząsteczka

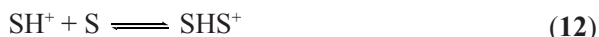


W literaturze najpowszechniej dyskutowane jest zjawisko dotyczące układów heterokoniugowanych typu pierwszego, w tym: reakcja jonizacji C-kwasów za pomocą silnych zasad organicznych [18, 64], reakcja deprotonacji fenolu za pomocą amin alifatycznych [96–100] i amin heterocyklicznych [100], kwasu karboksylowego za pomocą amin alifatycznych i heterocyklicznych oraz *N*-tlenków amin heterocyklicznych [96, 101, 102]. Przypadek drugi i trzeci to układy, które realizują się m.in. w rozpuszczalnikach zdolnych do stabilizacji zjonizowanych reagentów na drodze heterokoniugacji. Cząsteczkę rozpuszczalnika (S) rozpatrywać należy wówczas zarówno jako donor, jak i akceptor protonu. Równowagi te można pominąć, jeśli reakcja zachodzi w ośrodku o znikomych właściwościach protonoakceptorowych (np. benzen) lub protonodonorowych, ale w żadnym wypadku nie można zaniedbać dla reakcji przebiegających w tetrahydrofuranie czy dioksanie.

Substancja (HA), będąca donorem protonu o stosunkowo niskiej stałej dysocjacji kwasowej, umieszczona w roztworze rozpuszczalnika (S) podlega zatem poniższej równowadze wymiany protonu i heterokoniugacji:



Jednocześnie, w zależności od czynników sterycznych oraz oddziaływań w postaci wiązań wodorowych, liczyć należy się z możliwością istnienia w tym układzie także równowag homokoniugacji:



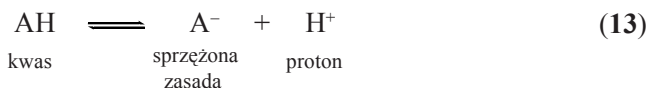
Obraz reakcji może więc być dość skomplikowany, a nieuwzględnienie równowag towarzyszących może prowadzić do nieprawidłowości w interpretacji uzyskanych wyników.

Zbadano wiele protonowych układów heterokoniugowanych, w których jako akceptora protonu użyto powszechnie stosowany rozpuszczalnik, m.in. były to układy fenol-acetonitryl [103–106], fenol-DMSO [107–111] i fenol-aceton [112–116].

6. POMIARY WARTOŚCI pK_a C-KWASÓW W ROZPUSZCZALNIKACH APROTONOWYCH

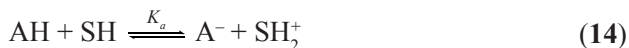
Stałe jonizacji kwasów i zasad (K_a i K_b) określają udziały indywiduów jonowych, na które dana substancja dysocjuje przy określonej wartości pH. Informacja ta jest niezbędna w chemii analitycznej, jak również w badaniach spektroskopowych, strukturalnych i konformacyjnych. Wartości pK_a są wręcz podstawowym parametrem w badaniach kompleksów z wiązaniem wodorowym. Od wartości tych zależy bowiem symetria wiązania wodorowego [117, 118]. Brak wartości pK_a dla C-kwasów i zasad w różnym od wody rozpuszczalniku prowadzi do mylnych w tej sprawie wniosków. Istnieje co prawda algorytm wprowadzony przez Tremillona [119], pozwalający na oszacowanie wartości pK_a przy zmianie rozpuszczalnika, ale daje on tylko przybliżone wartości.

Wyrazem zdolności kwasu do oddawania protonu i zasady do przyłączania protonu jest stan równowagi w układzie zawierającym kwas (AH), sprzężoną z nim zasadę (A^-) i proton (H^+):

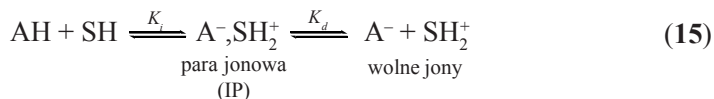


Ten hipotetyczny stan równowagi charakteryzuje powinowactwo sprzężonej zasady do protonu. Z uwagi na to, że w stanie skondensowanym nie występuje izolowany proton, reakcje kwas-zasada zachodzą tylko w takich układach, w których obecna jest zasada posiadająca wyższe powinowactwo do protonu niż sprzężona zasada A^- . Większość rozpuszczalników posiada właściwości kwasowe lub zasadowe, i to one właśnie determinują moc badanych w nich kwasów i zasad.

Jeśli sprzężona para kwas-zasada występuje w roztworze rozpuszczalnika SH, wówczas ustala się następujący stan równowagi:



Stała równowagi K_a stanowi o zdolności kwasu do oddawania protonu cząsteczkom rozpuszczalnika, charakteryzując tym samym względną moc kwasu (jako donora) lub zasady (jako akceptora) wobec rozpuszczalnika SH. Równowagę tę można określić doświadczalnie. Badania prowadzi się w roztworach rozcieńczonych, w których można przyjąć, że aktywność rozpuszczalnika ma wartość stałą. Pamiętać przy tym należy, że wszystkie obecne w reakcji indywidua są solwowane, co jest nie bez znaczenia, jeśli porównywać stałe kwasowości w różnych środowiskach. W rozpuszczalnikach, w których rozseparowanie jonów wymaga większej energii (niska przenikalność elektryczna $\epsilon < 20$), jonizację kwasu do pary jonowej, a następnie jej dysocjację opisuje równowaga:



Można zatem przyjąć, że stała kwasowości K_a jest zależna od stałej jonizacji K_i oraz stałej dysocjacji K_d zgodnie z zależnością: $K_a = K_i K_d / (1 + K_i)$

Miarą właściwości kwasowych i zasadowych rozpuszczalnika jest z kolei stała autoprotolizy $K_{\text{auto}} = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-]$, gdzie $[\text{SH}_2^+]$ odpowiada jonom lioniowym, a $[\text{S}^-]$ jonom liatowym. Stała autoprotolizy opisuje ilościowo stan przeniesienia protonu pomiędzy dwiema takimi samymi cząsteczkami rozpuszczalnika:



W grupie samojonizujących rozpuszczalników wyróżnia się rozpuszczalniki amfiprotoneowe, tzn. protonowe (przykładem jest woda) oraz aprotonowe, czyli wykazujące niską wartość stałej autoprotolizy ($\text{p}K_{\text{auto}} < 20$). W klasyfikacji rozpuszczalników, zaproponowanej przez Kolthoffa [120], wyróżnia się wśród rozpuszczalników protonowych:

1. rozpuszczalniki neutralne (np. woda, metanol, fenol),
2. rozpuszczalniki protogenne (np. kwas siarkowy, mrówkowy, octowy) będące dużo słabszymi zasadami niż woda,
3. rozpuszczalniki protofilowe (np. amoniak, amid kwasu mrówkowego, pirydyna), będące dużo słabszymi kwasami niż woda.

Z kolei rozpuszczalniki aprotonowe dzieli się na:

1. dipolarne (protofilowe i i profobowe) o dużej przenikalności elektrycznej $\epsilon > 20$, dużym momencie dipolowym ($\mu > 8,3 \cdot 10^{-30}$ C m, tj. $\mu > 2,5$ D) i parametrze solwatochromowym rozpuszczalnika $E_T(30)$ w zakresie od 40 do 47.

2. apolarne, zwane także biernymi. Rozpuszczalniki te charakteryzują się niskimi wartościami przenikalności elektrycznej, małym momentem dipolowym i niskimi wartościami $E_T(30)$.

W danym rozpuszczalniku najsilniejszym kwasem, jaki może powstać, jest kation lioniowy SH_2^+ (np. H_3O^+), natomiast najsilniejszą zasadą jon liatowy S^- (np. OH^-). Mocne kwasy i zasady są prawie całkowicie zdysocjowane w wodzie co oznacza, że niezależnie od ich budowy mają tę samą moc. Zjawisko to nazywa się efektem wyrównującym rozpuszczalnika.

Powszechnie stosuje się rozszerzanie skali pH w wodzie dla związków, których jonizacja następuje poza dostępnym i użytecznym eksperymentalnie zakresem pH. W tym celu wyznacza się tzw. funkcje kwasowości H_x (gdzie x to rodzaj ładunku zasady). Jedną z najczęściej wykorzystywanych funkcji kwasowości jest funkcja Hammeta H_o , stosowana do wyznaczania zasadowości neutralnych zasad [121] w stężonych, wodnych roztworach kwasu siarkowego (do wartości $H = -13$ w oleum). Zasady, które podlegają tej skali, noszą nazwę zasad Hammeta. Z kolei jonizację neutralnych kwasów, dających ujemnie naładowane aniony (funkcja kwasowości H_-), prowadzi się w mieszaninach wody i DMSO w obecności silnych zasad (do wartości $H_- = 26$) [5].

W badaniach kinetycznych korzystne jest wyznaczanie stałej kwasowości K_a w rozpuszczalnikach, w których prowadzi się reakcje. Są to najczęściej DMSO oraz MeCN [5, 18, 38, 122]. Bardzo mała wartość stałej autoprotolizy skutecznie rozszerza analityczny zakres pH. W celu ustalenia względnej mocy bardzo silnych kwasów czy zasad, prowadzi się pomiary w rozpuszczalnikach o bardzo niskiej kwasowości lub zasadowości i o silnych właściwościach jonizujących. O takich rozpuszczalnikach mówi się, że mają właściwości różnicujące moc kwasów i zasad [69, 123, 124].

W tym miejscu należy zaznaczyć, że jonizacja kwasu czy zasady nie zależy jedynie od właściwości kwasowo-zasadowych rozpuszczalnika i jego polarności, ale także od oddziaływań specyficznych między cząsteczkami rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej. A zatem, jest zależna od oddziaływań dipol-dipol, dipol-dipol indukowany, a także od obecności wiązania wodorowego czy oddziaływania elektronowo-donorowo-akceptorowego. Oddziaływania te zmieniają się w różny sposób przy przejściu od jednego do drugiego rozpuszczalnika, stąd trudność stworzenia bezwzględnej skali kwasowości sprzężonej pary kwas-zasada.

W procesie solwatacji kluczową rolę odgrywa solwatacja jonów (anionu A^- lub protonowanej zasady BH^+). Siła oddziaływania jon-dipol i energia tworzenia wiązania wodorowego jest tym większa, im mniejszy jest rozmiar jonu i im bardziej zlokalizowany jest w nim ładunek. Stąd najbardziej stabilizowane są jony o małych rozmiarach. Zwiększenie rozmiaru jonu i wzrost polaryzowalności podstawników zwiększa możliwość delokalizacji ładunku w jonie, prowadząc do jego większej stabilności w fazie gazowej, czyli do podwyższenia jego „wewnętrznej” kwasowości. Tym samym zmniejsza się możliwość i potrzeba ich stabilizacji na drodze solwatacji w roztworze [67].

Zasadniczym zagadnieniem dotyczącym znoszenia zmiany kwasowości związków typu AH w wodzie i innych protonowych rozpuszczalnikach jest uwzględnienie tworzenia wiązania wodorowego z anionami. Na przykład zaobserwowano, że w pochodnych kwasu benzoowego wpływ rodzaju podstawnika jest największy w fazie gazowej: w DMSO zmniejsza się 4-krotnie, a w wodzie blisko 10-krotnie [125]. Obserwowany efekt łączy się z osłabieniem właściwości elektrodonorowych anionów, co prowadzi do obniżenia ich energii solwatacji. Jest to szczególnie widoczne w przypadku karboanionów, gdzie ładunek ulega znacznej delokalizacji. Jednocześnie podstawniki elektronoakceptorowe ułatwiają deprotonację kwasu w stosunku do podstawników elektrodonorowych. W rezultacie wpływ podstawników na kwasowość związków AH w wodzie jest niewielki [126].

Stałe kwasowości mogą być wyznaczone różnymi metodami, z których najbardziej dogodną i wszechstronną jest miareczkowanie potencjometryczne oraz spektroskopia w nadfiolecie (UV). Spektroskopia UV ma zastosowanie wówczas, gdy miejsce protonacji czy deprotonacji jest związane z grupą chromoforową badanego związku, a ponadto zachowane są warunki do uzyskania punktu izobestycznego. Rzadziej stosuje się metody konduktometryczne, polarymetryczne [127] i kinetyczne.

Znajomość wartości pK_a C-kwasów o różnej strukturze i mocy jest zasadnicza w badaniach reakcji przeniesienia protonu oraz tworzenia związanych wodorowo kompleksów w acetonitrylu. Informacje na temat wartości pK_a są też niezbędne podczas ustalania parametrów Brønsteda oraz symetrii stanu przejściowego, które z kolei w sposób bezpośredni wpływają na kinetyczne efekty izotopowe [128, 129].

Ilościowe badania potencjometryczne w acetonitrylu przeprowadzone przez Jarczewskiego i in. [18, 38] zaowocowały pokazną ilością wartości stałych dysocjacji C-kwasów o zróżnicowanej budowie (Tab. 7).

Tabela 7. Wartości pK_a C-kwasów pochodnych metanu $CHR^1R^2R^3$, wyznaczone metodą potencjometryczną, w acetonitrylu w 25°C
Table 7. The pK_a values of C-acids derivatives of methane $CHR^1R^2R^3$ measured by potentiometric method in acetonitrile in 25°C

C-kwas	R ¹	R ²	R ³	pK_a^a
1	NO ₂	Fenylo	Metylo	25,4 ₁
2	NO ₂	Fenylo	Etylo	26,1 ₀
3	NO ₂	4-Nitrofenylo	H	20,3 ₉
4	NO ₂	4-Nitrofenylo	Metylo	23,2 ₄
5	NO ₂	4-Nitrofenylo	Etylo	23,5 ₇
6	NO ₂	4-Nitrofenylo	<i>i</i> -Propylo	25,7 ₃
7	NO ₂	4-Nitrofenylo	<i>i</i> -Butylo	24,3 ₅
8	CN	CN	H	22,4 ₅
9	CN	Fenylo	Fenylo	28,2 ₃

^a Odchylenia standardowe mniejsze niż 0,1.

Tabela 7. Ciąg dalszy
Table 7. Continuation

C-kwas	R ¹	R ²	R ³	pK _a ^a
10	CN	4-Nitrofenylo	H	25,2 ₅
11	CN	4-Nitrofenylo	Fenylo	22,7 ₂
12	CN	2,6-Dimetylo-4-nitrofenylo	Fenylo	25,7 ₈
13	CN	2,6-Dietylo-4-nitrofenylo	Fenylo	25,9 ₄
14	CN	2,6-Di- <i>i</i> -propylo-4-nitrofenylo	Fenylo	26,1 ₉
15	CN	4-Nitrofenylo	4-Nitrofenylo	19,0 ₇
16	CN	4-Nitrofenylo	4-Chlorofenylo	21,8 ₃
17	CN	4-Nitrofenylo	4-Bromofenylo	21,3 ₈
18	CN	4-Nitrofenylo	4-Metoksyfenylo	23,1 ₁
19	4-Nitrofenylo	4-Nitrofenylo	H	26,0 ₅
20	4-Nitrofenylo	4-Nitrofenylo	4-Nitrofenylo	25,1 ₉
21	2,4,6- Trinitrofenylo	H	H	23,2 ₂
22	2,4,6- Trinitrofenylo	Metylo	Metylo	25,8 ₀
23	C ₂ H ₅ SO ₂	C ₂ H ₅ SO ₂	Fenylo	24,2 ₃
24	C ₂ H ₅ SO ₂	C ₂ H ₅ SO ₂	4-Chlorofenylo	23,4 ₃
25	C ₂ H ₅ SO ₂	C ₂ H ₅ SO ₂	4-Cyjanofenylo	22,3 ₄
26	C ₂ H ₅ SO ₂	C ₂ H ₅ SO ₂	4-Nitrofenylo	22,8 ₈
27	COOO- <i>t</i> -Bu	COOO- <i>t</i> -Bu	Metylo	27,6 ₀
28	COOEt	COOEt	2,4-Dinitrofenylo	22,2 ₃
29	COCH ₃	COCH ₃	H	24,4 ₉
30		9-Cyjanofluoren		20,8 ₀

W grupie zbadanych kwasów najsilniejszym okazał się bis(4-nitrofenylocyjanometan) (**15**, pK_a = 19,1). Wartości pK_a zmierzone w tej pracy [38] ograniczone są zasadowością jonów hydroksylowych i nie przekraczają pK_a = 28. Z uwagi na możliwość rozpadu rozpuszczalnika [130], jonizacja znacząco słabszych C-kwasów nie mogła być przeprowadzona przy użyciu silniejszych niż OH⁻ zasad w acetonitrylu. Acetonitryl sam w sobie jest bowiem C-kwasem, a jego pK_a w acetonitrylu można oszacować na około 43, korzystając z pK_a w DMSO, wynoszącym około 31,3 [131] i ΔpK_a^(MeCN-DMSO). Wartość ta jest zgodna z podaną przez Schwesingera, wynoszącą w przybliżeniu 44 [130]. Należy przy tym pamiętać, że osuszony nawet z największą starannością rozpuszczalnik nadal zawiera ślady wody, która może reagować z bardzo silnymi zasadami i w rezultacie skutkować mylnymi wartościami pK_a.

Schemat zmian wartości pK_a w grupie zbadanych związków okazuje się bardzo prosty. Z zależności Hammeta dla serii 4-X-fenilo(4-nitrofenilo)cyjanometanów wynika, że $\rho = 2,6$, co wskazuje na znaczący wpływ rodzaju podstawnika w pierścieniu aromatycznym na właściwości kwasowe związku. Z kolei, tak jak oczekiwano, zamiana grupy nitrowej na grupę cyjanową przy alifatycznym atomie węgla skutkuje znaczącym spadkiem właściwości kwasowych 4-nitrofenylnitrometanu (**3**) ($pK_a = 20,4$) o około 4,8 jednostek pK_a , w porównaniu z 4-nitrofenylocyjanometanem ($pK_a = 25,2$) (**10**). Natomiast wpływ zawady sterycznej, występującej w pobliżu centrum reakcji, na wartość pK_a jest wyraźnie widoczny w grupie następujących C-kwasów: 4-nitrofenylnitrometan (**3**) ($pK_a = 20,4$), 1-(4-nitrofenylnitroetan) (**4**) ($pK_a = 23,2$), 1-(4-nitrofenylnitropropan) (**5**) ($pK_a = 23,6$), 2-metylo-1-(4-nitrofenylo)-1-nitropropan (**6**) ($pK_a = 25,7$) i 2,2-dimetylo-1-(4-nitrofenylo)-1-nitropropan (**7**) ($pK_a = 26,2$) (Tab. 7).

PODZIĘKOWANIE

Autorzy są wdzięczni za finansowanie Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego, grant N204 087 32/2496

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 204.
- [2] A. Hantzsch, *Ber.*, 1899, **32**, 575.
- [3] A. Hantzsch, *Ber.*, 1925, **58**, 953.
- [4] B. Brzezinski, A. Jarczewski, J. Olejnik, G. Schroeder, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1992, 2257.
- [5] G. Moutiers, V. Thuet, F. Terrier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1997, 1479 i cytowane tam prace.
- [6] G. Moutiers, B. El Fahid, A.G. Collot, F. Terrier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1996, 49.
- [7] R.P. Bell, *The Proton in Chemistry*, 2nd edn, Chapman and Hall, London 1973.
- [8] K.T. Leffek in E. Buncl, C.C. Lee, *Isotopes in Organic Chemistry*, vol. 2, Elsevier Pub. Co, Amsterdam, 1976.
- [9] O. Exner, T.M. Krygowski, *Chem. Soc. Rev.*, 1996, 71.
- [10] E.F. Caldin, *The Mechanisms of Fast Reactions in Solution*, IOS Press, Ohmsha, 2001.
- [11] K.T. Leffek, *Isot. Org. Chem.* 2, 1976, 89, (Isot. Hydrogen Transfer).
- [12] E.F. Caldin, A. Jarczewski, K.T. Leffek, *Trans. Faraday Soc.*, 1971, **67**, 110.
- [13] E.F. Caldin, V. Gold, *Proton Transfer Reactions*, Chapman and Hall, London, 1975.
- [14] E.F. Caldin, *Chem. Rev.*, 1969, **69**, 135.
- [15] N. Agmon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 2164.
- [16] C.D. Ritchie, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6749.
- [17] A. Jarczewski, J. Koput, I. Nowak, *J. Mol. Struct.*, 2006, **788**, 138.
- [18] M. Stańczyk-Dunaj, W. Gałęzowski, A. Jarczewski, *Can. J. Chem.*, 2002, **80**, 1259.
- [19] F.G. Bordwell, J.E. Bartmess, J.A. Hautala, *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 3095.
- [20] J.R. Keeffe, J. Morey, C.A. Palmer, J.C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1295.
- [21] C.F. Bernasconi, *Pure and Appl. Chem.*, 1982, **54**, 2335.

- [22] A.J. Kresge, *Can. J. Chem.*, 1974, **52**, 1897.
- [23] C.F. Bernasconi, *Acc. Chem. Res.*, 1992, **25**, 9.
- [24] I. Grześkowiak, W. Gałęzowski, A. Jarczewski, *Can. J. Chem.*, 2001, **79**, 1128.
- [25] R. Schwesinger, *Angew. Chem.*, 1994, **105**, 1420.
- [26] Ż. Wiśłocka, I. Nowak, A. Jarczewski, *J. Mol. Struct.*, 2006, **788**, 152.
- [27] K. Minksztym, A. Jarczewski, *J. Mol. Struct.*, 2004, **691**, 203.
- [28] P. Pruszyński, A. Jarczewski, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1989, 117.
- [29] M. Hojatti, K.T. Leffek, *Can. J. Chem.*, 1984, **62**, 2653.
- [30] K.B. Wiberg, H. Castejon, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 6327.
- [31] A. Abboto, S. Bradamante, G.A. Pagani, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 449.
- [32] A. Jarczewski, P. Pruszyński, K.T. Leffek, *Can. J. Chem.*, 1979, **57**, 669.
- [33] A. Jarczewski, P. Pruszyński, K.T. Leffek, *Can. J. Chem.*, 1983, **61**, 2029.
- [34] A. Jarczewski, P. Pruszyński, *Pol. J. Chem.*, 1984, **58**, 1175.
- [35] C.F. Bernasconi, *Tetrahedron*, 1985, **41**, 3219.
- [36] C.F. Bernasconi, *Acc. Chem. Res.*, 1987, **20**, 301.
- [37] C.F. Bernasconi, M.W. Stronach, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 8448.
- [38] W. Gałęzowski, M. Stańczyk-Dunaj, A. Jarczewski, *Can. J. Chem.*, 1997, **75**, 285.
- [39] F. Aiken, B.G. Cox, P.E. Sørensen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1993, 783.
- [40] K.P. Ang, W.S. Lee, *Aust. J. Chem.*, 1977, **30**, 521.
- [41] I. Binkowska, A. Jarczewski, *Centr. Eur. J. Chem.*, 2004, **2**, 648.
- [42] I. Binkowska, A. Jarczewski, A. Katrusiak, G. Wojciechowski, B. Brzezinski, *J. Mol. Struct.*, 2001, **597**, 101.
- [43] A. Jarczewski, I. Binkowska, *Pol. J. Chem.*, 2001, **75**, 1895.
- [44] I. Binkowska, A. Jarczewski, *J. Mol. Struct.*, 2006, **797**, 61.
- [45] M. Ludwig, J. Petrzilek, J. Kulhanek, O. Pytela, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1994, **59**, 391.
- [46] W. Gałęzowski, I. Grześkowiak, A. Jarczewski, *Can. J. Chem.*, 1999, **77**, 1042.
- [47] W. Gałęzowski, A. Jarczewski, *Can. J. Chem.*, 1992, **70**, 935.
- [48] W. Gałęzowski, I. Grześkowiak, A. Jarczewski, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1998, 1607.
- [49] F. Terrier, E. Kizilian, R. Gaumont, N. Fauchner, C. Wakselman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 9496.
- [50] R. Goumont, E. Magnier, E. Kizilian, F. Terrier, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 6566.
- [51] S. Wolfe, A. Stolow, L. Lajohn, *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 4071 i przypisy w publikacji.
- [52] D.A. Bors, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 1397 i przypisy w publikacji.
- [53] K.B. Wiberg, H. Castejon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 10489 i przypisy w publikacji.
- [54] G. Schroeder, B. Łęska, A. Jarczewski, B. Nowak-Wydra, B. Brzezinski, *J. Mol. Struct.*, 1995, **344**, 77.
- [55] R. Schwesinger, *Chimia*, 1985, **39**, 269.
- [56] R. Goumont, E. Kizilian, E. Buncel, F. Terrier, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**, 1741.
- [57] F. Terrier, E. Magnier, E. Kizilian, C. Wakselman, E. Buncel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 5563.
- [58] H.A. Benesi, J.H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2703.
- [59] E.F. Caldin, S. Mateo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1975, 1876.
- [60] N. Sugimoto, M. Sasaki, J. Osugi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1984, 655.
- [61] K.T. Leffek, P. Pruszyński, *Can. J. Chem.*, 1982, **60**, 1982.
- [62] W. Gałęzowski, A. Jarczewski, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1989, 1647.
- [63] I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **90**, 3005.
- [64] W. Gałęzowski, M. Stańczyk, I. Grześkowiak, A. Jarczewski, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1996, 2647.
- [65] B. Brzezinski, P. Radziejewski, G. Zundel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, **91**, 3141.

- [66] M.K. Chantooni, Jr., I.M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **90**, 3005.
- [67] D.H. Aue, H.M. Webb, M.T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 318.
- [68] D.H. Aue, H.M. Webb, M.T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 854.
- [69] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [70] A.A. Maryott, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1947, **38**, 527.
- [71] H.B. Van der Heijde, *Anal. Chim. Acta.*, 1957, **16**, 392.
- [72] G.A. Harlow, D.B. Bruss, *Anal. Chem.*, 1958, **30**, 392.
- [73] D.H. Morman, G.A. Harlow, *Anal. Chem.*, 1967, **39**, 1869.
- [74] I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 2195.
- [75] I.M. Kolthoff, *Anal. Chem.*, 1974, **46**, 1992.
- [76] I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4428.
- [77] I.M. Kolthoff, *Pure and Appl. Chem.*, 1971, **25**, 305.
- [78] J.F. Coetzee, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1967, **4**, 45.
- [79] M. Rosés, *Anal. Chim. Acta*, 1994, **285**, 391.
- [80] Z. Pawlak, J. Magoński, F. Strobusch, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1985, **81**, 2021.
- [81] J. Magoński, Z. Pawlak, T. Jasiński, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, **89**, 119.
- [82] B.A. Korolev, E.I. Kashkovskaja, *Журн. Общ. Химии*, 1979, **49**, 909.
- [83] I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni Jr., S. Bhowmik, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 23.
- [84] R.L. Benoit, C. Buisson, *Electrochim. Acta*, 1973, **18**, 105.
- [85] Z. Pawlak, *Roczniki Chemii*, 1973, **47**, 347.
- [86] M. Persin, J.Y. Gal, *Can. J. Chem.*, 1981, **59**, 2491.
- [87] B. Brzezinski, M. Szafran, *Pol. J. Chem.*, 1978, **52**, 1833.
- [88] B. Brzezinski, M. Szafran, *Ann. Soc. Chim. Polonorum*, 1977, **51**, 1779.
- [89] J.F. Coetzee, G.R. Padmanabhan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 5005.
- [90] M. Stańczyk-Dunaj, A. Jarczewski, *Pol. J. Chem.*, 2005, **79**, 1025.
- [91] D.D. Perrin, *The Dissociation Constants for Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, London, 1965.
- [92] L.A. Kurasov, A.F. Pozharski, V.V. Kuzmenko, *Zh. Org. Khim.*, 1983, **19**, 859.
- [93] K.T. Leffek, P. Pruszyński, K. Thanapaalasingham, *Can. J. Chem.*, 1989, **67**, 590.
- [94] G. Schroeder, B. Łeska, A. Jarczewski, B. Nowak-Wydra, B. Brzezinski, *J. Mol. Struct.*, 1995, **344**, 77.
- [95] W. Gałęczowski, A. Jarczewski, M. Stańczyk, B. Brzezinski, F. Bartl, G. Zundel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, **93**, 2515.
- [96] A.A. Maryott, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1947, **38**, 527.
- [97] G. Zundel, A. Nagyreci, *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 685.
- [98] G. Albrecht, G. Zundel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1984, **80**, 553.
- [99] H. Baba, A. Matsuyama, H. Kokubun, *Spectrochim. Acta*, 1969, **25A**, 1709.
- [100] Th. Zeegers-Huyskens, *Spectrochim. Acta*, 1965, **21**, 221.
- [101] R. Lindemann, G. Zundel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1972, **68**, 979.
- [102] Z. Dega-Szafran, A. Hrynio, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 1990, **240**, 159.
- [103] M.H. Abraham, P.P. Duce, D.V. Prior, D.G. Barrat, J.J. Morris, P.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1989, **10**, 1355.
- [104] P. Adamek, P. Endrle, Z. Ksandr, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1971, **36**, 3539.
- [105] S.F. Bureiko, N.S. Golubev, J. Mattinen, K. Pihlaya, *J. Mol. Liquids*, 1990, **45**, 139.
- [106] T. Gramstad, L.J. Stangeland, *Acta. Chem. Scand.*, 1993, **47**, 605.
- [107] V.A. Barbash, Yu.Ya. Fialkov, N.N. Shapetko, *Zh. Obshch. Khim.*, 1983, **53**, 2178.
- [108] O.L. Chapman, R.W. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 1256.

- [109] R.S. Drago, B.B. Wayland, R.L. Carlson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3125.
- [110] T. Gramstad, *Spectrochim. Acta*, 1963, **19**, 829.
- [111] J. Hine, S. Hahn, D.E. Miles, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 577.
- [112] H. Fritzsche, *Z. Chem.*, 1973, **13**, 35.
- [113] J.D. Morris, R.M. Salinger, F.L. Pilar, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 1497.
- [114] A. Massat, A. Cosse-Barbi, J.P. Doucet, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 821.
- [115] A. Massat, A. Cosse-Barbi, J.P. Doucet, *J. Mol. Struct.*, 1989, **13**, 212.
- [116] O.A. Ponomarev, A.O. Doroshenko, O.E. Bondarenko, V.G. Mitina, *Zh. Obshch. Khim.*, 1989, **59**, 1475
- [117] L. Sobczyk, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.* 1998, **102**, 377.
- [118] M. Rospenk, L. Sobczyk, A. Rabold, G. Zundel, *Spectroch. Acta A.*, 1999, **55**, 855.
- [119] B. Tremillon, *Chemistry in Non-Aqueous Solvents*, Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, 1974
- [120] I.M. Kolthoff, *Anal. Chem.*, 1974, **46**, 1992.
- [121] L.P. Hammett, A.J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 2721.
- [122] C.V. Speller, M. Meor-Ner, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 5217.
- [123] C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim-New York, 1979.
- [124] Y. Marcus, *The Properties of Solvents*, Wiley, West Sussex, 1998.
- [125] F.G. Bordwell, J.C. Brauca, D.L. Huges, W.V. Olmstead, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 3311.
- [126] M. Fujio, R.T. McIver, R.W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 4017.
- [127] F.G. Bordwell, J.C. Branca, D.L. Hughes, W.N. Olmstead, *J. Org. Chem.*, 1980, **56**, 3305.
- [128] F.W. Westheimer, *Chem. Rev.*, 1996, **61**, 265.
- [129] A. Jarczewski, C.D. Hubbard, *J. Mol. Struct.*, 2003, **649**, 287.
- [130] R. Schwesinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 1164 .
- [131] W.S. Matthews, J.E. Bares, J.E. Bartmess in in., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 7006.

Praca wpłynęła do Redakcji 9 listopada 2007

**FORMY CHEMICZNE
WYBRANYCH PIERWIASTKÓW W ROŚLINACH,
SUROWCACH LECZNICZYCH
I EKSTRAKTACH ROŚLINNYCH**

CHEMICAL FORMS OF SELECTED ELEMENTS
IN PLANTS, MEDICINAL PLANT RAW MATERIALS
AND PLANT EXTRACTS

Paweł Koniecznyński

*Wydział Farmaceutyczny, Akademia Medyczna w Gdańsku
Al. Gen. J. Hallera 107, 80-416 Gdańsk*

Abstract

Objaśnienia używanych skrótów

Wstęp

1. Formy chemiczne azotu
2. Fosfor i jego formy chemiczne
3. Siarka i jej formy chemiczne
4. Żelazo i jego formy chemiczne
5. Analiza specjacyjna wybranych pierwiastków

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Paweł Koniecznyński – adiunkt w Katedrze i Zakładzie Chemii Analitycznej na Wydziale Farmaceutycznym Akademii Medycznej w Gdańsku. Ukończył studia na Wydziale Farmaceutycznym AMG w 1992 r., a w 1997 r. uzyskał stopień doktora nauk farmaceutycznych na macierzystej uczelni. Zasadniczym tematem badawczym realizowanym przez dr Pawła Koniecznyńskiego jest analiza składu chemicznego roślinnych surowców leczniczych, ze szczególnym uwzględnieniem form chemicznych biogennych pierwiastków metalicznych i niemetalicznych, badania termoanalityczne materiału roślinnego oraz zasto-

sowanie zaawansowanych technik chemometrycznych do interpretacji uzyskanych wyników. Dr Paweł Koniecznyński jest współautorem 23 oryginalnych prac doświadczalnych, 3 rozdziałów w monografiach oraz około 40 komunikatów zjazdowych. W latach 1997–99 dr P. Koniecznyński przebywał na stypendium naukowym w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Analitycznej na uniwersytecie w Padwie we Włoszech, a w 2001 r. na stypendium DAAD w Instytucie Spektrochemii i Spektroskopii Doświadczalnej (ISAS) w Dortmundzie w Niemczech. Jest laureatem nagrody zespołowej Ministra Zdrowia i nagród Rektora AMG. Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Farmaceutycznego.

ABSTRACT

In this article, the chemical forms of selected essential elements – non-metals and metals – in plants, medicinal plant raw materials and plant extracts, are discussed. The introduction contains the description of basic terms used within the text, such as speciation, speciation analysis, hyphenated techniques, as well as provides the information on the reason of the studies on the chemical forms of selected elements [1–5].

In the Chapters 1, 2 and 3, the characterization of three essential non-metallic elements – nitrogen, phosphorus and sulphur, is presented. The importance of non-metals for life, especially their involvement in ATP, ADP, nucleic acids, proteins, phospholipides and sulpholipides, is highlighted. From the analyzed chemical forms of nitrogen, the most important from the point of speciation analysis, are nitrite and nitrate form of this element. Within the Chapter 1, the studies on the former are reviewed, with the accent on their analysis (Table 1) in medicinal plant raw materials and in herbal drugs [29–35]. Chapter 2 describes the investigation on chemical forms of phosphorus, from them the most important – inorganic phosphate phosphorus [38–41, 46]. The chemical forms of nitrogen and phosphorus are related also to the indexes of ADI and RDA, to give the knowledge on their potential impact on human's health. Chapter 3 is focussed on sulphur and its chemical forms – inorganic and organic sulphur in plant material [53, 54]. Special attention to potentially dangerous for human chemical form of sulphur – SO_2 in several Chinese herbs [59] is paid on.

Chapter 4 concerns the analysis of chemical forms of iron, selected as characteristic example of an essential metallic elements, and is based on the studies of Fe and other metals concentration in crude drugs as well as in infusions, decoctions and herbal teas (Table 2), providing also evaluation of the extraction efficacy of iron with the comparison with the other important elements [65, 66].

In the Chapter 5, the examples of speciation studies of other metals (Mn, Zn, Mg, Pt and other) are discussed [82–101]. The analytical methodology, including speciation scheme for selected metals, especially in plant materials used in medicine, is given. Hyphenated techniques, such as HPLC with combination of different detection techniques (spectroscopic, electrochemical) applied for the speciation analysis of metals in plant material, are reviewed.

The Summary contains the final remarks and conclusions on the described examples of speciation studies of nitrogen, phosphorus, sulphur, iron and other selected metallic elements important for life, as well as perspectives for the further development of analysis of their chemical forms in the future.

Keywords: Chemical forms of N, P, S and Fe, speciation analysis, plant material, medicinal plant raw materials, herbal drugs

Słowa kluczowe: Formy chemiczne N, P, S i Fe, analiza specjacji, materiał roślinny, roślinne surowce lecznicze, leki roślinne

OBJAŚNIENIA UŻYWANYCH SKRÓTÓW

AAS	absorpcyjna spektrometria atomowa (ang. <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FAAS	płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa (ang. <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
GFAAS	absorpcyjna spektrometria atomowa z kuwetą grafitową (ang. <i>Grafitite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ETAAS	elektrotermiczna absorpcyjna spektrometria atomowa (ang. <i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>)
HGAFS	fluorescencyjna spektrometria atomowa z generacją wodoroków (ang. <i>Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry</i>)
ICP-AES	emisyjna spektrometria atomowa z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ang. <i>Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry</i>)
ICP-MS	spektrometria mas z jonizacją w indukcyjnie sprzężonej plazmie (ang. <i>Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry</i>)
ESI-MS	spektrometria mas z elektrorozpyleniem jako źródłem jonów (ang. <i>Electrospray Ionization - Mass Spectrometry</i>)
LC-MS	spektrometria mas z chromatografią cieczową (ang. <i>Liquid Chromatography - Mass Spectrometry</i>)
HPLC	wysokosprawna (wysokociśnieniowa) chromatografia cieczowa (ang. <i>High Performance Liquid Chromatography, High Pressure Liquid Chromatography</i>)
SEC-HPLC	wysokosprawna chromatografia cieczowa z sączeniem molekularnym (chromatografia żelowa, chromatografia wykluczenia) (ang. <i>Size Exclusion High Performance Liquid Chromatography</i>)
ISE	elektrody jonoselektywne (ang. <i>Ion Selective Electrodes</i>)
UV/VIS	nadfiolet i obszar widzialny (ang. <i>Ultraviolet/Visible</i>)
ADI	akceptowane dzienne pobranie (ang. <i>Acceptable Daily Intake</i>)
RDA	zalecane spożycie pokarmowe (ang. <i>Recommended Dietary Allowances</i>)
j.m.a.	jednostka masy atomowej

WSTĘP

Analiza jakościowa i ilościowa składu chemicznego roślin leczniczych, a także surowców roślinnych, z których przygotowuje się leki typu galenowego, takie jak napary (*Infusa*), odwary (*Decocta*), nalewki (*Tincturae*), czy popularnie stosowane herbatki ziołowe, winna uwzględniać nie tylko zawartość aktywnych biologicznie związków organicznych, np. flawonoidów, alkaloidów, antrachinonów i innych metabolitów wtórnych, ale również skład pierwiastkowy. Uzasadnieniem takiego podejścia może być fakt, iż sporządzając wspomniane wyżej formy leku roślinnego wprowadzamy do organizmu człowieka pierwiastki zarówno korzystne z punktu widzenia zdrowia pacjenta, jak i szkodliwe. W związku z powyższym, istotnym zagadnieniem badawczym jest problem rozpoznania i ilościowego oznaczenia w materiale roślinnym, jak i uzyskanych z niego ekstraktach wodnych, nie tylko całkowitej ilości analizowanego pierwiastka, ale także jego formy lub postaci potencjalnie przyswajalnej dla organizmu człowieka [1].

Odpowiedzi na powyższe pytanie może dostarczyć analiza form chemicznych pierwiastka w materiale roślinnym, nazywana analizą specjacyjną danego pierwiastka [2–5]. Analiza specjacji jest dziedziną nauki rozwijaną współcześnie w wielu obszarach, szczególnie tych związanych z szeroko rozumianą analizą stanu środowiska naturalnego człowieka, obiegiem biogeochemicznym pierwiastków w przyrodzie, badaniami toksykologicznymi, analizą żywności, itd. [6]. W przypadku analizy specjacji, najważniejszym wydaje się rozpoznanie postaci chemicznej pierwiastka rozpuszczalnej w wodzie w warunkach jak najbardziej zbliżonych do rzeczywistego sposobu przygotowania formy leku, czyli np. przez sporządzenie herbaty lub naparu [7]. Jest to przykład specjacji fizycznej [6], w której ważna jest forma chemiczna pierwiastka rozpuszczalna w jednej fazie, w tym wypadku w wodzie, w postaci jonowej, nieorganicznej lub w formie połączenia z ligandami organicznymi rozpuszczalnymi w danych warunkach w roztworze wodnym. W związku z tym, najprostszym przykładem tego typu analizy jest oznaczenie pierwiastka w roztworze wodnym (naparze), następnie odniesienie tej ilości do całkowitej zawartości w surowcu leczniczym celem rozpoznania stopnia ekstrakcji pierwiastka do roztworu. Istnieje wiele przykładów takiego podejścia do analizy form chemicznych pierwiastków w roślinach leczniczych lub surowcach roślinnych, które zostaną omówione w następnych rozdziałach.

Odrębnym zagadnieniem jest wybór pierwiastków, których analiza specjacji ma szczególne znaczenie z uwagi na rolę biologiczną ich form. Z jednej strony analizuje się zawartość pierwiastków szkodliwych dla zdrowia (rtęć, ołów czy kadm), szczególnie w odniesieniu do ich form chemicznych o znanej szkodliwej aktywności na organizm żywy, np. analiza zawartości metylortęci czy butylocyny w produktach spożywczych, żywności pochodzenia morskiego czy w roślinnych surowcach leczniczych, co stanowi przykład specjacji szczegółowej [6]. Z drugiej strony niezwykle ważne jest rozpoznanie, w jakiej formie chemicznej występują w mate-

riale roślinnym tzw. biopierwiastki, czyli pierwiastki niezbędne dla organizmu człowieka (żelazo, mangan, cynk, miedź, magnez, fosfor, i inne), ponieważ często stosowane napary i herbatki ziołowe, mogą stanowić źródło tych pierwiastków [2].

Techniczną realizacją problemu specjacji pierwiastków jest połączenie technik rozdzielania, najczęściej chromatograficznych (HPLC) z bardzo specyficznymi dla poszczególnych pierwiastków technikami detekcji, takimi jak absorpcyjna spektrometria atomowa w wariacie płomieniowym (F-AAS) i bezpłomieniowym (GFAAS), ICP-AES, ICP-MS, techniki z zakresu spektrofotometrii UV/VIS, oraz techniki elektrochemiczne (np. potencjometria z elektrodami jonoselektywnymi) [2, 6]. Opublikowano wiele prac związanych z zastosowaniem tzw. technik łączonych (ang. *hyphenated techniques*) do rozpoznania postaci chemicznej analizowanych pierwiastków, czyli znalezienia odpowiedzi na pytanie, z jakiego typu ligandami łączy się one w badanym materiale, stanowiąc formę potencjalnie przyswajalną przez organizm człowieka.

Analiza specjacyjna powinna prowadzić do wyodrębnienia ściśle określonej postaci chemicznej danego pierwiastka, ale w przypadku roślin leczniczych, jest ona szczególnie trudna do realizacji, ze względu na bardzo złożony skład chemiczny, obejmujący zarówno metabolity pierwotne, jak i wtórne. Dodatkową trudnością w analizie specjacyjnej pierwiastków metalicznych jest fakt, iż w trakcie procesu rozpuszczania do roztworu wodnego przechodzą wszystkie związki danego pierwiastka rozpuszczalne w tych warunkach. Stwarza to znaczne trudności na etapie oddzielania analitu od pozostałych związków chemicznych w materiale badanym. Dodatkową niedogodnością analizy specjacyjnej pierwiastków metalicznych w materiale roślinnym jest nietrwałość związków rozdzielanych na kolumnie chromatograficznej oraz, bardzo często, brak dostatecznie selektywnego detektora. Z powyższych względów analiza specjacyjna metali w materiale roślinnym stosowanym w lecznictwie nie jest zadaniem łatwym, niemniej podjęto próby tego typu badań.

W analizie specjacyjnej w technikach łączonych *on-line* wykorzystuje się blok analityczny zbudowany przeważnie z [2]:

- 1) zespołu wzbogacania próbki,
- 2) zespołu rozdzielania (np. chromatograf gazowy lub cieczowy),
- 3) jednostki łączącej,
- 4) detektora (np. AAS lub MS),
- 5) zespołu gromadzenia danych (komputera).

Analiza form chemicznych biopierwiastków w surowcach roślinnych powinna też dostarczyć odpowiedzi na pytanie, czy stanowią one istotną pulę z punktu widzenia zaopatrzenia organizmu w niezbędne mikro- i makroelementy. Pomocne może być odniesienie wyników oznaczania biodostępnych form pierwiastków do norm Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) [8] lub porównanie z wartościami ustanowionymi przez National Research Council w USA, odnośnie tzw. RDA [9].

1. FORMY CHEMICZNE AZOTU

Azot jest jednym z ważniejszych, niezbędnych makroskładników roślin, a jego całkowita zawartość może stanowić do 6% suchej masy (s.m.) rośliny [10]. Markert podaje, że całkowita zawartość azotu w roślinach kształtuje się w granicach od 1,2 do 7,5% s.m. [11]. Rola fizjologiczna tego pierwiastka jest trudna do przecenienia, bez jego udziału niemożliwy jest prawidłowy wzrost roślin i procesy metaboliczne w organizmach żywych. Azot jest niezbędny do budowy aminokwasów, które stanowią element budulcowy białek oraz zasad pirymidynowych i purynowych, a także kwasów nukleinowych [10].

Roślina pobiera azot z gleby, głównie w postaci jonów NO_3^- i NH_4^+ , natomiast w tkankach roślinnych azot może występować w postaci szeregu połączeń nieorganicznych, takich jak azot azotanowy(V) – N-NO_3 , azot azotanowy(III) – N-NO_2 , azot w postaci amonowej – N-NH_4 , oraz w połączeniach organicznych – w kwasach nukleinowych, aminokwasach i białkach [11–16]. W przypadku roślin, część azotu może występować w formie związanej jako metabolity wtórne, np. w składzie alkaloidów [17]. Wiadomo również, że na zawartość azotu i jego form chemicznych w materiale roślinnym mają wpływ zarówno czynniki środowiskowe, takie jak gleba, opady, nawożenie nawozami azotowymi, jak i czynniki genetyczne, czyli pochodzenie surowca od roślin z różnych gatunków botanicznych [18].

Spośród nieorganicznych form azotu, stosunkowo często analizowana jest jego forma azotanowa(V) i azotanowa(III). Wynika to z kilku przyczyn; jedną z nich jest dążenie do poznania wpływu nawożenia gleby na zawartość N-NO_3 w roślinach użytkowych, np. warzywach i zbożach, oraz roślinach leczniczych, a inną kontrola poziomu azotanów(V) i azotanów(III) w surowcach roślinnych, mieszankach ziołowych i lekach roślinnych, z uwagi na ich działanie niekorzystne, przede wszystkim kancerogenne nitrozoamin i powodujące występowanie methemoglobinemii w organizmie człowieka [18–28]. Dotychczas opublikowano wiele prac traktujących o oznaczaniu azotanów(V) i azotanów(III) w polskich lekach ziołowych, mieszankach ziołowych i warzywach [29–35], a także azotu amonowego w roślinach [36, 37]. Wynika z nich, że poziom azotanów(V) oraz azotanów(III) w materiale roślinnym stosowanym w lecznictwie kształtuje się w przedziale od kilku do kilku tysięcy mg/kg s.m. surowca. Szczególnie wysokie stężenia azotanów(V) oznaczono w kłęczu pięciornika – średnio 2462,39 mg/kg, poza tym w korze dębu – średnio 1930,79 mg/kg, oraz w ziele piołunu – średnio 2449,78 mg/kg [32]. Przyczyny zróżnicowania zawartości azotanów(V) w roślinach nie są do końca znane, przypuszczalnie jest to zależne od gatunku rośliny (czynnik genetyczny) od szeroko rozumianego środowiska (gleba, nawożenie, opady, itp.).

W oparciu o dane literaturowe [38–41] można stwierdzić, że niektóre surowce roślinne, np. *Strobili Lupuli* [39], zawierają azot w postaci azotanów(V) w znacznych ilościach, od 117,75 do 1377,03 mg/kg s.m., przy czym nie są przekroczone najwyższe dopuszczalne stężenia, wynikające z indeksu ADI. Podobnie wykryto

zawyżone poziomy azotanów(III) i azotanów(V) w niektórych ziołach, np. glistniku i pokrzywie [34], które są roślinami azotanolubnymi. Wskazuje to na istotną rolę czynnika genetycznego w kumulacji tej formy azotu w roślinach.

W Tabeli 1 zestawiono techniki analityczne stosowane w celu oznaczenia form azotu nieorganicznego, wśród których najczęściej używane to spektrofotometria z zakresu UV/VIS, potencjometria z elektrodami jonoselektywnymi oraz elektroforeza.

Tabela 1. Techniki analityczne stosowane do oznaczenia form chemicznych azotu w materiale roślinnym.

W nawiasach podano piśmiennictwo cytowane

Table 1. The analytical techniques used for determination of chemical forms of nitrogen in plant material.

Literature citations are in parentheses

Technika analityczna	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
spektrofotometria UV/VIS: w oparciu o reakcję: – Griessa ^a – nitrowania ^b – Nesslera ^c	<i>Ceratonia siliqua</i> L., <i>Quercus suber</i> L., <i>Pistacia lentiscus</i> L., <i>Phillyrea angustifolia</i> L., <i>Cistus albidus</i> L.[20] ^c , <i>Zea mays</i> L.[22] ^a , liście sałaty, ogórek [28] ^a , warzywa i rośliny dziko rosnące [30] ^a , leki ziołowe [31–35] ^a , roślinne surowce lecznicze [38–41] ^b	liście sałaty, ogórek [28] ^a , wybrane gatunki warzyw (pietruszka, marchew, cebula, burak) [29] ^a , warzywa i rośliny dziko rosnące [30] ^a , leki ziołowe [31–35] ^a	liście brzozy, pokrzywy, ziola krwawnika i dziurawca [41] ^c
chromatografia jonowa	<i>Capsicum annum</i> L., <i>Zea mays</i> L., <i>Brassica oleracea</i> L., <i>Gossypium hirsutum</i> L., <i>Abelmoschus esculentus</i> Moench, <i>Prunus persica</i> L. [36]	<i>Capsicum annum</i> L., <i>Zea mays</i> L., <i>Brassica oleracea</i> L., <i>Gossypium hirsutum</i> L., <i>Abelmoschus esculentus</i> Moench, <i>Prunus persica</i> L. [36]	–
potencjometria z użyciem ISE	<i>Zea mays</i> L.[24], wybrane gatunki warzyw (pietruszka, marchew, cebula, burak) [29]	–	–
izotachoforeza kapilarna (ITP), elektroforeza kapilarna (CE)	wybrane warzywa (szpinak, sałata, kukurydza, seler, pietruszka, kalafior, ogórek, brokuły, pomidor, cebula) [14]	wybrane warzywa (szpinak, sałata, kukurydza, seler, pietruszka, kalafior, ogórek, brokuły, pomidor, cebula) [14]	–

Podsumowując: poziom form chemicznych azotu w roślinach leczniczych, jak również w postaciach leku roślinnego, takich jak napary i odwary z ziół, powinien być monitorowany, szczególnie w odniesieniu do N-NO₂ i N-NO₃, ponieważ stanowią one postać azotu wpływającą negatywnie na zdrowie człowieka. Wniosek powyż-

szy dotyczy powszechnie stosowanych mieszanek ziołowych, stosowanych jako środki odchudzające, często w większych ilościach niż zalecane, co może znacząco zwiększać narażenie organizmu, zwłaszcza przy długotrwałym ich stosowaniu [32]. Również wysoki poziom azotanów(V), oznaczony w odwarach otrzymanych z owoców borówki czernicy – 37,47 mg KNO_3/L [32], leku powszechnie stosowanego jako środek przeciwbiegunkowy u dzieci, potwierdza powyższe spostrzeżenia.

2. FOSFOR I JEGO FORMY CHEMICZNE

Podobnie jak azot, fosfor jest niezbędnym dla życia makroskładnikiem występującym w tkankach roślinnych w szerokim zakresie, od 120 mg/kg s.m. do 30 mg/g s.m. [11]. W roślinie fosfor może znajdować się w postaci połączeń nieorganicznych – P-PO_4 , lub organicznych i wchodzi w skład wielu związków o kluczowym znaczeniu dla metabolizmu, takich jak kwasy nukleinowe, ATP, ADP, białka, fosfolipidy i polisacharydy [42, 43].

Badania nad fosforem w roślinach uprawowych dowiodły, że w całkowitej puli tego pierwiastka można wyróżnić nieorganiczny fosfor rozpuszczalny (w postaci wolnych ortofosforanów) oraz fosfor związany organicznie w postaci nukleotydów, białek i fosfolipidów. Część fosforu ulegająca rozpuszczaniu w wodzie stanowi frakcję około 66% całkowitej jego ilości, niezależnie od tego, czy roślina zawiera wysoki czy niski poziom fosforu ogólnego [44], przy czym przyjęto, że fosfor ulegający ekstrakcji wodą lub 2% roztworem kwasu octowego stanowi głównie nieorganiczną frakcję tego pierwiastka [45, 46].

Potwierdzają to wyniki badań nad fosforem całkowitym i ulegającym ekstrakcji 2% roztworem kwasu octowego z surowców roślinnych, z których wynika, że w liściach roślin leczniczych nieorganiczny fosfor występuje w ilości od 650 do 2770 mg/kg s.m. surowca, co stanowi od 30 do 80% fosforu całkowitego. W całej analizowanej grupie liści (27 surowców) udział ten wyniósł średnio 63,2% fosforu całkowitego [46]. Analizowano również nieorganiczny fosfor fosforanowy w ekstraktach wodnych i kwaśnych (2% roztwór kwasu octowego) z liści, korzeni i kłaczy roślin leczniczych [38]. Stwierdzono, że zawartość fosforu fosforanowego w ekstraktach wodnych i octowych wynosiła od 17,8 do 99,1% fosforu całkowitego. Wskazuje to na znaczne zróżnicowanie poziomu nieorganicznego fosforu fosforanowego, w zależności od analizowanej części rośliny i gatunku botanicznego [38].

Podobne wnioski można sformułować na podstawie analizy zawartości P-PO_4 w ekstraktach wodnych otrzymanych z ziół, kwiatów i kory roślin leczniczych [40]. Cechą wspólną badań nad ekstrakcją wodną fosforu nieorganicznego z surowców roślinnych jest to, iż frakcja fosforu nieorganicznego jest dodatnio skorelowana z całkowitą zawartością fosforu w badanym materiale [38–41, 46].

Z badań nad wpływem formy chemicznej fosforu w żywności na przyswajalność innych biopierwiastków wiadomo, że fosfor w postaci fitynianów ogranicza

biodostępność niektórych pierwiastków metalicznych, np. wapnia i żelaza [47]. Z tego względu badania nad biodostępną postacią fosforu mają znaczenie w aspekcie zaopatrzenia organizmu człowieka w pierwiastki niezbędne, szczególnie w przypadku analizy tej formy pierwiastka w roślinach leczniczych i preparatach farmaceutycznych z nich otrzymywanych. Należy tu jednak zaznaczyć, że podstawowym źródłem fosforu dla człowieka jest jego codzienna dieta, a fosfor w postaci nieorganicznej dostarczany wraz z często stosowanymi lekami roślinnymi (naparami i odwarami), może tylko wzbogacać to źródło w pewnym niewielkim stopniu [38–40, 46].

Spośród metod oznaczania fosforu całkowitego i nieorganicznego w materiale roślinnym, najważniejsze i najczęściej stosowane są techniki spektrofotometryczne z zakresu UV/VIS, opierające się na reakcji tworzenia błękitu fosfomolibdenowego [38–41, 45, 46], wanadofosfomolibdenowego [42]. Znane są także przykłady zastosowania w tym celu ICP-AES [48–51].

3. SIARKA I JEJ FORMY CHEMICZNE

Siarka należy również do pierwiastków niezbędnych dla życia roślin oraz człowieka, a jej zawartość w roślinach wynosi od 0,6 do 10 g/kg s.m. [11]. Niezbędność siarki dla roślin wynika z jej roli jako składnika aminokwasów – cysteiny i metioniny, ponadto kwasowych mukopolisacharydów oraz estrów kwasu siarkowego [11, 52]. Wiadomo też, że niektóre rośliny pochodzące z rodziny *Cruciferae*, a także z gatunku *Allium spp.* wykazują zdolność do kumulacji związków siarki [11]. Rośliny pobierają siarkę z gleby w postaci formy nieorganicznej – $S-SO_4$, która następnie ulega przemianom biochemicznym, prowadzącym do wiązania siarki w postaci związków organicznych, np. aminokwasów i innych metabolitów wtórnych [52].

Analiza siarki w roślinach uprawowych obejmuje najczęściej oznaczenie całkowitej jej zawartości, siarki nieorganicznej rozpuszczalnej, czyli $S-SO_4$, oraz występującej w postaci estrów siarki organicznej – siarki ulegającej redukcji kwasem jodowodorowym (*hydroiodic-acid-reducible sulphur*) [53]. Analizowano, obok selenu i chromu, zawartość siarki w chińskiej kapuście celem rozpoznania wpływu zanieczyszczenia wód i gleb na zawartość tych pierwiastków, stwierdzając brak korelacji pomiędzy zawartością analizowanych form siarki – siarki całkowitej i siarczanej(VI) a zawartością aminokwasów (izoleucyny, leucyny, lizyny, metioniny, seryny, treoniny i waliny), jednakże znaleziono taką istotną zależność pomiędzy stężeniem Cr i Se oraz badanych aminokwasów [54].

Oznaczano również zawartość siarki całkowitej w roślinnych surowcach leczniczych i stwierdzono, że na jej poziom, rzędu kilku mg/g s.m., ma wpływ gatunek botaniczny rośliny oraz badana część rośliny – zioła, liście, kwiaty, kwiatostany, itp. [55–58].

Z kolei badania nad zawartością formaldehydu i dwutlenku siarki w produktach spożywczych i ziołach stosowanych w Chinach dostarczyły wiedzy odnośnie

stężenia SO_2 w tych materiałach, wskazując na fakt, iż ten związek siarki może znajdować się na stosunkowo wysokim poziomie w niektórych lekach ziołowych [59]. Przykładem może być mięta (*Mentha piperita L.*), w której oznaczono SO_2 w ilości mniejszej niż $6 \mu\text{g/mL}$ wyciągu roślinnego, a w korzeniu żeń-szenia (*Panax sp.*) w ilości większej niż $100 \mu\text{g/mL}$ wyciągu [59]. Wysoka zawartość dwutlenku siarki w niektórych chińskich ziołach leczniczych, wynikająca ze specyficznego sposobu zabezpieczania ich przed niekorzystnym wpływem drożdży, bakterii i reakcji enzymatycznych, polegającego na okadzaniu ziół oparami siarki [59], może stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka. Z tego względu, zawartość SO_2 winna być monitorowana w surowcach roślinnych pochodzących z Dalekiego Wschodu, podobnie jak zawartość azotanów(III) i (V).

Techniki analityczne stosowane celem oznaczenia siarki całkowitej oraz S-SO_4 w materiale roślinnym opierają się przede wszystkim na metodach spektrofotometrycznych z zakresu UV/VIS [60], z wykorzystaniem automatycznych analizatorów siarki [60], również metodach turbidymetrycznych [55–57], a także ICP-AES [58, 61].

4. ŻELAZO I JEGO FORMY CHEMICZNE

Charakterystycznym pierwiastkiem, który często jest analizowany pod względem zawartości jego form chemicznych w materiale roślinnym, jest żelazo. Wynika to z faktu, iż pierwiastek ten wchodzi w skład niezbędnych dla życia człowieka związków, np. hemoglobiny czy mioglobiny, a także z uwagi na częste niedobory żelaza w diecie [62, 63]. Wiadomo, że żelazo w materiale roślinnym i żywności może występować w postaci Fe^{2+} lub Fe^{3+} , następnie jako żelazo wolne lub skompleksowane. Można też wyróżnić podział na żelazo nierozpuszczalne lub rozpuszczalne [64]. Występowanie żelaza w tych postaciach ma znaczenie przy szacowaniu zawartości formy biodostępnej dla organizmu człowieka. W związku ze znaczeniem żelaza dla życia, podjęto szereg badań mających na celu określenie, w jakiej formie chemicznej pierwiastek ten znajduje się w roślinach leczniczych oraz wodnych naparach z nich uzyskanych.

Podjęto liczne próby oszacowania ilości pierwiastka rozpuszczalnej w wodzie lub innych rozpuszczalnikach, w stosunku do całkowitej ilości żelaza w materiale roślinnym stosowanym w lecznictwie. Przykładem może być oznaczenie zawartości żelaza obok kilkunastu innych pierwiastków (Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Se, Si, Ti, V i Zn) w suchej masie leków ziołowych dostępnych na rynku farmaceutycznym w Polsce, a także zawartości form ulegających ekstrakcji wodą dejonizowaną, rozcieńczonym kwasem solnym i buforem zawierającym pepsynę (odzwierciedla skład chemiczny soku żołądkowego), celem określenia stopnia ekstrakcji oraz wykazania różnic w wydajności ekstrakcji w zależności od użytego rozpuszczalnika [65].

Stwierdzono, że wydajność ekstrakcji zależy nie tylko od rodzaju pierwiastka, ale również od użytego rozpuszczalnika [65]. Zastosowano ekstrakcję prostą (ang. *one-step extraction*) wodą dejonizowaną, rozcieńczonym kwasem solnym oraz buforem zawierającym pepsynę. Żelazo ulegało ekstrakcji w ilości zapewniającej około 10% RDA. Z kolei dla B, Ba, Ca, Mg, Sr i Zn uzyskano najwyższy procent ekstrakcji w stosunku do całkowitej ich zawartości w lekach roślinnych, sięgający co najmniej 50%, w przypadku użycia rozcieńczonego kwasu solnego oraz buforu zawierającego pepsynę, jako ekstrahentów. Z drugiej strony, Al, Cr, Ni i Si ulegały w najmniejszym stopniu ekstrakcji do tych rozpuszczalników, natomiast B, Ca, Mg, Mn i P, przechodziły do roztworu w ilości wynoszącej niemal 20% ich całkowitej zawartości w analizowanym materiale. Najwyższą ze wszystkich analizowanych pierwiastków metalicznych wydajnością ekstrakcji, przewyższającą 80%, charakteryzowały się wapń i magnez.

Na znaczne zróżnicowanie zawartości formy rozpuszczalnej żelaza i innych pierwiastków w wodnym ekstrakcie (naparze), wskazują także Łozak i in. [66]. Autorzy tej pracy oznaczyli techniką ICP-MS i AAS zawartość całkowitą 18 pierwiastków metalicznych (w tym żelaza) oraz jodu i selenu w suchej masie liści mięty pieprzowej oraz liści pokrzywy. Ponadto sporządzili dwa rodzaje naparów i oznaczyli w nich zawartość tych samych pierwiastków wspomnianymi wyżej technikami analitycznymi. Żelazo całkowite oznaczono w ilości odpowiednio: 244 mg/kg (liść mięty) oraz 107 mg/kg (liść pokrzywy). Do naparów przechodziły w największych ilościach takie pierwiastki jak: Sr, Se i I, natomiast najniższe stężenia oznaczono w przypadku baru i żelaza.

Opierając się na wynikach analizy zawartości Fe^{2+} oraz Fe^{3+} stwierdzono, że powyższe formy w wodnych ekstraktach z liści, korzeni i owoców roślin leczniczych stanowią niewielki, rzędu kilku procent udział w całkowitej zawartości pierwiastka w badanym materiale [67]. W związku z tym, analizowane surowce roślinne nie mogą stanowić istotnego źródła żelaza biodostępnego dla człowieka. Ponadto nie stwierdzono istotnej korelacji pomiędzy całkowitą zawartością żelaza a jego formami chemicznymi na +2 i +3 w badanych surowcach leczniczych.

Wnioski te potwierdzają też badania nad żelazem całkowitym i jego formą rozpuszczalną w naparach z roślin leczniczych, uzyskane przez wielu autorów [39, 48–51, 68–81]. Z ich publikacji wynika, że żelazo rozpuszczalne w wodzie stanowi niewielką, kilkuprocentową frakcję jego całkowitej ilości w surowcach roślinnych stosowanych w leczeniu. Przykładem może być analiza zawartości żelaza ulegającego ekstrakcji gorącą wodą destylowaną z owoców i nasion roślin leczniczych, gdzie pomimo stosunkowo wysokiej zawartości Fe całkowitego w niektórych próbkach – *Semen Psylli* (prawie 290 mg/kg s.m.), oznaczono niewielkie ilości Fe(II) w tym samym surowcu – 1,90 mg/kg s.m., co stanowi zaledwie 0,7% całkowitej ilości pierwiastka [39]. Kolejnym przykładem może być analiza zawartości żelaza ulegającego ekstrakcji wodą z próbek *Helichrysi flos*, pochodzących z upraw na Węgrzech, w Polsce i Niemczech, gdzie średnio 8,2% całkowitej ilości żelaza prze-

chodziło do roztworu wodnego, stanowiąc w ten sposób jego formę potencjalnie dostępną dla organizmu człowieka [48].

Wśród metod oznaczania żelaza całkowitego oraz jego form rozpuszczalnych w roztworze wodnym dominują metody spektroskopowe, co zilustrowano w Tabeli 2.

Tabela 2. Techniki analityczne stosowane do oznaczenia form chemicznych żelaza w materiale roślinnym.

W nawiasach podano piśmiennictwo cytowane

Table 2. The analytical techniques applied for determination of chemical forms of iron in plant material.

Literature citations are in parentheses

Technika analityczna	Żelazo całkowite
FAAS lub GFAAS	liście roślin leczniczych [46], liście mięty i pokrzywy [64], liście, korzenie i owoce roślin leczniczych [67], rośliny lecznicze [68–70], wybrane rośliny lecznicze [75–77], rośliny lecznicze z Chin [98–101]
ICP-AES	wybrane rośliny lecznicze [48–51], owoce roślin dziko rosnących [73], wybrane rośliny lecznicze z Turcji [74]
Fe^{2+} i Fe^{3+}	
Spektrofotometria UV/VIS	liście, korzenie i owoce roślin leczniczych [67], <i>Centaurea jacea</i> L., <i>Chrysanthemum leucanthemum</i> L., <i>Plantago lanceolata</i> L., <i>Carex pilulifera</i> L., <i>Veronica officinalis</i> L. [80, 81]
Żelazo całkowite, Fe^{2+} , Fe^{3+}	
Elektroforeza kapilarna (CE)	Różne gatunki herbaty [78, 79]

5. ANALIZA SPECJACYJNA WYBRANYCH PIERWIĄSKÓW

Techniki łączone zastosowano już w latach 70. celem analizy specjacyjnej wybranych pierwiastków śladowych w glebach, osadach i materiale roślinnym [82]. Poprzez kombinację różnych metod ekstrakcji, rozdzielania na kolumnie chromatograficznej jonowymiennej lub żelowej (sączenie molekularne), z takimi technikami detekcji, jak bezpłomieniowa absorpcja atomowa i elektroforeza, uzyskano informacje odnośnie możliwej specjacji wybranych pierwiastków w tkankach roślinnych. Cottenie i in. [82] wykazali na przykładzie miedzi, że prawie cała ilość tego pierwiastka znajduje się w postaci dwóch kompleksów, jednego o charakterze białka o masie cząsteczkowej powyżej 5000 j.m.a., i drugiego, o masie nieco wyższej niż 1000 j.m.a, stanowiły połączenia miedzi z aminokwasami. Potwierdziło to wniosek, że miedź występuje w tkankach roślinnych prawie całkowicie związana (w 98,5%), natomiast ołów i cynk, odpowiednio w 80% i 30% ich całkowitej ilości w badanym materiale.

Analizę specjacyjną zastosowali również Ødegård i Lund [83] do określenia specjacji wybranych metali w naparach herbaty czarnej. Jako narzędzi rozdzielania użyli chromatografię jonowymienną oraz chromatografię wykluczania (sączenia molekularnego), a w celu detekcji rozdzielonych związków metali zastosowali technikę ICP-MS. Analizowany materiał (saszetki herbaty czarnej) można potraktować jako zbliżony pod względem matrycy do herbatek sporządzanych z roślinnych surowców leczniczych. Wyniki badań wykazały, że potencjalnymi ligandami organicznymi dla tych pierwiastków, a szczególnie dla glinu, są związki o charakterze polifenoli o dużej masie cząsteczkowej. Ponadto stwierdzono, że Mg, Mn i Rb są obecne w naparach herbaty głównie jako kationy, podobnie jak Ca, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr i Ba. W przypadku metali bloku *d*, takich jak Fe, Ni, Cu oraz Zn, mogą one tworzyć kompleksy o masie od 4000 do 6000 Da. Z kolei Sr, Ba i Pb mogą być połączone ze związkami o masie cząsteczkowej od 22000 do 28000 Da, a także o masie większej od 75000 Da. Z kolei glin okazał się pierwiastkiem prawie całkowicie skompleksowanym, w odróżnieniu od pozostałych metali. Natura chemiczna tych połączeń nie jest znana, ale Ødegård i Lund [83] wskazują na możliwość zastosowania techniki łączonej LC-MS do identyfikacji związków organicznych tworzących te połączenia.

Również badania nad specjacją manganu w liściach herbaty i otrzymanych z niej naparach poszerzyły wiedzę na temat form tego pierwiastka w popularnie stosowanej używce [84]. Stwierdzono, że opracowany schemat specjacji, polegający na połączeniu ekstrakcji rozpuszczalnikami (ang. *solvent extraction*), następnie HPLC z użyciem kolumn do chromatografii jonowej oraz wykluczania (ang. *size exclusion*), z techniką detekcji w postaci FAAS, pozwolił na wyodrębnienie związków Mn(II) w analizowanym materiale. Z całkowitej ilości manganu w suchej masie liści herbaty, około 30% przechodziło do naparu, z czego 95% oznaczono jako Mn(II), przypuszczalnie w postaci kompleksu $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, natomiast pozostałe 5% stanowiło frakcję związaną organicznie.

W badania nad specjacją pierwiastków metalicznych w materiale roślinnym włączają się w szerokim zakresie prace prowadzone przez Webera i in. [85–97]. Do analizy specjacji żelaza, miedzi i cynku w materiale roślinnym, np. w próbkach chińskiej herbaty zielonej, indyjskiej herbaty czarnej oraz cebuli [85], opracowano schemat analizy specjacyjnej polegający na zastosowaniu techniki łączonej zbudowanej z HPLC i kombinacji detekcji metali za pomocą ETAAS oraz elektrochemicznej dla ich ligandów – techniką woltamperometrii cyklicznej [85–87]. Z kolei dążąc do rozpoznania specjacji platyny w trawach, zastosowano HPLC w połączeniu z różnymi technikami elektrochemicznymi, takimi jak: amperometria pulsacyjna, woltamperometria adsorpcyjna oraz spektrofotometrię UV/VIS [88–90]. Stwierdzono, że opracowany system do analizy specjacyjnej pozwala na analizę specjacji związków platyny o niskiej masie cząsteczkowej, o charakterze oligosacharydów. Prace nad specjacją żelaza w trawach i zbożach wskazują na możliwość sprzężenia HPLC z ESI-MS oraz elektroforezą kapilarną [96, 97]. Ponadto zidenty-

fikowano związki z grupy fitosyderoforów oraz pochodne nikotynamidu, jako prawdopodobne ligandy wiążące żelazo, cynk i miedź w analizowanych roślinach.

Zastosowano też opracowany schemat analizy specjacyjnej (sprzężenie SEC-HPLC z technikami detekcji z obszaru spektrofotometrii UV/VIS i elektrochemicznych – amperometria pulsacyjna i kulometria – oraz AAS dla metali) do analizy specjacji Mg, Mn i Zn w wodnych ekstraktach otrzymanych z wybranych roślinnych surowców leczniczych – *Folium Betulae*, *Menthae* i *Salviae* oraz *Radix Valerianae* i *Taraxaci*. Stwierdzono, że magnez i mangan mogą być związane z węglowodanami o masie cząsteczkowej od 300 do 600 Da, natomiast w przypadku cynku, przypuszczalnie jest on związany z polifenolami [95].

Badania nad specjacją wybranych metali w tradycyjnych lekach roślinnych stosowanych w Chinach dostarczyły wiedzy odnośnie specjacji żelaza, manganu, cynku oraz arsenu i antymonu [98–101]. Schemat analizy specjacyjnej opierał się na połączeniu ekstrakcji wodą i n-oktanołem z detekcją metali przy użyciu FAAS [98–100] lub HGAFS [101]. Model ekstrakcji odzwierciedlał tradycyjny sposób przygotowania odwarów (*Decocta*), a następnie uwzględniał podział frakcji analizowanego metalu pomiędzy n-oktanol i wodę. Ponadto uwzględniono wpływ odczynu w poszczególnych odcinkach przewodu pokarmowego, w postaci pH charakterystycznego dla śliny (6,5), żołądka (1,3) oraz jelit (7,6), na zawartość metali w poszczególnych ekstraktach. Stwierdzono, że największy wpływ na oznaczane w odpowiednich frakcjach ilości analizowanych pierwiastków miały odczyn środowiska oraz podział pomiędzy fazę wodną a alkoholową. Uzyskano też charakterystyczne dla poszczególnych roślin różnice w zawartości Fe, Mn, As i Sb, wynikające z odmiennego składu chemicznego każdej z analizowanych roślin leczniczych, co wskazywałoby na istotny wpływ czynnika genetycznego (gatunek rośliny) i środowiskowego (gleba, opady itp.) na to zróżnicowanie.

PODSUMOWANIE

Analiza form chemicznych wybranych pierwiastków niemetalicznych – azotu, fosforu i siarki – jak również niezbędnych dla życia pierwiastków metalicznych w materiale roślinnym stosowanym w lecznictwie, jest dziedziną o bardzo ważnym znaczeniu poznawczym i praktycznym. Umożliwia ona prawidłową ocenę zmian zachodzących w składzie chemicznym roślin leczniczych, uwarunkowanych z jednej strony zmiennością genetyczną gatunków roślin, a z drugiej, będących efektem zmian w środowisku spowodowanych przez działalność człowieka – czynnika antropogenicznego.

Prawidłowe oszacowanie zawartości form chemicznych pierwiastków umożliwia analiza ich specjacji, którą definiuje się jako występowanie danego pierwiastka w różnych związkach chemicznych. Jest to niezwykle ważne z uwagi na fakt, że formy te są następnie wprowadzane w postaci naparów czy herbatek do organizmu człowieka, wpływając na jego stan zdrowotny.

W przypadku azotu i siarki, istotna jest analiza N-NO₂, N-NO₃ i SO₂, ze względu na potencjalnie niekorzystny wpływ tych form na zdrowie człowieka. Natomiast w przypadku fosforu ważna jest analiza jego formy nieorganicznej – P-PO₄, która może wiązać niezbędne dla organizmu człowieka pierwiastki, takie jak Ca i Fe i ograniczać ich bioprzyswajalność. Ponadto, analizując literaturę można stwierdzić, że wyniki badań nad zawartością form chemicznych niemetalu w roślinach leczniczych oraz w lekach roślinnych dostarczają wciąż nowej wiedzy na ten temat. Wynika stąd że poziom form chemicznych niemetalu, szczególnie azotanów(V) i (III), a także SO₂, winien być stale monitorowany, ponieważ w niektórych roślinach stosowanych w lecznictwie może zbliżyć się do najwyższego dopuszczalnego stężenia.

Z kolei biorąc pod uwagę aktualny stan wiedzy i ciągły rozwój technik analitycznych, a szczególnie tzw. technik łączonych, można stwierdzić, iż stale poszerza się zakres informacji o potencjalnie biodostępnych formach chemicznych takich pierwiastków, jak żelazo, cynk, mangan, magnez, platyna i wielu innych. Pozwala to mieć nadzieję, że w przyszłości o prawidłowej ocenie jakości roślinnych surowców leczniczych i uzyskiwanych z nich ekstraktów, będzie decydowała nie tylko ich analiza pod względem zawartości składników biologicznie czynnych czy całkowitej zawartości pierwiastków, ale również, a może przede wszystkim, analiza ich form biodostępnych dla organizmu człowieka.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. Apostoli, *Fres. J. Anal. Chem.*, 1999, **363**, 499.
- [2] P. Koniecznyński, M. Wesołowski, *Farm. Pol.*, 2004, **60**, 147.
- [3] E. Hywel Evans, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, **376**, 311.
- [4] A. Sanz-Medel, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **381**, 1.
- [5] J. Szpunar, *Analyst*, 2005, **130**, 442.
- [6] A. Kot, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.*, 2000, **19**, 69.
- [7] S. Janicki, M. Sznitowska, *Farmacja stosowana*, PZWL, wyd. IV, Warszawa 2003.
- [8] 44th Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Evaluation of certain food additives and contaminants, Geneva 1995.
- [9] Recommended Dietary Allowances, National Research Council, National Academy Press, Washington, D. C. 1989.
- [10] J. Kopcewicz, S. Lewak (red.), *Fizjologia roślin*, PWN, Warszawa 2002.
- [11] B. Markert, *Vegetatio*, 1992, **103**, 1.
- [12] E. Simonne, H.A. Mills, J.B. Jones, D.A. Smittle, C.G. Hussey, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1994, **25**, 943.
- [13] M.E. Watson, T.L. Galliher, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 2001, **32**, 2007.
- [14] I. Matejovič, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1995, **26**, 2217.
- [15] I. Matejovič, M. Bieliková, *Fres. J. Anal. Chem.*, 1994, **349**, 559.
- [16] C. Zhou, J. Shen, F. Zhang, S. Guo, Z. Rengel, C. Tang, *Plant & Soil*, 2001, **235**, 143.
- [17] S. Kohlmünzer, *Farmakognozja, podręcznik dla studentów farmacji*, PZWL, wyd. V, Warszawa 1998.

- [18] M. Ćustiĉ, M. Horvatiĉ, A. Butorac, Sc. Hort., 2002, **92**, 205–215.
- [19] M. Jimidar, C. Hartmann, N. Cousement, D.L. Massart, J. Chromat. A, 1995, **706**, 479.
- [20] C. Cruz, M.A. Martins Louçao, J. Plant Nutr., 2002, **25**, 1185.
- [21] W.F. McClure, B. Crowell, D.L. Stanfield, S. Mohapatra, S. Morimoto, G. Batten, J. Near Infrared Spectrosc., 2002, **10**, 177.
- [22] J.R. Heckman, R. Samulis, P. Nitzsche, Hort Sci., 2002, **37**, 783.
- [23] L. Bensaddek, F. Gillet, J.E.N. Saucedo, M.A. Fliniaux, J. Biotechnol., 2001, **85**, 35.
- [24] W.W. Wilhelm, S.L. Arnold, J.S. Schepers, Agron. J., 2000, **92**, 186.
- [25] F.U. Afifi, B. Abu-Irmaileh, J. Ethnopharm., 2000, **72**, 101–110.
- [26] S.E. Atawodi, A.G. Lamorde, B. Spiegelhalter, R. Preussmann, Food Chem. Toxic., 1995, **33**, 43.
- [27] S.E. Atawodi, Food Chem. Toxic., 2003, **41**, 551.
- [28] B. Haghigi, A. Tavassoli, Fres. J. Anal. Chem., 2001, **371**, 1113.
- [29] A. Moĉko, W. Waclawek, Bromat. Chem. Toksykol., 2005, **38**, 41.
- [30] W. Waclawek, M. Bozym, A. Jagiełło, A. Moĉko, Chem. Inż. Ekol., 2000, **7**, 915.
- [31] E. Szydłowska, S. Zaręba, W. Szydłowski, Bromat. Chem. Toksykol., 2002, **35**, 357.
- [32] E. Szydłowska, S. Zaręba, W. Szydłowski, K. Bolibok, Bromat. Chem. Toksykol., 2003, **36**, 327.
- [33] E. Szydłowska, S. Zaręba, W. Szydłowski, Bromat. Chem. Toksykol., 2004, **37**, 71.
- [34] E. Szydłowska, S. Zaręba, W. Szydłowski, Bromat. Chem. Toksykol., 2005, **38**, 157.
- [35] M. Śmiechowska, J. Newerli-Guz, P. Dmowski, Bromat. Chem. Toksykol., 2003, **36**, 321.
- [36] V.M. Russo, S.V. Karmarkar, Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1998, **29**, 245.
- [37] C. Cruz, M.A. Martins-Louçao, *Determination of ammonium concentrations in soils and plant extracts*, [w:] *Nitrogen in sustainable ecosystem: from the cell to the plant*, red. M.A. Martins- -Louçao i S.H. Lips, Backhuys Publishers, Leiden 2000.
- [38] P. Koniecznyński, M. Wesołowski, Chem. Anal. (Warsaw), 2007, **52**, 243.
- [39] P. Koniecznyński, M. Wesołowski, Acta Pol. Pharm. – Drug Res., 2007, **64**, 385.
- [40] P. Koniecznyński, M. Wesołowski, Chem. Spec. Bioavail., 2007, **19**, 111.
- [41] P. Koniecznyński, M. Wesołowski, Polish J. Environ. Stud., 2007, **16**, 785.
- [42] J.V.G. Adelantado, F.B. Reig, A.P. Garcia, V.P. Martinez, Talanta, 1983, **30**, 974.
- [43] G. Hanrahan, T.M. Salmassi, C.S. Khachikian, K.L. Foster, Talanta, 2005, **66**, 435.
- [44] A.H. Alsaedi, A.M. Elprince, Agron. J., 2000, **92**, 336.
- [45] J.S. Sun, R.J. Simpson, R. Sands, Tree Physiol., 1992, **11**, 315.
- [46] P. Koniecznyński, M. Wesołowski, Food Chem., 2007, **103**, 210.
- [47] A. Duhan, N. Khetarpaul, S. Bischnoi, Food Chem., 2002, **78**, 9.
- [48] E. Lemberkovics, E. Czinner, K. Szentmihályi, A. Balázs, E. Szőke, Food Chem., 2002, **78**, 119.
- [49] K. Szentmihályi, M. Then, Acta Aliment., 2000, **29**, 43.
- [50] E. Máday, K. Szentmihályi, M. Then, E. Szőke, Acta Aliment., 2000, **29**, 51.
- [51] K. Szentmihályi, G. Taba, C. Lado, J. Fodor, M. Then, E. Szőke, Acta Aliment., 2005, **34**, 161.
- [52] K. Saito, Curr. Opin. Plant Biol., 2000, **3**, 188.
- [53] D.G. Maynard, J.W. Stewart, J.R. Bettany, Can. J. Soil Sci., 1983, **63**, 387.
- [54] D.A. Moreno, G. Villora, M.T. Soriano, N. Castilla, L. Romero, J. Environ. Man., 2005, **74**, 89.
- [55] M. Wesołowski, P. Koniecznyński, Chem. Anal. (Warsaw), 1996, **41**, 377.
- [56] M. Wesołowski, P. Koniecznyński, Chem. Anal. (Warsaw), 2001, **46**, 697.
- [57] M. Wesołowski, P. Koniecznyński, Int. J. Pharm., 2003, **262**, 29.
- [58] P.R.K. Reddy, S.J. Reddy, Chemosphere, 1997, **34**, 2193.
- [59] S. Wang, X. Cui, G. Fang, Food Chem., 2007, **103**, 1487.
- [60] T.F. Guthrie, L.E. Lowe, Can. J. For. Res., 1984, **14**, 470.
- [61] F. Zhao, S.P. McGrath, A.R. Crosland, Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1994, **25**, 407.

- [62] L. Stuhne-Sekalec, S.X. Xu, J.G. Parkes, N.F. Olivieri, D.M. Templeton, *Anal. Biochem.*, 1992, **205**, 278.
- [63] P.T. Lieu, M. Heiskala, P.A. Peterson, Y. Yang, *Mol. Asp. Med.*, 2001, **22**, 1.
- [64] K.J.H. Wienk, J.J.M. Marx, A.C. Beynen, *Eur. J. Nutr.*, 1999, **38**, 51.
- [65] A. Leśniewicz, K. Jaworska, W. Żyrmicki, *Food Chem.*, 2006, **99**, 670.
- [66] A. Łozak, K. Sołtyk, P. Ostapczuk, Z. Fijałek, *Sci. Total Environ.*, 2002, **289**, 33.
- [67] P. Koniecznyński, M. Wesołowski, *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2005, **38**, 305.
- [68] P. Kalny, Z. Fijałek, A. Daszczuk, P. Ostapczuk, *Sci. Total Environ.*, 2007, **381**, 99.
- [69] O.J. Omolo, S.C. Chhabra, G. Nyagah, *J. Ethnopharm.*, 1997, **58**, 97.
- [70] S. Zareba, J. Błoniarz, M. Rahnama, *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2003, **36**, 317.
- [71] A. Leśniewicz, W. Żyrmicki, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 2003, **34**, 629.
- [72] S. Ra•i•, A. Onjia, S. Dogo, L. Slavkovi•, A. Popovi•, *Talanta*, 2005, **67**, 233.
- [73] M. Plessi, D. Bertelli, G. Rastelli, A. Albasini, A. Monzani, *Fres. J. Anal. Chem.*, 1998, **361**, 353.
- [74] S. Bařgel, S.B. Erdemoglu, *Sci. Total Environ.*, 2006, **359**, 82.
- [75] S.S. Ra•i•, S.M. Dogo, L.J. Slavkovi•, *Microchem. J.*, 2006, **84**, 93.
- [76] S. Ra•i•, A. Onjia, B. Potkonjak, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2003, **33**, 845.
- [77] R. Chizzola, Ch. Franz, *Angew. Bot.*, 1996, **70**, 52.
- [78] J. Harms, G. Schwedt, *Fres. J. Anal. Chem.*, 1994, **350**, 93.
- [79] S. Schaffer, P. Gareil, C. Dezael, D. Richard, *J. Chromatogr. A*, 1996, **740**, 151.
- [80] A. Quinteros, R. Farre, M.J. Lagarda, *Food Chem.*, 2001, **75**, 365.
- [81] A. Zohlen, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 2000, **31**, 481.
- [82] A. Cottenie, R. Camerlynck, M. Verloo, A. Dhaese, *Pure Appl. Chem.*, 1979, **52**, 45.
- [83] K.E. Ødegård, W. Lund, *J. Anal. Atom. Spectr.*, 1997, **12**, 403.
- [84] Y. Özdemir, S. Güçer, *Food Chem.*, 1998, **61**, 313.
- [85] G. Weber, *Chromatografia*, 1988, **26**, 133.
- [86] G. Weber, *Anal. Chim. Acta*, 1990, **232**, 377.
- [87] G. Weber, *Fres. J. Anal. Chem.*, 1991, **340**, 161.
- [88] J. Messerschmidt, F. Alt, G. Tölg, *Electrophoresis*, 1995, **16**, 800.
- [89] G. Weber, F. Alt, J. Messerschmidt, *Fres. J. Anal. Chem.*, 1998, **362**, 209.
- [90] F. Alt, J. Messerschmidt, G. Weber, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **359**, 65.
- [91] G. Weber, J. Messerschmidt, *Fres. J. Anal. Chem.*, 2000, **367**, 356.
- [92] G. Weber, J. Messerschmidt, A. von Bohlen, F. Alt, *Fres. J. Anal. Chem.*, 2001, **371**, 921.
- [93] G. Weber, G. Neumann, C. Haake, V. Römheld, *J. Chromat. A*, 2001, **928**, 171.
- [94] G. Weber, G. Neumann, V. Römheld, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **373**, 767.
- [95] G. Weber, P. Koniecznyński, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, **375**, 1067.
- [96] Y. Xuan, E.B. Scheuermann, A.R. Meda, H. Hayen, N. von Virén, G. Weber, *J. Chromat. A*, 2006, **1136**, 73.
- [97] Y. Xuan, G. Weber, A. Manz, *J. Chromat. A*, 2006, **1130**, 212.
- [98] S. Li, N. Deng, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2003, **32**, 51.
- [99] S. Li, N. Deng, F. Zheng, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2004, **14**, 505.
- [100] S. Li, F. Zheng, X. Liu, W. Cai, *Phytochem. Anal.*, 2005, **16**, 405.
- [101] H. Sun, F. Qiao, R. Suo, L. Li, S. Liang, *Anal. Chim. Acta*, 2004, **505**, 255.

Praca wpłynęła do Redakcji 16 października 2007

Z BIEŻĄCYCH PRAC CHEMIKÓW POLSKICH

**BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO
ŻYWICOPODOBNEJ MATERII
ZNALEZIONEJ W POSTACI INKLUZJI
W WĘGLU KAMIENNYM**

**CHEMICAL CHARACTERIZATION OF AN UNKNOWN
RESINOUS MATERIAL FOUND IN COAL SEAMS**

Wiesław Z. Antkowiak

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

Abstract
Wprowadzenie
Przeprowadzone badania
Wnioski końcowe
Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Wiesław Z. Antkowiak swoją przygodę z nauką rozpoczął jako zastępca asystenta w 1954 r. na Uniwersytecie Poznańskim (UAM), gdzie w Katedrze Chemii Organicznej, kierowanej przez profesora Jerzego Suszko, ukończył studia chemiczne w 1955 r., doktoryzował się w 1959 r. i habilitował w 1967 r. Tytuł profesora nadzwyczajnego uzyskał w 1978 r. W latach 1960–61 odbywał staż podoktorski w National Research Council w Ottawie (Kanada), a w latach 1981–82 prowadził badania naukowe w National Institutes of Health w Bethesda, MD., USA. Pełnił funkcję kierownika

Zakładu Chemii Organicznej (1973–1976), kierownika Zakładu Spektrochemii Organicznej (1977–2002), prodziekana Wydziału Chemii (1981–1984), a następnie dziekana Wydziału Chemii UAM (1984–1985, odwołany z przyczyn politycznych). Jego główne zainteresowania, realizowane w badaniach naukowych i działalności dydaktycznej, dotyczyły syntezy i mechanizmów reakcji oraz określenia struktury i konfiguracji związków organicznych, szczególnie pochodzenia naturalnego (jak np. terpeny, alkaloidy, toksyny grzybowe i kwasy nukleinowe), a także metod spektroskopowych (głównie NMR) w zastosowaniu do badań związków organicznych. Od 1954 jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego (1968–69 członek Zarządu Głównego). W latach 1962–82 współpracował z Chemical Abstract Service of the American Chemical Society. Członek Rad Naukowych IChO PAN w Warszawie (1981–1999) i IChB PAN w Poznaniu (od 1981 do dziś).

ABSTRACT

An inhomogeneous resinous material of a yellow to tea-like colour and of an elastic to hard consistency was found as a thin layer inserted between coal seams. An explanation of its origin and chemical composition is now being of particular interest to geologists. The resin was found to be composed of carbon, hydrogen, nitrogen and, by assumption, oxygen. The radiocarbon dating measurement carried out on the raw resin gave a value of 8490 ± 50 years BP and an explanation of this result is suggested. Only about one third of the raw resin was soluble in organic solvents at temperatures below 100°C . The etched insoluble amorphous residue that stays solid up to 260°C and reveals carbonyl absorption in IR, when subjected to transesterification in methanol at reflux in the presence of sodium methoxide yielded quantitatively a soluble in chloroform product, which shows an optical activity and proved to be a difficult to separate mixture of methyl esters and alcoholic moiety. The etching of the raw resin with hot water gave an optically inactive mixture of *double homologues* of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene) glycol structure, that differ one from the other in a number of methylene and oxyethylene groups. The product revealed a characteristic ESI-MS spectrum, the pattern of which could be seen in almost every fraction obtained by extraction of the raw resin with different organic solvents or its transesterification product mixture. The physical properties, other than ESI-MS, showed in the resinous material the presence of some additional components different from polyethylene-polypropylene glycol homologues. The polyurethane character of the resin was demonstrated by identification of bis(4-isocyanatophenyl)methane in the chloroform extract of the raw resin as a secondary product formed in the thermal conditions of GC-MS, and of bis[4-(methoxycarbonylamino)phenyl]methane which occurred in the transesterification product mixture. Additionally, the presence of methyl 9-octadecenoate, accompanied by methyl esters of other fatty acids, was also determined. Finally, after several repeated column and plate chromatographic separations, two „homogeneous” substances of $[\alpha]_{\text{D}} = +25.7^{\circ}$ and $+20.2^{\circ}$, respectively, the main components responsible for the optical activity of most resinous fractions, were isolated from the transesterification product mixture. The principal products of these „chromatographically pure” substances turned out to have the adduct structure of methyl ricinoleate and bis(4-isocyanatophenyl)methane. It was proved that in the case of a compound revealing the higher specific rotation, two molecules of methyl ricinoleate were bound, using their OH functions, to one molecule of diisocyanate, giving bis[4-(1-methoxy-1-oxo-9-octadecen-12-yloxy-carbonylamino)phenyl]methane. The molecular structure of a compound with lower specific rotation was composed of one molecule of methyl ricinoleate and one molecule of methanol, both bound to diisocyanate to give [4-(1-methoxy-carbonylamino)phenyl][4-(1-methoxy-1-oxo-9-octadecen-12-yloxy-carbonylamino)phenyl]methane. No components were found of a structure which might indicate the ancient, natural origin of the resinous material.

Keywords: resinous inclusions in coal, poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene) glycol, double homologue mixture, methyl ricinoleate, urethanes derived from bis(4-isocyanatophenyl)methane, ESI mass spectra

Słowa kluczowe: żywicopodobne inkluzje w węglu kamiennym, glikol polioksyetylenowo-polioksypropylenowy, mieszanina podwójnych homologów, rycynolan metylu, uretany pochodne bis(4-izocyjanianofenylo)metanu, widma ESI-MS

WPROWADZENIE

Podejmując realizację projektu badawczego, polegającego na ustaleniu składu chemicznego organicznej materii pozyskanej ze środowiska naturalnego, wierzymy nie tylko, że zadanie będzie ciekawe i fascynujące, a uzyskane wyniki pozwolą odpowiedzieć na postawione na wstępie badań pytanie o charakterze czysto chemicznym, ale również, że wartość tych wyników może być tak znacząca, iż okażą się przydatne przy uogólnianiu i interpretacji zjawisk z odległych z pozoru dziedzin, takich jak biologia, geologia czy medycyna. Najczęściej, w mniejszym lub większym stopniu te nadzieje się spełniają, w odniesieniu do materii wytworzonej i zdeponowanej w wyniku naturalnych procesów towarzyszących przemianom zachodzącym podczas rozwoju naszej planety. Niekiedy jednak wysiłek badacza prowadzi do rozczarowań, i to nie z powodu niemożności rozwiązania problemu z przyczyn wynikających z niedoskonałości aparatury czy metod badawczych, lecz z powodu podjęcia badań materii, której obecność w środowisku naturalnym jest wynikiem brutalnej ingerencji człowieka w to środowisko. Rozczarowanie towarzyszące takiemu wydarzeniu w badaniach naukowych nie musi być jednak całkowite, pozostaje bowiem satysfakcja z możliwości poznania, odkrycia określonej tajemnicy pochodzącej ze środowiska z pozoru naturalnego, którego stopnia dewastacji spowodowanej działalnością człowieka, w momencie podejmowania badań, nie można było ustalić z przyczyn obiektywnych. Wykorzystanie wiedzy i umiejętności posługiwania się nowoczesnym warsztatem badawczym w planowaniu doświadczeń oraz wyciąganiu wniosków z poczynionych obserwacji i dochodzenie w ten sposób do prawdy jest z pewnością fascynujące samo w sobie, nawet jeżeli ostateczny wynik tych poczyniń okaże się nie w pełni satysfakcjonujący. Słuszność takiego podejścia do nieznanego problemu badawczego postaram się wesprzeć opisem działań (podjętych i realizowanych z dużym entuzjazmem i zaangażowaniem, na jaki z pewnością zasługują strukturalne badania produktów naturalnych), które niestety doprowadziły do wniosku, że analizowany materiał jest wytworem współczesnej działalności przemysłowej człowieka.

PRZEPROWADZONE BADANIA

Obiektem badań, zainspirowanych zainteresowaniem geologów, były bryłki węgla kamiennego zawierające inkluzje w postaci warstw o grubości kilku milimetrów, wyraźnie odróżniających się od węgla barwą i konsystencją. Zgodnie z otrzymaną informacją, materiał ten pochodził z kopalni „Bielszowice” na Górnym Śląsku i był handlowo dostępny jako środek opałowy (Rys. 1).



Rysunek 1. Bryłka węgla z widocznymi warstwami organicznej materii inkluzyjnej
Figure 1. A coal lump containing some organic inclusions (indicated by arrows)

Analiza składu elementarnego materii inkluzyjnej, nazywanej dalej żywicą, wykazała, że jest to substancja organiczna zawierająca oprócz węgla, wodoru i azotu (oraz tlenu – przez założenie), także śladowe ilości siarki, w następującej wzajemnej relacji atomów tych pierwiastków: $C_{747}H_{1162}N_{38}O_{187}S$. Nie stwierdzono obecności chlorowców, a obecność fluoru i fosforu w żywicy wykluczono na podstawie braku absorpcji w ^{19}F i ^{31}P NMR, natomiast brak popiołu po spaleniu wskazywał na brak elementów nieorganicznych w tej substancji.

Przystępując do badań żywicopodobnego materiału inkluzyjnego zakładano, że może być zarówno produktem naturalnych przemian organizmów roślinnych, jak i produktem działalności współczesnej cywilizacji. Uzasadnieniem pierwszej możliwości jest powszechnie znane zjawisko występowania żywic i materiałów pokrewnych pochodzenia roślinnego [1–5], między innymi jako inkluzje w pokładach węglowych, natomiast w drugim przypadku inkluzje o charakterze żywicy syntetycznej mogą być wynikiem np. składowania odpadów przemysłowych, stosowania spieniających środków gaśniczych lub klejów inkluzyjnych, wzmacniających stropy wyrobisk węglowych.

Ocena wstępna badanego materiału inkluzyjnego nie rozstrzygała problemu pochodzenia żywicy, a w szczególności nie wykluczała jej naturalnego charakteru. Materiał wykazywał zróżnicowaną konsystencję od elastycznej (o barwie jasno żółto-zielonej) do szklistej (koloru ciemnej herbaty – bursztynu), co mogło być spowodowane różnym stopniem jego maturacji. Wiek żywicy oznaczony metodą opartą na zawartości izotopu ^{14}C wynosi około 8,5 tys. lat [6]. Wartość ta, we wstępnej ocenie, jest zbyt duża, jak dla produktu współczesnej produkcji przemysłowej, i stanowczo zbyt mała, jak na inkluzje pochodzenia naturalnego zawarte w pokładach węglowych, dlatego problem ten wymagał głębszego przeanalizowania uwzględniającego poczynione w dalszych doświadczeniach ustalenia.

Substancję o charakterze żywicy, po jej oddzieleniu mechanicznym od warstw węgla za pomocą skalpela, poddano najpierw trawieniu rozpuszczalnikami organicznymi o różnej polarności, w wyniku czego jedynie 30–40% materii rozpuściło się w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach o temp. wrzenia nie przekraczającej 100°C (zrezygnowano z ekstrakcji wytrawionej żywicy wrzącą pirydyną, mimo iż prowadziła do uzyskania dodatkowych ilości produktu rozpuszczalnego w CHCl_3 , ze względu na jego smolistą konsystencję, sugerującą rozpad wyjściowej struktury chemicznej). Analizowane ekstrakty pozapirydynowe, jak wynikało z oznaczeń spektroskopowych i TLC, stanowiły złożone mieszaniny indywiduów chemicznych, takich jak m.in. długołańcuchowe węglowodory oraz ich alkoholowe i estrowe pochodne. Frakcje uzyskane bardziej od heksanu polarnymi rozpuszczalnikami organicznymi wykazywały ponadto obecność związków zawierających w cząsteczkach fragmenty o strukturze para dipodstawionych pierścieni benzenowych, a co więcej frakcje te wykazywały czynność optyczną. Jednak, poza tą właściwością, niejednorodnie chemicznie substancje, wyodrębnione z surowej żywicy różnymi rozpuszczalnikami, nie wykazywały wspólnych cech strukturalnych mogących posłużyć do określenia przypuszczalnej budowy cząsteczkowej nierozpuszczalnej części żywicy, dlatego materiał ten stał się głównym obiektem dalszych badań.

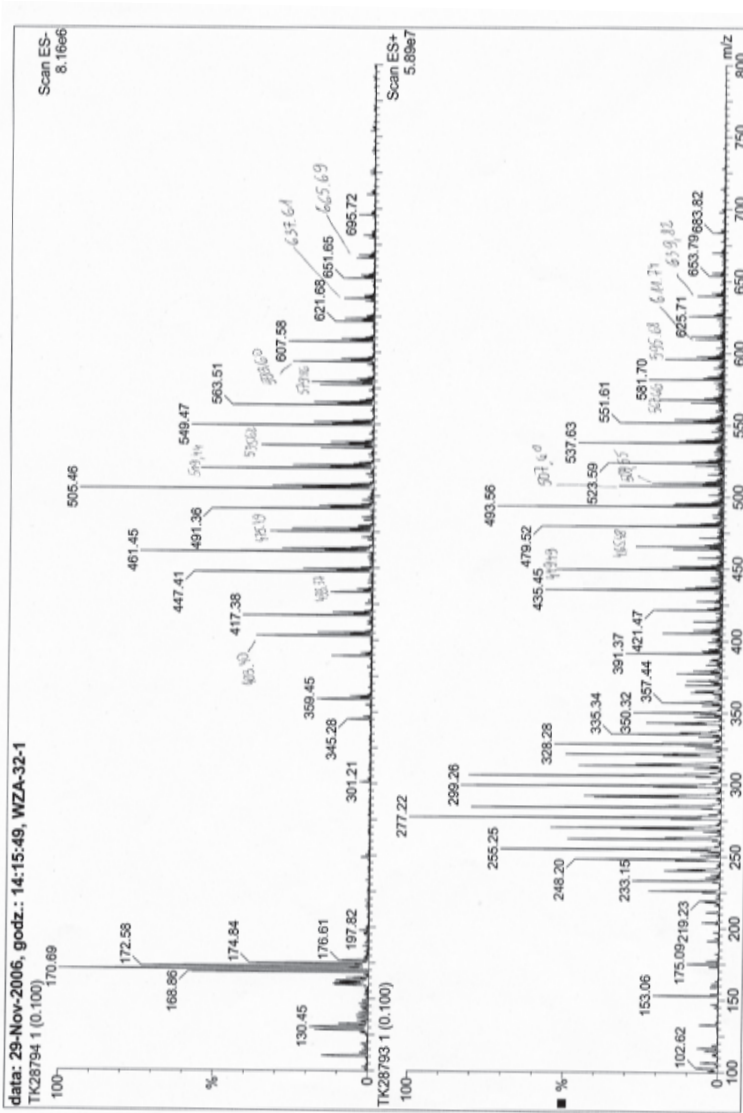
Wytrawiona rozpuszczalnikami żywica stanowiła niekryształiczne, nietopiące się do temperatury 260°C ciało stałe, którego absorpcja w podczerwieni, w zakresie 1750–1700 cm^{-1} , wskazywała na obecność grup karbonylowych w strukturze cząsteczkowej jego składników chemicznych. Zastosowanie metod chromatograficznych i spektroskopowych w procesie ustalenia struktury składników żywicy wymagało zwiększenia jej rozpuszczalności przez przeprowadzenie kontrolowanego rozpadu cząsteczek do jednostek o mniejszej masie. W podobnych przypadkach, w celu przeprowadzenia analizy żywic naturalnych, stosuje się najczęściej metodę THM (ang. *Thermally assisted hydrolysis and methylation*) [7, 8], której jednak przydatność do materii o zupełnie nieznannej strukturze jest wątpliwa, jako że jest oparta na trudnych do kontroli procesach pirolitycznych poprzedzających metylowanie za pomocą wodorotlenku tetrametyloamoniowego (TMAH) powstałych przejściowo kwasów karboksylowych. Z tego powodu, problem rozpuszczalności rozwiązano przez podanie wytrawionej rozpuszczalnikami żywicy procesowi transestryfikacji w metanolu lub hydrolizie w środowisku alkalicznym, co spowodowało w obu przypadkach całkowite rozpuszczenie się żywicy. Proces metanolizy okazał się bardziej efektywny, gdyż pozwalał uniknąć tworzenia się kłopotliwych emulsji podczas ekstrakcji wodnych roztworów alkalicznych.

Niestety, zarówno trawienie surowej żywicy, jak i produktu jej metanolizy (lub hydrolizy) rozpuszczalnikami o różnej polarności, a także próby rozdzielenia metodą chromatografii kolumnowej nie prowadziły do uzyskania jednorodnych składników badanych mieszanin, co zdecydowanie utrudniało analizę strukturalną, eliminując szereg możliwości wynikających z tradycyjnie stosowanych metod badawczych. W niektórych tylko przypadkach strukturę pojedynczych składników można było

określić z dużym prawdopodobieństwem, bez ich izolacji, na podstawie danych spektralnych, w szczególności uzyskanych w spektrometrii mas (ang. **Electron Impact Ionization Mass Spectrometry**, **High Resolution Mass Spectrometry**, **Gas Chromatography-Mass Spectrometry**, odpowiednio EI-MS, HR-MS, GC-MS). W przypadku jednorodnej substancji, każda oznaczona właściwość fizyczna jest właściwością badanego związku, natomiast w przypadku mieszanin, oznaczona właściwość jest albo średnią wartością poszczególnych składników (widma IR i NMR, skład elementarny, skręcalność optyczna itp.), albo wybiórczo jednego z nich, wykazującego np. większą lotność (EI-MS, GC-MS) lub większą skłonność do jonizacji w wyniku przyłączenia kationu lub anionu (ESI-MS).

Mimo argumentów mogących świadczyć o naturalnym pochodzeniu żywicy (np. czynność optyczna), oznaczenie widm masowych metodą *electrospray ionization* wymusiło zweryfikowanie takiej koncepcji. Podstawowy obraz widma ESI-MS wykazywał wyraźną zależność rozkładu normalnego intensywności sygnałów i, w szczególności w zakresie jonów dodatnich, był bardzo podobny w przypadku różnych ekstraktów, niezależnie od polarności rozpuszczalnika użytego do trawienia żywicy lub produktu jej metanolizy. Widmo takie zapoczątkowane było najczęściej sygnałem o najmniejszej intensywności przy ok. 300 Da, następnie obejmowało wiele sygnałów, w tym o największej intensywności przy 480 Da lub 494 Da, i kończyło się sygnałem o najmniejszej intensywności przy m/z większym od 600 Da. [Poza tym zakresem sygnałów o dużej intensywności, można było również zaobserwować podobny obraz widma jonów występujących w śladowych ilościach, przez mechaniczne zwiększenie intensywności sygnałów. Widmo o takim samym rozsunięciu linii, leżące w zakresie wykraczającym poza 1000 Da, oznaczono metodą ang. **Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight-Mass Spectrometry**, MALDI-TOF-MS].

Ten podstawowy obraz, który w szeregu przypadkach uzupełniały dodatkowe sygnały, charakteryzował się szczególną konstrukcją wynikającą z nałożenia się kilku podobnych do siebie zespołów linii odległych od siebie o stałą wartość 14 Da, przy czym odległość odpowiednich linii w kolejnych, sąsiednich zespołach wynosiła 44 Da (Rys. 2).



Rysunek 2. Widmo ESI-MS jonów ujemnych $[M + Cl]^-$ oraz dodatnich $[M + H + Na + HCO_2H]^{2+}$ i $[M + Na]^+$ mieszaniny podwójnych homologów o wzorze $HO(CH_2CH_2O)_4[CH(CH_3)CH_2O]_6H$. Charakterystyczny obraz widma jonów $[M + Na]^+$ obejmujący zakres m/z od 300 do ponad 600 Da był najczęstszą obserwowaną w tym badaniu. Figure 2. An ESI-MS spectrum of the negatively and positively charged ions, $[M + Cl]^-$, $[M + H + Na + HCO_2H]^{2+}$ and $[M + Na]^+$, of double homologue mixture of general structure $HO(CH_2CH_2O)_4[CH(CH_3)CH_2O]_6H$. The characteristic pattern of $[M + Na]^+$ ions occurring in the m/z range from 300 to above 600Da was the most frequently observed

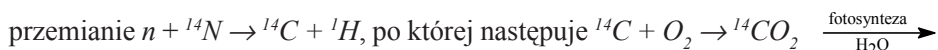
Obraz taki można było zaobserwować nie tylko w przypadku widma jonów dodatnich $[M + Na]^+$ (niekiedy także $[M + K]^+$ oraz podwójnie naładowanych jonów $[M + H + Na + HCO_2H]^{2+}$ przy odpowiednio niższych wartościach m/z), ale często również ujemnych $[M - H]^-$ i $[M + Cl]^-$, utworzonych przy udziale odpowiednio kationów lub anionów, najczęściej naturalnie zawartych w badanym materiale (z tym, że widma jonów ujemnych były zwykle mniej czytelne, gdyż częściej niż widma jonów dodatnich $[M + Na]^+$ zawierały dodatkowe sygnały o znacznej intensywności).

Dla wybranych sygnałów o dużej intensywności oznaczono dokładną masę odpowiedniego jonu i na tej podstawie wyciągnięto wniosek odnośnie jego najbardziej prawdopodobnego składu atomowego, wynoszący odpowiednio dla m/z 479,28156 $[C_{21}H_{44}O_{10}Na]^+$, 493,29577 $[C_{22}H_{46}O_{10}Na]^+$, 523,3037 $[C_{23}H_{48}O_{11}Na]^+$, 537,32094 $[C_{24}H_{50}O_{11}Na]^+$. Z tych danych, łącznie z obrazem rozpadu masowego w warunkach ESI-MS oraz z innymi oznaczonymi właściwościami fizycznymi, wynika jednoznacznie, że różnica 14 Da odpowiada grupie CH_2 , natomiast wartość 44 Da – grupie CH_2CH_2O [wykluczając tym samym dodatkowe możliwości związane z grupą CO_2 lub $CH(OH)CH_2$]. Oznacza to, że w skład żywicy wchodzi pochodna glikolu polietylenowego [9, 10] z dołączonym fragmentem alkilowym, przy czym układ taki jest mieszaniną homologów, których cząsteczki zostały utworzone w wyniku kombinacji różnej liczby zarówno grup (CH_2) , jak i (CH_2CH_2O) . Dane uzyskane ze spektrometrii mas nie pozwoliły ustalić, czy fragmenty CH_2 wchodzi w skład grupy alkilowej dołączonej do łańcucha polioksyetylenowego wiązaniem eterowym, tworząc połączenie o ogólnym wzorze $R(CH_2)_kO(C_2H_4O)_lH$, czy też są one oddzielnie przyłączone do elementów etylenowych glikolu, powodując utworzenie łańcucha poli(oksypropylenowego) stanowiącego fragment cząsteczki kopolimeru o ogólnym wzorze $HO(CH_2CH_2O)_m[CH(CH_3)CH_2O]_nH$. Rozpatrywanie obu możliwych struktur znajduje uzasadnienie w dostępności metod syntezy odpowiednich produktów, jak i w przemysłowym ich wykorzystywaniu. Etery alkilowo-poli(oksyetylenowe), wytwarzane na ogół w reakcji alkoholi z tlenkiem etylenu, mają swoich handlowo dostępnych przedstawicieli, m.in. w produktach o nazwach *Cellosolve* (2-etoksyetanol) [11a] i *Carbitol* [2-(2-etoksyetoksy)etanol] [11b] (a także w ich mono eterach metylowych i butylowych) oraz *Polidocanol* [eter laurylowopolioksyetylenowy, $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$, $n \cong 9$] [11c]. Przykładem drugiej możliwej struktury może być wytwarzany przez kopolimeryzację tlenku etylenu i tlenku propylenu preparat *Poloxalene* [11d] o średniej masie cząsteczkowej ok. 3000 i o ogólnym wzorze $HO(CH_2CH_2O)_a[CH(CH_3)CH_2O]_b(CH_2CH_2O)_cH$, w którym średnia wielkość współczynników wynosi $a = 12$, $b = 34$, $c = 12$. Różnica pomiędzy obydwooma rozważanymi strukturami sprowadza się do umiejscowienia grup CH_2 w cząsteczce, które w obu przypadkach winno powodować różne oddziaływanie otoczenia na te grupy. Rzeczywiście, widmo 1H NMR oznaczone dla roztworu w DMSO zawierało jedynie trzy sygnały o znaczącej intensywności przy 1,04 i 1,05 ppm (dwa blisko leżące dublety, H_3C-C , integr. 40 i 20, $J = 6,3$ i $6,0$ Hz), 3,35 ppm (s, H_2C-O , integr. 33),

3,51 ppm (s, HC-O, integr. 30) oraz sygnał o małej intensywności przy 3,44 ppm (OH). Taki obraz widma wskazywał jednoznacznie na strukturę polioksyetyleno-polioksypropylenową, która zawierając dwie wolne grupy hydroksylowe, może skuteczniej uczestniczyć w procesie syntezy kopolimerów przypuszczalnie tworzących strukturę badanej żywicy. Uwzględniając zakres wartości m/z sygnałów, a także rozkład ich intensywności, należało przyjąć ograniczoną liczbę zmian w ilości grup CH_2 i $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ w zakresie odpowiednio 1–5 i 1–7 dla intensywnego zestawu homologicznych kwintetów, widocznego najczęściej pomiędzy 289 Da ($[\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{Na}]^+$ $2 \times \text{CH}_2$, $5 \times \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, OH, H, Na) i 609 Da ($[\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{O}_{12}\text{Na}]^+$). Udział zarówno grup CH_2 , jak i $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ w obserwowanej mieszaninie *podwójnych homologów* kształtuje się zgodnie z gaussowskim rozkładem intensywności odpowiadającym krzywej (o podstawie 6×14 lub 8×44), której szerokość w połowie wysokości stanowiła w przybliżeniu 31% całej wysokości.

Najbardziej „jednorodną” mieszaninę *podwójnych homologów* uzyskano z ekstraktu wodnego surowej żywicy. Po usunięciu pod próżnią rozpuszczalnika, z takiego roztworu otrzymano bezbarwny, oleisty produkt, który nie wykazywał czynności optycznej i był rozpuszczalny nie tylko w wodzie, ale także w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych. O dużej jednorodności tak uzyskanej mieszaniny homologicznej świadczy fakt, że wynik analizy elementarnej tego produktu (%C 53,07, %H 10,095, %O 36,75), będący wartością uśrednioną składu elementarnego wszystkich składników mieszaniny, jest zbliżony do obliczonego procentowego udziału pierwiastków w cząsteczce o m.c.z. = 398 (%C 54,25, %H 9,61, %O 36,14), której sygnał adduktu z Na^+ występuje przy m/z 421 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_9\text{Na}]^+$). Obecność w strukturze cząsteczkowej rozpuszczalnego w wodzie składnika badanej żywicy funkcji hydroksylowej i eterowej oraz ugrupowania o charakterze alifatycznym potwierdziły wyniki innych oznaczeń spektralnych (^1H i ^{13}C NMR, IR).

Jest mało prawdopodobne, aby geneza tego rodzaju związków miała charakter naturalny, a nie przemysłowy. Niepokój budził ponadto młody wiek badanej żywicy (około 8,5 tys. lat), co przy założeniu jej przemysłowego pochodzenia można by wyjaśnić w następujący sposób: glikol polietylenowy jest wytwarzany przez polimeryzację tlenku etylenu, a ten jest otrzymywany poprzez etylen z ropy naftowej, której wiek gwarantuje, że syntetyczny polimer tlenku etylenu jest pozbawiony izotopu ^{14}C , podobnie jak każdy inny produkt otrzymany z tego surowca. W przypadku estrów utworzonych przez połączenie takiego „nieradioaktywnego” glikolu polietylenowego z kwasami tłuszczowymi, sytuacja jest odmienna. Dla celów przemysłowych kwasy tłuszczowe są z reguły, na bieżąco, otrzymywane z żywych organizmów roślinnych, w związku z czym zawierają one izotop ^{14}C w maksymalnej ilości, wyznaczonej przez skład izotopowy związków węgla w atmosferze ziemskiej, utrzymujący się na stałym poziomie, dzięki inicjowanej promieniowaniem kosmicznym



węglowodany (znakowane ^{14}C). Ester utworzony z tak otrzymanych substratów

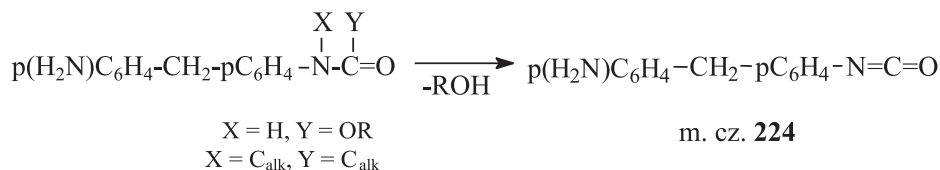
o strukturze nieradioaktywnego glikolu i radioaktywnych kwasów winien wykazywać uśrednioną radioaktywność obu jego składników, co w konsekwencji powoduje, że obliczony wiek badanej materii nie odzwierciedla stanu rzeczywistego.

Produkt stanowiący mieszaninę *podwójnych homologów* łatwo ulega jonizacji w warunkach ESI-MS, natomiast widma EI-MS i GC-MS, których oznaczenie wymagało prawdopodobnie temperatury wyższej od temperatury rozkładu, nie dawały wyników pozwalających w prosty sposób porównać ich z wynikami analizy widm ESI-MS. Brak możliwości powiązania wniosków wynikających z oznaczeń ESI-MS i EI-MS (oraz z innych tradycyjnie wykorzystywanych w badaniach strukturalnych właściwości fizycznych) nie pozwalała ocenić, czy pochodna glikolu polietylenowo-polipropylenowego, której obecność ustalono, stanowi podstawowy składnik badanej żywicy, czy jest jedynie elementem dodatkowym, zanieczyszczającym inny składnik odmiennego (np. naturalnego) pochodzenia.

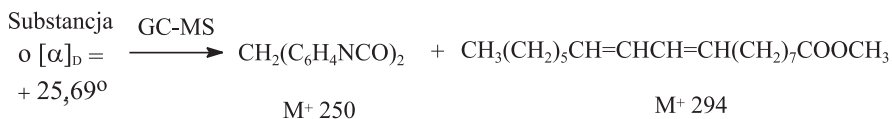
Pomimo podobieństwa widm ESI-MS, różne frakcje uzyskane w wyniku przetwarzania żywicy i produktu jej metanolizy na drodze ekstrakcji i chromatografii najczęściej wykazywały pozostałe właściwości fizyczne wyraźnie odmienne, co sugerowało obecność w badanej żywicy, obok pochodnych glikolu polietylenowego, jeszcze innego składnika o odmiennej strukturze. Takie, powodujące niejednorodność, składniki mogłyby występować oddzielnie lub, szczególnie w przypadku nierozpuszczalnej żywicy wytrawionej wstępnie rozpuszczalnikami, jako produkt ich wzajemnego połączenia wiązaniem estrowym, rozerwanym następnie w wyniku metanolizy lub hydrolizy. Te różnice we właściwościach fizycznych w szczególności dotyczyły konsystencji poszczególnych frakcji, ich rozpuszczalności w najczęściej stosowanych rozpuszczalnikach, skręcalności właściwej, szybkości migracji w warunkach chromatografii kolumnowej i warstwowej, ilościowego składu elementarnego oraz wynikającego z oznaczeń IR i NMR udziału elementów strukturalnych w budowie cząsteczkowej poszczególnych frakcji.

Dalsze szczegóły odnośnie chemicznej struktury badanej żywicy wynikają z doświadczeń opartych na GC-MS produktu ekstrakcji chloroformem surowej żywicy, wytrawionej wstępnie kolejno wodą, heksanem i benzenem. Zauważono, że jeden ze składników mieszaniny (M^+ 250) ma identyczne widmo jak znalezione w bazie danych widmo bis(4-izocyjanianofenylo)metanu. Jest oczywiste, że związek ten, z powodu dużej reaktywności pochodnych kwasu izocyjanowego, nie może być obecny w żywicopodobnym materiale wytrawionym uprzednio gorącą wodą. Związek ten mógł jednak się utworzyć w warunkach zarówno chromatografii gazowej, jak i EI-MS, na skutek termicznego rozpadu odpowiednich pochodnych azotowych kwasu węglowego lub karboksylowego. Spośród możliwych substratów przemiany pirolitycznej, prowadzącej do powstania izocyjanianów, w tym przypadku mamy prawdopodobnie do czynienia z estrami kwasu karbaminowego, z jednej strony podatnymi na przemianę pirolityczną z utworzeniem izocyjanianów [12], z drugiej zaś stanowiącymi grupy funkcyjne w strukturze poliuretanów, żywic stosowanych powszechnie do wypełniania zbędnej przestrzeni pomiędzy powierzchniami materiału konstruk-

cyjnego, również w przypadku szczelin w pokładach węglowych. Bis(4-izocyjanianofenylo)metan jako związek dwufunkcyjny spełnia wymogi substratu do utworzenia polimeru z odpowiednim diolem, natomiast omówione wcześniej pochodne polietyleno-polipropyleno glikolu mogłyby stanowić składnik o charakterze alkoholowym, niezbędny w procesie wytwarzania masy poliuretanowej. Konkluzję, dotyczącą występowania uretanowych pochodnych difenylometanu jako składników badanej żywicy, uzupełniają ustalenia odnośnie struktury jonu odpowiedzialnego w widmie EI-MS za intensywny sygnał przy m/z 224, zaobserwowany dla ekstraktu metanolowego żywicy wytrawionej uprzednio innymi rozpuszczalnikami. Z wartości dokładnie oznaczonej metodą HRMS masy (224,09635) wynikał skład elementarny cząsteczki $C_{14}H_{12}N_2O$. Widmo IR oraz 1H i ^{13}C NMR zawierały sygnały (w szczególności, odpowiednio przy 3317 i 1710 cm^{-1} , dwa dublety przy $7,32$ i $7,06$ ppm o $J = 8,4$ Hz oraz odsprężony singlet przy 156 ppm) pozwalające przyjąć, że jon o m/z 224 ma strukturę (4-aminofenylo)(4-izocyjanianofenylo)metanu i został utworzony przypuszczalnie z (4-aminofenylo)[4-(alkoksykarbonyloamino)fenylo]metanu (lub innej termicznie nietrwałej struktury) w warunkach wymaganych dla oznaczenia widma EI-MS.

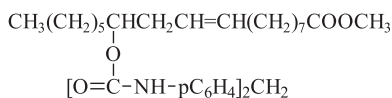


Kolejny argument przemawiający za występowaniem poliuretanów w badanym materiale uzyskano przez ustalenie obecności bis[4-(metoksykarbonyloamino)fenylo]metanu w produkcie metanolizy części nierozpuszczonej, pozostałej po wytrawieniu surowej żywicy rozpuszczalnikami. Oznaczone w temperaturze ok. $220^\circ C$ widmo EI-MS tego produktu, a w szczególności jego frakcji rozpuszczalnej w benzenie, zawierało sygnał przy m/z 314 (m/z 337 $[M + Na]^+$ na widmie ESI-MS) odpowiadający kationorodnikowi, którego dokładna masa ($314,12393$) wskazywała na skład atomowy $C_{17}H_{18}N_2O_4$. Technika Mass-analysed Ion Kinetic Energy Spectroscopy (MIKES) wykazano, że jon o masie 314 ulega rozpadowi do jonów potomnych M^+-CH_3 (299) i M^+-CH_3OH (282), co potwierdzało strukturę dikarbaminianowej pochodnej difenylometanu. Diester metylowy o takiej strukturze można otrzymać z bis(4-izocyjanianofenylo)metanu w reakcji z alkoholem metylowym [13], a jak wynika z omawianego przypadku, również w wyniku metanolizy w środowisku alkalicznym poliuretanów, których cząsteczki zawierają fragmenty odpowiadające alkoholowym substratom (o charakterze diolu, HO-Y-OH) o bardziej złożonej od metanolu strukturze.



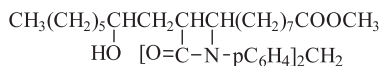
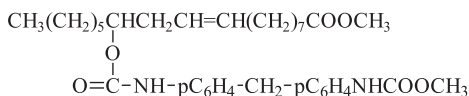
Aby takie połączenie wykazywało optyczną czynność, kwas tłuszczowy musiałby mieć wyjątkową dla tej klasy związków właściwość strukturalną, przejawiającą się w chiralności jego cząsteczek. Wymóg taki spełnia kwas rycynolowy [11e], którego skręcalność właściwa wynosi wprawdzie tylko około $+7^\circ$, jednak utworzenie większej cząsteczki, w skład której wchodziłyby nawet dwie cząsteczki takiego kwasu, mogłoby zwiększyć wartość skręcalności optycznej do wielkości oznaczonej w przypadku badanych frakcji. Założenie o udziale kwasu rycynolowego w budowie cząsteczkowej żywicy znajduje dodatkowe uzasadnienie w częstym jego stosowaniu w procesie przygotowywania polimerów i prepolimerów poliuretanowych pochodnych, m.in. metylenobisfenyloizocyjanianu. Ten kwas tłuszczowy stosuje się najczęściej w postaci produktu otrzymanego z naturalnego źródła, występującego pod nazwą handlową „*castor oil*” [np. 15, 16] (olej rycynowy), składającego się w 87% z kwasu rycynolowego lub jego glicerydowej pochodnej [11f].

Na podstawie widma ESI-MS oraz innych właściwości fizycznych ustalono, że „jednorodna” chromatograficznie substancja o $[\alpha]_D = +25,69^\circ$ składa się głównie ze związku o m.c. 875,20 „zanieczyszczonego” dwoma strukturalnie spokrewnionymi produktami o m.c. 594,77 i 312,45 (odpowiednie sygnały jonów sodowanych przy 898, 618 i 335 Da). Związek główny (m.c. 875,20) oraz o m.c. 594,77 mają strukturę adduktów bis(4-izocyjanianofenylo)metanu odpowiednio z dwoma cząsteczkami rycynolanu metylu, a w drugim przypadku z jedną cząsteczką rycynolanu metylu i jedną cząsteczką metanolu, natomiast trzeci związek jest niezwiązanym rycynolanem metylu. Występowanie tych połączeń w postaci estrów metylowych wynika z badania produktu metanolizy, której została poddana wcześniej substancja żywicopodobna.

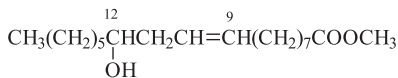


m.c. 875

lub

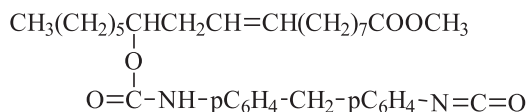
Struktura β -laktamowa odrzucona
na podstawie NMR

m.c. 595



m.c. 312

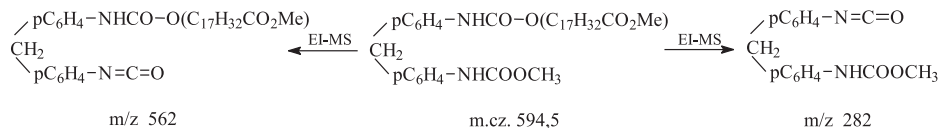
Widmo EI-MS substancji o $[\alpha]_D = +25,69^\circ$, do oznaczenia wymagające wyżej energetycznych warunków, zawierało sygnał o najwyższej wartości m/z przy 562,4 Da (pomijając sygnały izotopowe). Dla odpowiedzialnego za ten sygnał jonu oznaczona w warunkach wysokiej rozdzielczości masa 562,35068 wskazywała na wzór cząsteczkowy $C_{34}H_{46}N_2O_5$, odpowiadający strukturze monoadduktu rycynolanu metylu i bis(4-izocyjanianofenylo)metanu. Przekształcenie na drodze pirolitycznej tylko jednego podstawnika w ugrupowanie izocyjanianowe może świadczyć o zróżnicowanym sposobie połączenia obu cząsteczek rycynolanu metylu z grupami funkcyjnymi pochodnej difenylometanu.



m.cz. 562

Cząsteczka rycynolanu metylu może być związana z fragmentem difenylometanowym, z wykorzystaniem albo swojej grupy hydroksylowej (C-12), albo wiązania podwójnego (C-9), w obu przypadkach wiązanie winno w warunkach termicznych ulegać retroprocesowi z utworzeniem ugrupowania izocyjanowego. W pierwszym przypadku, w reakcji z grupą izocyjanianową utworzy się wiązanie uretanowe, które jednak winno ulec rozerwaniu w procesie metanolizy, podobnie jak wiązanie estrów kwasów karboksylowych z wyższymi niż MeOH alkoholami. Słuszność takiego przypuszczenia wykazano wcześniej, ustalając strukturę bis[4-(metoksykarbonyloamino)fenylo]metanu (m.cz. 314), jako jednego z produktów transestryfikacji żywicy. Inny sposób połączenia cząsteczek rycynolanu metylu i bis(4-izocyjanianofenylo)metanu może być związany z układem β -laktamowym, utworzonym w procesie [2+2] cykloaddycji z udziałem grupy izocyjanianowej i wiązania podwójnego (C-9) [17]. Wyniki analizy protonowego i węglowego rezonansu magnetycznego [14] wskazują jednoznacznie na wiązanie uretanowe (przy zachowanym wiązaniu podwójnym łańcucha rycynolanowego), z czego wynika, że w zastosowanych warunkach procesu transestryfikacji niektóre z ugrupowań uretanowych nie ulegają metanolizie, podczas gdy pozostałe, łącznie z estrowymi kwasów karboksylowych, ulegają takiej przemianie. Na podstawie dokładnej analizy widm ^1H i ^{13}C NMR (w tym techniką **D**istorsionless **E**nhancement by **P**olarisation **T**ransfer, DEPT), a także dwuwymiarowych widm $^1\text{H}^1\text{H}$ (Correlation Spectroscopy, COSY) oraz $^1\text{H}^{13}\text{C}$ (HMQC i HMBC odzwierciedlających sprzężenie poprzez jedno, dwa i trzy wiązania, Rys. 3) udowodniono dla związku o m.cz. 875 strukturę bis[4-(1-metoksy-1-okso-9-oktadecen-12-yloksykarbonyloamino)fenylo]metanu.

więc jonami potomnymi, utworzonymi w warunkach oznaczania widma EI-MS ($\sim 315^\circ\text{C}$).

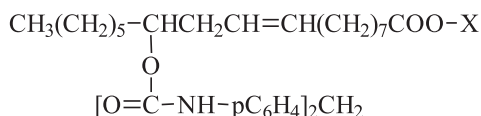


Widmo ESI-MS w obszarze jonów ujemnych, oprócz wyżej wymienionych jonów $[\text{595} - \text{H}]^-$ i $[\text{595} + \text{Cl}]^-$, zawierało dodatkowo sygnał o bardzo dużej intensywności przy 281, który może pochodzić od kwasu oleinowego ($[\text{282} - \text{H}]^-$), występującego w ilości ok. 7% jako uboczny składnik preparatu *castor oil*. Kwas ten w postaci wolnej, w warunkach reakcji transestryfikacji, jakiej poddano wcześniej materiał żywicopodobny, uległby jedynie przekształceniu w sól sodową i w tej postaci stanowiłby składnik „zanieczyszczający” związek o m.cz. 594,5. Podobnie jak w przypadku frakcji o $[\alpha]_D = +25,69^\circ$, porównanie wzoru cząsteczkowego frakcji o $[\alpha]_D = +20,16^\circ$, wyprowadzonego z wyników ilościowej analizy elementarnej $\text{C}_{44}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_8$ (m.cz. 759,05) ze wzorem cząsteczkowym zasadniczego składnika frakcji $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_6$ (m.cz. 594,77) wskazuje na (wynikający z obecności kwasu oleinowego) nadmiar węgla, wodoru i tlenu w stosunku do wymogów cząsteczki zawierającej dwa atomy azotu.

WNIOSKI KOŃCOWE

Wyniki badań przeprowadzonych w zakresie dotychczas opisanym stwarzają już możliwość wyjaśnienia podstawowych wątpliwości dotyczących pochodzenia materiału inkluzyjnego. Stwierdzono bowiem jednoznacznie, że zasadniczą część tego materiału stanowią produkty przemysłowe, których struktura oparta jest na pochodnych kopolimeru glikolu polietylenowo-polipropylenowego oraz poliuretanowych pochodnych *p,p'*-dipodstawionego difenylometanu. Ponadto, w badanym materiale wykryto również estrowe pochodne kwasów tłuszczowych, prawdopodobnie odpowiedzialne za obecność izotopu ^{14}C w ilości powodującej średnią (łącznie z nieradioaktywnymi produktami przerobu ropy naftowej) wartość wieku materiału bliską 8,5 tys. lat. Nie wykryto natomiast obecności związków o strukturze spotykanej w przypadku rzeczywistych żywic naturalnych (co czyni możliwość ich występowania, w tym przypadku, w mieszaninie z polimerami produkcji przemysłowej mało prawdopodobną). W końcu wykazano, że optyczna czynność, która od początku badań stanowiła argument przemawiający za naturalnym pochodzeniem żywicy, jest wynikiem obecności w materii inkluzyjnej pochodnych kwasu rycynolowego, chiralnego składnika oleju rycynowego, pochodzącego ze świeżych źródeł naturalnych. To ustalenie pozwala twierdzić, że struktura badanej żywicy jest oparta prawie wyłącznie na polimerze utworzonym z bis(4-izocyjanianofenyl)metanu [18a], kwasu

rycynolowego (lub jego estru z glicerolem) oraz glikolu polietylenowo-polipropylenowego [18b].



gdzie $\text{X} = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_b\text{R}$

lub $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR})\text{CH}_2\text{OR}$

$\text{R} = \text{H}$, gr. acylowa lub gr. karbonyloaminowa

Wobec przedstawionych ustaleń dotyczących zasadniczych składników żywicopodobnej materii, dalsze badania jej chemicznej struktury utraciły dotychczasową motywację, gdyż substancja okazała się wytworem przemysłowym człowieka.

PODZIĘKOWANIA

Pragnę serdecznie podziękować przede wszystkim nauczycielowi z Witaszyc k. Jarocina Panu Ryszardowi Wosiowi oraz prof. Jerzemu Fedorowskiemu i dr Kamilli Pawłowskiej z Instytutu Geologii UAM, dzięki którym dysponowałem materiałem do badań. Wyrazy wdzięczności kieruję również do prof. Marka Chmielewskiego i prof. Witolda Danikiewicza z IChO PAN za specjalistyczne oznaczenia z zakresu ESI-MS oraz do dr hab. Jana Mileckiego z Wydziału Chemii UAM, który wspierał finansowo moje działania wymagające oznaczeń fizykochemicznych i zaopatrzenia w odczynniki chemiczne. Ponadto chciałbym podziękować prof. Ryszardowi Adamiakowi z IChB PAN za inspirujące dyskusje.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] D.J. Clifford, P.G. Hatcher, R.E. Botto, J.V. Muntean, B. Michels and K.B. Anderson, *Org. Geochem.*, 1997, **27**, 449.
- [2] D.J. Clifford, P.G. Hatcher, R.E. Botto, J.V. Muntean and K.B. Anderson, *Org. Geochem.*, 1999, **30**, 635.
- [3] K.B. Anderson and J.C. Crelling, *ACS Symposium Series 1995*, **617**, pp. XI–XVII.
- [4] J.H. Langenheim, *ACS Symposium Series 1995*, **617**, 1.
- [5] E.C. Stout, C.W. Beck and B. Kosmowska-Ceranowicz, *ACS Symposium Series 1995*, **617**, 130.
- [6] K.B. Anderson, *Org. Geochem.*, 1996, **25**, 251.
- [7] J.M. Challinor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2001, **61**, 3.

- [8] Z. Sawłowicz, A. P. Gize and M. Rospondek, Organic matter and mineralisation: thermal alteration, hydrocarbon generation and role in metallogenesis (eds. M. Glikson and M. Mastalerz), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000, p. 220.
- [9] S.F. Wong, C.K. Meng and J.B. Fenn, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 546.
- [10] J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S.F. Wong and C.M. Whitehouse, *Science*, 1989, **246**, 64.
- [11] The Merck Index, 12th ed., 1996, Merck & CO., INC, Whitehouse Station, N. J. USA, monograph no. (a) 3797, (b) 1847, (c) 7717, (d) 7721, (e) 8378, (f) 1946.
- [12] S. Petersen, *Liebigs Ann. Chem.*, 1949, **562**, 205.
- [13] W. Siefken, *Liebigs Ann. Chem.*, 1949, **562**, 75.
- [14] Dla związku o m.cz. 875 – najbardziej diagnostyczne sygnały w **IR** (film): 3343 cm^{-1} (NH), 1740–1705 cm^{-1} (C=O), 1221 i 1048 cm^{-1} (C-O), 2928 i 2856 cm^{-1} (H-C sp³), 3011, 1598, 1532, 817 cm^{-1} (H-Csp²); **¹H NMR** (600 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 0.87 (t, J = 7,0, 18-CH₃), 1,23÷1,37 (m, 4÷7 oraz 14÷17-CH₂), 1,55÷1,59 (m, 13-CH₂), 1,60 (kwintet, J = 7,0, 3-CH₂), 2,02 (kwartet, J = 7,0, 8-CH₂), 2,30 (t, J = 7,0, 2-CH₂), 2,35 (szer. t, J = 7, 11-CH₂), 3,66 (s, OCH₃), 3,88 (s, 1''-CH₂), 4,85 (kwintet, J = 6,2, 12-CH), 5,38 (dt, J = 10,8, J = 7,0, 10-CH=), 5,48 (dt, J = 10,8, J = 7,0, 9-CH=), 7,09 (d, J_{or} = 8,3, 2'-CH), 7,28 (d, J_{or} = 8,3, 3'-CH); **¹³C NMR** (150,9 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 14,05 (18-CH₃), 22,57, 25,35, 29,06, 29,08, 29,13, 29,19, 29,47, 31,73 (4÷7 oraz 14÷17-CH₂), 24,92 (3-CH₂), 27,34 (8-CH₂), 32,11 (11-CH₂), 33,80 (13-CH₂), 34,08 (2-CH₂), 40,52 (1''-CH₂), 51,43 (OCH₃), 75,04 (12-CH), 118,72 (3'-CH), 124,20 (10-CH=), 129,10 (4'-C), 129,39 (2'-CH), 132,67 (9-CH=), 136,18 (1'-C), 153,45 (5'-C=O), 174,30 (1-C=O).
- [15] Kokai Tokkyo Koho, JP 59 84,989, C.A., 1984, **101**, 154696x.
- [16] T.F. Kroplinski, U.S. 4,125,545, C.A. 1979, **90**, 55668n.
- [17] Reakcja cykloaddycji reaktywnego heterokumulenu ClSO₂-N=C=O z nieaktywnymi alkenami (np. 2-buten, 2-penten, 2-heksen, 2 lub 3 hepten i cyklopenten) do β -laktamu zachodzi z dużą wydajnością już w temperaturze mieszczącej się w granicach od pokojowej do 60°C. A. Bestian, H. Biener, K. Clauss und H. Heyn, *Liebigs Ann. Chem.*, 1968, **718**, 94. Synteza oparta na fenyloizocyjaniu wymaga jednak bardziej reaktywnych alkenów (np. eteru winylowego lub enaminy). A.K. Mukerjee and A.K. Singh, *Tetrahedron*, 1978, **34**, 1731.
- [18] W nazewnictwie stosowanym w Chemical Abstracts: (a) Benzene, 1,1'-methylenebis [4-isocyanato-, (b) α -hydro- ω -hydroxypoly(oxy-1,2-ethanedyl), α -hydro- ω -hydroxypoly[oxy(methyl-1,2-ethanedyl)].

Praca wpłynęła do Redakcji 2 października 2007

FELIETON NAUKOWY



OKRUCHY. III. „BEŁKOTKA”

Ignacy Z. Siemion

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski,
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*



Ignacy Z. Siemion, urodzony w 1932 r., ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Moskiewskim w 1955 r. Doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej – 1964. Doktor habilitowany nauk chemicznych – 1968. Profesor nadzwyczajny – 1974, profesor zwyczajny – 1981. Był kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Własne zainteresowania badawcze: chemia i stereochemia peptydów i białek. Wypromował 23 doktorów chemii, z których trzech się habilitowało. Autor 8 książek, 275 prac oryginalnych i ponad 120 artykułów przeglądowych oraz dotyczących

historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych”. Obecnie opiekun Gabinetu Historii Chemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.

W czerwcu 2006 roku wybraliśmy się z Żoną do Iwonicza. Mówiąc szczerze, nie wiedziałem, co nas tam właściwie zapędziło. I oto, w centrum uzdrowiska spojrzęły na nas nazwy ulic: *W. Oczki*, *T. Torosiewicza*, *K. Dietla*. I zrozumiałem, że znaleźliśmy się w samym jądrze historii balneologii polskiej. Wśród tych nazwisk zabrakło mi jednak Radziszewskiego. Bo to on, przypomniałem sobie, analizował tu gazy płonącego źródła, Belkotki. I uświadomiłem sobie, że to właśnie przymglona pamięć tych Radziszewskiego prac przywiodła nas do Iwonicza. Szybko znaleźliśmy dobrze utrzymaną dróżkę do źródła. A tam przywitał nas umieszczony nad nim na tablicy wiersz Wincentego Pola:

„W cieniu tych lasów coś tam szepce słodko,
Dziś jak przed wieki – witasz nas Belkotko”.

Nie jest to wiersz wysokiego lotu, ale kto by się go tutaj spodziewał? Poeta był jednak zainteresowany Iwoniczem, tutaj pracował, jako lekarz zdrojowy, jego rodzony brat.

W ocembrowanym zdroju zobaczyliśmy wydobywające się z dna dwa wątle strumyczki gazu ziemnego. To żałosna resztką dawnej sławy. Bo jeszcze w połowie XIX wieku znany krakowski lekarz-balneolog, Józef Dietl, tak opisywał źródło:

„W łożysku ocembrowanym, 10 stóp długiem, 5 1/2 szerokim i głębokiem, bałwani się źródło wody mętnej, czerwono-zółtej – wybucha z szumem i szelestem i uderza o brzegi, jak gdyby z ciemnych więzów wydrzeć się chciało. Przytknięty płomień zapala gazy ponad powierzchnią zwierciadła wody ulatujące, wznosi się szybko i roznosząc daleko dym żywicznego zapachu, daje nam obraz chińskich ognistych studni” [1].

Belkotka była znana bodaj od XIV wieku. Był to staropolski dziw natury – płonące źródło. W dawnej, pisanej po łacinie literaturze polskiej, opowiadali o nim Wojciech Tylkowski (1635–1695), Karol Conradt (zm. przed rokiem 1695) i Gabriel Rzączyński (1664–1737). Pierwszy – w swoim przeogromnym kompendium „fizyki” (*Physica curiosa*), drugi – w opublikowanym w wydawanym w Lipsku po łacinie czasopiśmie naukowym *Acta eruditorum*. Dzięki tej publikacji nasze źródło zyskało zresztą międzynarodowy rozgłos. Trzeci – Rzączyński, którego chętnie nazywano „Pliniuszem polskim”, w znanym dziele pt. *Historia naturalis curiosa Regni Poloniae et Magni Ducatus Lithuaniae* (Sandomierz 1721). Tylkowski, był wieloletnim nauczycielem w kolegiach jezuickich. Conradt praktykował jako lekarz w Warszawie. Reklamował się jako lekarz królowej Marysieńki. Rzączyński, tak jak i Tylkowski, był nauczycielem w kolegiach jezuickich. Łacina ich tekstów, zwłaszcza Conradta, jest trudna, dysponowałem jednak niezastąpioną pomocą Żony, która cytowane to fragmenty tekstów przetłumaczyła. Zacznijmy od Tylkowskiego:

„Przedziwne są rzeczy – czytamy tam – które moglibyśmy przeczytać w Meteorach na temat źródeł znajdujących się w różnych krajach, ale przecież – jeśli się zastanowimy – to i w naszej Polsce ich nie brakuje, zwłaszcza w rejonie górzystym, przylegającym do Karpat. Jest jedno źródło na pół przezroczyste, leżące w gminie Krosno, w pobliżu wsi Iwonicz. Ma ono kształt kwadratowego zbiornika, o boku

liczącym dziesięć stóp i prawie takiejże głębokości. Wydaje charakterystyczny ciężki zapach, nieco siarkowy, smak, jakby do wody domieszano obficie sok z cytryny. Woda rośnie, gdy księżyc rośnie, gdy on się zmniejsza, opada. Zawsze wypływa z głośnym, przerywanym szelestem, jaki wydają ocierające się o siebie, we wzburzonej wodzie, kamyki. Woda nigdy nie przelewa się przez brzegi swego zbiornika. Gdy ją poddać destylacji, staje się jak najczystsza, a na powierzchni pływają jakies niby świetliki, jakby oleju. Zapach pozostaje, a nawet się wzmacnia. Po destylacji, gdy się ją odstawi i trwa parowanie, opary mają przyjemny kwaśny smak, a sama [woda] wydziela coś jakby ognistą rdzę, która tam, gdzie jest zwapniona, wykazuje pewne zaczerwienienie. Sama woda w swoim zbiorniku zapala się stałym płomieniem, który jednak w dniach przed pełnią księżyca przygasa i dymi, następnie ulatuje z wody. Prawie tylko po pełni księżyca ma się niekiedy wrażenie, jakby woda wrzała i, żółtawa, podnosi się na wysokość dwóch albo trzech stóp i nie da się uspokoić, dopóki cała woda nie zostanie dobrze zamieszana. Promienie słoneczne, padając prosto, rzucają drżące blaski na ściany, co jest znakiem, że z wody wydobywają się wyziewy (...) Zapala się, ponieważ zawiera domieszkę bitumu, bo w tychże górach znajdują się źródła, w których bitum pływa. Jego ilość wzrasta, gdy księżyc zbliża się do pełni, stąd też w tym czasie więcej jest ognia. Płomień rwie się do dna, ponieważ przez nie napływa materia palna” [2].

Zwróćmy uwagę, że tekst ten zawiera ślady prac doświadczalnych, prowadzonych z wodą Bełkotki. Tekst zaś zamieszczony w *Acta eruditorum* jest kompilacją listu Conrada do paryskiego uczonego Jana Denisa oraz odpowiedzi tegoż na ów list. Jest o tyle ciekawy, że zawiera „teorię”, jaką wymyślił Denis, by wyjaśnić zmiany aktywności źródła powiązane z fazami księżyca. A oto odpowiedni fragment tekstu:

„Nigdy (ta woda, I.S.) w czasie panowania zimy, pomimo mrozów, nie zamara, a co więcej, i co jest nadzwyczajne, kiedy się do wody przyłoży pochodnię, zapala się niby najdelikatniejszy spirytus winny; płomień drży nad powierzchnią wody, jakby to były płonące banieczki, i syczy, dlatego też w tych płomykach źródła słyszy się przepowiednie. (...) Zapytany zatem, wyżej wymieniony Pan Denis rozważył teorię właściwości tego źródła i sformułował ją w następujący sposób. Ponieważ w sposób oczywisty ruch i wzburzenie tego źródła odpowiada ruchom księżyca, sądzi, że dzieje się tak w wyniku połączenia pomiędzy nimi, tak jak to ma miejsce także pomiędzy nim i morzem, jego odpływami i przypływami w zależności od różnych faz księżyca. Skoro podziemna katarakta, łącząca morze i to źródło, wypełnia się wodą tylko do pewnej wysokości, to pozostała jej część, ta, która przekracza poziom morza – powietrzem. Z tej przyczyny około pełni księżyca najwyższe podniesienie się poziomu morza wzburza ten kanał (kataraktę) i tłoczy zamknięte tam powietrze i opary w kierunku źródła, w wyniku czego woda się w nim obficie wzbiera. Przeciwnie, gdy księżyc się zmniejsza, a poziom morza opada, wówczas woda morską, wraz z powietrzem i skrzepniętymi w niej oparami, odpływając, odbiera temu źródłu wiele płynu” [3].

Cały ten wywód można by sobie darować. Jeśli go jednak tu pozostawiam, to dlatego, by posłużył jako ilustracja tezy, że uczeni mężowie zawsze byli i są skłonni wymyślać pośpieszne teorie objaśniające niepewne obserwacje.

Z obszernego wywodu Rzączyńskiego na temat iwonickiej Bełkotki zacytujemy tylko wiadomości o własnościach leczniczych jej wody. „Powiadają, że błoto zalegające dno źródła leczy świerzb, artretyzm, paraliż i tym podobne przypadłości. Aromat wody wewnątrz wypływu jest najprzyjemniejszy i najbardziej balsamiczny, smak słodczyą rywalizuje z mlekiem i oprócz siły leczniczej, która uśmierza przeróżne choroby koni, także u ludzi usuwa (je) częścią przez żołądek, częścią wraz z uryną, takim jednak sposobem, że jeśli ich nawet natychmiast nie usunie, to jednak chorzy nabierają żywości i niezwykłej siły. Stąd sąsiedzi (źródła) prawie nigdy nie cierpią na żadną chorobę, ale są niezwykle długowieczni i żyją po sto a nawet 150 lat” [4].

Tak Rzączyński, jak i Conradt, zwracają uwagę na historyczną paralelę, łączącą naszą Bełkotkę z innym, starożytnej proveniencji płonącym źródłem. Było to źródło Jowisza Dodonejskiego w Epirze, wzmiankowane przez Pliniusza i Lukrecjusza, i dlatego nazywane przez naszych autorów „źródłem Lukrecjusza”.

Na stokach Góry Przedziwnej biły, oprócz Bełkotki, trzy inne źródła wody mineralnej. W roku 1835 ówczesny właściciel Iwonicza, Józef Załuski, zlecił ich analizę chemiczną lwowskiemu aptekarzowi, Teodorowi Torosiewiczowi. Torosiewicz położył ogromne zasługi dla poznania galicyjskich źródeł wód mineralnych. W zestawieniu jego prac, sporządzonym przez Roeskego [5], znajduje się 31 publikacji poświęconych temu przedmiotowi. Prócz tego, publikował Torosiewicz doniesienia z toksykologii, bromatologii, farmakologii i technologii chemicznej, a także wydał (w 1843 roku) broszurę pt. „Łatwy sposób rozpoznawania ziemi ornej”, dotyczącą analizy gleb. Należał zatem Torosiewicz (1789–1876) do pionierów agrochemii na ziemiach polskich. Wyniki swoich analiz wód iwonicznych opublikował w roku 1839, w języku niemieckim [6]. Dwa z tych źródeł zawierały wody alkaliczne, trzecie – wodę żelazistą. Prawdziwą niespodzianką było jednak to, że w wodach alkalicznych wykrył Torosiewicz obecność bromków i jodków. Jod był wtedy pierwiastkiem „młodym”, bo dopiero w 1811 roku odkrytym, w popiołach roślin morskich przez B. Courtois (1777–1838). Brom wówczas był jeszcze „młodszy”: w roku 1825 wydzielił go z wodorostów morskich preparator katedry chemii uniwersytetu w Montpellier, A.J. Balard.

Rychło zdano sobie sprawę z tego, że wody zawierające jod są pomocne w leczeniu wola. „Wola (...) – pisał cytowany wyżej Dietl – jedynie tym wybornym środkiem zwyciężyć można”. Odkrycie Torosiewicza miało więc pierwszorzędne znaczenie.

Wydaje się jednak, że Torosiewicz nie analizował wód Bełkotki. Kilka lat po nim o wodach iwonicznych, a także Bełkotce, pisał A. Barach [7]. Źródła zaś ponownie, w latach już 60-tych XIX wieku, analizował krakowski analityk, Adolf Aleksandrowicz (1838–1914) [8].

W latach 70-tych XIX wieku za gazy Bełkotki zabrał się Bronisław Radziszewski (1838–1914). O tym wybitnym uczonym polskim, profesorze Uniwersytetu Lwowskiego, pisałem szerzej w oddzielnej monografii [9]. Jego prace nad Bełkotką, których wyniki były przez Radziszewskiego przedstawione w dwóch przynajmniej publikacjach [10], godne są specjalnej uwagi z racji ich odniesienia do rozwijanej przez tego uczonego teorii pochodzenia ropy naftowej. Według Radziszewskiego miała ona powstawać w morskim szlamie przybrzeżnym, na skutek fermentacji odłożonych tam szczątków roślin morskich, głównie ich błonnika. Teorię swoją przedstawił uczony w roku 1877, w wykładzie zaprezentowanym na posiedzeniu Komisji Balneologicznej Towarzystwa Balneologicznego Krakowskiego. Wykład Radziszewskiego dokładnie streścił na łamach „Przeglądu Lekarskiego” B. Lutostański [11]. Z tego streszczenia korzystałem, przedstawiając poglądy lwowskiego profesora. Obserwując sytuację charakterystyczną dla Galicji, Radziszewski przyszedł do przekonania, że występowanie obok siebie złóż ropy naftowej i źródeł mineralnych świadczy o ich wspólnej genezie. W gazach Bełkotki odkrył zaś on obok metanu pewne ilości wyższych jego homologów: etanu i propanu. To sugerowało, że w złożu mogły powstawać i wyższe homologi alkanów, występujące w ropie naftowej. Zawartość zaś bromu i jodu w wodach pobliskich źródeł dobitnie wskazywała na rośliny morskie, jako dostarczyciela tych pierwiastków.

W swoim wystąpieniu zwracał uczony uwagę na ogromne ilości gazów, jakie musiały się wydobyć z Bełkotki w ciągu wieków. Ich ilość szacował na 40 milionów kilogramów w przeciągu 250 lat.

Radziszewski wniósł więc poważny wkład do badań wód iwonicznych. Szkoda, że i jego nazwisko nie znalazło się wśród patronów ulic Iwonicza.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Dietl, *•ródło lekarskie w Iwoniczu*, Kraków 1858, s. 51–52.
- [2] W. Tylkowski, *Physica curiosa. Pars nona*, Oliwa 1682, s. 301–303.
- [3] *Descriptio curiosa Fontis cujusdem inflammabilis et Medicinalis, in Polonia superioribus annis reperti, jussis Regis Polonorum Serenissimi per Dominum Conradum Reginae Archiatris ad Dominum Dyonisium Lutetiam Parisiorum transmissa*. Acta Eruditorum Anno MDCLXXXIV publicata. Lipsiae MDCLXXXIV, 327–328.
- [4] G. Rzączyński, *Historia naturalis curiosa Regni Poloniae et Magni Ducatus Lithuaniae annexarumque provinciarum in tractatus XX divisa*, Sandomierz 1721, s. 113.
- [5] W. Roeske, *Teodor Torosiewicz (1789–1876)*, PZWL, Warszawa 1962.
- [6] T. Torosiewicz, *Die Brom- und Jod- haltigen alkalischen Heilquellen physikalisch-chemisch untersucht und beschrieben und das Eisenwasser zu Iwonicz*, Wien 1839, s. 1–24.
- [7] A. Barach, *Die Brom- und Jod-haltigen alkalischen Heilquellen und das Eisen- und Kohlenwasserstoffgas-Wasser zu Iwonicz*, Lemberg 1842.
- [8] A. Aleksandrowicz, *Rozbiór chemiczny wód lekarskich w Iwoniczu*, Kraków 1866.
- [9] I.Z. Siemion, *Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej*, Wrocław 1999.

-
- [10] B. Radziszewski, *Rozbiór chemiczny wód iwonicznych ze źrójów Karola i Amelii, tudzież gazów wydobywających się z Belkotki*, Czasop. Tow. Aptek., 1878, 7, 86–101; Źródło Karola i Amelii w Iwoniczu, Arch.Pharm., 1879, 13, 459.
- [11] B. Lutostański, *Komisyja balneologiczna Towarzystwa lekarskiego krakowskiego*. Posiedzenie VII z d. 18 maja 1877 r., Przegląd Lekarski, 1877, 16, 360–370.

Praca wpłynęła do Redakcji 14 listopada 2007

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

**JUBILEUSZ 40-LECIA
WYDZIAŁU TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
POLITECHNIKI POZNAŃSKIEJ**

THE 40th ANNIVERSARY
OF THE FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
OF POZNAŃ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**DZIEKANI WYDZIAŁU TECHNOLOGII
CHEMICZNEJ W LATACH 1968–2008****Prof. dr hab. Jarogniew Broniarz**

Organizator i pierwszy Dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Poznańskiej w latach 1968–1977

**Prof. dr hab. inż. Stefan Goszczyński**

Dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Poznańskiej w latach 1977–1981

**Prof. dr hab. inż. Jan Szymanowski**

Dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Poznańskiej w latach 1981–1987



Prof. dr hab. inż. Zenon Łukaszewski

Dziekan Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki
Poznańskiej w latach 1987–1990



Prof. dr hab. Józef Garbarczyk

Dziekan Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki
Poznańskiej w latach 1990–1993



Prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak

Dziekan Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki
Poznańskiej w latach 1993–1999



Prof. dr hab. inż. Adam Voelkel

Dziekan Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki
Poznańskiej w latach 1999–2005



Dr hab. Andrzej Olszanowski, prof. nadzw.
Dziekan Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki
Poznańskiej od roku 2005



Inauguracja 1968–1969 już z naszym Wydziałem

Dnia 1 kwietnia 2008 roku nasz Wydział – Wydział Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej obchodzić będzie jubileusz 40-lecia swojego istnienia. Wydział powstał w 1968 roku. Czterdzieści lat minęło... i tak się złożyło, że jestem teraz najstarszym z pracujących na Wydziale pracowników; stąd przypadł mi zaszczyt podzielenia się refleksjami na temat powstania i rozwoju Wydziału. Moja kariera naukowa przebiegała jakby równolegle: 1969 – doktorat, 1978 – habilitacja, 1988 – tytuł, według ówczesnej terminologii, profesora nadzwyczajnego.

Aktualnie Wydział zatrudnia 12 profesorów tytułarnych, 9 doktorów habilitowanych, 69 doktorów oraz posiada uprawnienia do nadawania stopnia doktora habilitowanego nauk chemicznych w zakresie technologii chemicznej, uprawnienia do nadawania stopnia doktora nauk chemicznych w zakresie chemii oraz nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej. Wydział, według ostatniej oceny parametrycznej przeprowadzonej przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, posiada kategorię pierwszą. Kształcimy 1200 studentów na kierunkach, technologia chemiczna i technologie ochrony środowiska na obu stopniach kształcenia oraz na kierunku inżynieria chemiczna i procesowa na pierwszym stopniu kształcenia. Możemy się poszczycić tym, że w ciągu 40 lat na naszym Wydziale prace magisterskie i inżynierskie obroniło prawie 3000 absolwentów. Obecnie kształcimy 60 doktorantów na studiach doktoranckich TECHNOLOGIA CHEMICZNA. W swojej 40-letniej historii Wydział wypromował 4 doktorów habilitowanych oraz 270 doktorów. Na wniosek Rady Wydziału, 20 nauczycieli akademickich uzyskało tytuł naukowy profesora. W moim przekonaniu Wydział Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej można obecnie zaliczyć do wydziałów średniej wielkości, o nie-najgorszych „parametrach” naukowych i dydaktycznych.

Początki Wydziału były skromne. Jądro kadry tworzącego się Wydziału Chemicznego (nazwa obowiązuje do roku 1987) stanowiła Katedra Chemii Ogólnej. Trzy osobowości zdecydowały o udanym debiucie Wydziału: profesor Kazimierz Kapitańczyk, docent Jarogniew Broniarz (od roku 1976 profesor) oraz docent Zbigniew Kurzawa (od roku 1969 profesor nadzwyczajny, a od roku 1977 profesor zwyczajny). Potencjał kadrowy Katedry wzmacniali docent Mieczysław Miedziński, docent Stanisław Kiciak oraz docent Aleksander Żuk, a także kilku doktorów.

Utworzenie Wydziału Chemicznego na Politechnice Poznańskiej było celem i ukoronowaniem zawodowej aktywności profesora Kazimierza Kapitańczyka. Był on osobowością zarówno w świecie poznańskich chemików, jak i społeczności Politechniki Poznańskiej. Żaden słuchacz Jego wykładów nie mógł wyjść znudzony. Był to zawsze prawdziwy barwny spektakl. Profesor pełnił w Politechnice Poznańskiej dwukrotnie funkcje prorektorskie, w tym również w okresie intensywnych starań o utworzenie Wydziału. Utworzenie Wydziału było Jego długofalowym celem. Kiedy powstały odpowiednie warunki, profesor Kapitańczyk doprowadził do utworzenia Wydziału. Niestety, wkrótce po powstaniu Wydziału opuścił nas na zawsze.

Głównym organizatorem Wydziału był niewątpliwie profesor Jarogniew Broniarz (ówczesny docent). Przypuszczam, że właśnie w tym celu profesor Kazimierz

Kapitańczyk nakłonił w grudniu 1964 roku dr Jarogniewa Broniarza do przejścia z przemysłu (był naczelnym inżynierem Poznańskich Zakładów Przemysłu Tłuszczowego) do Katedry Chemii Ogólnej oraz do podjęcia się wysiłku napisania i obrony habilitacji (1968). Profesor Broniarz był wybitnym organizatorem i genialnym, cierpliwym negocjatorem. Doskonale znał przemysł chemiczny oraz uczelnie techniczne kształcące w zakresie technologii chemicznej. Należy pamiętać, że do otwarcia Wydziału w tamtych czasach nie wystarczyła uchwała Senatu Uczelni, ale trzeba było uzyskać także poparcie innych wyższych uczelni w Polsce (Politechnika Śląska, Wyższa Szkoła Inżynierska w Bydgoszczy) i w Poznaniu (Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Akademia Medyczna) oraz przemysłu (Poznańskie Zakłady Przemysłu Farmaceutycznego „Polfa”). Potrzebna była uchwała egzekutywy Komitetu Wojewódzkiego PZPR, pozytywna opinia Ministra Przemysłu Chemicznego oraz Zarządzenie Ministra Oświaty i Szkolnictwa Wyższego. Po cierpliwym pokonaniu tych wszystkich barier powstał Wydział, a profesor Broniarz został pierwszym jego dziekanem. Tematyka związków powierzchniowo czynnych, natenczas zaszczeplona przez Niego, do dziś stanowi jedną z wiodących nitek badawczych Wydziału.

Docent Zbigniew Kurzawa (wkrótce potem profesor) wprowadził tworzący się Wydział w orbitę prowadzonych z dużym rozmachem badań naukowych na poziomie światowym. Dał tworzącemu się Wydziałowi niekwestionowaną pozycję naukową i wyzwolił nas z kompleksu „zaścianka naukowego”. Był dla nas wzorem doskonale zorganizowanych, prowadzonych z polotem badań naukowych. Jednocześnie zdumiewał nas głęboką wiedzą z zakresu chemii analitycznej, opartą na tysiącach własnoręcznie wykonanych analiz. Profesor Kurzawa pokazał nam, że można prowadzić badania na poziomie światowym, nawet bez najnowszej aparatury, której wtedy nie było. Uczył nas sięgania do ambitnych czasopism naukowych, a także pedantycznej dbałości o rzetelność wyników. Kolejni pracownicy, broniący doktoraty wykonane pod Jego kierunkiem, wzmacniali kolejno kadrę młodego Wydziału. Z czasem w naturalny sposób profesor Kurzawa włączył się do administrowania Wydziałem, piastując funkcję Dyrektora jednego z dwóch instytutów wchodzących w jego skład.

Zasoby kadrowe Katedry Chemii Ogólnej nie wystarczały na zapewnienie tworzącemu się Wydziałowi wysokokwalifikowanej obsady w zakresie technologii chemicznej oraz inżynierii chemicznej. Również nie mieliśmy w swoim gronie chemika-organika odpowiedniej klasy. Wsparcie kadrowe Wydział uzyskał z Politechniki Śląskiej w osobach docentów: Stefana Goszczyńskiego, Kazimierza Koziola oraz Józefa Szafnickigo. Docent Goszczyński (od roku 1973 profesor) zorganizował dydaktykę i badania w zakresie chemii organicznej. Piastował też funkcję dziekana Wydziału w latach 1977–1981. Docent Koziół (od roku 1983 profesor) zorganizował dydaktykę i badania w zakresie inżynierii chemicznej, materiało- i maszynoznawstwa chemicznego, aparatury przemysłu chemicznego oraz rysunku technicznego. Docent Szafnicki zorganizował dydaktykę i badania w zakresie technologii chemicznej nieorganicznej.

Utworzony Wydział nie uniknął trudności. Do najdotkliwszych można zaliczyć administracyjne ograniczenia naboru studentów w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku oraz pożar, który wówczas strawił znaczącą część pomieszczeń Wydziału. Jednak kadra Wydziału zawsze była odporna na wszelkie utrudnienia i rozwijała się systematycznie, coraz bardziej intensywnie. Nasi doktorzy bronili habilitacje, a następnie uzyskiwali tytuły profesorskie. Wypromowani przez nich doktorzy stopniowo przystępowali do habilitacji itd. W nurt rozwoju Wydziału włączali się nauczyciele akademicy przechodzący z innych Wydziałów Politechniki Poznańskiej lub spoza Uczelni. Proces ten ilustruje zamieszczone niżej „drzewo genealogiczne” Wydziału. W moim przekonaniu cechuje ono niezły potencjał wzrostowy. Profesorowie i doktorzy habilitowani tworzący Radę Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej swoją aktywnością naukową z pewnością lepiej mogą zademonstrować potencjał naukowy Wydziału i swoje obszary naukowe, niż jestem w stanie opisać w tym krótkim artykule.

Chciałbym jednak poświęcić parę zdań osobie, której aktywność nieoczekiwanie dla nas wygasła, a który przyczynił się do obecnej pozycji Wydziału w większym stopniu niż ktokolwiek inny. Profesor Jan Szymanowski był pierwszym doktorem (1970) utworzonego Wydziału (w tym miejscu należy nadmienić, że Wydział uzyskał prawa doktoryzowania już w 1969 roku, drugim roku swojej działalności). Pracę doktorską Jan Szymanowski wykonał pod kierownictwem profesora Jarogniewa Broniarza. Wybitnie utalentowany i szalenie pracowity, szybko pokonywał kolejne etapy kariery akademickiej (habilitacja – 1974, tytuł profesorski – 1986), stając się w naturalny sposób liderem naukowym. W latach 1981–1987 piastował funkcję Dziekana Wydziału. Jego aktywność spowodowała znaczne przyspieszenie rozwoju naukowego pracowników Wydziału oraz ukierunkowanie badań na zagadnienia technologiczne. Pomimo przedwczesnej śmierci, wypromował 45 doktorów, opublikował około 300 publikacji w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, nawiązał wiele nici współpracy międzynarodowej oraz z innymi Uczelniami w kraju. Dwóch z Jego wychowanków uzyskało tytuły naukowe: Adam Voelkel (doktorat – 1981, habilitacja – 1990, tytuł profesora – 1997), kierownik Zakładu Chemii Organicznej P.P. i Ryszard Zieliński (doktorat – 1978 i 1988, habilitacja – 1992, tytuł profesora – 2000), kierownik Katedry Technologii Ochrony Środowiska Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, a pięciu innych – stopień naukowy doktora habilitowanego: Danuta Stępnia-Biniakiewicz (doktorat – 1976, habilitacja – 1990), od wielu lat pracująca naukowo w USA, profesorowie P.P.: Krystyna Prochaska (doktorat – 1986, habilitacja – 1999), Krzysztof Alejski (doktorat – 1986, habilitacja – 1999) i Mariusz Bogacki (doktorat – 1991, habilitacja – 2003) oraz Ryszard Cierpiszewski (doktorat – 1991, habilitacja – 2003), profesor Akademii Ekonomicznej w Poznaniu. Trzeba jeszcze wspomnieć o wspieraniu przez profesora Szymanowskiego, po odejściu na emeryturę prof. Jarogniewa Broniarza (1983), rozwoju naukowego innych kolegów zatrudnionych w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej: prof. dr hab. Andrzeja Krysztafkiwicza (habilitacja – 1991, tytuł profesora – 2001), prof. PP

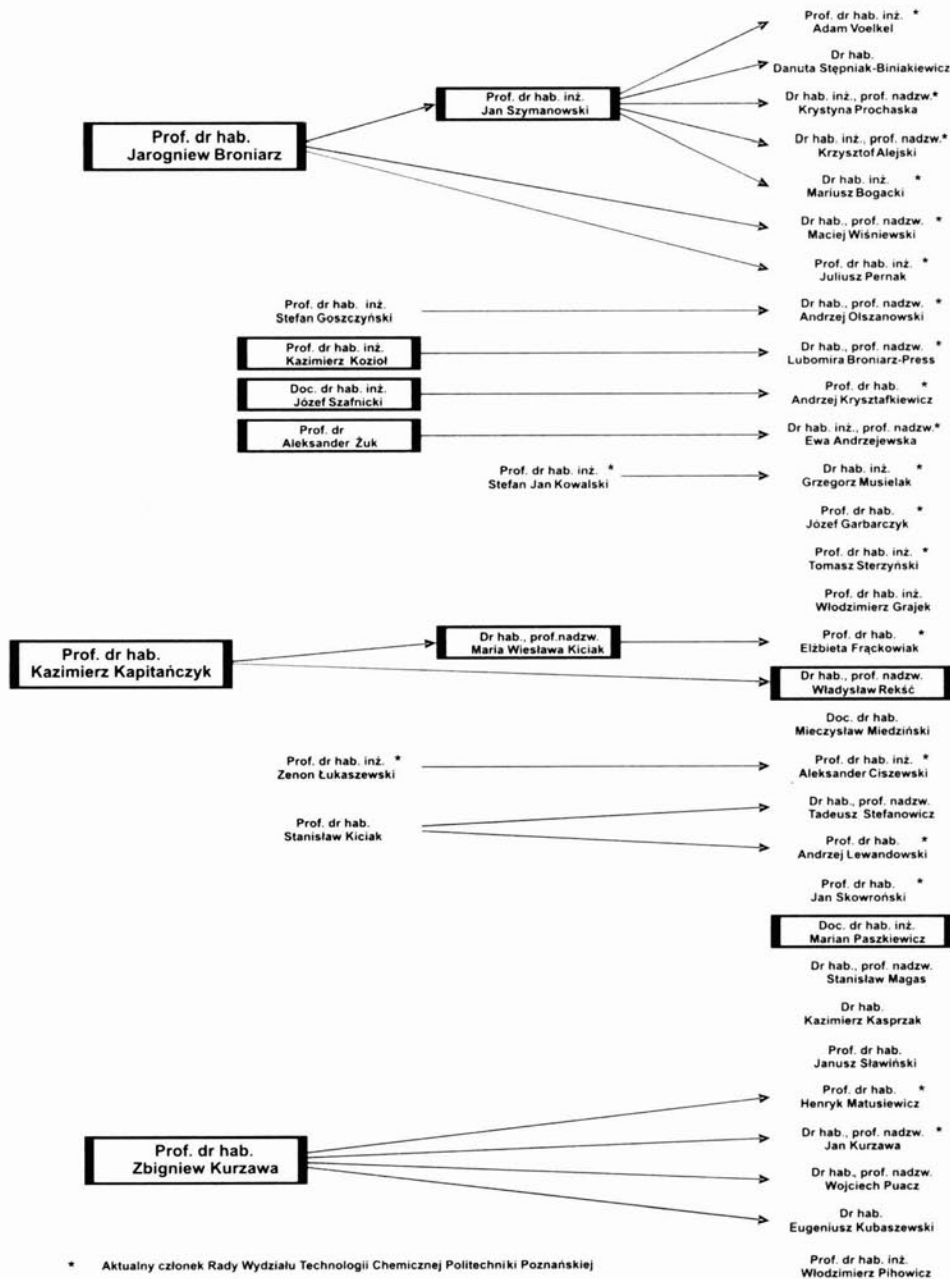
Macieja Wiśniewskiego (habilitacja – 1992) z Zakładu Technologii Chemicznej, prof. PP Andrzeja Olszanowskiego (habilitacja – 1993) z Zakładu Chemii Organicznej oraz prof. PP Ewy Andrzejewskiej z Zakładu Polimerów (habilitacja – 1998), co było możliwe dzięki Jego niezwykle szerokim horyzontom naukowym i wewnętrznej potrzebie kontynuacji. Myślę, że od kilku lat brakuje Go nie tylko mnie.

Kończąc moje wywody, chciałbym wyrazić przekonanie, że obecnie Nasz Wydział cechuje „wigor” badawczy i dydaktyczny typowy dla dynamicznego czterdziestolatka. I oby tak dalej!

Wspominał Senior Wydziału Technologii Chemicznej
Prof. dr hab. inż. Zenon Łukaszewski

Praca wpłynęła do Redakcji 24 stycznia 2008

**„Drzewo genealogiczne”
Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej**



* Aktualny członek Rady Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej

NOWE WYDAWNICTWA



Grażyna Janowska, Władysław Przygocki, Andrzej Włochowicz, ***Palność polimerów i materiałów polimerowych***. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2007, str. 340, oprawa miękka, lakierowana.

Trwający nieprzerwanie od kilkadziesiąt lat rozwój chemii i technologii polimerów umożliwił otrzymywanie materiałów polimerowych o coraz lepszych właściwościach. Materiały te znajdują liczne zastosowania w takich działach gospodarki, jak budownictwo, przemysł elektrotechniczny, meblowy, motoryzacja czy produkcja opakowań. Jako materiały konstrukcyjne, polimery i tworzywa sztuczne zastępują z powodzeniem niektóre metale i ceramikę. Większością cech użytkowych nie ustępują materiałom tradycyjnym, jednak ich poważną wadą jest palność.

Książka Grażyny Janowskiej, Władysława Przygockiego i Andrzeja Włochowicza zapoznaje Czytelnika ze złożonymi procesami fizycznymi i chemicznymi, zachodzącymi podczas spalania, z metodami badań palności polimerów oraz sposobami i mechanizmem zmniejszania palności materiałów polimerowych.

Książka jest podzielona na dwie części – pierwsze cztery rozdziały przedstawiają zjawiska zachodzące podczas spalania, fizykochemiczne podstawy procesu spalania, właściwości lotnych produktów rozkładu termicznego i spalania polimerów, a także procesy chemiczne zachodzące podczas spalania wybranych typów polimerów. W rozdziale trzecim umieszczono, z myślą o tych Czytelnikach, którzy nie są chemikami lub też nie mieli okazji zapoznać się z chemią polimerów, zwięzły opis polireakcji, klasyfikacji polimerów, a także kinetyki i równowag chemicznych. Dopiero po takim wstępie przedstawiono rozważania na temat termostabilności polimerów oraz reakcji degradacji i destrukcji materiałów polimerowych.

Ta część książki powinna być szczególnie przydatna przy doborze tworzyw polimerowych do konkretnych zastosowań, przy projektowaniu i konstruowaniu maszyn i urządzeń, a także przy opracowywaniu zagadnień związanych z bezpieczeństwem przeciwpożarowym i chemicznym.

Druga część książki, tj. rozdziały od piątego do ósmego, poświęcona jest metodom badań palności polimerów, sposobom zmniejszania palności materiałów polimerowych oraz nanokompozytom polimerowym o zmniejszonej palności. W rozdziale szóstym i siódmym omówiono metody chemiczne zmniejszania palności polimerów, takie jak dodawanie antypirenow, powierzchniowe fosforowanie czy siarkowanie, a także procesy prowadzące do karbonizacji polimerów. Ta część książki jest szczególnie przydatna studentom i absolwentom takich kierunków, jak inżynieria materiałowa, przetwórstwo i technologia polimerów.

Uzupełnieniem treści książki są dwa niewielkie dodatki, dość luźno związane z tematem książki, dotyczące perspektyw energetyki jądrowej oraz kwestii nomenklatury stosowanej przy podawaniu masy cząsteczkowej polimerów.

Palność polimerów i materiałów polimerowych czyta się dobrze, w czym pomaga przejrzysty układ książki, właściwie dobrana kolejność tematów oraz duża liczba (130) rysunków. Czytelnik, po lekturze każdego rozdziału, może pogłębić uzyskaną wiedzę, poprzez zapoznanie się z literaturą cytowaną. Większość z 427 cytowanych pozycji to prace z ostatnich dziesięciu lat. Książkę Grażyny Janowskiej, Władysława Przygockiego, Andrzeja Włochowicza można polecić tym wszystkim, którzy zajmują się inżynierią materiałową, chemią i technologią oraz przetwórstwem polimerów.

Andrzej W. Trochimczuk

INFORMACJE

INFORMACJA REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” w porozumieniu z Radą Redakcyjną kontynuuje inicjatywę podjętą na konferencji Dziekanów Wydziałów Chemicznych, która odbyła się w lutym 2008 roku w Poznaniu.

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

Uwaga, zmiana w Regulaminie!

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



UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU
Wydział Biologiczno-Chemiczny
INSTYTUT CHEMII



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

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

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

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

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

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

Krzysztof Winkler: winkler@uwb.edu.pl

Anatol Kojło: kojlo@uwb.edu.pl

oraz: chemia@uwb.edu.pl

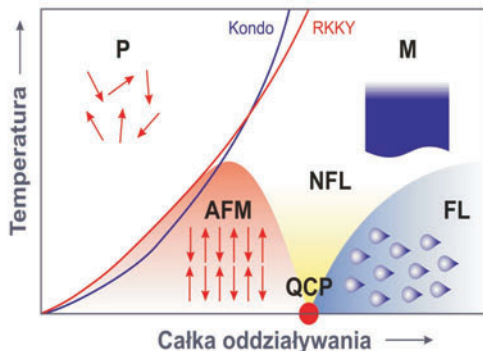


Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
we Wrocławiu

zaprasza na 4-letnie

STUDIA DOKTORANCKIE

kształcące doktorów fizyki i chemii



Tematyka badawcza:

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

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

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

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



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

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

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

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

Początek Studium: 1 października 2008 roku.