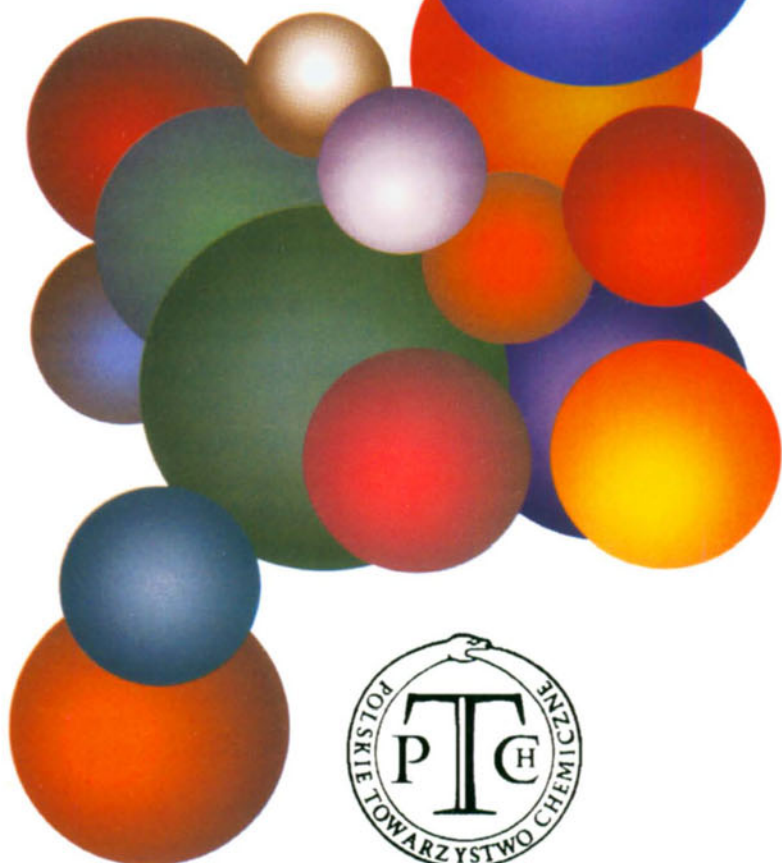


WIADOMOŚCI *chemiczne*



**POCHODNE PORFIRYN
ZAWIERAJĄCE FRAGMENT ACETYLENOWY**
**PORPHYRIN DERIVATIVES
WITH AN ACETYLENE MOIETY**

Anna Berlicka, Lechosław Latos-Grażyński

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

Abstract

Stosowane skróty

Wstęp

1. Pochodne porfiryn zawierające jednostkę acetylenową w rdzeniu makrocyklu
 - 1.1. Rozszerzone porficyeny
 - 1.2. Heteroanalogi rozszerzonych porficyenów
 - 1.3. Pochodne porfiryn zawierające acetylen oraz więcej niż cztery jednostki heterocykliczne
 - 1.4. Ditiaetynoporfiryny
2. Alkinyloporfiryny
 - 2.1. Synteza i właściwości *mezo*-alkinyloporfiryn
 - 2.2. Synteza i właściwości β -alkinyloporfiryn
 - 2.3. Sprzężone oligomery i polimery porfirynewe
 - 2.4. Pochodne porfiryn z podstawnikiem alkinylowym na peryferiach makrocyklu

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr Anna Berlicka jest adiunktem na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Stopień magistra uzyskała w 2001 r., a następnie doktora nauk chemicznych w 2006 r. prowadząc badania pod kierunkiem prof. Lechosława Latos-Grażyńskiego. Jej zainteresowania naukowe obejmują syntezę, chemię koordynacyjną oraz reaktywność zmodyfikowanych makrocykli porfirynowych.



Prof. dr hab. Lechosław Latos-Grażyński, członek korespondent Polskiej Akademii Nauk, laureat nagrody Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej.

Aktywność naukowa prof. dr hab. Latos-Grażyńskiego koncentruje się na chemii porfiryn i metaloporfiryn. W dużym stopniu badania jego dotyczą struktury elektrowej i molekularnej, a także reaktywności paramagnetycznych żelazoporfiryn. Prace te zmierzają do konstrukcji układów modelowych hemoproteidów, które są istotne dla poznania mechanizmów aktywacji ditlenu, transferu tlenu atomowego czy też degradacji hemu, a także reaktywności rodników metaloporfiryn. W tym nurcie badań jako główną metodę badawczą prof. L. Latos-Grażyński stosuje spektroskopię jądrowego rezonansu magnetycznego, uwzględniając wpływ centrum paramagnetycznego na parametry spektroskopowe.

Równoległe prowadzone prace koncentrują się na syntezie karbaporfirynoidów tzn. związków pokrewnych porfirynom, w których jeden z pierścieni pirolowych zastąpiony zostaje przez fragment karbo- lub heterocykliczny. W ten sposób konstruuje się platformę makrocykliczną zdolną do stabilizacji unikatowych związków metaloorganicznych, w tym związków miedzi(II).

ABSTRACT

The monograph gives a review of literature on porphyrinoids containing an acetylene unit attached at macrocyclic perimeter or built into a coordination core. The inclusion of an acetylene fragment provides an unusual structural motif because of its symmetrical cylindrical structure, coordination ability towards metal ions and reactivity.

The synthesis, coordination properties and reactivity of porphyrin analogs with an ethynylene unit embedded in the macrocyclic skeleton have been described. Most of such macrocycles belong to stretched porphycenes and heteroporphycenes [8, 9]. The distinct class of expanded porphyrin analogs is delivered by very stable cyclo-oligothiophenediacetylenes with different size of the interior cavity [16]. A novel type of contracted heteroporphyrins namely dithiaethyneporphyrins, with an acetylene moiety introduced instead of one of pyrrole units, has been also characterized [17, 18]. These macrocycles display unique features of an [18]triphyrin(4.1.1) frame.

The introduction of an alkyne moiety outside porphyrinic macrocycle yields *meso*- or β -alkynylporphyrins [38–42, 71–75]. The synthetic pathways and spectroscopic properties of alkynylporphyrins are included in the second part of the presented review. These macrocycles are widely used as building blocks in the construction of conjugated oligomeric and polymeric porphyrins and metalloporphyrins [81–85, 89–93]. Moreover, the paper provides classification of such π conjugated systems, which are extensively explored in the analysis of charge or electron density transfer due to the strong electronic conjugation of acetylene with the π system of the porphyrin ring.

Keywords: porphyrins, heteroporphyrins, carbaporphyrinoids, alkynylporphyrins, expanded porphyrins, contracted porphyrins

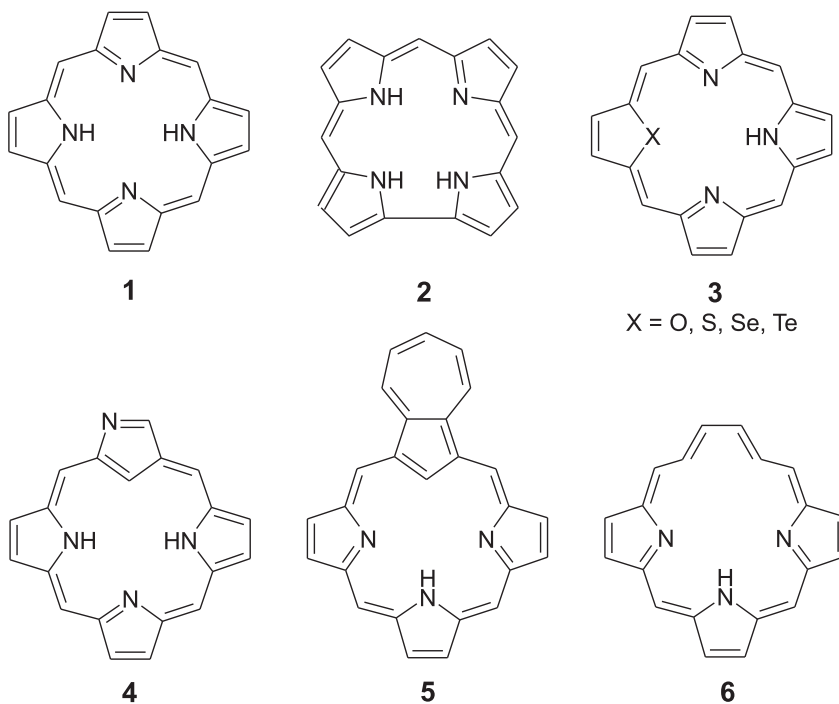
Słowa kluczowe: porfiryny, heteroporfiryny, karbaporfirynoidy, alkinyloporfiryny, rozszerzone porfiryny, zwężone porfiryny

STOSOWANE SKRÓTY

Ar	– aryl
Bu	– butyl (<i>t</i> -Bu, <i>tert</i> -butyl)
Et	– etyl
Me	– metyl
P	– porfiryna lub jej dianion
Ph	– fenyl
Pr	– propyl (<i>i</i> Pr – izopropyl)
R	– alkil lub H
Tol	– toluil
OAc	– anion kwasu octowego
DDQ	– 2,3-dicyjano-5,6-dichloro-1,4-benzochinon
DMF	– dimetyloformamid
NMR	– magnetyczny rezonans jądrowy
THF	– tetrahydrofuran
TFAH	– kwas trifluorooctowy
TIPS	– triizopropylosilil

WSTĘP

Porfiryny (**1**) – tetrapirolowe makrocykle aromatyczne – stanowią szczególnie atrakcyjną grupę ligandów ze względu na zdolność koordynacji szerokiej gamy jonów metali. Tę właściwość porfiryn natura wykorzystuje w szeregu istotnych procesów biochemicznych: transporcie tlenu (hemoglobiny), elektronów (cytochromy), utlenianiu chemicznym (oksydazy) oraz fotosyntezie (chlorofil) [1–3]. Próba odtworzenia funkcji pełnionych przez naturalne porfiryny przyczyniła się do intensywnego rozwoju metodologii syntezy tych makrocykli. Obecnie porfiryny stanowią stosunkowo łatwo dostępne ligandy, a rozwój ich chemii uniezależniony jest od materiału biologicznego. Dzięki szczególnym właściwościom chemicznym, elektrochemicznym i fotochemicznym porfiryn oraz ich analogów, makrocykle te wykorzystuje się w chemii materiałowej [4], konstrukcji czujników elektrochemicznych [5], fotodynamicznej terapii nowotworów [6] i katalizie [7]. Porfiryny stanowią wyjątkowo interesujący obiekt badań, nie tylko pod względem aplikacyjnym, ale i czysto poznawczym.



Kontrolowane modyfikacje szkieletu węglowego porfiryny dostarczają ligandów o określonej strukturze, reaktywności oraz właściwościach spektroskopowych i koordynacyjnych. Możliwa jest zarówno modyfikacja peryferii jak i rdzenia koordynacyjnego porfiryny. Zmian we wnętrzu makrocyklu można dokonać na różne spo-

soby. Jednym z nich jest zmniejszenie bądź zwiększenie liczby elementów tworzących szkielet porfirynewy, prowadzące odpowiednio do tzw. zwężonych (np. **2**) lub rozszerzonych analogów porfiryn [8, 9]. Zastąpienie co najmniej jednego pirolowego atomu azotu w makrocyklu innym heteroatomem (O, S, Se lub Te) dostarcza tzw. heteroporfiryn (**3**) [10]. Odwrócenie jednostki pirolowej (**4**) [11, 12], wprowadzenie jednostki karbocyklicznej (np. **5**) [13] bądź butadienowej (**6**) [14] generuje bogatą grupę karbaporfirynoidów, zawierającą we wnętrzu koordynacyjnej donorowe atomy węgla. Szczególnym typem modyfikacji porfiryn jest wprowadzenie do rdzenia makrocyklu lub na jego obrzeża jednostki acetylenowej. Acetylen stanowi interesujący motyw strukturalny ze względu na symetryczną cylindryczną strukturę, reaktywność, zdolność koordynacji jonów metali oraz przenoszenia ładunku, gęstości elektronowej i spinowej.

Pochodne porfiryn, zawierające wbudowany w rdzeń fragment acetylenowy, stanowią dopiero od niedawna eksplorowaną gałąź chemii makrocykli porfirynewych obejmującą coraz to bardziej wyszukane ich modyfikacje. Literatura dotycząca takich układów jest bardzo uboga i obejmuje okres ostatnich kilkunastu lat. Acetylen, wprowadzony do szkieletu porfirynewego, może zmieniać jego reaktywność i umożliwiać otrzymanie połączeń metaloorganicznych. Większość makrocykli zawierająca jednostkę etynylenową w swojej strukturze obejmuje rozszerzone porficyny oraz porfiryny [9, 15, 16]. Odrębną grupę stanowią ditiaetynoporfiryny o szkielecie [18] trifiryny(4.1.1) [17, 18], tworzące nową klasę zwężonych makrocykli porfirynewych.

Przyłączenie grupy alkinyłowej w pozycji *mezo* lub β porfiryny dostarcza alkinyloporfiryn. Jest to intensywnie eksplorowana grupa związków i tylko wybrane aspekty chemii tych układów zostaną przedstawione w niniejszej pracy. Silne elektronowe oddziaływanie podstawnika alkinyłowego z układem π pierścienia porfirynewego pozwala na wykorzystanie alkinyloporfiryn jako „klocków” w konstrukcji sprzężonych oligomerycznych i polimerycznych układów porfirynewych oraz związków typu donor-akceptor.

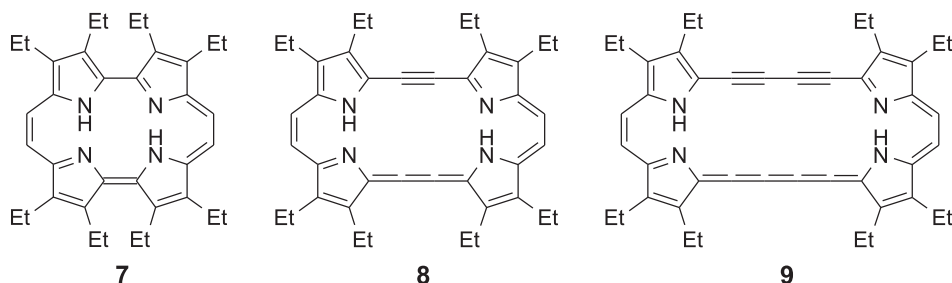
Niniejsze opracowanie dotyczy syntezy oraz charakterystyki związków porfirynewych z wprowadzonym na obrzeża makrocyklu lub do wnętrza koordynacyjnej fragmentem acetylenowym.

1. POCHODNE PORFIRYN ZAWIERAJĄCE JEDNOSTKĘ ACETYLENOWĄ W RDZENIU MAKROCYKLU

1.1. ROZSZERZONE PORFICYNY

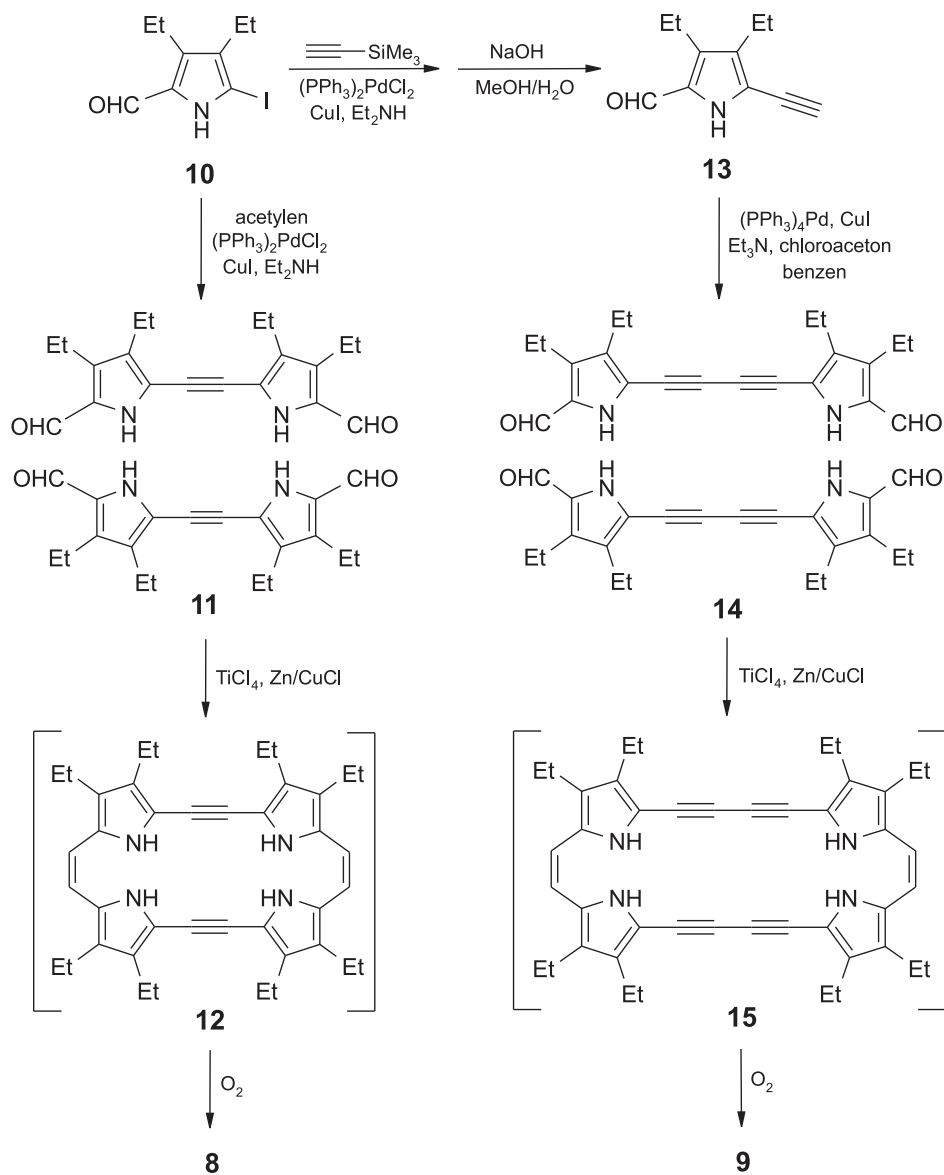
Porficyny (**7**) są 18 π -elektronowymi strukturalnymi izomerami porfiryn o zmienionym rozkładzie mostków metinowych i pierścieni pirolowych [19].

W 1990 roku Vogel i współpracownicy otrzymali nowy, aromatyczny, 22 π -elektronowy rozszerzony porficen – tetrahydro[22]porfiryne(2.2.2.2) **8** z wbudowanym liniowym fragmentem acetyleno-kumulenowym $C_{sp^2}C_{sp}C_{sp}C_{sp}C_{sp^2}$ [20]. Dwa lata później ta sama grupa zsyntetyzowała jego 26 π -elektronowy homolog oktadehydro[26]porfiryne(2.4.2.4) **9** z wydłużonym mostkiem poliwęglowym $C_{sp^2}(C_{sp}C_{sp})_2C_{sp^2}$ między sąsiednimi pirolami [21].

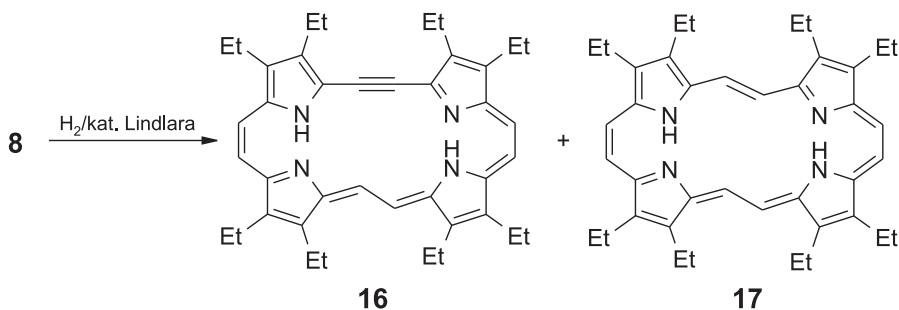


Punkt wyjścia w syntezie rozszerzonych (albo też „rozciągniętych”) porficenów acetyleno-kumulenowych stanowi odpowiedni substrat pirolowy: 3,4-dietyl-5-formylo-2-jodopirol **10**, z którego w kolejnych etapach otrzymuje się dialdehyd z wbudowanym mostkiem di- lub tetrawęglowym (**11**, **14**, Schemat 1). Zasadniczym jednak krokiem, prowadzącym do zamknięcia makrocyklu, jest redukcyjne sprzężanie dwóch cząsteczek dialdehydu (**11**, **14**) w obecności $TiCl_4$ jako katalizatora. Końcowy produkt powstaje w wyniku spontanicznego utlenienia związku **12** lub **15** przy dostępie powietrza [20–23].

Produktami ubocznymi w syntezie związku **8** są jego zredukowane pochodne: didehydro[22]porfiryne(2.2.2.2) **16** z zachowanym jednym wiązaniem potrójnym oraz *cis,trans,cis,trans*-[22]porfiryne(2.2.2.2) **17**, które otrzymano niezależnie poprzez hydrogenację **8** w obecności katalizatora Lindlara (Schemat 2) [8].

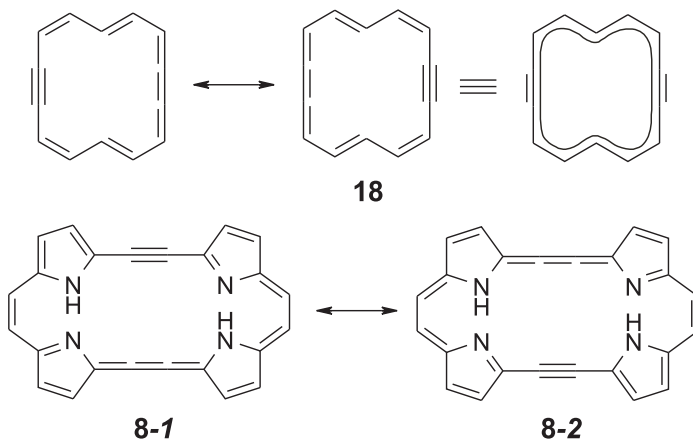


Schemat 1



Schemat 2

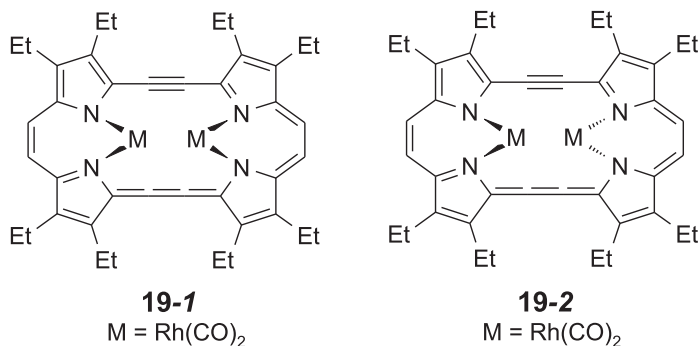
Makrocykl **8**, charakteryzujący się obecnością dwóch jednostek $C_{sp^2}C_{sp}C_{sp}C_{sp^2}$, traktowany jest jako hybryda dwóch struktur rezonansowych **8-1** i **8-2**, zawierających odpowiednio wiązania acetylenowe oraz kumulenowe (Schemat 3) [20]. Przy analizie struktur makrocykli **8** i **9** posłużono się analogią do aromatycznych tetradehydroannulenów, posiadających taki sam motyw strukturalny, np. 1,2,8,9-tetradehydro[14]annulenu **18** (Schemat 3) [24–26].



Schemat 3

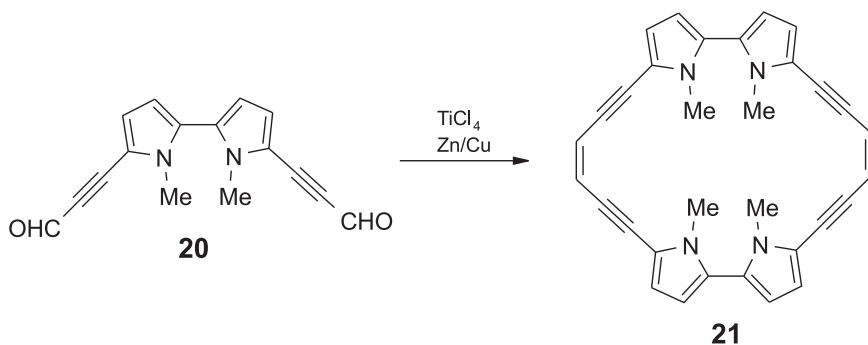
Rozszerzenie ścieżki delokalizacji elektronów π w makrocyklach **8** i **9** powoduje w widmach elektronowych tych związków batochromowe przesunięcie wszystkich pasm w porównaniu z porfircenem **7** [21, 27]. Właściwości redox rozszerzonych porfircenów są podobne do obserwowanych dla macierzystego porfircenu [28].

Położenie sygnałów węgla C_{sp} w widmie ^{13}C NMR oraz długości wiązań jednostek $C_{sp^2}C_{sp}C_{sp}C_{sp^2}$ i $C_{sp^2}(C_{sp}C_{sp})_2C_{sp^2}$ w strukturze krystalicznej potwierdzają charakter acetyleno-kumulenowy fragmentu etynylenowego i butadiynylenowego, odpowiednio dla związków **8** i **9** [20, 21].



Chemia koordynacyjna opisanych makrocykli była badana w ograniczonym zakresie. Wykazano jednak, że związki te są zdolne do koordynacji jonów metali przejściowych. Tetradehydro[22]porfiryne(2.2.2.2) **8** w reakcji z [Rh(CO)₂Cl]₂ w obecności K₂CO₃ daje kompleks bimetaliczny, zawierający dwie jednostki Rh(CO)₂ skoordynowane bądź po jednej stronie płaszczyzny makrocyklu (izomer *syn*) **19-1**, bądź po jej przeciwnych stronach (izomer *anti*) **19-2** [8].

Interesującym makrocyklem, który można również traktować jako pochodną porfircenu, jest niearomatyczna tetra-*N*-metylooktadehydro[28]porfiryne(6.0.6.0) **21**, w której dwa mostki diacetylenoolefinowe łączą fragmenty bipirolowe [8]. Makrocykl ten powstaje w reakcji sprzęgania dialdehydu **20** w obecności TiCl₄, z wydajnością 2–3% (Schemat 4).

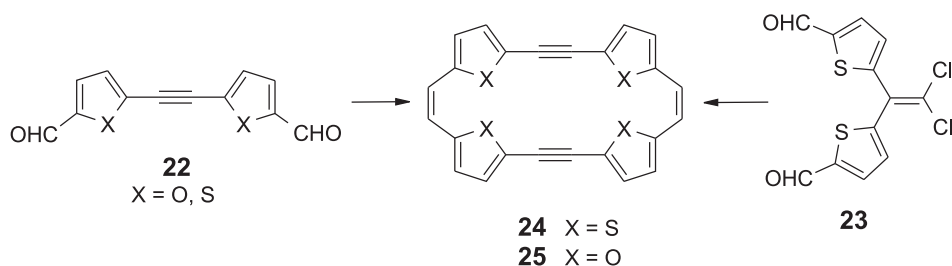


Schemat 4

1.2. HETEROANALOGI ROZSZERZONYCH PORFIRCENÓW

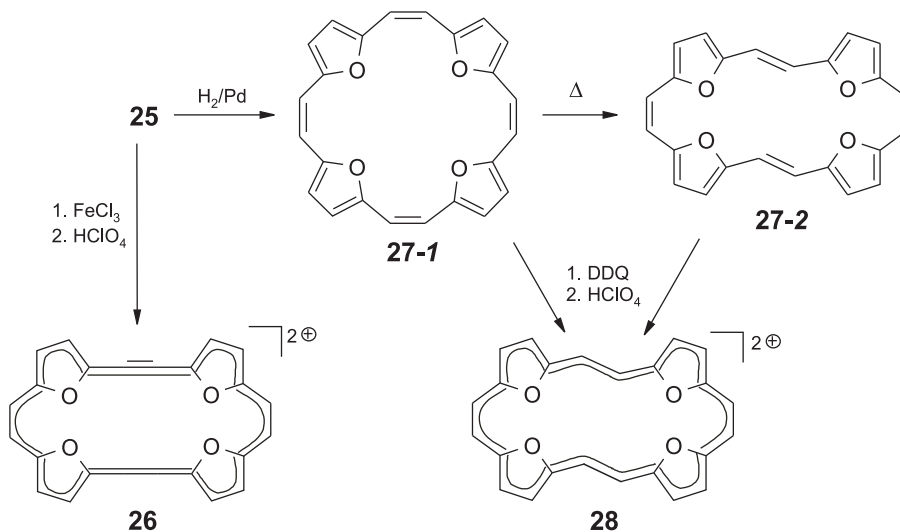
Wykorzystując metodologię syntezy, przedstawioną dla acetyleno-kumuleno-wych porfircenów, otrzymano tetradehydrotetria[24]annulen(2.2.2.2) **24** oraz tetradehydrotetraoksa[24]annulen(2.2.2.2) **25** (Schemat 5) [29, 30]. Analog tiofenowy otrzymano niezależnie z dużo lepszą wydajnością z dialdehydu **23**, wykorzystując podwójne przegrupowanie Fritscha-Buttenberga-Wiechella [29, 30].

Makrocykle **24** i **25** są związkami 24 π -elektronowymi, nienaromatycznymi. Brak delokalizacji elektronów π powoduje, że fragmenty $C_{sp}C_{sp}$ mają charakter acetylenowy [29, 30].



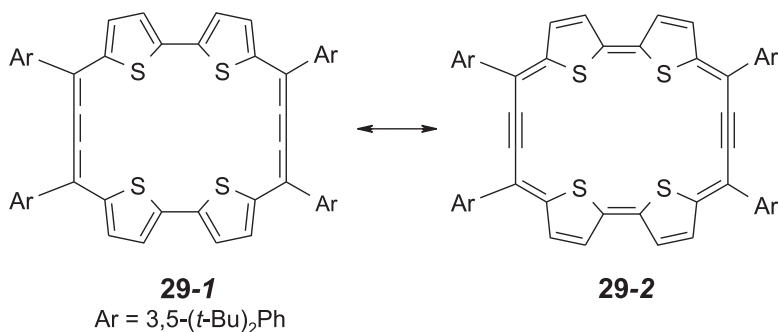
Schemat 5

Hydrogenacja **25** w obecności katalizatora Lindlara prowadzi do *cis,cis,cis,cis*-tetraoksa[24]annulenu **27-1**, który we wrzącym *o*-ksylenie ulega izomeryzacji do *cis,trans,cis,trans*-tetraoksa[24]annulenu **27-2** (Schemat 6) [30]. Utleniając oba izomery przy użyciu DDQ, otrzymano aromatyczny dikation *cis,trans,cis,trans*-tetraoksa[22]porfiryiny(2.2.2.2) **28**. Utlenienie **25** za pomocą $FeCl_3$ prowadzi do dikationu tetrahydrotetraoksa[22]porfiryiny(2.2.2.2) **26** – aromatycznego, furanowego analogu porficenu **8** o podobnych właściwościach spektroskopowych [30].



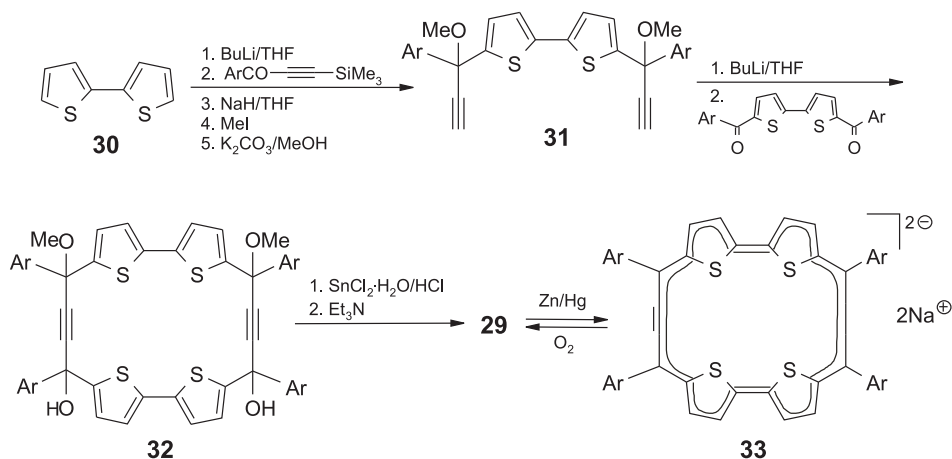
Schemat 6

Innym, również ciekawym układem, który można traktować jako pochodną tiofenową porficenu, jest tetraarylotetrahydrotetratia[24]annulen(4.0.4.0) **29** [31], w którym dwa fragmenty bitiofenowe połączone są mostkami czterowęglowymi.



Schemat 7

Makrocykl ten można opisać za pomocą dwóch struktur kanonicznych, z których jedna charakteryzuje się obecnością jednostek kumulenowych **29-1**, druga natomiast acetylenowych **29-2** (Schemat 7). Układ ten, w przeciwieństwie do porfircenu **24**, wykazuje właściwości antyaromatyczne oraz dominujący udział struktury kumulenowej w hybrydzie rezonansowej [31].

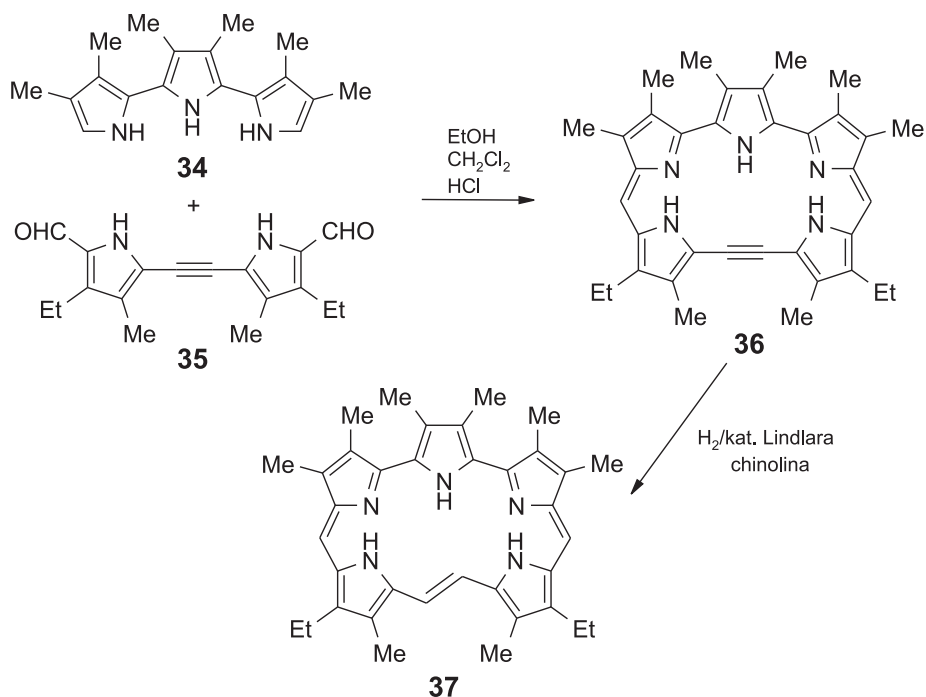


Schemat 8

Związek **29** otrzymano z 2,2'-bitiofenu **30** na drodze wieloetapowej syntezy (Schemat 8) [31]. Redukcja **29** amalgamatem sodu w THF dała nowy aromatyczny 26 π -elektronowy makrocykl – dianion **33**, z którego podczas ekspozycji na tlen odtwarza się wyjściowy związek.

1.3. POCHODNE PORFIRYN ZAWIERAJĄCE ACETYLEN ORAZ WIĘCEJ NIŻ CZTERY JEDNOSTKI HETEROCYKLIKZNE

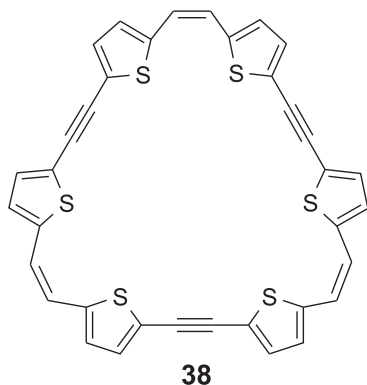
Kluczowym przedstawicielem tej grupy związków jest – dehydro[22]pentafiryna(2.1.0.0.1) **36**, którą otrzymano ze związku tripirolowego **34** i zawierającego wiązanie potrójne dialdehydu **35** (Schemat 9) [32]. Hydrogenacja **36** w obecności katalizatora Lindlara prowadzi do nowego izomeru szafiryny – *trans*-[22]pentafiryny(2.1.0.0.1) **37**.



Schemat 9

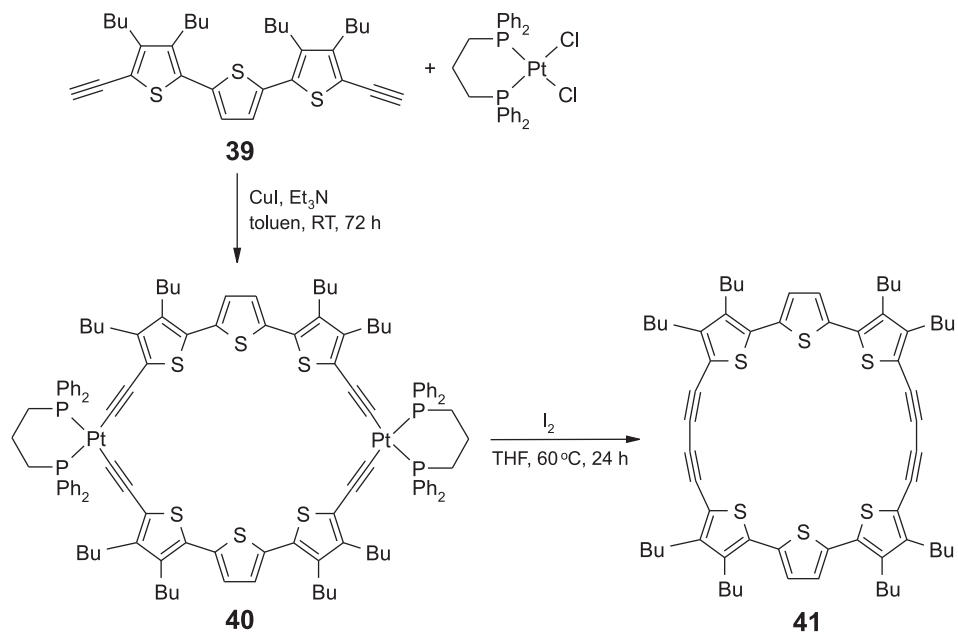
Związki **36** i **37**, analogicznie do szafiryny, są aromatyczne i posiadają podobne do niej właściwości fizyczne i spektroskopowe, odzwierciedlające istnienie makrocyklicznego prądu aromatycznego. Autorzy pracy, w oparciu o dane strukturalne, postulują dominację charakteru acetylenowego mostka diwęglowego w ciele stałym [32].

Kolejnym interesującym związkiem zbudowanym z sześciu pierścieni tiofenowych połączonych mostkami acetylenowymi oraz olefinowymi jest heksadehydroheksatia[36]heksafiryna(2.2.2.2.2.2) **38**, którą otrzymano jako główny produkt reakcji cykliczacji dialdehydu **22**. Związek **24** stanowił jedynie produkt uboczny tej reakcji (Schemat 5) [29].



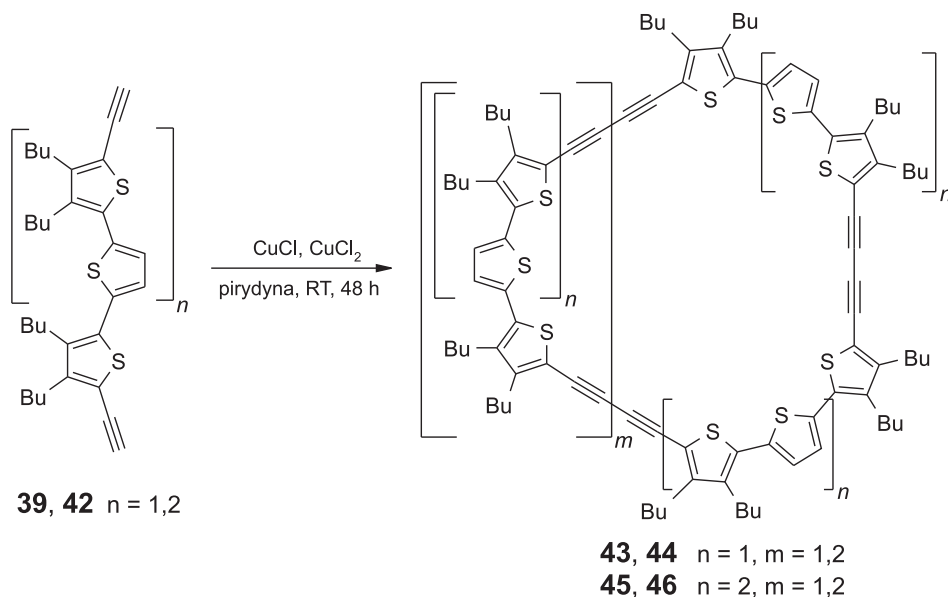
Ciekawą klasę związków, zaliczaną do rozszerzonych heteroporfiryn, stanowią układy cyklooligotiofenodiacylenowe **41**, **43–46** intensywnie eksplorowane ze względu na ich stabilność oraz potencjalne zastosowanie w elektronice molekularnej [16, 33, 34].

Związek **41** otrzymano z cyklicznego bisplatynowego kompleksu **40** w wyniku redukcyjnej 1,1-eliminacji (Schemat 10) [33].



Schemat 10

Makrocycle **43–46** powstają natomiast w reakcji utleniającego sprzęgania odpowiednich diynów **39**, **42** (Schemat 11) [16].

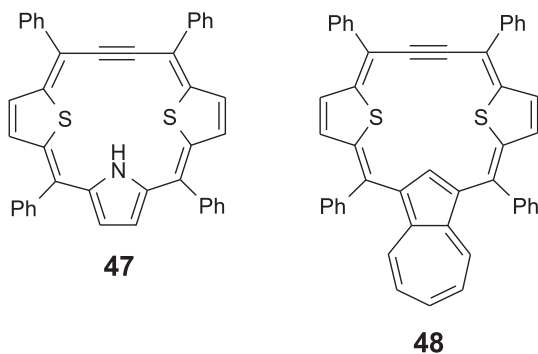


Schemat 11

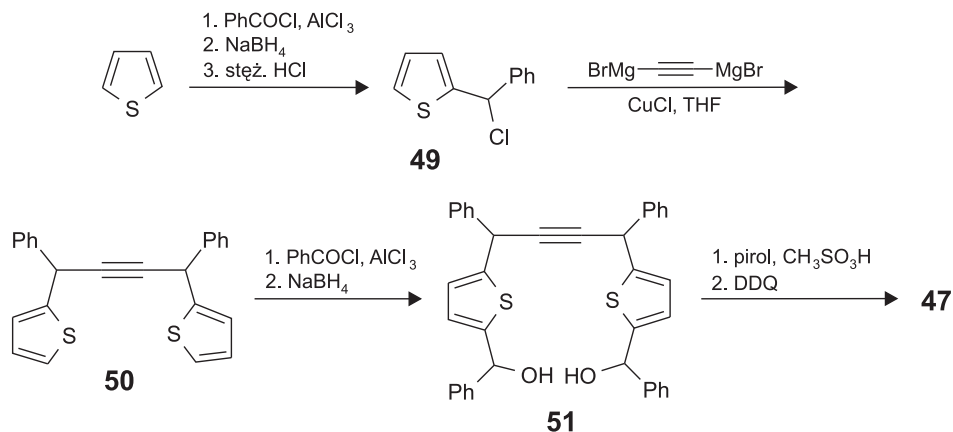
Sygnaly węgla C_{sp} fragmentów etynylenowych i butadienylenowych w widmie ^{13}C NMR dla zaprezentowanych układów leżą w zakresie typowym dla związków poliinyowych (65–95 ppm).

1.4. DITIAETYNOPORFIRYNY

Ditiaetynoporfiryny stanowią nową klasę zwięzonych porfiryn, w których jeden z pierścieni pirolowych zastąpiono jednostką acetylenową. Dotychczas otrzymano dwa makrocycłe: ditiaetynoporfirynę **47** oraz ditiaetynoazuliporfirynę **48** [17, 18].



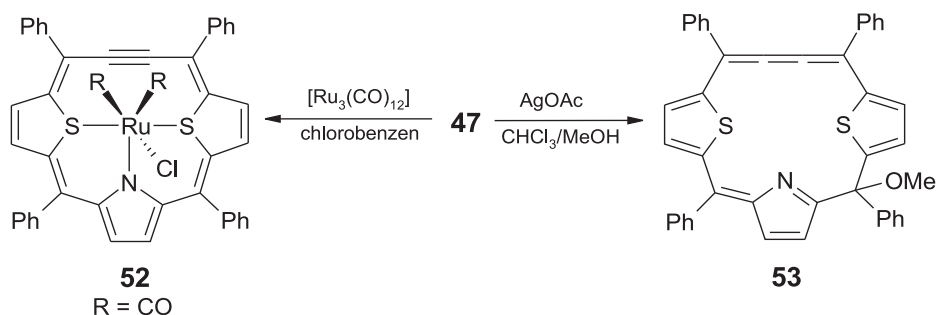
Strategia syntezy obu związków przypomina metodologię [3+1] stosowaną w syntezie porfiryn, heteroporfiryn i karbaporfirynoidów [10, 13]. Związkiem o fundamentalnym znaczeniu w konstrukcji ditiaetynoporfiryn jest diol **51**, który otrzymuje się drogą wieloetapowej syntezy z tiofenu (Schemat 12). Makrocykl **47** otrzymano w kondensacji równomolowych ilości **51** i pirolu, prowadzonej w obecności kwasu metanosulfonowego jako katalizatora. Zastosowanie na etapie kondensacji zamiast pirolu, azulenu oraz $\text{Et}_2\text{O}:\text{BF}_3$, jako katalizatora, prowadzi do ditiaetynoazuliporfiryny **48**.



Schemat 12

Makrocykl **47** jest związkiem aromatycznym, w którym mostek 2-butynowy wykazuje charakter acetyleno-kumulenowy [17]. Wprowadzenie do szkieletu porfiryny azulenu (związek **48**) powoduje znaczące osłabienie prądu aromatycznego i zmianę natury fragmentu 2-butynowego na bardziej acetylenową [18].

Obydwa makrocykle są zdolne do koordynacji jonu metalu i w reakcji z $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ dają pięciokoordynacyjne kompleksy rutenu(II) (np. **52**, Schemat 13) [17, 18]. Ditiaetynoporfiryna **47** reaguje w sposób regioselektywny z metanolem, w obecności nadmiaru octanu srebra(I), dając makrocykl **53**, charakteryzujący się kumulenową naturą mostka tetrawęglowego [17].

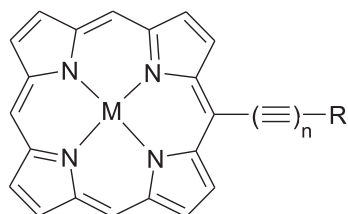


Schemat 13

2. ALKINYLOPORFIRYNY

2.1. SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI *MEZO*-ALKINYLOPORFIRYN

mezo-Alkinyloporfiryne (**54**) charakteryzują się obecnością co najmniej jednego podstawnika alkynylowego w pozycji *mezo*. Znana jest szeroka gama tego typu makrocykli porfiryńowych, różniących się liczbą podstawników alkynylowych, długością łańcucha poliwęglowego oraz grupą końcową.



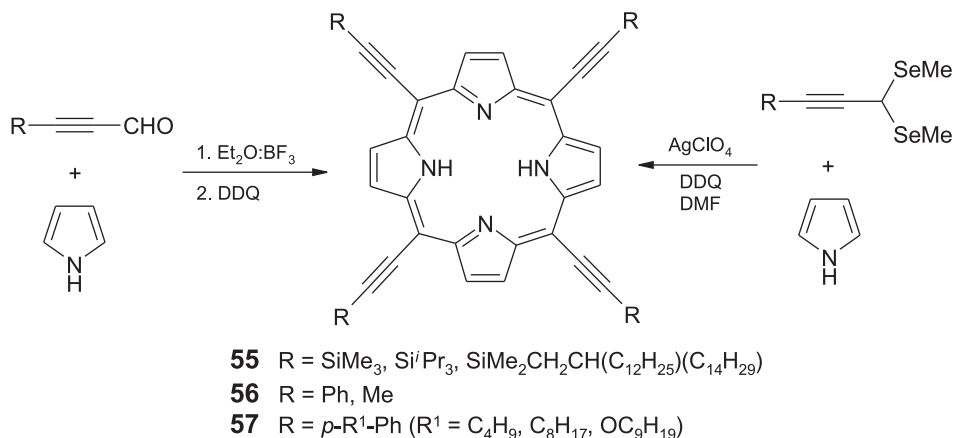
54

M = 2H⁺, jon metalu

R = H, aryl, alkil, jon metalu

n = 1 - 3

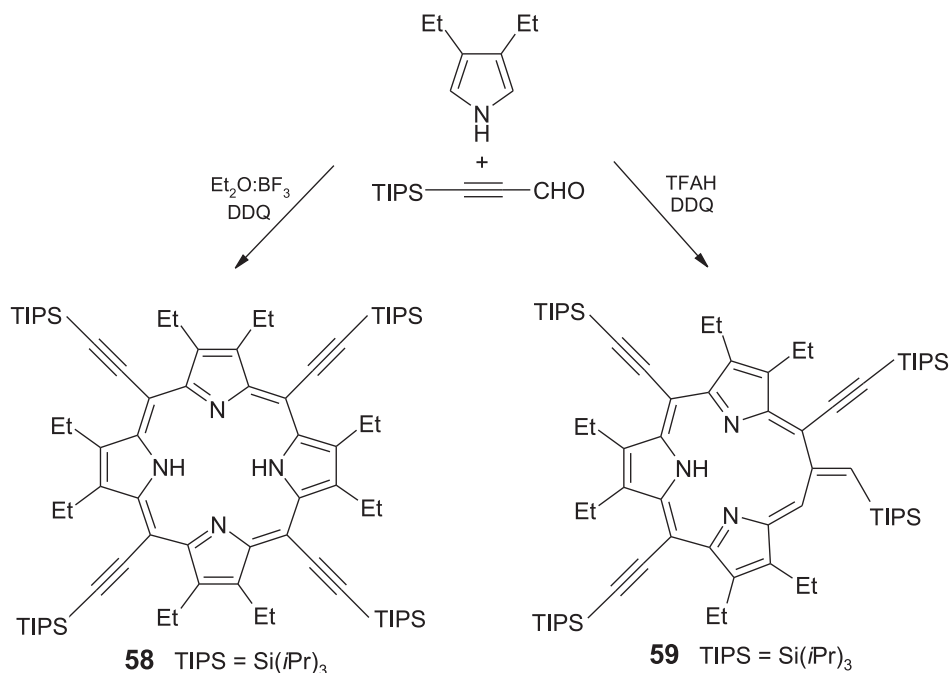
Historia *mezo*-alkinyloporfiryne została zapoczątkowana syntezą kompleksu Ni(II) oktaetyloporfiryne z jednym etynylowym podstawnikiem w pozycji *mezo* [35].



Schemat 14

Pierwsze badania syntetyczne dotyczyły przede wszystkim *mezo*-tetraalkinyloporfiryn. W syntezie symetrycznie podstawionych układów stosuje się powszechny dla regularnych porfiryn protokół Lindseya [36, 37]. Kondensację pirolu i odpowiedniego aldehydu alkynylowego prowadzi się w obecności Et₂O:BF₃, jako katalizatora, w temperaturze -30°C, uzyskując tetraalkinyloporfiryny **55–57** z wydajnościami sięgającymi 27% (Schemat 14). Reakcja zachodzi bez tworzenia się innych makrocyklicznych produktów ubocznych [38–41]. Zwiększenie wydajności reakcji do 35% jest możliwe przez zabezpieczenie grupy alkynylowej aldehydu w reakcji z Co₂(CO)₈ [42].

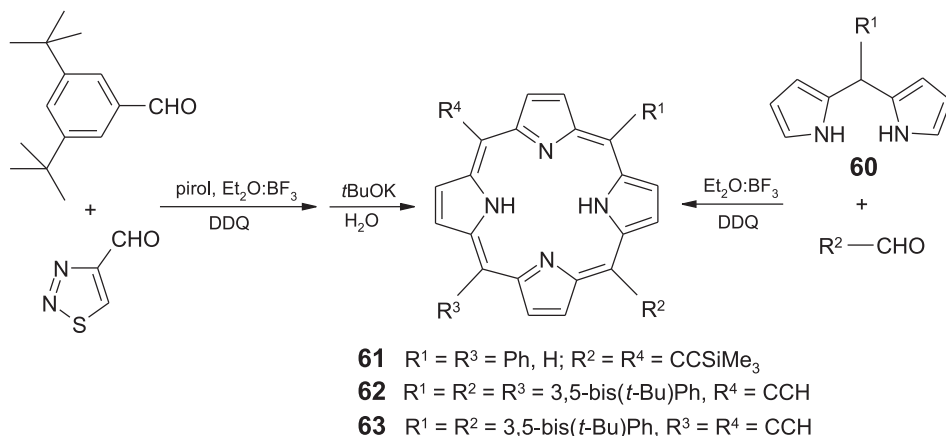
Obecność podstawników alkilowych w pozycjach β pirolu zmienia przebieg kondensacji i prowadzi do nowych produktów alkynylowych. Kondensacja 3,4-dietylopirolu z tri(izopropyl)sililopropynalem w obecności Et₂O:BF₃, jako katalizatora, dała nieoczekiwane mieszaninę wielu makrocykli porfirynowych oraz układów liniowych (Schemat 15) [43]. Poza porfiryne **58** wyodrębniono z niewielkimi wydajnościami [15]trifiryne(1.1.3) **59**, korol, [24]pentafriryne(1.1.1.1.1), [28]heksafiryne(1.1.1.1.1.1) oraz dwa liniowe związki tripirolowe. Przy zastosowaniu w kondensacji TFAH, jako katalizatora, jedynym produktem makrocyklicznym była [15]trifiryne(1.1.3) **59** (Schemat 15) [43].



Schemat 15

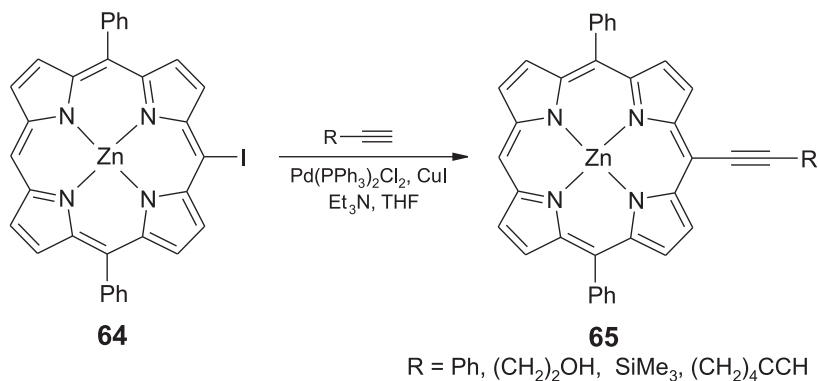
meso-Tetraalkynylporfiryny (**56**) można również otrzymać z odpowiednich selenoacetaali, jednak wydajności są w tym przypadku bardzo niewielkie (0.4% dla R = Me, 2% dla R = Ph), a czas reakcji bardzo długi (20 h), stąd metoda ta nie znalazła szerszego zastosowania (Schemat 14) [44].

Wprowadzenie podstawników alkinylowych w dowolnej liczbie można przeprowadzić w oparciu o liczne metodologie syntetyczne. Jedną z metod opiera się na kondensacji McDonalda, wykorzystującej w reakcji z aldehydem alkinylowym odpowiedni reagent dipirolowy **60** (synteza związku **61**, Schemat 16) [38, 39, 42, 45–49]. Umożliwia to otrzymanie porfiryn zawierających dwa podstawniki alkinyłowe położone *trans* względem siebie.



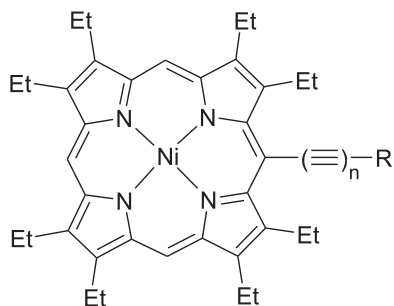
Schemat 16

Ciekawą metodologią syntezy asymetrycznych *mezo*-alkinyloporfiryń (**62**, **63**) jest konwersja odpowiednich (1,2,3-tiadiazol-4-ylo)porfiryń, powstałych w mieszanej kondensacji pirolu z 3,5-bis(*t*-butylo)benzaldehydem i 1,2,3-tiadiazolem, prowadzonej w obecności $\text{Et}_2\text{O}:\text{BF}_3$ (Schemat 16) [50]. Przekształcenie w etynyloporfiryń następuje w wyniku działania *t*BuOK, a następnie wody.



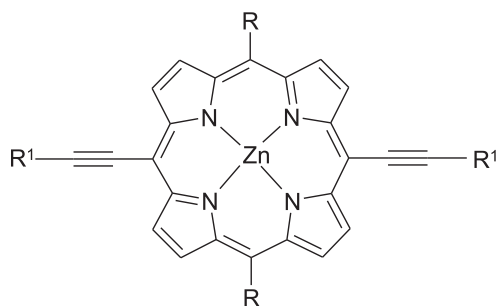
Schemat 17

Wprowadzenie szerokiej gamy podstawników alkinylowych w pozycje *mezo* porfiryńy możliwe jest także w wyniku reakcji sprzęgania odpowiedniego kompleksu *mezo*-halogenoporfiryńy **64** z terminalnym alkinem w obecności kompleksu palladu (**65**, Schemat 17) [51–55].

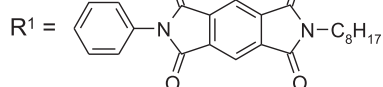


66 R = SiMe₃, Ph, H; n = 2

67 R = SiMe₃, Ph; n = 3



68 R = Ar



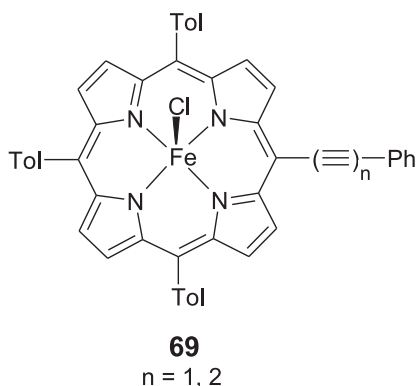
Etynyloporfiryny, ze względu na obecność reaktywnego protonu, nie otrzymuje się bezpośrednio w kondensacji 2-propynalu z pirolem, ale na drodze desililacji silioloalkinyloporfiryń [54], dehydrohalogenacji odpowiednich *mezo*-(β -halogenowinylo)porfiryń [56] lub stosując 1,2,3-tiadiazol jako jeden z substratów podczas kondensacji [50]. Etynyloporfiryń stanowi istotny substrat w syntezie alkinyloporfiryń z podstawnikiem alkinylowym o wydłużonym fragmencie poliwęglowym (**66**, **67**) [57] oraz z bardziej złożoną grupą na końcu alkinylowym (**68**) [58, 59], a przede wszystkim kluczową jednostkę budulcową w konstrukcji sprzężonych oligomerów i polimerów porfiryńowych.

Właściwości koordynacyjne *mezo*-alkinyloporfiryń nie odbiegają od obserwowanych dla *mezo*-tetraaryloporfiryń. Dotychczas otrzymano i scharakteryzowano kompleksy cynku(II), niklu(II), ołowiu(II), miedzi(II), platyny(II) oraz żelaza(III) [39, 43, 47, 60].

Grupa acetylenowa, wprowadzona na obrzeża porfiryń, silnie sprzęga się z układem π makrocyklu, co w widmach elektronowych wolnych ligandów i kompleksów przejawia się silnym bathochromowym przesunięciem pasma Soreta i pasm Q [38, 43–47, 61]. Wielkość przesunięcia uwarunkowana jest rodzajem grupy końcowej, liczbą podstawników alkinylowych oraz długością fragmentu poliwęglowego. Najsilniejszy efekt w widmie elektronowym występuje dla podstawników aryloetylnyloowych. Wielkość przesunięcia pasm rośnie ze wzrostem ilości podstawników alkinylowych [38, 56] oraz liczby jednostek acetylenowych w podstawniku [57]. Sprzężenie z porfiryńą wpływa na reaktywność grupy acetylenowej, czyniąc ją bardziej podatną na atak nukleofilowy [38].

Komunikacja elektronowa, którą zapewnia fragment acetylenowy, jest eksplorowana w badaniach dotyczących transferu gęstości elektronowej na skutek fotochemicznej lub termicznej aktywacji w odpowiednio funkcjonalizowanych kompleksach *mezo*-alkinyloowych typu donor-akceptor (**68**) [59, 61–64]. Układy takie mogą być wykorzystane w materiałach i urządzeniach optoelektronicznych [46].

Natomiast w wysokospinowych pięciokoordynacyjnych kompleksach żelaza(III) **69** obserwowano efektywny transfer gęstości spinowej przez mostek etynylenowy lub butadienylenowy na końcowy pierścień fenyłowy [60].



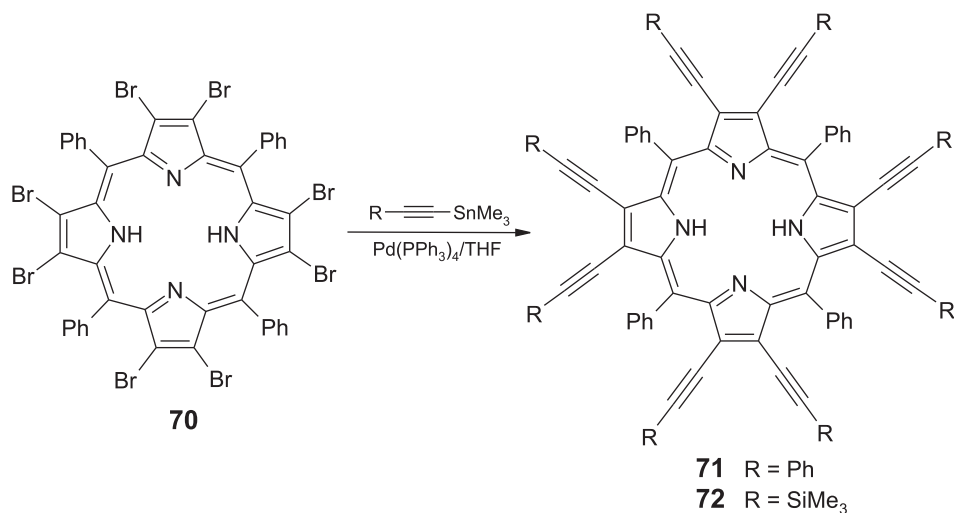
W strukturach krystalicznych aryloetynyloporfiryn pierścienie aryłowe podstawników alkinylowych ustawiają się zazwyczaj w płaszczyźnie porfiryny [59, 64]. Taka geometria tłumaczy silne oddziaływanie elektronowe pomiędzy aryłem, a układem π porfiryny.

Wprowadzenie podstawników alkinylowych w pozycje *mezo* porfiryny nie wpływa znacząco na potencjały utleniania, natomiast potencjały redukcji przesuwają się w stronę mniej ujemnych wartości [65–69]. Ze wzrostem liczby wiązań potrójnych w podstawniku alkinylowym redukcja pierścienia porfirynowego staje się łatwiejsza, wpływ na utlenienie pozostaje niewielki [70].

2.2. SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI β -ALKINYLOPORFIRYN

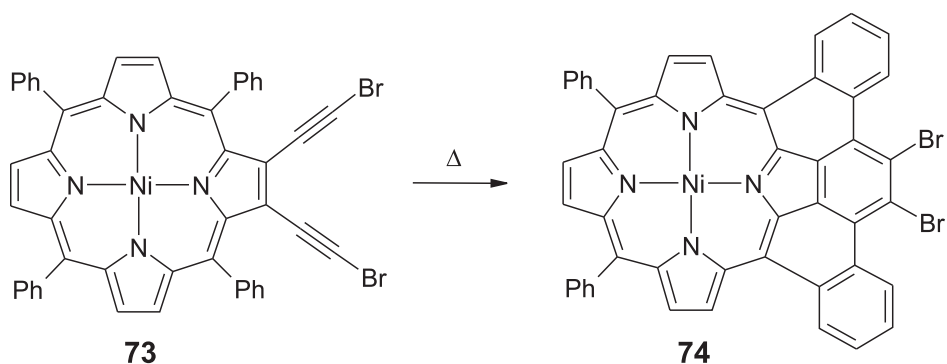
β -Alkinyloporfiryny (**71**, **72**) są słabiej badaną grupą alkinyloporfiryn. Makrocykle te otrzymuje się z odpowiedniej bromoporfiryny **70** w reakcji sprzęgania z trimetyloalkinylocyną w obecności katalizatora palladowego (Schemat 18). Na tej drodze otrzymano porfiryny z różnymi podstawnikami alkinyłowymi w pozycjach β oraz z różną ich liczbą [71–75].

Dla β -oktaalkinyloporfiryn **71** i **72** otrzymano kompleksy z Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Mg(II) [74–76].



Schemat 18

Wprowadzenie alkinylu w pozycje β porfiryny powoduje analogiczne efekty w widmie elektronowym do obserwowanych dla *mezo*-podstawionych alkinylporfiryn [71, 73].



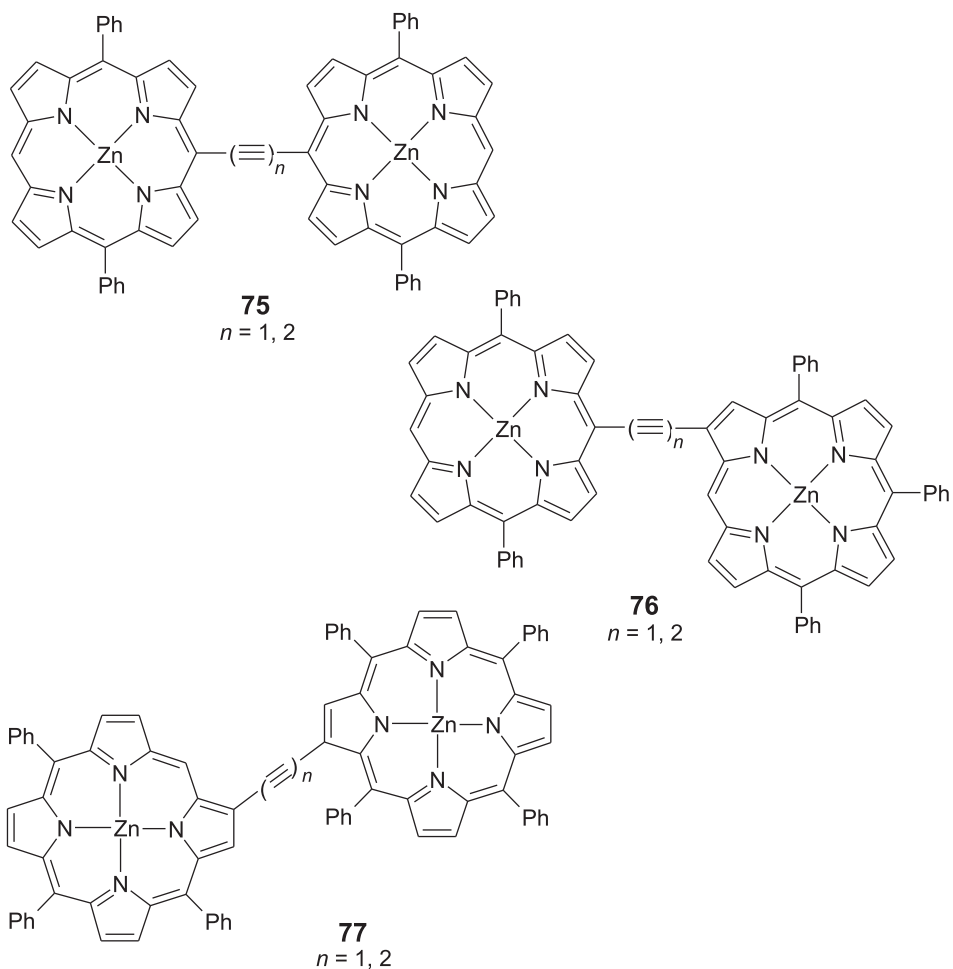
Schemat 19

β -Di(bromoetynyl)porfiryna **73** ulega termicznej cyklizacji Bergmana z utworzeniem tzw. picenoporfiryny **74** (Schemat 19) [71, 76]. Cyklizacja powoduje silne bathochromowe przesunięcie pasma Soreta w wyniku rozszerzenia sprzężonego układu elektronów β [76].

2.3. SPRZĘŻONE OLIGOMERY I POLIMERY PORFIRYNOWE

Alkinyloporfiryny, z uwagi na silne oddziaływanie fragmentu acetylenowego z układem π makrocyklu, są szeroko wykorzystywane jako prekursorzy w konstrukcji sprzężonych oligomerycznych i polimerycznych porfiryn (metaloporfiryn).

Sprzężone oligomery i polimery porfirynowe stanowią atrakcyjną grupę związków, ze względu na ich potencjalne zastosowanie w dziedzinie elektroniki molekularnej, optyki oraz jako elementów czujników i baterii słonecznych [68, 77–81]. Praktyczne zastosowanie takich układów wynika z możliwości wykorzystania mostka acetylenowego bądź poliynowego w transferze ładunku lub gęstości elektronowej.

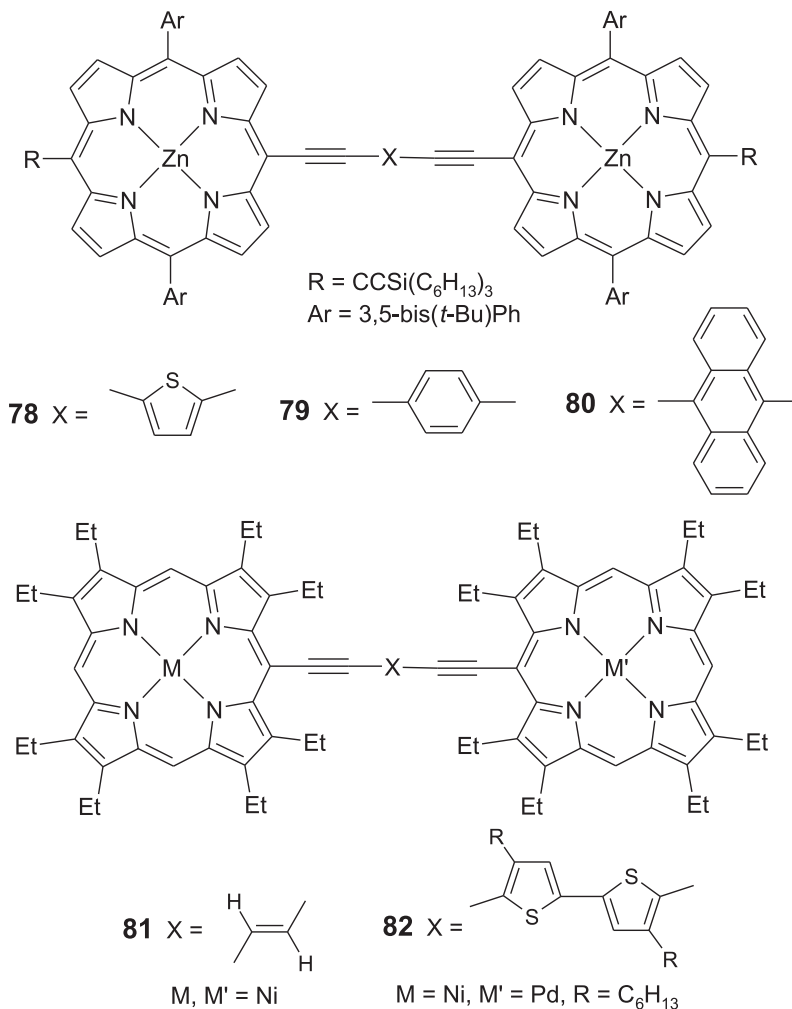


Układy charakteryzujące się silną komunikacją elektronową pomiędzy chromoforami porfiryńowymi (metaloporfiryńowymi), ze względu na budowę łączącego je mostka, można zakwalifikować do trzech podstawowych typów. Pierwszą grupę sta-

nowią oligoporfiryny z mostkami acetylenowymi (poliacetylenowymi), charakteryzujące się wyjątkowo silnym oddziaływaniem między podjednostkami porfiryńowymi [56, 67–70, 81–85]. Informacji na temat stopnia sprzężenia między chromoforami dostarczają widma elektronowe absorpcyjne i emisyjne. Stopień oddziaływania elektronowego między chromoforami uwarunkowany jest typem połączenia (*mezo–mezo* 75, *mezo– β* 76, *β – β* 77) oraz długością kowalencyjnego mostka [81]. Przy braku zawady sterycznej najsilniejsze oddziaływanie elektronowe obserwowano w oligoporfirynach (oligometaloporfirynach) z mostkiem *mezo–mezo* [81]. Takie połączenia są szeroko wykorzystywane w badaniach transferu elektronów i ładunku przez mostki kowalencyjne w układach porfiryńowych [67, 81]. Wzrost długości poliinyowych mostków łączących chromofory porfiryńowe wiąże się z osłabieniem oddziaływania między nimi, jednak zmiany te nie są znaczące [67, 82].

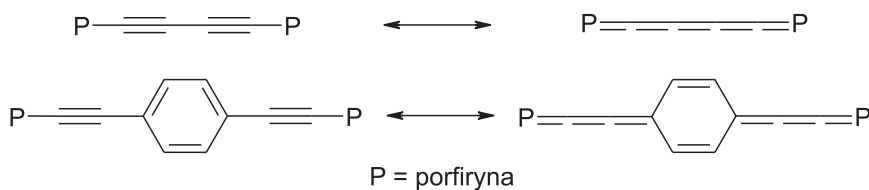
Poza prostymi dimerami, znanych jest szereg oligomerów i polimerów zawierających nawet do piętnastu podjednostek porfiryńowych [67, 77, 82, 83]. Mostek alkinyłowy wykorzystano także w konstrukcji układów o bardziej wyrafinowanych strukturach [78, 86–88].

Kolejną grupę sprzężonych oligomerów stanowią układy z dodatkowo wbudowanym między jednostki acetylenowe arylenem lub alkenyлідem (78–82) [70, 89–93]. Wydłużenie kowalencyjnego mostka w większości znanych układów wiąże się z osłabieniem oddziaływania między chromoforami. Odstępstwo od tej reguły ilustruje wprowadzenie antracenu pomiędzy wiązania potrójne mostka butadiynowego [91], który zwiększa stopień sprzężenia elektronowego między pierścieniami porfiryńowymi. Oddziaływanie między porfiryńami, w zależności od topologii mostka, kowalencyjnego rośnie w kolejności: 1,4-fenylen < pojedyncze wiązanie σ < 1,4-dietynylobenzen < 2,5-dietynyłtiofen \approx butadiyn \approx *trans*-eten < 9,10-dietynyłantracen [57, 89].



Aryl może także łączyć więcej niż dwie jednostki porfiryne, tworząc układy rozgałęzione [94].

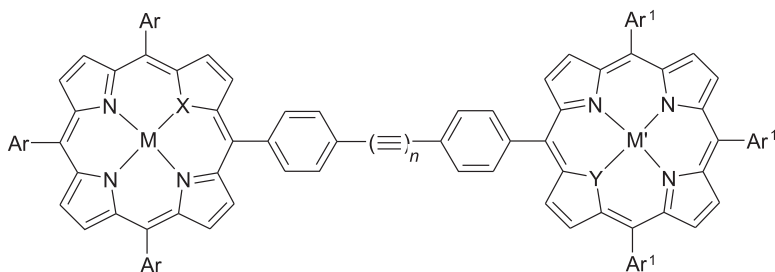
W przypadku rozważanych układów, cylindryczna i sztywna budowa wiązania potrójnego, przy braku zawady sterycznej, umożliwia koplanarną konformację chromoforów porfiryneowych połączonych mostkami alkinylowymi lub alkinylloaryłowymi. Wprowadzony między fragmenty acetylenowe układ aromatyczny może przyjąć wówczas orientację koplanarną w stosunku do pierścieni porfiryneowych. W takich płaskich układach silne sprzężenie elektronowe przypisywane jest rosnącemu udziałowi kumulenowych lub kumulenowo-chinoidalnych struktur rezonansowych w stanie wzbudzonym (Schemat 20) [89].



Schemat 20

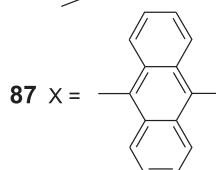
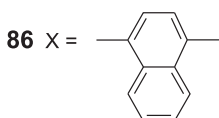
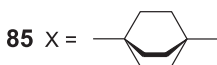
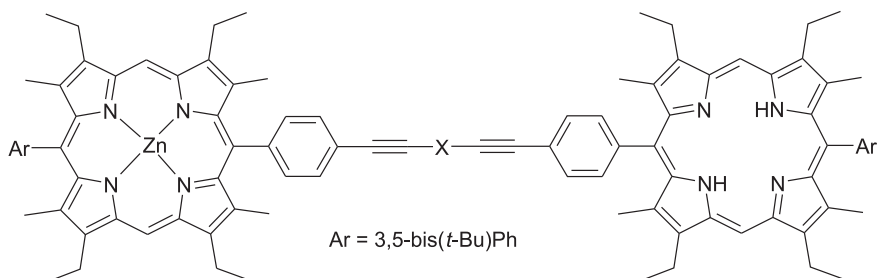
Znane są również polimery metaloorganiczne, w których skoordynowany przez grupę etynylową jon metalu – platyna(II), zapewnia komunikację między makrocyklami porfiryńowymi [95].

Rozważając sprzężone oligomery nie można pominąć licznej grupy związków, w których grupa alkinylowa (poliynowa) nie jest bezpośrednio związana z makrocyklem porfiryńowym, lecz z podstawnikiem *mezo* [58, 94, 96–112]. Elementami w budowie takich układów nie są alkinylporfiryny, lecz alkinylaroalporfiryny. Ta grupa związków cechuje się dużą różnorodnością, poza liniowymi układami (83–87) [98–100], znane są również układy cykliczne [96], rozgałęzione [86], a także liczne układy mieszane zawierające także podjednostki heteroporfiryńowe [100].



83 M = Zn; M' = Mg; Y, X = NH; Ar, Ar' = 2,4,6-tri(MeO)Ph; n = 2

84 M, M' = H; X = O; Y = S; Ar = Tol; Ar' = Ph-OC₈H₁₇; n = 1

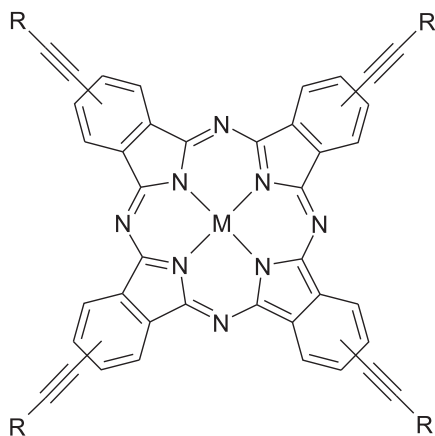
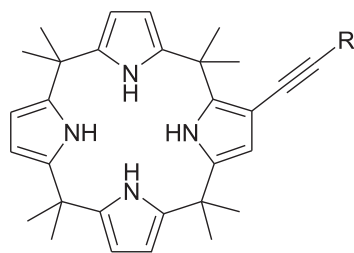


Sprężenie między chromoforami porfirynewymi połączonymi mostkami typu aryl–acetylen–aryl jest słabsze, w porównaniu z wcześniej opisanymi układami. Stopień oddziaływania zależy w tym przypadku od orientacji pierścienia aryłowego względem płaszczyzny porfiryny. Ze wzrostem kąta torsyjnego między porfiryną a arylenem efektywność sprężenia systematycznie maleje [98].

Wszystkie układy zawierające wiązanie potrójne w mostku można skonstruować w oparciu o dwie podstawowe metodologie syntetyczne: reakcje między związkiem alkinyłowym a halogenowym, przy zastosowaniu kompleksu palladu jako katalizatora [91, 101–105], lub reakcje sprzęgania między dwiema cząsteczkami alkinyłoporfiryn w obecności związków miedzi [77, 80, 81, 106]. Metody te nie zawodzą także w budowie układów zawierających zróżnicowane strukturalnie chromofory [56, 92, 95, 103, 105] lub większą liczbę jednostek porfirynewych (metaloporfirynewych) [81, 89, 104–108].

2.4. POCHODNE PORFIRYN Z PODSTAWNIKAMI ALKINYLOWYMI NA PERYFERIACH MAKROCYKLU

Pisząc o alkinyłoporfiryinach należy wspomnieć także o pochodnych porfiryn z podstawnikami acetylenowymi na peryferiach: alkinyłoftalocyjaninach (**88**) [113–115] oraz alkinyłokalikspirolach (**89**) [116, 117].

**88**M = 2H⁺, Zn, Ni; R = H**89**R = Si(CH₃)₃, H, Tol, PhNO₂

W obu przypadkach, wprowadzenie grup alkinyłowych czyni ftalocyjaniny i kalikspirole dogodnymi elementami w konstrukcji oligomerów i polimerów, w których podjednostki makrocykliczne komunikują się poprzez mostek alkinyłowy [114, 117, 118].

PODSUMOWANIE

Szczególna modyfikacja porfiryn, związana z wbudowaniem fragmentu acetylenowego na peryferia makrocyklu bądź do jego wnęki koordynacyjnej, dostarcza bardzo interesujących układów porfiryńowych. Obecność jednostki etynlenowej w szkielecie porfiryny wiąże się ze zmianą reaktywności oraz właściwości spektroskopowych i koordynacyjnych. Najbogatszą grupę tego typu związków stanowią rozciągnięte porficyny i ich heteroanalogi. Pod względem rozwoju chemii koordynacyjnej, najbardziej obiecujące wydają się zwężone etynoporfiryry. Zdolność wiązania jonów metali przez makrocykle zawierające acetylen we wnęcie koordynacyjnej została zbadana w ograniczonym zakresie. W scharakteryzowanych bimetalicznych kompleksach rodu(I) tetrahydro[22]porfiryny(2.2.2.2) (kompleksy **19-1** i **19-2**) oraz kompleksach rutenu(II) ditiaetynoporfiryry i ditiaetynoazuliporfiryry acetylen nie angażuje się w koordynację jonu metalu. Pod względem aplikacyjnym, atrakcyjne są układy cyklooligotiofenodiacylenowe, które ze względu na wyjątkową stabilność mogą zostać wykorzystane w elektronice molekularnej.

Alkinyloporfiryny z grupą acetylenową, wprowadzoną na obrzeża makrocyklu, w pozycji *mezo* lub β , są szeroko wykorzystywane jako elementy budowy sprzężonych oligomerycznych i polimerycznych układów porfiryńowych (metaloporfiryńowych). Komunikacja elektronowa, którą zapewnia mostek acetylenowy bądź poliynowy, pozwala wykorzystać te jednostki strukturalne w transferze ładunku, gęstości elektronowej i spinowej. Takie układy mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w elektronice molekularnej, optyce oraz jako elementy czujników i baterii słonecznych. Liczne możliwości zastosowań tych związków i stosunkowo duża ich dostępność sprawiają, że chemia alkinyloporfiryn rozwija się bardzo intensywnie.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] *Bioinorganic Chemistry*, I. Bertini, H.B. Gray, S. Lippard, J.S. Valentine, Eds., University Science Books: Mill Valley, California, USA, 1994.
- [2] *Principles of Bioinorganic Chemistry*, S. Lippard, J.M. Berg, Eds., University Science Books: Mill Valley, California, USA, 1994.
- [3] A.R. Battersby, E. McDonald, *Biosynthesis of Porphyrins, Chlorins, and Corrins*, [w:] *Porphyrins and Metalloporphyrins*, K.M. Smith, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1975; pp. 61–122.
- [4] J.-H. Chou, H. Singh Nalwa, M.E. Kosal, N.A. Rakow, K.S. Suslick, *Applications of Porphyrins and Metalloporphyrins to Materials Chemistry*, [w:] *The Porphyrin Handbook*, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, Eds., Academic Press: San Diego, CA, 2000, Tom 6, Rozdział 41, pp. 43–131.
- [5] T. Malinski, *Porphyrin-Based Electrochemical Sensors*, [w:] *The Porphyrin Handbook*, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, Eds., Academic Press: San Diego, CA, 2000, Tom 6, Rozdział 44, pp. 231–256.

- [6] R.K. Pandey, G. Zheng, *Porphyryns as Photosensitizers in Photodynamic Therapy*, [w:] *The Porphyrin Handbook*, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, Eds., Academic Press: San Diego, CA, 2000, Tom 6, Rozdział 43, pp. 157–230.
- [7] T. Aida, S. Inoue, *Metalloporphyrins as Catalysts for Precision Macromolecular Synthesis*, [w:] *The Porphyrin Handbook*, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, Eds., Academic Press: San Diego, CA, 2000, Tom 6, Rozdział 42, pp. 133–156.
- [8] J.L. Sessler, S.J. Weghorn, *Expanded, Contracted & Isomeric Porphyrins*, [w:] *Tetrahedron Organic Chemistry Series*, J.E. Baldwin, P.D. Magnus, Eds., Elsevier Science Ltd., Oxford, U.K., 1997.
- [9] J.L. Sessler, A. Gebauer, S.J. Weghorn, *Expanded Porphyrins*, [w:] *The Porphyrin Handbook*, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, Eds., Academic Press: San Diego, CA, 2000, Tom 2, Rozdział 2, pp. 55–124.
- [10] L. Latos-Grażyński, *Core Modified Heteroanalogues of Porphyrins*, [w:] *The Porphyrin Handbook*, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, Eds., Academic Press: San Diego, CA, 2000, Tom 2, Rozdział 14, pp. 361–416.
- [11] P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Głowiak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 779.
- [12] H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 767.
- [13] T.D. Lash, S.T. Chaney, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 839.
- [14] E. Pacholska, L. Latos-Grażyński, Z. Ciunik, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 5403.
- [15] J.L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 5134.
- [16] J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, **39**, 3481.
- [17] A. Berlicka, L. Latos-Grażyński, T. Lis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 5288.
- [18] A. Berlicka, N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, *Chem. Commun.*, 2005, 3346.
- [19] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, *J. Lex, Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**, 257.
- [20] N. Jux, P. Koch, H. Schmickler, *J. Lex, E. Vogel, Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, **29**, 1385.
- [21] D.O. Mártire, N. Jux, P.F. Aramendía, R.M. Negri, *J. Lex, S.E. Braslavsky, K. Schaffner, E. Vogel, J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 9969.
- [22] D.H. Cho, J.H. Lee, B.H. Kim, *J. Org. Chem.* 1999, **64**, 8048.
- [23] B.A. Trofimov, L.N. Sobenina, A.P. Demenev, A.I. Mikhaleva, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 2481.
- [24] C. Kabuto, Y. Kitahara, M. Iyoda, O. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1976, **32**, 2787.
- [25] M. Nakagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1979, **18**, 202.
- [26] K. Müllen, *Chem. Rev.* 1984, **84**, 603.
- [27] A. Berman, H. Levanon, E. Vogel, N. Jux, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **211**, 549.
- [28] C. Bernard, J.P. Gisselbrech, M. Gross, N. Jux, E. Vogel, *J. Electroanal. Chem.* 1995, **381**, 159.
- [29] T. Kawase, H.R. Darabi, R. Uchimiya, M. Oda, *Chem. Lett.*, 1995, 499.
- [30] E. Vogel, N. Jux, J. Dörr, T. Pelster, T. Berg, H.-S. Böhm, F. Behrens, *J. Lex, D. Bremm, G. Hohlneicher, Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, **39**, 1101.
- [31] H. Kurata, H. Baba, M. Oda, *Chem. Lett.*, 1997, 572.
- [32] S.J. Weghorn, V. Lynch, J.L. Sessler, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 4713.
- [33] G. Fuhrmann, T. Debaerdemaeker, P. Bäuerle, *Chem. Commun.*, 2003, 948.
- [34] E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* 2001, **13**, 243.
- [35] D.P. Arnold, A.W. Johnson, M. Mahendran, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1978, 366.
- [36] J.S. Lindsey, I.C. Schreiman, H.S. Hsu, P.C. Kearney, A.M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 827.
- [37] J.S. Lindsey, *Synthesis of meso-Substituted Porphyrins*, [w:] *The Porphyrin Handbook*, K.M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds., Academic Press: San Diego, CA, 2000, Tom 1, Rozdział 2, pp. 45–118.

- [38] H.L. Anderson, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 1101.
- [39] M.J. Plater, S. Aiken, G. Bourhill, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 2415.
- [40] H.L. Anderson, A.P. Wylie, K. Prout, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1998, 1607.
- [41] L.R. Milgrom, G. Yahioglu, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 9061.
- [42] L.R. Milgrom, R.D. Rees, G. Yahioglu, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 4905.
- [43] A. Krivokapic, A.R. Cowley, H.L. Anderson, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 1089.
- [44] G. Proess, D. Pankert, L. Hevesi, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 269.
- [45] G.S. Wilson, H.L. Anderson, *Synlett*, 1996, 1039.
- [46] L.R. Milgrom, G. Yahioglu, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 4069.
- [47] S.M. LeCours, C.M. Phillips, J.C. de Paula, M.J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 12578.
- [48] K.-Y. Tomizaki, A.B. Lysenko, M. Taniguchi, J.S. Lindsey, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 2011.
- [49] Z. Liu, A.A. Yasseri, R.S. Loewe, A.B. Lysenko, V.L. Malinovskii, Q. Zhao, S. Surthi, Q. Li, V. Misra, J.S. Lindsey, D.F. Bocian, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 5568.
- [50] S. Smets, W. Dehaen, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 9841.
- [51] S.G. DiMagno, V.S.-Y. Lin, M.J. Therien, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 5983.
- [52] S. Shanmugathan, C. Edwards, R.W. Boyle, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 1025.
- [53] M.J. Plater, S. Aiken, G. Bourhill, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 2225.
- [54] G.A. Baker, F.V. Bright, M.R. Detty, S. Pandey, C.E. Stilts, H. Yao, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000, **4**, 669.
- [55] J. Rosenthal, E.R. Young, D.G. Nocera, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 8668.
- [56] D.P. Arnold, R.D. Hartnell, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 1335.
- [57] D.P. Arnold, D.A. James, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 3460.
- [58] N.P. Redmore, I.V. Rubstov, M.J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8769.
- [59] H.T. Uyeda, Y. Zhao, K. Wostyn, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, M.J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13806.
- [60] A. Berlicka, L. Latos-Grażyński, T. Lis, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 4522.
- [61] M. Nath, J.C. Huffman, J.M. Zaleski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11484.
- [62] M. Yeung, A.C.H. Ng, M.G.B. Drew, E. Vorpagel, E.M. Breitung, R.J. McMahon, D.K.P. Ng, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 7143.
- [63] L. Karki, F.W. Vance, J.T. Hupp, S.M. LeCours, M.J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 2606.
- [64] T.G. Zhang, Y. Zhao, I. Asselberghs, A. Persoons, K. Clays, M.J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 9710.
- [65] S.M. LeCours, S.G. DiMagno, M.J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11854.
- [66] E. Hindin, C. Kirmaier, J.R. Diers, K. Tomizaki, M. Taniguchi, J.S. Lindsey, D.F. Bocian, D. Holten, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 8190.
- [67] H.L. Anderson, *Chem. Commun.*, 1999, 2323.
- [68] V.S.Y. Lin, S.G. DiMagno, M.J. Therien, *Science*, 1994, **264**, 1105.
- [69] R. Shediach, M.H.B. Gray, H.T. Uyeda, R.C. Johnson, J.T. Hupp, P.J. Angiolillo, M.J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 7017.
- [70] D.P. Arnold, C.A. Heath, D.A. James, *New J. Chem.*, 1998, 1377.
- [71] H. Aihara, L. Jaquinod, D.J. Nurco, K.M. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 3439.
- [72] M. Nath, J.C. Huffman, J.M. Zaleski, *Chem. Commun.*, 2003, 858.
- [73] T. Chandra, B.J. Kraft, J.C. Huffman, J.M. Zaleski, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 5158.
- [74] S.A. Vail, D.I. Schuster, D.M. Guldi, M. Isosomppi, N. Tkachenko, H. Lemmetyinen, A. Palkan, L. Echegoyen, X. Chen, J.Z.H. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 14155.
- [75] P.J. Angiolillo, V.S.Y. Lin, J.M. Vanderkooi, M.J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 12514.
- [76] M. Nath, J.C. Huffman, J.M. Zaleski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11484.
- [77] H.L. Anderson, S.J. Martin, D.D.C. Bradley, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 655.

- [78] H.L. Anderson, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 972.
- [79] M.J. Crossley, P.L. Burn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1569.
- [80] B. Jiang, S. Yang, W.E. Jones Jr., *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 2031.
- [81] V.S.Y. Lin, J.M. Therien, *Chem. Eur. J.*, 1995, **1**, 645.
- [82] P.N. Taylor, J. Huuskonen, G. Rumbles, R.T. Aplin, E. Williams, H.L. Anderson, *Chem. Commun.*, 1998, 909.
- [83] K. Susumu, M.J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8550.
- [84] R. Shediach, M.H.B. Gray, H.T. Uyeda, R.C. Johnson, J.T. Hupp, P.J. Angiolillo, M.J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 7017.
- [85] H. Higuchi, T. Maeda, K. Miyabayashi, M. Miyake, K. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 3097.
- [86] G.S. Wilson, H.L. Anderson, *Chem. Commun.*, 1999, 1539.
- [87] P.N. Taylor, H.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 11538.
- [88] J.T. Fletcher, M.J. Therien, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 331.
- [89] J.J. Piet, P.N. Taylor, H.L. Anderson, A. Osuka, J.M. Warman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1749.
- [90] B. Jiang, S. Yang, D.C. Barbini, W.E. Jones Jr., *Chem. Commun.*, 1998, 213.
- [91] P.N. Taylor, A.P. Wylie, J. Huuskonen, H.L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 986.
- [92] N. Hayashi, A. Matsuda, E. Chikamatsu, K. Mori, H. Higuchi, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 7155.
- [93] T. Yamamoto, N. Fukushima, N. Hisashi, T. Maruyama, I. Yamaguchi, *I. Macromolecules*, 2000, **33**, 5988.
- [94] S. Rucareanu, O. Mongin, A. Schuwey, N. Hoyler, A. Gossauer, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 4973.
- [95] A. Ferri, G. Polzonetti, S. Licoccia, R. Paolesse, D. Favretto, P. Traldi, M.V. Russo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 4063.
- [96] W.J. Youngblood, D.T. Gryko, R.K. Lammi, D.F. Bocian, D. Holten, J.S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 2111.
- [97] S.I. Yang, J.Seth, J.P. Strachan, S. Gentemann, D.Kim, D. Holten, J.S. Lindsey, D.F. Bocian, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1999, **3**, 117.
- [98] D. Holten, D.F. Bocian, J.S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 57.
- [99] K. Kilsa, J. Kajanus, J. Martensson, B. Albinsson, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7329.
- [100] I. Gupta, M. Ravikanth, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 6796.
- [101] R.W. Wagner, T.E. Johnson, J.S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11166.
- [102] K. Tomizaki, A.B. Lysenko, M. Taniguchi, J.S. Lindsey, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 2011.
- [103] C. Clausen, D.T. Gryko, R.B. Dabke, N. Dontha, D.F. Bocian, W.G. Kuhr, J.S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 7363.
- [104] O. Mongin, A. Gossauer, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 6835.
- [105] D. Kumaresan, N. Agarwal, M. Ravikanth, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2001, 1644.
- [106] S. Anderson, H.L. Anderson, A. Bashall, M. McPartlin, J.K.M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1096.
- [107] H.L. Anderson, J.K.M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, **29**, 1400.
- [108] E. Hindin, C. Kirmaier, J.R. Diers, K. Tomizaki, M. Taniguchi, J.S. Lindsey, D.F. Bocian, D. Holten, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 8190.
- [109] M. Ravikanth, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 3709.
- [110] N. Bampos, C.N. Woodburn, M.E. Welland, J.K.M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 2780.
- [111] M. Ravikanth, N. Agarwal, D. Kumaresan, *Chem. Lett.*, 2000, 836.
- [112] T. Ljungdahl, K. Pettersson, B. Albinsson, J. Martensson, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 1677.
- [113] E.M. Maya, P. Haisch, P. Vázquez, T. Torres, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 4397.
- [114] E.M. Maya, P. Haisch, P. Vázquez, T. Torres, *Chem. Eur. J.*, 1999, **5**, 2004.

- [115] K.W. Poon, W. Liu, P.K. Chan, Q. Yang, D. Chan, T.C.W. Mak, D.K.P. Ng, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 1553.
- [116] H. Miyaji, W. Sato, J.L. Sessler, V.M. Lynch, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 1369.
- [117] W. Sato, H. Miyaji, J.L. Sessler, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 6731.
- [118] M.J. Cook, M.J. Heeney, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 3958.

Praca wpłynęła do Redakcji 12 marca 2008

MEZOPOROWATE WĘGLE: SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI

MESOPOROUS CARBONS: SYNTHESIS AND PROPERTIES

**Jerzy Choma*[&], Mieczysław Jaroniec[#],
Aleksandra Zawiślak***

* *Institut Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna,
ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
jchoma@wat.edu.pl*

[&] *Institut Chemii, Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego,
ul. Chęcińska 5, 25-020 Kielce
choma@pu.kielce.pl*

[#] *Department of Chemistry, Kent State University,
Kent, Ohio 44 242, USA
jaroniec@kent.edu*

Abstract

Wstęp

1. Mezoporowate materiały węglowe otrzymywane przy użyciu „twardych” matryc
 - 1.1. Otrzymywanie węgla poprzez odwzorowanie uporządkowanych krzemionek
 - 1.2. Otrzymywanie węgla w obecności koloidalnej krzemionki
 - 1.3. Węgle otrzymywane z prekursorów polimerowych
2. Mezoporowate materiały węglowe otrzymywane przy użyciu „miękkich” matryc
 - 2.1. Synteza węgla w obecności surfaktantów
 - 2.2. Synteza węgla w obecności kopolimerów blokowych

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. inż. Jerzy Choma urodził się w 1952 r. w Lublinie. Studiował chemię w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Stopień doktora i doktora honoris causa uzyskał odpowiednio w 1981 i 1985 r., a tytuł profesora w 1993 r. Aktualnie jest zatrudniony na stanowisku profesora zwyczajnego w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie oraz w Instytucie Chemii Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego w Kielcach, gdzie jest kierownikiem Zakładu Chemii Fizycznej.

Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą: teoretycznego opisu adsorpcji pojedynczych gazów na mikro- i mezoporowatych adsorbentach, adsorpcyjnej charakterystyki właściwości strukturalnych i powierzchniowych węgla aktywnych i nanoporowatych uporządkowanych adsorbentów krzemionkowych i węglowych, otrzymania i modyfikacji impregnowanych węgla aktywnych oraz uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych (MCM-41, MCM-48, SBA-15), eksperymentalnego charakteryzowania równowag adsorpcyjnych na granicy faz ciało stałe–gaz i ciało stałe–ciecz.

Ostatnio jego grupa badawcza zajmuje się otrzymywaniem i charakterystyką właściwości adsorpcyjnych uporządkowanych, mezoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem „twardych” i „miękkich” matryc.

Jest autorem i współautorem ponad 250 artykułów naukowych i blisko 100 komunikatów i referatów na konferencjach oraz współautorem dwóch monografii i kilku obszernych artykułów monograficznych. Od 1986 r. ściśle współpracuje naukowo z prof. Mieczysławem Jarońcem z Kent State University, Kent, Ohio, USA.



Prof. dr hab. Mieczysław Jaroniec urodził się w 1949 r. Studiował chemię na Uniwersytecie M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Stopień doktora i doktora honoris causa uzyskał odpowiednio w 1976 i 1979 r., a tytuł profesora nadzwyczajnego i zwyczajnego w 1985 i 1989 r. Od 1972 do 1991 pracował na UMCS, zaczynając od asystenta a kończąc na stanowisku profesora zwyczajnego. Od 1991 r. jest profesorem w Zakładzie Chemii, Kent State University, Kent, Ohio, USA.

Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą adsorpcji i chromatografii na granicy faz gaz/ciało stałe i ciecz/ciało stałe, jak również chemii materiałów porowatych, ze szczególnym uwzględnieniem mikro- i mezoporowatych adsorbentów węglowych i zeli krzemionkowych. Obecnie jego grupa koncentruje się na syntezie (w obecności surfaktantów i kopolimerów blokowych) oraz badaniu właściwości uporządkowanych materiałów mezoporowatych takich jak krzemionki, organokrzemionki, węgle, tlenki nieorganiczne o strukturach heksagonalnych (MCM-41, SBA-15) i sześciennych (MCM-48, SBA-16, FDU-1). Jego obecne zainteresowania

koncentrują się też na zastosowaniu materiałów o uporządkowanej strukturze porowatej w adsorpcji, katalizie, chromatografii, ochronie środowiska i innych dziedzinach w odniesieniu do energii i nanotechnologii.

Jest autorem i współautorem ponad 850 artykułów naukowych i ponad 500 prezentacji na konferencjach, współautorem jednej monografii, współedytorem 4 książek nt. nanoporowatych materiałów i współautorem wielu obszernych artykułów monograficznych. Ponadto jest lub był członkiem komitetów redakcyjnych w takich czasopismach jak *Adsorption*, *Adsorption Science & Technology*, *Chemistry Materials*, *Heterogeneous Chemistry Reviews*, *Journal of Liquid Chromatography*, *Journal of Colloid and Interface Science*, *Thin Solid Films*, *Journal of Porous Materials* oraz *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*.



Mgr inż. Aleksandra Zawiślak urodziła się w 1980 r. Studiowała chemię i technologię polimerów na Wydziale Materiałoznawstwa i Technologii Obuwia Politechniki Radomskiej w Radomiu. W pracy dyplomowej zajmowała się problematyką zastosowania poliimidów w ekranach ciekłokrystalicznych. Otrzymała poliimidy zawierające fragmenty fotoczułe: akryloilowe i cymamioilowe oraz wyznaczyła właściwości zwilżające i fotosieciowanie tych związków. Studia ukończyła z oceną bardzo dobrą w 2005 r.

Od 2005 r. jest studentką stacjonarnych studiów doktoranckich w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie, pod opieką naukową prof. dr hab. inż. J. Chomy. Zajmuje się problematyką dotyczącą syntezy i badania właściwości adsorpcyjnych uporządkowanych, nanoporowatych materiałów węglowych. Jest współautorem pięciu artykułów naukowych.

ABSTRACT

Porous carbonaceous materials are widely used in everyday life and industry because they possess very high surface area, pore volume and unique physicochemical properties, including high adsorption capacity for many organic molecules. Porous carbons have been prepared for hundreds of years, however traditional methods used for their preparation allow rather for a limited control of pore sizes and volumes of micropores and mesopores, which in fact results in a broad distribution of pore sizes. The most common applications of porous carbons include adsorption, catalysis, gas storage, purification of air and water and electrochemical applications [1, 2].

This article presents a survey of literature devoted to new methods of synthesis and characterization of mesoporous carbonaceous materials. One of the major topics reviewed in this article is the synthesis of ordered mesoporous carbons (OMC) with a help of ordered mesoporous silicas (OMS) (Fig. 1) [7, 25], colloidal silica (Fig. 2 and 3) [11, 29, 40, 59] and colloidal silica crystals as hard templates [57]. In addition to the synthesis of OMC, this paper presents an overview of physicochemical properties of OMC, especially adsorption properties. The exemplary characteristics, which include BET surface area, pore volume and pore size distribution, are provided for selected carbon materials [29].

A special emphasis was placed on the method, which employs monolithic siliceous templates obtained by pressing colloidal silica followed by their impregnation with oxalic acid (catalyst), resorcinol and formaldehyde (carbon precursors), polymerization of carbon precursors, carbonization and template removal (Fig. 4) [60]. This method affords carbons with uniform spherical mesopores as well as carbon composites with inorganic nanoparticles (e.g., silver), which after additional activation (e.g., with KOH) give micro and mesoporous carbons with superior structural characteristics. A set of basic parameters for one of these carbons includes: the diameter of spherical pores of 26,8 nm, the BET surface area of 1300 m²/g and the single-point (total) pore volume of 4,3 cm³/g; however, only 0,19 cm³/g of the total pore volume belongs to micropores. After KOH activation the volume of micropores increased to 0,8 cm³/g, the BET surface area increased to 2300 m²/g, but the volume of mesopores was reduced to 1,8 cm³/g [60].

Another important topic reviewed in this article is the synthesis of mesoporous carbons from thermosetting polymers (e.g., phenolic resins) used as carbon precursors in the presence of block copolymers used as soft templates (Fig. 5) [29, 78, 79]. This new synthetic strategy affords mesoporous carbons in the form of monoliths, fibers and films and permits to scale up this process. Additional activation of the resulting carbons with KOH (Fig. 7) affords micro and mesoporous carbons with high surface area and large volumes of both types of pores, improving significantly their adsorption properties. A set of basic parameters for one of the soft-templated carbons includes: the BET surface area of about 500 m²/g, the total pore volume of 0,7 cm³/g and the pore width of about 9,7 nm. After KOH activation the BET surface area increased to about 900 m²/g, the total pore volume and the volume of micropores increased to 0,9 cm³/g and 0,22 cm³/g, respectively [79].

Novel ordered mesoporous carbons are not only attractive materials for various advanced applications but also for the development of accurate methods for characterization of porous solids. This article shows that in addition to such important characterization methods as transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), and powder X-ray diffraction (XRD), adsorption of nitrogen, argon and other adsorbates (Fig. 8) is one of the key methods for the pore structure analysis, especially for the assessment of global properties of porous materials.

Keywords: mesoporous carbonaceous materials, synthesis, properties, porous structure

Słowa kluczowe: mezoporowate materiały węglowe, synteza, właściwości, struktura porowata

WSTĘP

Porowate materiały węglowe są powszechnie stosowane, ponieważ charakteryzują się bardzo dużą powierzchnią właściwą, znaczną objętością porów i unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi [1, 2]. Tradycyjne metody otrzymywania porowatych materiałów węglowych, polegające na częściowo kontrolowanej karbonizacji i aktywacji najróżniejszych surowców pochodzenia organicznego, prowadzą do otrzymania porowatych materiałów o przypadkowym rozkładzie porów, głównie w zakresie mikroporów, tj. porów poniżej 2 nm. Zaproponowane w tej dekadzie nowe metody syntezy porowatych materiałów węglowych pozwalają na otrzymywanie między innymi mezoporowatych, uporządkowanych materiałów węglowych z niespotykanymi dotychczas dużymi powierzchniami właściwymi i objętościami porów, a przede wszystkim z uporządkowaną mezostrukturą porowatą. Te, tak zwane nanostrukturalne materiały, cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem badaczy reprezentujących najróżniejsze dyscypliny naukowe, jako że nowe właściwości tych materiałów znacznie rozszerzają obszar ich potencjalnych zastosowań do adsorpcji, katalizy, procesów oczyszczania (w szczególności powietrza i wody), do nanotechnologii i zastosowań związanych z magazynowaniem i przetwarzaniem energii. Wspomniane wyżej nowe materiały węglowe otrzymuje się z różnych prekursorów węglowych z wykorzystaniem „twardych” lub „miękkich” matryc.

W niniejszej pracy przedstawiono najnowsze trendy w kontrolowanej syntezie materiałów węglowych z jednorodnymi, często uporządkowanymi mezoporami, w obecności „twardych” lub „miękkich” matryc. Synteza węgla w obecności matryc stwarza ogromne możliwości nie tylko w zakresie kontroli wymiarów porów, ich kształtu i uporządkowania, ale również pozwala na kontrolowanie powierzchni właściwej, objętości porów i morfologii tych materiałów.

Porowate materiały węglowe, zgodnie z zaleceniami IUPAC [3], klasyfikuje się jako mikroporowate (o wymiarach porów poniżej 2 nm), mezoporowate (wymiar porów pomiędzy 2 nm i 50 nm) i makroporowate (wymiar porów powyżej 50 nm). Tradycyjne porowate materiały węglowe: węgle aktywne, molekularne sita węglowe, aktywne włókna węglowe są otrzymywane w procesie karbonizacji i chemicznej aktywacji prekursorów organicznych – węgla kamiennego, torfu, drewna, pestek owoców (śliwek, orzechów kokosowych itp.), a także różnego rodzaju polimerów, w odpowiednich temperaturach, zazwyczaj nie przekraczających 900°C [4]. Ciekawy przykład materiału węglowego o hybrydowej porowatości, w części zawierającej nanorurki węglowe oraz mikropory, przeznaczonego do adsorpcji wodoru otrzymano w wyniku aktywacji chemicznej karbonizatu za pomocą KOH przez Ansona i in. [5]. Niezwykły materiał węglowy o powierzchni ponad 3000 m²/g, o znacznej objętości porów, których wymiary zawarte były w przedziale od 0,6 do 2,25 nm opisano w pracy [6]. Pomimo tak interesujących właściwości adsorpcyjnych, tego typu materiały węglowe nie są pozbawione pewnych wad. Aby pokonać ograniczenia i niedostatki strukturalnych właściwości niejednorodnych materiałów węglowych, wielu badaczy poszukuje nowych nanoporowatych materiałów, w tym w szczególności

uporządkowanych, mezoporowatych materiałów węglowych. Poszukiwania te są prowadzone w następujących kierunkach [7, 8]:

- a) aktywacji skarbonizowanych materiałów węglowych za pomocą fizycznych lub chemicznych metod;
- b) katalitycznej aktywacji karbonizatów w obecności odpowiednich metali lub tlenków metali;
- c) karbonizacji prekursorów węglowych złożonych z termoutwardzalnego polimeru i polimeru nietrwałego w wysokich temperaturach;
- d) karbonizacji polimerowych aerożeli i kriożeli;
- e) syntezy mezoporowatych węgla polegającej na replice wcześniej zsyntezowanej „twardej” matrycy poprzez jej impregnację prekursorem węglowym, karbonizację i rozpuszczenie matrycy;
- f) syntezy mezoporowatych węgla przy użyciu „miękkiej” matrycy polegającej na formowaniu nanokompozytu polimerowego, którego termiczna obróbka prowadzi do utraty polimeru matrycy i utworzenia mezoporów, a jego dalsza karbonizacja przekształca polimeryczny prekursor węglowy w amorficzny węgiel.

Wszystkie wymienione metody mają na celu otrzymanie uporządkowanych, mezoporowatych materiałów węglowych z monodispersyjnymi porami o dobrze zdefiniowanych wymiarach i kształtach. Rozwinięcie struktury porowatej tych materiałów (tzw. tekstury [9]) jest uzależnione od warunków syntezy, stosunku reagentów, rozpuszczalnika, temperatury, pH roztworu itp. Chociaż termin „miękkie” matryce tak naprawdę nie jest formalnie zdefiniowany, to będzie używany w niniejszej pracy w odniesieniu do cząsteczek surfaktantów i kopolimerów blokowych wykorzystywanych w procesie odwzorowania. Synteza polegająca na „miękkim” odwzorowaniu różni się od syntezy z wykorzystaniem „twardych” matryc głównie naturą organicznych matryc, którymi steruje się na poziomie molekularnym organizując je w nanostruktury w wyniku tworzenia wiązań wodorowych, oddziaływań hydrofobowo-hydrofilowych lub elektrostatycznych. Oddziaływania chemiczne pomiędzy matrycą i prekursorem węglowym odgrywają kluczową rolę w powodzeniu syntezy „miękkiego” odwzorowania. Zasadniczy wpływ na powodzenie otrzymywania mezoporowatych węgla z dobrze zdefiniowaną strukturą porowatą i wąską funkcją rozkładu [7, 10, 11] miały intensywne badania mezoporowatych, nieorganicznych materiałów, jakie prowadzono w ostatnim piętnastoleciu, uwzględniając metody „twardego” i „miękkiego” odwzorowania [12–16].

W pierwszej części niniejszej pracy przedstawiono przegląd metod otrzymywania i charakterystyki właściwości mezoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem „twardych” matryc, ze szczególnym uwzględnieniem metody prasowania koloidalnych cząstek krzemionkowych i uzyskiwania matrycy w kształcie monolitu. Metodę „miękkiego” odwzorowania omówiono w drugiej części pracy. Tu szczególnie uwagę zwrócono na wykorzystanie kopolimerów trójblokowych jako „miękkich” matryc i żywic fenolowych jako prekursorów węglowych.

1. MEZOPOROWATE MATERIAŁY WĘGLOWE OTRZYMYWANE PRZY UŻYCIU „TWARDYCH” MATRYC

Chociaż mikro-mezoporowate węgle aktywne są produkowane od bardzo dawna w wielu gatunkach i są stosowane do adsorpcji z fazy gazowej i ciekłej, to materiały węglowe z mezoporowatą strukturą zsyntezowano po raz pierwszy z wykorzystaniem stałych matryc dopiero w latach 80. ubiegłego wieku. Knox i in. [17, 18] przedstawili nowatorski sposób otrzymywania mezoporowatego węgla z wykorzystaniem sferycznych cząstek stałego żelu krzemionkowego jako matrycy. Metoda Knoxa i in. sprowadza się do kilku następujących etapów, które stosowane są i dzisiaj do otrzymywania mezoporowatych węgla z dobrze zdefiniowaną, uporządkowaną bądź jednorodną strukturą mezoporowatą:

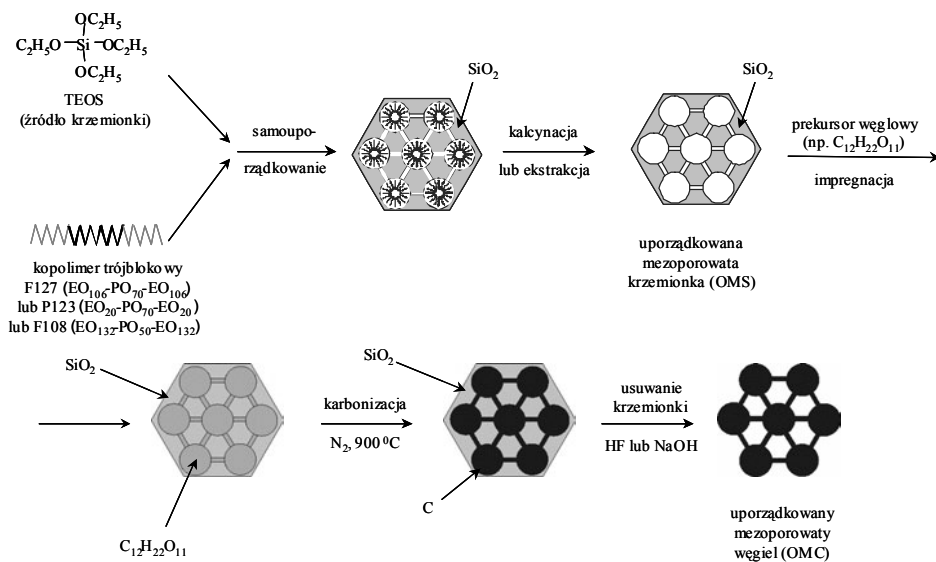
- 1) otrzymanie żelu krzemionkowego o kontrolowanej strukturze porowatej;
- 2) impregnacja porów materiału krzemionkowego prekursorem węglowym będącym monomerem, polimerem lub inną substancją organiczną możliwą do zwęglenia;
- 3) ewentualne usieciowanie polimeru oraz karbonizacja prekursora węglowego;
- 4) w etapie końcowym rozpuszczenie matrycy krzemionkowej;
- 5) dodatkowo możliwa jest także modyfikacja (np. grafityzacja) struktury materiału węglowego.

Tym sposobem ścianki matrycy krzemionkowej po transformacji tworzą strukturę porowatą materiału węglowego otrzymanego z kolei na skutek wypełnienia wolnych przestrzeni w krzemionce prekursorem węglowym. Knox i in. [18] zaimpregnowali żel krzemionkowy prekursorem, który następnie spolimeryzowano. Karbonizacja polimeru znajdującego się w porach krzemionki, a następnie rozpuszczenie matrycy krzemionkowej pozwoliły na otrzymanie mezoporowatego węgla o sztywnej strukturze, zawierającej również pewną ilość mikroporów. Otrzymany materiał węglowy charakteryzował się powierzchnią właściwą wynoszącą ok. $500 \text{ m}^2/\text{g}$ i dużą objętością porów ok. $2 \text{ cm}^3/\text{g}$. W ten sposób otrzymany porowaty materiał węglowy poddano wygrzewaniu w wysokich temperaturach prowadzącemu do sztywnej struktury węglowej ze znacznie większym stopniem grafityzacji, tj. większą ilością i wielkością krystalitów grafenowych. Proces grafityzacji spowodował zamknięcie niektórych porów, co zmniejszyło powierzchnię materiału węglowego do około $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Ponieważ materiał węglowy zachował kuliste kształty matrycy krzemionkowej po procesie grafityzacji, można go było stosować jako wypełnienie do wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Tego typu handlowe kolumny węglowe, znane pod nazwą „Hypercarb”, są obecnie wykorzystywane w HPLC jako kolumny o unikalnych właściwościach retencyjnych i znajdują zastosowanie do separacji w chromatografii cieczowej. W kolejnych latach kontynuowano badania dotyczące syntezy porowatych węgla, w tym w szczególności uporządkowanych, mezoporowatych materiałów węglowych. Kyotani [19] i in. [20, 21] syntezyowali węglowe i polimerowe porowate materiały wykorzystując w tym celu zeolity jako matryce. Ponieważ mezoporowate matryce krzemionkowe nie mogą być wykorzystywane do otrzymywania

mikroporowatych węgli, Kyotani i in. [19] i Ma i in. [22] zsyntezowali mikroporowate węgle o strukturalnej regularności z zeolitu Y. Jeden z mikroporowatych węgli charakteryzował się trójwymiarową (3D) nanostrukturą o niezwykle dużej powierzchni właściwej wynoszącej ok. 3600 m²/g, objętości mikroporów ok. 1,53 cm³/g i bardzo małej objętości mezoporów ok. 0,05 cm³/g [22]. Takie uporządkowane mikroporowate węgle, otrzymane na bazie zeolitów, jako matryce, mogą być z powodzeniem stosowane do magazynowania wodoru czy metanu.

1.1. OTRZYMYWANIE WĘGLI POPRZEZ ODWZOROWANIE UPORZĄDKOWANYCH KRZEMIONEK

Niezwykle owocny, z punktu widzenia otrzymywania uporządkowanych, mezoporowatych materiałów węglowych, okazał się rok 1999. Wtedy po raz pierwszy wykorzystano uporządkowane mezoporowate krzemionki, syntezowane przy użyciu jonowych surfaktantów, kopolimerów blokowych i obojętnych amin jako matryc do otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych. Wskazówką do tego typu syntezy mezoporowatych węgli mogła być praca Wu i Beina [24], w której autorzy przedstawili koncepcję wypełniania kanałów uporządkowanej krzemionki różnymi prekursorami i badali przewodnictwo materiału węglowego, utworzonego wewnątrz heksagonalnie uporządkowanych, cylindrycznych mezoporów materiału MCM-41. Jednakże pierwszy uporządkowany, mezoporowaty materiał węglowy otrzymał w 1999 r. Ryoo i in. [25]. Węgiel CMK-1 stanowił dobrze uporządkowaną, trójwymiarową (3D) strukturę porowatą i powstał na bazie uporządkowanego materiału krzemionkowego MCM-48 o symetrii $Ia\bar{3}d$ [25]. Materiał MCM-48 impregnowano sacharozą w obecności kwasu siarkowego. Mieszaninę tę suszono w temp. 100°C, a następnie w temp. 200°C. Procedurę impregnacji i suszenia powtórzono dwukrotnie. Otrzymaną próbkę karbonizowano pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 200°C, by ostatecznie matrycę krzemionkową rozpuścić za pomocą wodno-etanolowego roztworu NaOH w temp. 100°C. Do otrzymywania węgla CMK-1 stosowano, oprócz sacharozy, także inne prekursory węglowe, takie jak: glukoza, ksyloza, alkohol furfurylowy oraz żywicę fenolową polimeryzującą w trakcie syntezy. Próbkę materiałów węglowych CMK-1 charakteryzowały się powierzchnią właściwą BET zawartą w przedziale od 1500 do 1800 m²/g i dużą objętością porów zawartą w przedziale od 0,9 do 1,2 cm³/g [25–27]. Typowy materiał węglowy CMK-1 charakteryzował się jednorodną strukturą o wymiarach kanałów komórki elementarnej ok. 8÷9,5 nm i obecnością jednorodnych mezoporów o średnicy ok. 3 nm, którym towarzyszyły w małej ilości mikropory [26]. Kilka miesięcy później Lee i in. [28] donieśli o syntezie uporządkowanego, mezoporowatego węgla SNU-1 wykorzystując do jego otrzymywania uporządkowaną glinokrzemionkę Al-MCM-48 jako matrycę i żywicę fenolową jako prekursor węglowy. Schematyczną ilustrację syntezy uporządkowanego, mezoporowatego materiału węglowego z wykorzystaniem uporządkowanej matrycy krzemionkowej przedstawiono na Rys. 1 [29].



Rysunek 1. Schemat syntezy uporządkowanego, mezoporowatego materiału węglowego z wykorzystaniem uporządkowanej matrycy krzemionkowej [29]

Figure 1. Schematic illustration of the synthesis of ordered mesoporous carbons by using ordered mesoporous silicas as hard templates [29]

Jak można się było spodziewać, na podstawie wcześniejszych badań z wykorzystaniem zeolitów [19–21], bardzo popularna mezoporowata krzemionka MCM-41 z heksagonalnie uporządkowaną strukturą z cylindrycznymi, jednowymiarowymi porami, nie nadaje się jako matryca w procesie otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych węgli. W wyniku zastosowania materiału krzemionkowego MCM-41, otrzymuje się nieuporządkowany mikroporowaty węgiel o dużej powierzchni właściwej [26, 30]. Materiały węglowe, takie jak CMK-1 czy SNU-1, były odwrotnymi replikami uporządkowanych, mezoporowatych krzemionek typu MCM-48 i zazwyczaj ulegały pewnym przekształceniom strukturalnym po usunięciu matrycy. Pierwszy uporządkowany, mezoporowaty materiał węglowy, będący wierną repliką matrycy krzemionkowej SBA-15 [15], został zsyntezowany przez Juna i in. [31]. Otrzymane wyniki wskazują jednoznacznie, że z matrycy krzemionkowej SBA-15 można otrzymać uporządkowany, mezoporowaty materiał węglowy, ponieważ zawiera ona mikropory i małe mezopory znajdujące się w ściankach dużych porów kanałowych, łączące te pory. Taka trwała przestrzenna struktura materiału SBA-15 zapewnia możliwość jej odwzorowania i otrzymania uporządkowanego, mezoporowatego węgla, który oznaczono symbolem CMK-3. Materiał ten zbudowany jest z prętów węglowych o jednorodnych wymiarach, ułożonych heksagonalnie. Sztywność takiej struktury zapewniają drobne, nieregularne pręciki węglowe (łączące główne pręty węglowe), powstałe w wyniku wypełnienia węglem mikroporów i drobnych mezoporów matrycy krzemionkowej. Materiał CMK-3 charakteryzował się dużą pojemnością

adsorpcyjną, wynikającą z dużej powierzchni właściwej S_{BET} wynoszącej ok. 1500 m²/g, i dużej całkowitej objętości porów ok. 1,3 cm³/g. Wymiar pierwotnych mezoporów w materiale CMK-3 wynosił ok. 4,5 nm. Towarzyszyły im mikropory i wtórne mezopory o mniejszej objętości [27].

Kaneda i in. [32] opisali syntezę uporządkowanego, mezoporowatego materiału węglowego oznaczonego symbolem CMK-4. Materiał ten otrzymano z glinokrzemionki Al-MCM-48. Przez tę krzemionkę ogrzaną do temperatury 800°C przepuszczano gazowy acetylen, co spowodowało jego termiczny rozkład z osadzaniem się węgla na matrycy glinokrzemionkowej. Po zakończeniu procesu przepuszczania acetyleny podniesiono temperaturę do 900°C i w ciągu 2 godz., pod zmniejszonym ciśnieniem, prowadzono dalszą karbonizację. Matrycę glinokrzemionkową usuwano z kompozytu węglowego przemywając roztworami HF i NaOH. W pracy [32] przedstawiono porównawcze wyniki analizy strukturalnej matrycy MCM-48 oraz struktur dwóch sieci węglowych CMK-1 i CMK-4, które otrzymano z materiału MCM-48, ale przy wykorzystaniu dwóch różnych prekursorów węglowych, odpowiednio sacharozy i acetyleny. Stwierdzono, że w obu przypadkach sieci węglowe są podobne bez zmiany symetrii grup matrycy MCM-48, ale symetria $Ia\bar{3}d$ zostaje zachowana dla węgla CMK-4 po rozpuszczeniu matrycy MCM-48, natomiast zmienia się na $I4_1/a$ dla materiału CMK-1. Niedawno Li i in. [33, 34] zsyntezowali uporządkowany węgiel oznaczony symbolem C48 z wykorzystaniem krzemionki MCM-48 jako matrycy i ciekłokrystalicznej smoły węglowej jako prekursora węglowego. Okazało się, że widmo XRD dla węgla C48 jest bardzo podobne do widma węgla CMK-1. Szkielet sieci węglowej materiału C48 jest zbudowany z połączonych ze sobą nanoprecyków węglowych o średnicy 1,5÷2 nm, podczas gdy mezoporowate kanały krzemionkowej matrycy MCM-48 dają trójwymiarowy (3D), połączony ze sobą system porów o średnicy ok. 2,5 nm. Warto jeszcze raz podkreślić, że połączona trójwymiarowa 3D struktura matrycy odgrywa zasadniczą rolę w powodzeniu procesu otrzymywania porowatego materiału węglowego metodą odwzorowania stałej matrycy. Na przykład, nie można z powodzeniem zsyntezować uporządkowanego materiału węglowego używając krzemionki MCM-41 jako matrycy, która posiada heksagonalnie uporządkowane nie połączone cylindryczne pory [27]. Lee i in. [35] otrzymali uporządkowany, mezoporowaty materiał węglowy oznaczony symbolem SNU-2 wykorzystując heksagonalną, mezoporowatą glinokrzemionkę (Al-HMS) jako matrycę oraz żywicę fenolową (z fenolu i formaldehydu) jako prekursor węglowy. Funkcja rozkładu objętości porów materiału SNU-2, obliczona na podstawie izotermi adsorpcji argonu metodą Horvatha i Kawazoe, wskazuje na bimodalną strukturę porowatą tego materiału. Jeden pik odpowiadający mikroporom ma maksimum dla 0,6 nm, a drugi wynikający z porowatości matrycy Al-HMS jest położony w okolicach 2 nm. Całkowita objętość porów materiału SNU-2 wynosiła 0,69 cm³/g, a powierzchnia właściwa 1056 m²/g dla powierzchni „siadania” argonu równej 0,142 nm².

Należy podkreślić, że dzięki szybkiemu rozwojowi metod otrzymywania uporządkowanych, mezoporowatych krzemionek o najróżniejszych strukturach nastąpił rozwój metod syntezy uporządkowanych, mezoporowatych węgli, które otrzymywano wykorzystując te krzemionki jako matryce. Ostatnimi laty zsyntezowano krzemionki o następującej strukturze:

- 1) heksagonalnej 2D o symetrii $P6mm$ [31, 36];
- 2) jednorodnej o symetrii $I4_1/a$ [25];
- 3) jednorodnej o symetrii $Ia\bar{3}d$ [25, 32, 37];
- 4) jednorodnej, przestrzennie centrowanej o symetrii $Im\bar{3}m$ [38];
- 5) ściennie centrowanej o symetrii $Fm\bar{3}m$ [38];
- 6) jednorodnej o symetrii $Pm\bar{3}n$ [7].

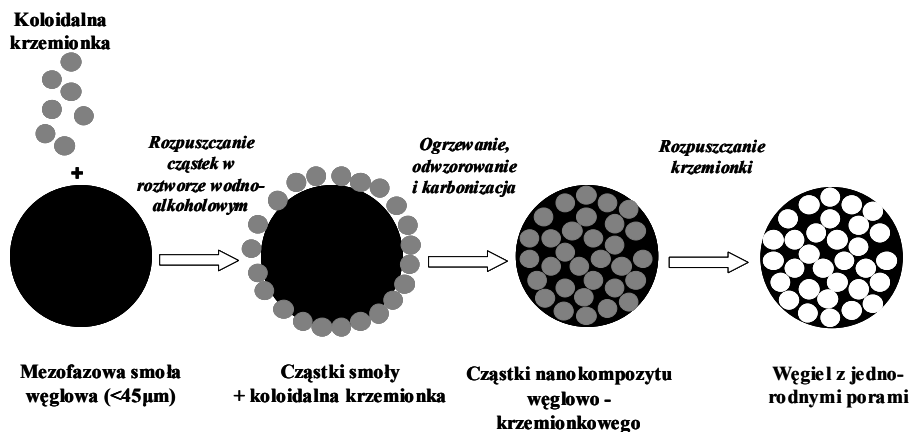
Tego typu osiągnięcia w dziedzinie otrzymywania uporządkowanych, mezoporowatych materiałów krzemionkowych o najróżnorodniejszych strukturach wskazują, że w najbliższym czasie będą syntezowane również i uporządkowane mezoporowate materiały węglowe o nowych strukturach i symetriach grup.

Warto podkreślić, że istotny wpływ na strukturę i rozkład objętości porów mezoporowatych węgla otrzymanych syntetyczną metodą z „twardych” matryc ma molekularna budowa prekursorów węglowych. Wykorzystanie prekursorów węglowych (z luźnie związanymi cząsteczkami), takich jak: sacharoza, glukoza, alkohol furfurylowy, w syntezie polegającej na odwzorowaniu matryc uporządkowanych, mezoporowatych krzemionek bardzo często prowadzi do otrzymania mezoporowatych węgla zawierających pewną ilość dodatkowych mikroporów, które znajdują się w ściankach tych materiałów [7, 25]. Na przykład, materiały węglowe CMK-1 i CMK-3, które zsyntezowano używając sacharozy jako prekursora węglowego, zawierały oprócz pierwotnych, uporządkowanych, mezoporów także mikropory w ściankach węgla [25, 36, 39]. Obecność mikroporów w sieci porowatej tych materiałów powoduje, że ich powierzchnia właściwa S_{BET} i całkowita objętość porów V_t są bardzo duże. Z drugiej strony mezoporowate węgle syntezowane z wykorzystaniem prekursorów zawierających połączone pierścienie aromatyczne, jak ciekłokrystaliczna smoła węglowa, pirol, acenaften czy piren, wykazują znacznie większą wytrzymałość mechaniczną, ale mniejszą powierzchnię właściwą S_{BET} i mniejszą objętość porów V_t [40–42]. Wykorzystując uporządkowany i nieuporządkowany żel krzemionkowy oraz zol krzemionkowy jako matryce, a ponadto ciekłokrystaliczną smołę węglową lub poliakrylonitryl jako prekursory węglowe, Li i Jaroniec otrzymali mezoporowate materiały węglowe pozbawione mikroporów [40, 43–45]. Węgły syntezowane z prekursorów węglowych zawierających połączone struktury aromatyczne charakteryzują się obecnością mniejszych porów, mniejszą powierzchnią i objętością porów, natomiast mają większą wytrzymałość mechaniczną [40, 43–45].

1.2. OTRZYMYWANIE WĘGLI W OBECNOŚCI KOLOIDALNEJ KRZEMIONKI

W syntezie mezoporowatych węgla matrycami mogą być nie tylko uporządkowane, mezoporowate krzemionki, ale również nieporowate, koloidalne cząstki krzemionkowe. Pierwszą, jak się wydaje, syntezę nanoporowatych węgla z wykorzystaniem cząstek krzemionki przeprowadził Zakhidov i in. [46]. Pory, powstałe w wyniku ciasnego upakowania submikronowych cząstek krzemionki, wypełniono żywicą fenolową, którą następnie skarbonizowano. Dodatkowo w procesie chemicznego rozkładu propylenu całkowicie wypełniono węglem przestrzenie, jakie powstały po procesie karbonizacji. Matrycę składającą się z cząstek krzemionki rozpuszczono za pomocą kwasu fluorowodorowego, co pozwoliło otrzymać ostatecznie jednorodny, makroporowaty materiał węglowy. Han i Hyeon [47] zsyntezowali nanoporowaty materiał węglowy używając wodnego zolu krzemionkowego. Nanocząstki tego zolu zastosowano jako matrycę do formowania sferycznych porów. Polimeryzacja rezorcynolu i formaldehydu, w obecności roztworu zolu krzemionkowego (Ludox HS-40 ze średnim wymiarem cząstek ok. 12 nm), doprowadziła do otrzymania nanokompozytu polimerowo-krzemionkowego. Karbonizacja polimeru i rozpuszczenie krzemionki za pomocą roztworu HF umożliwiło otrzymanie nanoporowatego węgla oznaczonego symbolem SMC1 zawierającego pory o wymiarach od 10 do 100 nm. Tego rodzaju materiały węglowe mają bardzo dużą objętość porów ponad 4 cm³/g i bardzo dużą powierzchnię właściwą ponad 1000 m²/g. Szeroka funkcja rozkładu objętości porów od 10 do 100 nm jest wynikiem tworzenia się agregatów nanocząstek krzemionki w czasie syntezy [48]. Materiały węglowe typu SMC1 wykazują znakomite właściwości adsorpcyjne względem barwników o dużych masach cząsteczkowych [49] i kwasów humusowych [50]. W celu przeciwdziałania łączeniu się nanocząstek krzemionki w większe agregaty, w czasie syntezy do środowiska reakcyjnego dodawano surfaktant stabilizujący cząstki krzemionki, które pełniły rolę matrycy [51]. Kationowy surfaktant, bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB), stabilizował nanocząstki zolu krzemionkowego z powodu ich silnego ujemnego ładunku. Otrzymany materiał węglowy, oznaczony symbolem SMC2, charakteryzował się wąską funkcją rozkładu objętości porów o maksimum położonym dla 12 nm – bardzo zgodnym z wymiarem koloidalnych cząstek krzemionki. Objętość porów materiału SMC2 wynosiła 1,7 cm³/g, a powierzchnia BET 1089 m²/g. Jang i in. [52, 53] otrzymali porowaty węgiel z wykorzystaniem krzemionki modyfikowanej surfaktantem i diwinylobenzenem, który spolimeryzowano w obecności cząstek krzemionki. Niedawno ukazała się praca Hampseya i in. [54] o otrzymywaniu sferycznego mezoporowatego węgla z mieszaniny nanocząstek krzemionki i sacharozy. Li i Jaroniec rozwinęli technikę koloidalnego odwzorowania, syntezując mezoporowaty węgiel z jednorodnymi, sferycznymi mezoporami [40]. Tak zwane koloidalnie odwzorowane węgle (CIC) były syntezowane w wyniku odwzorowania w podwyższonej temperaturze nanocząstek krzemionki w znacznie większych cząstkach dość miękkiej ciekłokrystalicznej smoły. Jak pokazano to schematycznie na Rys. 2, koloi-

dalne odwzorowanie (CI) prowadzi do utworzenia sferycznych mezoporów wewnątrz prekursora węglowego [55, 56].

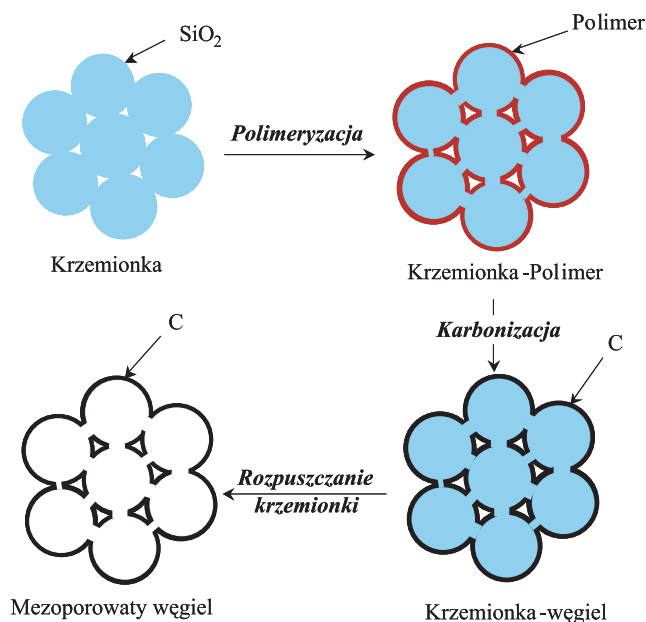


Rysunek 2. Schemat otrzymywania materiału węglowego ze sferycznymi mezoporami metodą koloidalnego odwzorowania [40]

Figure 2. Schematic illustration of the synthesis of carbons with uniform spherical mesopores by using colloidal silica as hard template [40]

Zastosowano dwa rodzaje roztworów koloidalnej krzemionki Ludox AS-30 i Ludox AS-40 o wymiarach cząstek krzemionki odpowiednio 13 nm i 24 nm. Otrzymane węgle ze sferycznymi mezoporami, oznaczone symbolami CIC-13 i CIC-24, miały wymiary porów odpowiadające wymiarom koloidalnych krzemionek. Powierzchnia właściwa węgla CIC-13 wynosiła 418 m²/g, a całkowita objętość porów 0,91 cm³/g. Natomiast dla węgla CIC-24 odpowiednie parametry były równe 425 m²/g i 1,57 cm³/g [40]. Li i Jaroniec [40] badali też grafityzację mezoporowatych węgli z jednolitymi porami, otrzymanymi przy użyciu koloidalnych krzemionek. Grafityzacja wymagała wygrzewania materiału węglowego w temperaturze 2400°C. Yu i in. [57] usiłowali uporządkować monodispersyjne kulki krzemionkowe o wymiarach w przedziale od 30 do 100 nm, w koloidalne kryształy przez prasowanie pod ciśnieniem $1 \cdot 10^4$ kPa, a następnie wykorzystać te kryształy w charakterze „twardych” matryc. Koloidalny kryształ impregnowano sacharozą lub glukozą w obecności kwasu siarkowego, dalej karbonizowano i rozpuszczano krzemionkę. Powierzchnia BET otrzymanego w ten sposób materiału krzemionkowego wynosiła 620 m²/g, a całkowita objętość porów 1,55 cm³/g. Funkcja rozkładu objętości porów posiadała maksimum przy ok. 40 nm, co wskazuje na pewne skurczenie się kompozytu cukru i krzemionki podczas karbonizacji [57]. Fuertes [58] badał otrzymywanie węgla przy użyciu mezostrukturalnej krzemionki jako matrycy o trzech rodzajach porów o wymiarach 2÷8 μm, 0,2÷0,5 μm i 10÷20 nm. Taką krzemionkę otrzymywano kontrolując ściśle warunki syntezy. Niedawno Gierszał i Jaroniec wykorzystali proces replikacji, przy niekompletnym wypełnieniu porów matrycy, do syntezy węgla

odwzorowanych na koloidach krzemionki i dzięki temu otrzymali oni mezoporowate węgle o maksymalnie dużej objętości porów ($\sim 6 \text{ cm}^3/\text{g}$ dla koloidów krzemionki o wymiarze 24 nm) i wąskiej bimodalnej funkcji rozkładu objętości porów [59]. Proces odwzorowania, schematycznie przedstawiony na Rys. 3, polega na utworzeniu cienkiego filmu polimerowego na cząstkach koloidalnej matrycy krzemionkowej, który po karbonizacji i rozpuszczeniu matrycy daje węgle z dużą objętością porów.

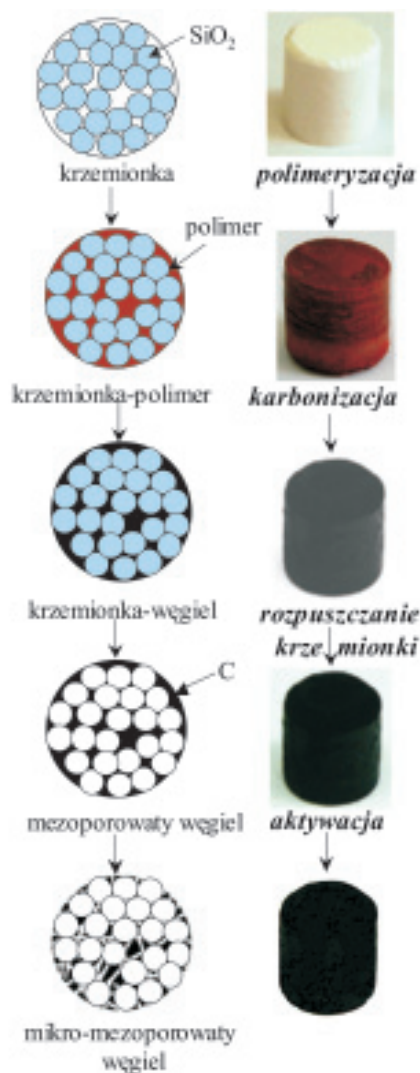


Rysunek 3. Ilustracja syntezy mezoporowatych węgli o maksymalnie dużej objętości jednorodnych porów metodą „repliki filmowej” [59]

Figure 3. Schematic illustration of the film-type replication of porous siliceous templates affording mesoporous carbons with extremely large pore volume [59]

Izoterma adsorpcji azotu, zmierzona dla tego typu materiału węglowego, otrzymanego przy użyciu koloidalnej krzemionki o wymiarze cząstek równym 24 nm, wskazuje na jego bardzo dobre właściwości adsorpcyjne. Maksymalna adsorpcja azotu wynosiła $4000 \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$, co odpowiada całkowitej objętości porów równej ok. $6 \text{ cm}^3/\text{g}$ i 93% porowatości. Otrzymany węgiel miał bardzo dużą powierzchnię właściwą, równą $1800 \text{ m}^2/\text{g}$, i stosunkowo małą objętość mikroporów, równą $0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$. Funkcja rozkładu objętości porów dla tego materiału wskazuje na występowanie dwóch rodzajów mezoporów z maksimami dla 8,5 i 24,8 nm [59]. Duże sferyczne mezopory odzwierciedlają wymiar i kształt rozpuszczonych koloidów krzemionkowych (24 nm), podczas gdy mniejsze mezopory (8,5 nm) przedstawiają niewypełnione przestrzenie pomiędzy nanocząstkami koloidalnymi pokrytymi filmem polimerowym. Ten wymiar odpowiada średnim wymiarom porów w kompozycie

krzemionkowo-węglowym. Gierszał i Jaroniec pokazali [59], że możliwe jest otrzymanie materiału węglowego o całkowitej objętości porów ok. $10 \text{ cm}^3/\text{g}$, kiedy grubość filmu na koloidalnych nanocząstkach krzemionki będzie równa $0,5 \text{ nm}$, a same cząstki będą miały średnicę ok. 50 nm . Ostatnio ciekawą metodę otrzymywania materiałów węglowych w postaci monolitów w kształcie walca z wykorzystaniem monolitów krzemionkowych w charakterze „twardych” matryc, zaproponowali Jaroniec i in. [60]. Najpierw przygotowano monolit w kształcie walca o średnicy $1,3 \text{ cm}$ i wysokości $1,5 \text{ cm}$, prasując pod ciśnieniem 3 MPa nanocząstki krzemionki o wymiarach ok. 24 nm , uzyskane w wyniku odparowania koloidalnego roztworu Ludox AS-40. Następnie monolit zaimpregnowano roztworem kwasu szczawiowego (jako katalizatorem), wysuszono i poddano impregnacji mieszaniną rezorcynolu i aldehydu krotonowego, jako prekursorów węglowych. W odpowiednio dobranych warunkach temperaturowych przeprowadzono proces polimeryzacji i karbonizacji. Następnie rozpuszczono matrycę krzemionkową, uzyskując monolit mezoporowatego materiału węglowego oznaczonego symbolem MC z jednorodnymi porami o wymiarach $26,8 \text{ nm}$, powierzchni BET równej $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ i całkowitej objętości porów równej $4,3 \text{ cm}^3/\text{g}$. Objętość mikroporów wynosiła $0,19 \text{ cm}^3/\text{g}$. W celu poprawy właściwości adsorpcyjnych tak otrzymanego materiału, autorzy pracy [60] zaproponowali sposób jego aktywacji za pomocą KOH. Aktywacja przeprowadzona w temp. 700°C w ciągu 45 min pozwoliła na otrzymanie mikro-mezoporowatego materiału węglowego MMC o powierzchni właściwej ponad $2300 \text{ m}^2/\text{g}$, o całkowitej objętości porów równej $2,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ i objętości mikroporów $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$. Ilustrację syntezy mikro-mezoporowatego materiału węglowego wraz ze zdjęciami próbek z poszczególnych etapów otrzymywania przedstawiono na Rys. 4.



Rysunek 4. Schemat procesu otrzymywania mezoporowatego i mikro-mezoporowatego materiału węglowego w postaci monolitu węglowego (lewa część rysunku) wraz ze zdjęciami próbek z poszczególnych etapów syntezy (prawa część rysunku) [60]

Figure 4. Schematic illustration of the synthesis of mesoporous and micro-mesoporous monolithic carbons (left panel) with photo images of real monoliths (right panel) at different stages of the preparation [60]

W pracy [60] przedstawiono również sposób otrzymywania mezoporowatego materiału węglowego w postaci monolitu z nanocząstkami srebra o wymiarach ok. 70 nm. Materiał węglowy oznaczony symbolem MC-Ag (ok. 10% wag. srebra) miał powierzchnię właściwą BET 830 m²/g i całkowitą objętość porów 2,3 cm³/g.

Podsumowując ten rozdział pracy należy stwierdzić, że użycie koloidalnych cząstek krzemionki w charakterze „twardych” matryc pozwala uzyskać mezoporo-

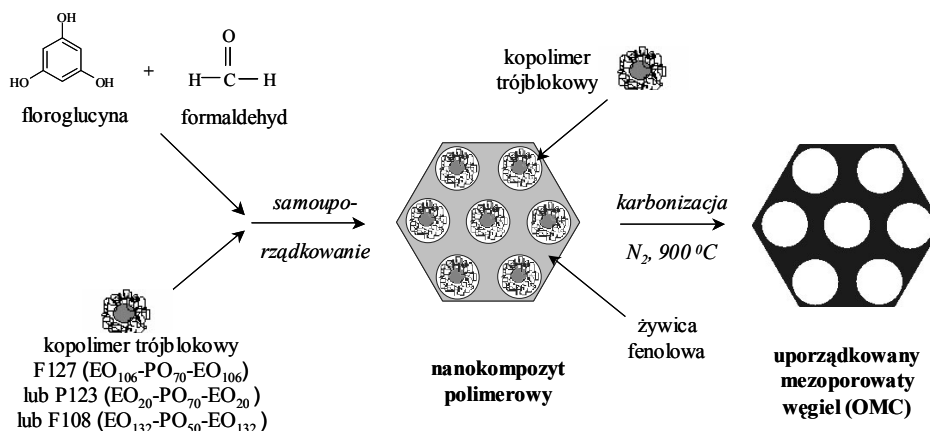
wate materiały węglowe o kontrolowanych właściwościach adsorpcyjnych i katalitycznych.

1.3. WĘGLE OTRZYMYWANE Z PREKURSORÓW POLIMEROWYCH

Od pewnego czasu w czasopismach naukowych pojawiają się prace na temat wykorzystywania reakcji polimeryzacji i kondensacji prekursorów krzemionkowych z prekursorami węglowymi do otrzymywania mezoporowatych węgli. Na przykład, Kawashima i in. [61] zsyntezowali mezoporowaty węgiel z nanokompozytu węglowo/krzemionkowego jako etapu pośredniego w reakcji polimeryzacji tetraetoksyilanu (TEOS) – prekursora krzemionkowego i alkoholu furfurylowego (FA) – prekursora węglowego. Stwierdzono, że istotny wpływ na funkcję rozkładu objętości mezoporów, a tym samym również na ich wymiar, ma stosunek użytych reagentów FA do TEOS. Han i in. [62] otrzymali węgiel o wymiarach mezoporów ok. 2 nm w procesie kondensacji β -cyklodekstryny z tetraetoksyilanem (TEOS). Otrzymany w ten sposób przezroczysty kompozyt cyklodekstryny i krzemionki poddano procesowi karbonizacji. Morfologia otrzymanego mezoporowatego węgla, granulowana lub monolityczna, była ściśle uzależniona od warunków syntezy.

2. MEZOPOROWATE MATERIAŁY WĘGLOWE OTRZYMYWANE PRZY UŻYCIU „MIĘKKICH” MATRYC

W rozdziale pierwszym niniejszej pracy opisano metody syntezy uporządkowanych, mezoporowatych węgli z wykorzystaniem uporządkowanych, mezoporowatych krzemionek lub koloidalnych krzemionek jako „twardych” matryc, które po ich impregnacji najróżniejszymi prekursorami węglowymi i dalej po karbonizacji oraz rozpuszczeniu matrycy krzemionkowej dają ostatecznie mezoporowate materiały węglowe. W ciągu ostatnich kilku lat zainteresowano się wykorzystaniem surfaktantów i kopolimerów blokowych, nie tylko do otrzymywania uporządkowanych krzemionek, mezoporowatych tlenków czy polimerów, ale też do otrzymywania mezoporowatych węgli. Ta nowa strategia syntezy, zwana strategią „miękkiego” odwzorowania, polega na tym, że wykorzystuje się w niej organiczno-organiczne oddziaływania pomiędzy termoutwardzalnymi polimerami i termicznie rozkładalnymi surfaktantami lub kopolimerami blokowymi, co w konsekwencji prowadzi do utworzenia mieszanego nanokompozytu polimerowego. Termicznie nietrwałe surfaktanty lub kopolimery blokowe, wykorzystywane jako „miękkie” matryce, są następnie usuwane w początkowym etapie ogrzewania tego kompozytu. Natomiast termoutwardzalny polimer jest karbonizowany poprzez wygrzewanie w wysokiej temperaturze w strumieniu przepływającego inertnego gazu (azotu lub argonu), co w konsekwencji powoduje utworzenie mezostrukturalnej formy materiału węglowego. Schemat takiego procesu przedstawiono na Rys. 5.



Rysunek 5. Schemat procesu syntezy uporządkowanych, mezoporowatych węgla metodą „miękkiego” odwzorowania [29]

Figure 5. Schematic illustration of the soft-templating synthesis of mesoporous carbons [29]

W przeciwieństwie do wcześniej opisanych syntez polegających na „twardym” odwzorowaniu strategia zaproponowana przez Tanakę i in. [63] wyeliminowała konieczność stosowania stałych krzemionkowych matryc, co w konsekwencji zredukowało liczbę etapów syntezy i spowodowało, że proces stał się tańszy i łatwiejszy do zrealizowania, również w warunkach przemysłowych. Tym niemniej syntezy uporządkowanych, mezoporowatych materiałów węglowych poprzez „miękkie” odwzorowanie muszą być realizowane w ściśle określonych warunkach. Powinny być spełnione trzy podstawowe warunki, aby synteza zakończyła się sukcesem [8]:

- 1) odpowiedni dobór prekursorów, które w wyniku „miękkiego” odwzorowania utworzą nanostrukturę;
- 2) zastosowanie takich komponentów, z których jeden będzie tworzył strukturę porowatą, a drugi będzie prekursorem węglowym;
- 3) komponent, który tworzy ścianki węglowe powinien być wysoko usieciowanym materiałem polimerowym, który jest zdolny zachować odpowiednią nanostrukturę w czasie rozkładu lub ekstrakcji komponentu tworzącego pory.

Trzeba podkreślić, że liczba obecnie używanych prekursorów spełniających powyższe kryteria jest niewielka.

2.1. SYNTEZA WĘGLI W OBECNOŚCI SURFAKTANTÓW

Prawdopodobnie pierwszą próbę syntezy uporządkowanych, mezoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem micel surfaktantów, jako matryc, przeprowadził Moriguchi i in. [64]. Najprawdopodobniej zainspirowani syntezą uporządkowanych, mezoporowatych materiałów krzemionkowych (MCM-41, MCM-48 itp.) wykorzystali bromek cetylotrimetyloamoniowy (heksadecylotrimetyloamo-

niowy) (CTAB), jako matrycę, i polimer fenolowo-formaldehydowy, jako prekursor węglowy, do syntezy mezoporowatego węgla. Zamierzeniem autorów było wykorzystanie oddziaływania pomiędzy dodatnio naładowaną częścią cząsteczki surfaktantu i polarnym fragmentem cząsteczki polimeru fenolowego do kondensacyjnej polimeryzacji żywicy fenolowej wokół micel surfaktantu. Rodzaj powstającej mezostruktury: lamelarniej, heksagonalnej bądź nieuporządkowanej, zależał od stosunku ilości użytego fenolu do CTAB. Stosunek ten zmieniano w przedziale od 1 do 6. Okazało się, podobnie jak w syntezie mezoporowatych materiałów krzemionkowych, że wymiar odpowiedniej mezofazy zależy od długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu będącej matrycą. Zastosowanie bromków oktadecylotrimetyloamoniowego (C18), heksadecylotrimetyloamoniowego (C16) i tetradecylotrimetyloamoniowego (C14) pozwoliło na otrzymanie mezofazowych domen o wymiarach odpowiednio 3,7; 3,5 i 2,9 nm w syntezowanym materiale. Jednakże tak przygotowane mezofazy nie przetrzymały ogrzewania w temperaturze 200°C i w ten sposób, niestety, nie otrzymano porowatego węgla. Li i in. [65] badali także wykorzystanie bromku cetylotrimetyloamoniowego (C16) (CTAB) jako matrycy do syntezy mezoporowatych węgla. Jako prekursor węglowy wykorzystali rozpuszczalną smołę mezofazową, która zawierała ujemnie naładowane grupy terminalne. Wykorzystując strategię molekularnego odwzorowania otrzymano materiał węglowy o hierarchicznej, pęcherzykowej strukturze. Niestety, struktura mezoporowata tego materiału porowatego nie była uporządkowana. Inną próbę syntezy mezoporowatego węgla przy użyciu handlowych surfaktantów Brij, o ogólnym wzorze $C_nH_{2n+1}(EO)_x$ z łańcuchami alkilowymi, podjęli Meng i in. [66]. Pomimo tego, że udało się otrzymać wysoce uporządkowane mezofazy wykorzystując surfaktanty Brij jako „miękkie” matryce i żywicę fenolową jako prekursor węglowy, to jednak materiał węglowy po procesie karbonizacji nie posiadał mezoporowatej struktury. Prawdopodobnie dlatego, że matrycę stanowiły surfaktanty z łańcuchami alkilowymi, które w warunkach syntezy nie tworzyły faz o strukturze trójwymiarowej. Usunięcie surfaktantu nie zapewniło spójności struktury węglowej.

2.2. SYNTEZA WĘGLI W OBECNOŚCI KOPOLIMERÓW BLOKOWYCH

Strategia odwzorowania polegająca na wykorzystaniu kopolimerów blokowych okazała się jedną z najbardziej popularnych metod zapewniających otrzymywanie uporządkowanych mezoporowatych materiałów, w tym i mezoporowatych materiałów węglowych. Kopolimery blokowe są stosowane jako matryce do otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych materiałów o bardzo dużej powierzchni i jednorodnych porach o wymiarach od ok. 6 do 30 nm. Kopolimery blokowe są bardzo interesujące z tego powodu, że w odpowiednich warunkach mogą tworzyć najróżniejsze, uporządkowane struktury [8, 67–70]. Pomimo to większość kopolimerów blokowych nie jest odpowiednia do bezpośredniej syntezy nanostruktur węglowych. Dzieje się tak dlatego, że po pierwsze, w przypadku niektórych kopolimerów bloko-

wych, mamy do czynienia z niestabilnością nanostruktur w czasie karbonizacji w temperaturach powyżej 450°C oraz po drugie, stwierdzono małą wydajność uwęglenia w przypadku większości kopolimerów. Wielu badaczy podejmowało liczne próby otrzymania mezostruktur węglowych w wyniku zastosowania kopolimerów blokowych jako matrycy.

Interesującą metodę otrzymywania nanostruktur węglowych zaproponowali Kowalewski i in. [71] wykorzystując w tym celu trójblokowy kopolimer złożony z akrylonitrylu (AN) i *n*-butylo-akrylanu (BA) o składzie $(AN)_{45}(BA)_{530}(AN)_{45}$. W odpowiednich warunkach polimer ten tworzy fazy uporządkowane, w których bloki AN pełnią rolę prekursora węglowego, gdyż łatwo ulegają karbonizacji, natomiast bloki BA podczas ogrzewania są usuwane, pozostawiając po sobie pory. Choć jest to interesujące podejście do syntezy nanostruktur węglowych [71], to prawdopodobnie nie nadaje się do otrzymywania mezoporowatych węgla z uwagi na brak wystarczającej ilości połączeń pomiędzy włóknami węglowymi. Powyższa metoda może być pożyteczna do otrzymywania włókien lub nanocząstek węglowych. Te ostatnie otrzymano poprzez usieciowanie dwublokowego kopolimeru kwasu poliakrylowego-*b*-poliakrylonitrylu dwuaminą 2,2'-(etylenodioksy)-bis(etylenoaminą) w roztworze wodnym i poddanie produktu procesowi pirolizy [72].

Jak się wydaje, pierwszą udaną próbą syntezy wysoce uporządkowanego, mezoporowatego materiału węglowego w wyniku „miękkiego” odwzorowania było wykorzystanie polistyrenu-*b*-poli(4-winylopirydyny) (PS-P4VP) w mieszaninie z rezorcynolem i formaldehydem przez Lianga i in. [73]. Dzięki wiązaniom wodorowym nastąpiła samoorganizacja polimerowego prekursora (jakim był rezorcynol) wokół micel matrycy polimerowej. Dalej, w wyniku reakcji polimeryzacji rezorcynolu i formaldehydu, nastąpiło wytworzenie kopolimeru, jako prekursora węglowego, który zapewnił znaczny stopień uwęglenia. W tej syntezie wykorzystano binarny, molekularny system składający się z kopolimeru blokowego (PS-P4VP), odpowiedzialnego za formowanie porów, oraz z prekursora węglowego (żywicy fenolowo-formaldehydowej). Siłą napędową procesu „miękkiego” odwzorowania było oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami matrycy a cząsteczkami prekursora, tj. tworzenie pomiędzy nimi wiązań wodorowych.

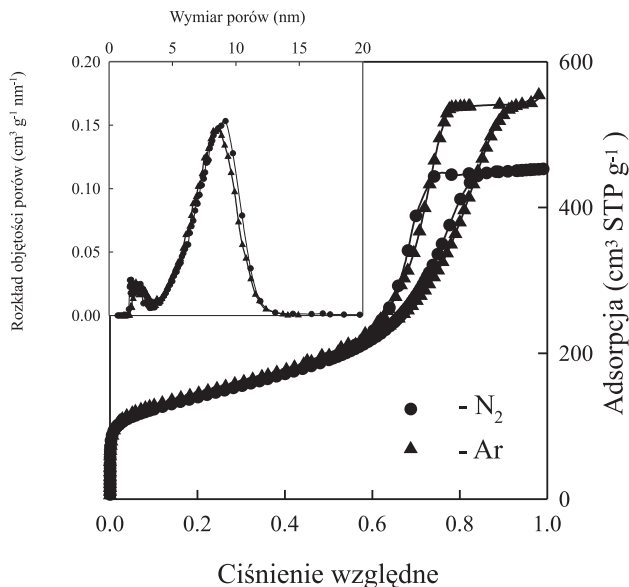
Kosonen i in. [74] oraz Valkama i in. [75] także wykorzystali podobną strategię „miękkiego” odwzorowania w syntezie polimerycznych nanostruktur poprzez ich pirolizę. „Miękkie” odwzorowanie następowało w wyniku mieszania niespolimeryzowanej żywicy fenolowej i kopolimeru blokowego PS-P4VP. Tu również tworzące się wiązania wodorowe były siłą napędową procesu „miękkiego” odwzorowania. Stopniowo polimeryzująca żywica fenolowa zapewniała „miękkie” odwzorowanie kopolimeru PS-P4VP. Piroliza przebiegała w powietrzu w wyniku ogrzewania materiału z szybkością 1°C/min aż do temperatury 420°C. Usieciowanie żywicy fenolowej miało miejsce w obecności heksametylenotetraminy (heksamina, urotropina). W wyniku tak prowadzonego procesu otrzymano hierarchiczne porowate materiały o całkowitej powierzchni właściwej sięgającej 557 m²/g w tym udział mezoporów

stanowił niekiedy ok. 100 m²/g, a mikroporów niekiedy nawet 356 m²/g [75]. Choć kopolimer blokowy PS-P4VP jest bardzo dobrą matrycą do syntezy mezoporowatych węgli, to jednak ograniczona jego dostępność w handlu ogranicza szerokie zastosowanie jako „miękkiej” matrycy do syntezy mezoporowatych węgli na szeroką skalę. Ograniczona dostępność matrycy PS-P4VP zmusiła badaczy w wielu laboratoriach na całym świecie do poszukiwania alternatywnych i tańszych systemów odwzorowania. Na przykład Dai i in. [76] opatentowali sposób syntezy mezoporowatych węgli z wykorzystaniem trójblokowych polimerów poli(tlenek etylenu)-b-poli(tlenek propylenu)-b-poli(tlenek etylenu) (PEO-PPO-PEO) – surfaktantów Pluronic. Dalej, Tanaka i in. [63] prawdopodobnie jako pierwsi donieśli o udanej syntezie uporządkowanych, porowatych filmów węglowych z wykorzystaniem trójblokowego kopolimeru Pluronic F127 jako matrycy. W typowej syntezie, w której wykorzystano rezorcynol (C₆H₄(OH)₂) i formaldehyd (HCHO) i ortoocetan etylu ((C₂H₅O)₃CCH₃) jako prekursorów węglowe oraz Pluronic F127 jako matrycę w środowisku kwaśnym (HCl) otrzymano mezoporowate węgle z uporządkowaną kanałową strukturą oznaczone jako COU-1. Strukturalne właściwości materiałów węglowych COU-1 zmieniały się wraz ze zmianą temperatury aktywacji, która wynosiła 400, 600 lub 800°C. Całkowita powierzchnia właściwa S_{BET} tych materiałów sięgała 1354 m²/g, całkowita objętość porów V_t wynosiła nawet 0,813 cm³/g, a wymiar porów dla maksimum funkcji rozkładu, obliczonej metodą Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [77] na podstawie gałęzi adsorpcyjnej izotermy adsorpcji azotu, zmieniał się w przedziale od 5,9 do 7,4 nm.

Jedną z pierwszych udanych prób syntezy uporządkowanych, mezoporowatych materiałów węglowych przy użyciu „miękkich” matrycy była próba Lianga i Dai [78]. Badacze ci zaproponowali prostą metodę polimeryzacji floroglucyny (C₆H₃(OH)₃) i formaldehydu (HCHO), jako prekursorów węglowych, w obecności trójblokowego kopolimeru Pluronic F127 (PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆), jako „miękkiej” matrycy w środowisku kwaśnym. Floroglucyna oddziałuje z hydrofilowymi blokami kopolimeru i w ten sposób cząsteczki tego pierwszego związku gromadzą się wokół domen hydrofilowych kopolimeru blokowego. Następnie cząsteczki formaldehydu przenikają do hydrofilowego obszaru kopolimeru i reagują w środowisku kwaśnym z floroglucyną tworząc żywicę fenolową. W wyniku samouporządkowania kopolimeru blokowego oraz polimeryzacji floroglucyny i formaldehydu wokół domen hydrofilowych powstaje uporządkowany nanokompozyt polimerowy. Kontrolowane ogrzewanie tego nanokompozytu prowadzi do usunięcia matrycy kopolimerowej, pozostawiając żywicę fenolową o uporządkowanej strukturze porów, która po karbonizacji daje uporządkowany, mezoporowaty węgiel, o morfologii monolitu, włókna lub filmu.

Choma i in. [79] zsyntezowali dwa monolityczne, mezoporowate materiały węglowe (CMC) o strukturze kanałowej, wykorzystując nieco zmodyfikowany przepis Lianga i Dai [78]. Te próbki węglowe otrzymano w wyniku karbonizacji nanostrukturalnych kompozytów polimerowych składających się z polimerowej matrycy (kopolimer trójblokowy Pluronic F127) i żywicy fenolowej otrzymanej przez poli-

meryzację floroglucyny i formaldehydu. Izotermy adsorpcji azotu i argonu zmierzony w temp. -196° dla jednej z tych próbek są pokazane na Rys. 6.

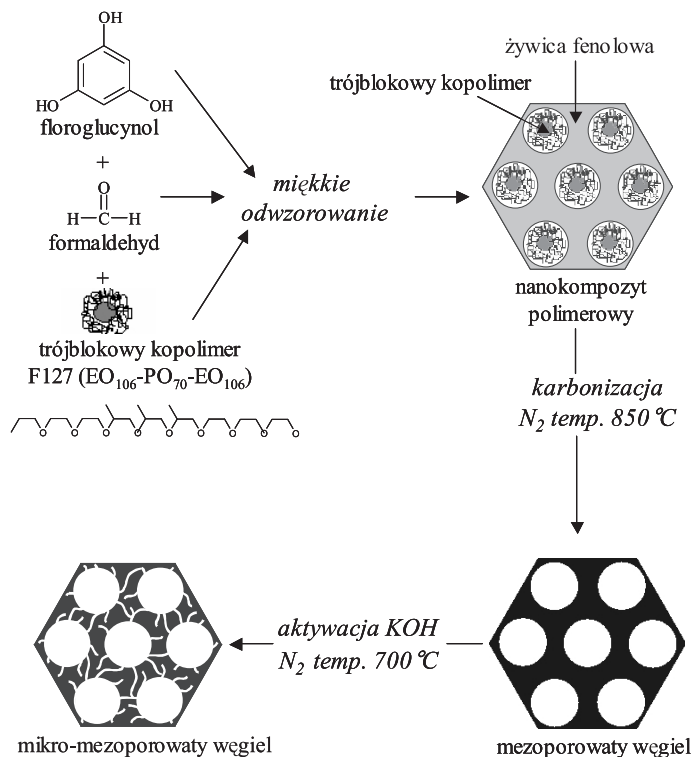


Rysunek 6. Izotermy adsorpcji azotu i argonu oraz funkcje rozkładu objętości porów dla monolitycznego, mezoporowatego materiału węglowego CMC [79]

Figure 6. Argon and nitrogen adsorption isotherms and the corresponding pore size distributions for a monolithic carbon CMC [79]

Na tym rysunku przedstawiono również funkcje rozkładu objętości porów materiału CMC obliczone na podstawie izoterm adsorpcji azotu i argonu za pomocą metody Kruka, Jarońca i Safari (KJS) [80, 81]. Metoda ta oparta na algorytmie BJH [77], może być stosowana dla mezoporowatych materiałów węglowych o kanałowej strukturze porów. Funkcje rozkładu objętości porów dla materiału CMC otrzymane na podstawie izoterm adsorpcji azotu i argonu były stosunkowo wąskie i bardzo zbliżone dla obu adsorbatów.

Ciekawy sposób zmiany charakteru struktury porowatej materiału węglowego otrzymanego metodą „miękkiego” odwzorowania został zaproponowany przez Górkę i in. [82]. Sposób ten polegał na otrzymaniu mezoporowatego materiału węglowego z kopolimeru trójblokowego Pluronic F127 (jako matrycy) oraz floroglucyny i formaldehydu (jako prekursorów węglowych). Po procesie karbonizacji w temp. 850°C i otrzymaniu mezoporowatego materiału o powierzchni S_{BET} ok. $500\text{ m}^2/\text{g}$ i objętości mezoporów równej $0,70\text{ cm}^3/\text{g}$ przeprowadzono proces posyntezy modyfikacji tego materiału polegającej na jego impregnacji roztworem wodnym KOH, suszeniu materiału i aktywacji w temp. $550, 700$ lub 850°C . W efekcie końcowym procesu, którego schemat pokazano na Rys. 7, otrzymano materiał mikro-mezoporowaty o ponad 50% procentowym udziale mikroporów.



Rysunek 7. Ilustracja syntezy mezoporowatych węgla metodą „miękkiego” odwzorowania z wykorzystaniem żywicy fenolowej i ich aktywacja za pomocą KOH

Figure 7. Schematic illustration of the soft-templating synthesis of mesoporous carbons from phenolic resins and their KOH activation

Znaczący postęp w syntezie mezoporowatych materiałów węglowych metodą „miękkiego” odwzorowania z wykorzystaniem trójblokowych kopolimerów o postaci PEO-PPO-PEO, jako matryc, nastąpił w wyniku prac zespołu Zhao. Zhao i in. opublikowali szereg prac poświęconych otrzymywaniu mezoporowatych polimerów i węgla za pomocą „miękkiego” odwzorowania matryc kopolimerowo-blokowych (Pluronic F127, F108, F123) oraz mieszanin rezolowych, jako prekursorów węglowych, w różnych temperaturach [66, 83–87]. Rezol jest żywicą fenolową o stosunkowo małej masie cząsteczkowej otrzymywanej w wyniku reakcji polimeryzacji fenolu i formaldehydu w stosunku molowym 1:1, przy użyciu roztworu wodorotlenku sodu jako katalizatora. Kontrolując ilość dodawanego fenolu w stosunku do ilości kopolimeru PEO-PPO-PEO otrzymano [66] szereg próbek o dwuwymiarowej (2D) heksagonalnej ($p6m$), trójwymiarowej (3D) ciągłej ($Ia\bar{3}d$) i wewnętrznie centrowanej, sześcienniej (regularnej) ($Im\bar{3}m$) mezostrukturze materiałów węglowych. W pracy [66] opisano syntezę regularnego materiału FDU-14 z gyroidalną mezostrukturą żywicy polimerowej lub węgla, po raz pierwszy wykorzystując jako matrycę kopolimer Plu-

ronic P123 ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$). Uzyskane mezoporowate materiały, tj. żywica polimerowa oraz węgiel, mają uporządkowaną strukturę, dużą powierzchnię właściwą ($670\div 1490\text{ m}^2/\text{g}$), dużą objętość porów ($0,65\div 0,85\text{ cm}^3/\text{g}$), jednorodne pory o dużych wymiarach ($3,9\div 7,0\text{ nm}$) oraz także bardzo grube ścianki porów ($6\div 8\text{ nm}$). Otwarta struktura porowata materiałów węglowych z grubymi ściankami porów wykazuje wysoką stabilność termiczną w beztlenowej atmosferze, nawet w temperaturach większych od 1400°C . Badania wykazały, że wydzielający się w procesie kalcynacji gaz ma znaczący wpływ na porowatość otrzymanych w ten sposób materiałów. W tej ostatniej publikacji Zhao i in. [66] wyróżnili pięć etapów postępowania na drodze otrzymywania mezoporowatego węgla:

- 1) synteza rezolu;
- 2) tworzenie kompleksu kopolimer trójblokowy/rezol oraz odwzorowanie mezostruktury;
- 3) usieciowanie rezolu w wyniku termopolimeryzacji;
- 4) usuwanie matrycy;
- 5) karbonizacja.

Trzy czynniki mają zasadniczy wpływ na morfologię ostatecznej mezostruktury węglowej:

- 1) stosunek ilości grup PEO do ilości grup PPO w polimerze blokowym;
- 2) stosunek ilości prekursora węglowego do ilości kopolimeru trójblokowego;
- 3) warunki karbonizacji.

Stosunkowo prostą procedurę syntezy uporządkowanych, mezoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem kopolimeru trójblokowego, jako matrycy, oraz fenolu i formaldehydu, jako prekursorów węglowych, w roztworze wodnym przedstawiono w pracy [85]. Zsyntezowano w wodnych roztworach z dodatkiem NaOH jako katalizatora, wysoko uporządkowane, mezoporowate materiały węglowe FDU-16 z wewnątrznie centrowaną, jednorodną strukturą ($Im\bar{3}m$) stosując jako matrycę trójblokowy kopolimer Pluronic F127 ($\text{PEO}_{106}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{106}$). Ponadto, wykorzystując węglowodory (dekan lub heksadekan) razem z Pluronic P123 ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$) otrzymano wysoko uporządkowane mezoporowate węgle FDU-15 z 2D heksagonalną ($p6m$) strukturą.

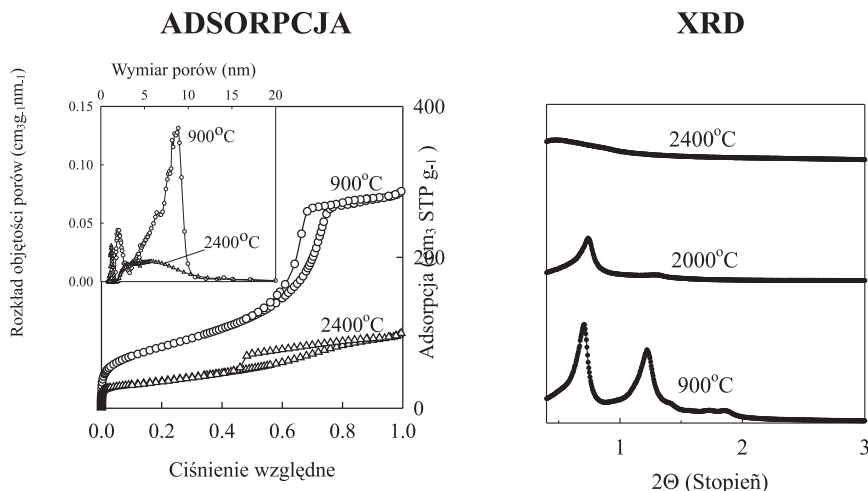
Bardzo ciekawą próbę otrzymywania wysoko uporządkowanych mezoporowatych nanokompozytów polimerowo-krzemionkowych i węglowo-krzemionkowych z wewnątrznie przenikającą się siecią porów zaprezentowano w pracy [86]. Strategia postępowania oparta była na trójskładnikowej samoorganizacji reagentów, a następnie na usuwaniu wybranych komponentów badanego układu w celu utworzenia struktury porowatej. Zastosowano rozpuszczalny polimer rezolowy, jako prekursor organiczny, wstępnie zhydrolizowany roztwór tetraetoksyilanu (TEOS), jako prekursor nieorganiczny, oraz kopolimer trójblokowy Pluronic F127 ($\text{PEO}_{106}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{106}$) jako matrycę. Poddanie wysoko uporządkowanego mezoporowatego nanokompozytu węglowo-krzemionkowego procesowi utleniania węgla w powietrzu lub rozpuszczania krzemionki w kwasie fluorowodorowym powoduje w pierwszym przypadku

usunięcie węgla i otrzymanie uporządkowanego, mezoporowatego materiału krzemionkowego (OMS) albo, w drugim przypadku, usunięcie krzemionki i otrzymanie uporządkowanej, mezoporowatej struktury węglowej (OMC).

PODSUMOWANIE

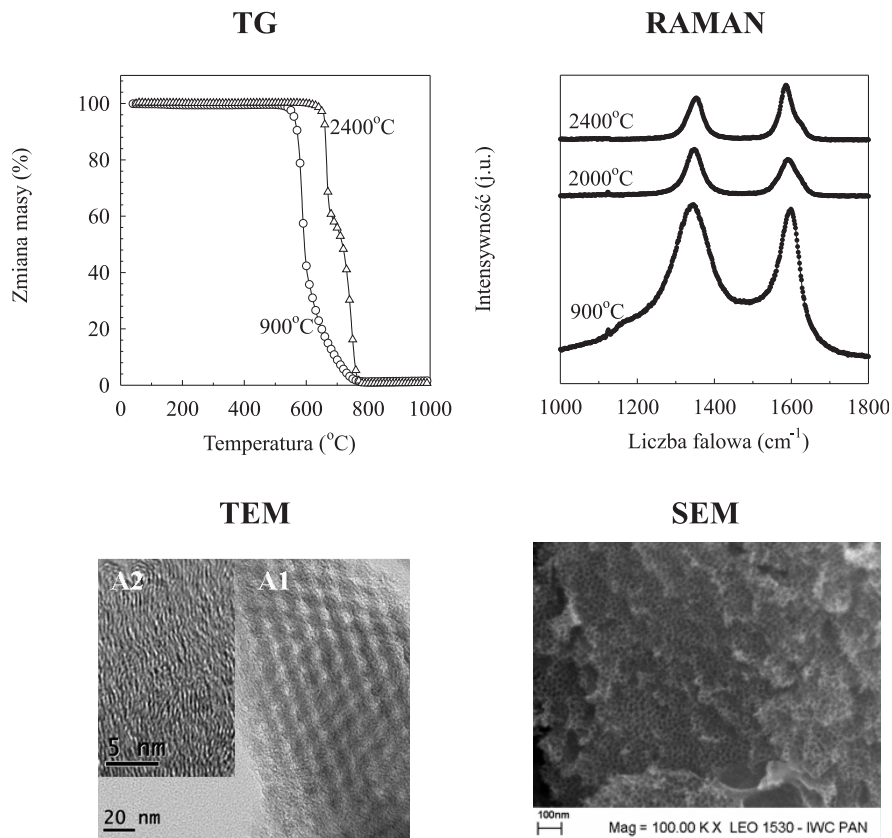
Omówiono najważniejsze metody otrzymywania nowych nanostruktur węglowych z uporządkowanymi lub jednorodnymi mezoporami. Do charakterystyki fizykochemicznych właściwości tych materiałów wykorzystuje się różnorodne metody badawcze. Niektóre z nich, wraz z ilustracją doświadczalną przedstawiono na Rys. 8.

Zasadniczą uwagę, jeśli chodzi o metody otrzymywania uporządkowanych, mezoporowatych materiałów węglowych, skupiono na materiałach węglowych otrzymywanych z „twardych” i „miękkich” matryc. Otrzymywanie uporządkowanych, mezoporowatych węgla poprzez odwzorowanie „twardych” matryc, a w szczególności tych węgla, które są wiernymi replikami „twardych” matryc, jest istotnym osiągnięciem w dziedzinie syntezy nanoporowatych materiałów. Poprzez odpowiedni dobór stałej matrycy spośród licznych, uporządkowanych mezoporowatych krzemionek, zeolitów, koloidalnych kryształów i innych odpowiednich, nieorganicznych materiałów możliwe jest, jak to pokazano w tej pracy, otrzymywanie uporządkowanych, mezoporowatych węgla z jednorodnymi, uporządkowanymi porami. W tym krótkim przeglądzie pokazano, że uporządkowane, mezoporowate krzemionki (OMS) są szczególnie przydatne do otrzymywania uporządkowanych, mezoporowatych węgla (OMC), podczas gdy koloidalna krzemionka, jako matryca, prowadzi stosunkowo łatwą drogą do otrzymywania porowatych materiałów węglowych z jednorodnymi porami sferycznymi o wymiarach od ok. 6 nm wzwyż. Istotnym osiągnięciem syntezy, w której wykorzystuje się koloidalne cząstki krzemionkowe, jest możliwość zapewnienia określonej morfologii wzorca (np. walcowego monolitu), a tym samym także morfologii mezoporowatego węgla (patrz Rys. 4). Chociaż synteza mezoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem stałych matryc nie jest zbyt skomplikowana i trudna, to jednak składa się z kilku etapów, takich jak: otrzymywanie matrycy krzemionkowej, wypełnienie porów matrycy prekursorem węglowym, karbonizacja i usunięcie matrycy krzemionkowej. Takie podejście, jak się wydaje, jest mniej wygodne od syntezy materiałów węglowych metodą „miękkiego” odwzorowania.



Rysunek 8. Porównanie najczęściej stosowanych metod do badania uporządkowanych, mezoporowatych materiałów węglowych wraz z ilustracją doświadczalną dla próbek węgla CMK-1 otrzymanych z ciekłokrystalicznej smoły węglowej (MP) przy użyciu „twardej” matrycy KIT-6 (uporządkowana mezoporowata krzemionka o strukturze $1a\bar{3}d$). Wyjściowa próbka CMK-1 została otrzymana przez wypełnienie porów matrycy prekursora węglowym MP, karbonizację w temp. 900°C i rozpuszczenie matrycy krzemionkowej, natomiast inne pokazane próbki otrzymano przez grafityzację wyjściowej próbki w temp. 2000°C i 2400°C [88]; ADSORPCJA – niskotemperaturowe (–196°C) izotermie adsorpcji azotu oraz funkcje rozkładu objętości porów obliczone metodą KJS [80]; XRD – małokątowe widma zmierzone za pomocą proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego; TG – krzywe zmiany masy uzyskane za pomocą wysokorozdzielczej termogravimetrii; RAMAN – widma zarejestrowane za pomocą spektroskopii Ramana; TEM – zdjęcia mezoporów (A1) oraz ścianek porów (A2) dla próbki CMK-1 grafityzowanej w temp. 2000°C. Ostatni segment tego zestawienia przedstawia zdjęcie SEM dla mezoporowatego monolitu węglowego otrzymanego przy użyciu żywicy fenolowej, jako prekursora węglowego, i sprasowanej koloidalnej krzemionki, jako matrycy [60]

Figure 8. A comparison of the most often used methods for investigation of ordered mesoporous carbons with experimental illustration for the selected CMK-1 carbon samples prepared from mesophase pitch (MP) by using the KIT-6 (ordered mesoporous silica with $1a\bar{3}d$ symmetry) hard template. The initial CMK-1 sample was obtained by filling pores of the hard template with the mesophase pitch followed by carbonization at 900°C and silica template dissolution; the remaining CMK-1 samples were obtained by graphitization of the initial CMK-1 sample at 2000°C i 2400°C [88]; ADSORPTION – low temperature (–196°C) nitrogen adsorption isotherms and the corresponding pore size distribution evaluated by the KJS method [80]; XRD – small angle X-ray diffraction (XRD) patterns; TG – the weight change profiles measured by using a high resolution thermogravimetric analyzer; RAMAN – spectra recorded by using a Raman spectrometer; TEM – mesopores (A1) and pore walls (A2) images for the CMK-1 sample graphitized at 2000°C. The last panel shows a SEM image for a mesoporous monolithic carbon fabricated by using phenolic resin as a carbon precursor and monolithic template obtained by pressing colloidal silica [60]



Rysunek 8. Ciąg dalszy
Figure 8. Continuation

Obecnie rozwijane są nowe metody otrzymywania nanoporowatych, uporządkowanych materiałów węglowych [89], których istotą jest wykorzystanie oddziaływania pomiędzy termoutwardzalnymi polimerami (np. żywicami fenolowymi) i termicznie rozkładanymi kopolimerami trójblokowymi (np. $\text{PEO}_m\text{-PPO}_n\text{-PEO}_m$), co powoduje powstawanie uporządkowanych nanokompozytów polimerowych. Termicznie nietrwały kopolimer blokowy, pełniący funkcję „miękkiej” matrycy, jest usuwany w początkowym etapie ogrzewania mieszanego kompozytu polimerowego, podczas gdy termoutwardzalny polimer ulega procesowi karbonizacji podczas ogrzewania w wysokich temperaturach (700÷850°C) w atmosferze gazu obojętnego (azot lub argon) tworząc uporządkowaną formę porowatego materiału węglowego. Istotnym osiągnięciem tej metody, obok wyeliminowania „twardej” matrycy, jest możliwość otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych o różnej morfologii, włączając w to: włókna, filmy i monolity.

Ciekawą, ostatnio podjętą próbą, była synteza węgla zawierających zarówno jednorodne mezopory, jak i mikropory rozwinięte w wyniku procesu aktywacji za pomocą KOH. Materiały te mają całkowitą objętość porów równą ok. $4 \text{ cm}^3/\text{g}$ z udziałem mikroporów ok. $1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Całkowita powierzchnia właściwa tych materiałów znacznie przewyższa $2000 \text{ m}^2/\text{g}$. Materiały te cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem gdyż już wkrótce mogą być wykorzystywane w procesach katalitycznych, separacyjnych oraz do przechowywania i przekształcania energii.

W niniejszej pracy pokazano również i to, że badania uporządkowanych, mezoporowatych materiałów węglowych przyczyniają się do rozwoju metod instrumentalnych służących charakterystyce właściwości tych materiałów. Spośród najróżniejszych metod takich jak: transmisyjna, elektronowa mikroskopia (TEM), skaningowa, elektronowa mikroskopia (SEM) czy rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (XRD), znaczącą rolę w analizie struktury porowatej materiałów odgrywa metoda adsorpcyjna z wykorzystaniem różnych adsorbatów, np. azotu, argonu czy benzenu. Za pomocą tej metody badawczej uzyskujemy informacje o całej badanej próbce, a nie tylko o jej wybranym elemencie.

Celem niniejszego przeglądu było przybliżenie czytelnikowi nowych metod syntezy uporządkowanych, mezoporowatych węgla oraz fizykochemicznych właściwości tych fascynujących materiałów.

PODZIĘKOWANIE

Pracę częściowo finansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego – projekt WAT GD 942/2007 i UJK BS 038/2008.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Choma, M. Jaroniec, M. Kloske, *Wiad. Chem.*, 2005, **59**, 305.
- [2] J. Choma, M. Jaroniec, *Characterization of nanoporous carbons by using gas adsorption isotherms, Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* (T.J. Bandoz, Ed.), Academic Press, Amsterdam 2006, 107.
- [3] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603.
- [4] H. Jankowska, A. Świątkowski, J. Choma, *Active Carbon*, Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
- [5] A. Anson, J. Jagiełło, J.B. Parra, M.L. Sanjuan, A.M. Benito, W.K. Maser, M.T. Martinez, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 15820.
- [6] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, *Science*, 2006, **313**, 1760.
- [7] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 677.
- [8] A. Thomas, F. Goettmann, M. Antonietti, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 738.
- [9] J. Klinik, *Tekstura porowatych ciał stałych*, AGH, Kraków 2000.
- [10] T. Kyotani, *Carbon*, 2000, **38**, 269.
- [11] J. Lee, S. Han, T. Hyeon, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 478.

- [12] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.S. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834.
- [13] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710.
- [14] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 1998, **279**, 548.
- [15] D.Y. Zhao, Q.S. Huo, J.L. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6024.
- [16] U. Ciesla, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, **27**, 131.
- [17] J.H. Knox, K.K. Unger, H. Mueller, *J. Liquid Chromatogr.*, 1983, **6**, 1.
- [18] J.H. Knox, B. Kaur, G.R. Millward, *J. Chromatogr.*, 1986, **352**, 3.
- [19] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 609.
- [20] A.A. Johnson, E.S. Brigham, P.J. Ollivier, T.E. Mallouk, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 2448.
- [21] J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero, L.R. Radovic, J.J. Rodriguez, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 550.
- [22] Z.X. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Commun.*, 2000, 2365.
- [23] Z.X. Ma, T. Kyotani, Z. Liu, O. Terasaki, A. Tomita, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 4413.
- [24] C.G. Wu, T. Bein, *Science*, 1994, **266**, 1013.
- [25] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7743.
- [26] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, S.H. Joo, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 7960.
- [27] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 677.
- [28] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S.M. Oh, K.B. Kim, *Chem. Commun.*, 1999, 2177.
- [29] J. Choma, M. Kloske, A. Zawiślak, M. Jaroniec, *Ochrona Środowiska*, 2007, **29** (Nr 1), 3.
- [30] J. Lee, S. Yoon, S.M. Oh, C.-H. Shin, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 359.
- [31] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 10712.
- [32] M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, O. Terasaki, S.H. Joo, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 1256.
- [33] Z.J. Li, W.F. Yan, S. Dai, *Langmuir*, 2005, **21**, 11999.
- [34] Z.J. Li, S. Dai, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1717.
- [35] J. Lee, S. Yoon, S.M. Oh, C.H. Shin, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 359.
- [36] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, 2001, **412**, 169.
- [37] H.F. Yang, Q.H. Shi, X.Y. Liu, S.H. Xie, D.C. Jiang, F.Q. Zhang, C.Z. Yu, B. Tu, D.Y. Zhao, *Chem. Commun.*, 2002, 2842.
- [38] J. Fan, C.Z. Yu, T. Gao, J. Lei, B.Z. Tian, L.M. Wang, Q. Luo, B. Tu, W.Z. Zhou, D.Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 3146.
- [39] M. Kruk, M. Jaroniec, T.W. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 2815.
- [40] Z.J. Li, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 9208.
- [41] C. Vix-Guterl, S. Saadallah, L. Vidal, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 2535.
- [42] T.W. Kim, I.S. Park, R. Ryoo, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 2003, **42**, 4375.
- [43] Z.J. Li, M. Jaroniec, *Carbon*, 2001, **39**, 2080.
- [44] Z.J. Li, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 824.
- [45] Z.J. Li, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 1327.
- [46] A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S.O. Dantas, J. Marti, V.G. Ralchenko, *Science*, 1998, **282**, 897.
- [47] S. Han, T. Hyeon, *Carbon*, 1999, **37**, 1645.
- [48] J. Lee, S. Han, T. Hyeon, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 478.
- [49] S. Han, K. Son, T. Hyeon, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 3337.
- [50] S. Han, S. Kim, W. Choi, H. Park, J. Yoon, T. Hyeon, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, **58**, 131.

- [51] S. Han, T. Hyeon, *Chem. Commun.*, 1999, 1955.
- [52] J. Jang, B. Lim, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1390.
- [53] J. Jang, B. Lim, M. Choi, *Chem. Commun.*, 2005, 4214.
- [54] J.E. Hampsey, Q.Y. Hu, L. Rice, J.B. Pang, Z.W. Wu, Y.F. Lu, *Chem. Commun.*, 2005, 3606.
- [55] J. Choma, M. Jaroniec, A. Jedynek, *Ochrona Środowiska*, 2003, **25** (Nr 4), 13.
- [56] Z.J. Li, M. Jaroniec, Y.J. Lee, L.R. Radovic, *Chem. Commun.*, 2002, 1346.
- [57] J.-S. Yu, S.B. Yoon, G.S. Chai, *Carbon*, 2001, **39**, 1142.
- [58] A.B. Fuertes, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 3085.
- [59] K.P. Gierszał, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 100026.
- [60] M. Jaroniec, J. Choma, J. Górka, A. Zawislak, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 1069.
- [61] D. Kawashima, T. Aihara, Y. Kobayashi, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 3397.
- [62] B.H. Han, W.Z. Zhou, A. Sayari, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3444.
- [63] S. Tanaka, N. Nisiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Chem. Commun.*, 2005, 2125.
- [64] I. Moriguchi, A. Ozono, K. Mikuriya, T. Teraoka, S. Kagawa, M. Kodama, *Chem. Lett.*, 1999, 1171.
- [65] Z.J. Li, W.F. Yan, S. Dai, *Carbon*, 2004, **42**, 767.
- [66] Y. Meng, D. Gu, F.Q. Zhang, Y.F. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z.X. Wu, Z.X. Chen, Y. Wan, A. Stein, D.Y. Zhao, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 4447.
- [67] T.L. Morkved, M. Lu, A.M. Urbas, E.E. Ehrichs, H.M. Jaeger, P. Mansky, T.P. Russel, *Science*, 1996, **273**, 931.
- [68] M. Templin, A. Franck, A. DuChesne, H. Leist, Y.M. Zhang, R. Ulrich, V. Schadler, U. Wiesner, *Science*, 1997, **278**, 1795.
- [69] M.R. Bockstaller, E.L. Thomas, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93.
- [70] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, Ch. Yu, B. Tu, D.Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 2.
- [71] T. Kowalewski, N.V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10632.
- [72] C.B. Tang, K. Qi, K.L. Wooley, K. Matyjaszewski, T. Kowalewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2783.
- [73] C.D. Liang, K.L. Hong, G.A. Guiochon, J.W. Mays, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5785.
- [74] H. Kosonen, S. Valkama, A. Nykanen, M. Toivanen, G. ten Brinke, J. Ruokolainen, O. Ikkala, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 201.
- [75] S. Valkama, A. Nykanen, H. Kosonen, R. Ramani, F. Tuomisto, P. Engelhardt, G. ten Brinke, O. Ikkala, J. Ruokolainen, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 183.
- [76] S. Dai, G.A. Guiochon, C.D. Liang, US patent (w toku), App. 10/770734/, Feb. 2004.
- [77] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373.
- [78] C. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 5316.
- [79] J. Choma, J. Górka, M. Jaroniec, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008 (w druku)
DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.10.039.
- [80] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Langmuir*, 1997, **13**, 6267.
- [81] M. Jaroniec, L.A. Solovyov, *Langmuir*, 2006, **22**, 6757.
- [82] J. Górka, A. Zawislak, J. Choma, M. Jaroniec, *Carbon*, 2008, w druku, po recenzji.
- [83] F.Q. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C.Z. Yu, B. Tu, D.Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13508.
- [84] Y. Meng, D. Gu, F.Q. Zhang, Y.F. Shi, H.F. Yang, Z. Li, C.Z. Yu, B. Tu, D.Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 7053.
- [85] F.Q. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, Z.X. Chen, B. Tu, D.Y. Zhao, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 5279.
- [86] R. Liu, Y. Shi, Y. Wan, Y. Meng, F. Zhang, D. Gu, Z. Chen, B. Tu, D.Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 11652.

- [87] Y. Deng, Ch. Liu, T. Yu, F. Liu, F. Zhang, Y. Wan, L. Zhang, Ch. Wang, B. Tu, P.A. Webley, H. Wang, D.Y. Zhao, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 3271.
- [88] K.P. Gierszał, M. Jaroniec, T.-W. Kim, J. Kim, R. Ryoo, *New J. Chem.*, 2008, **32**, DOI: 10.1039/b716735k.
- [89] Y. Wan, Y. Shi, D.Y. Zhao, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 932.

Praca wpłynęła do Redakcji 29 stycznia 2008

MODELE BUDOWY WĘGLA AKTYWNEGO WCZORAJ, DZISIAJ, JUTRO

MODELS OF ACTIVATED CARBONS: PAST, THE PRESENT AND FUTURE

**Piotr A. Gauden, Artur P. Terzyk,
Sylwester Furmaniak**

*Wydział Chemii UMK,
Katedra Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy,
Zespół Fizykochemii Materiałów Węglowych,
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Rozwój koncepcji modeli budowy węgla, chemiczna natura węgla aktywnych; 1.1. Struktura hierarchiczna węgla aktywnego; 1.2. Chemiczna natura „powierzchni” materiałów węglowych
2. Przegląd najczęściej stosowanych metod symulacyjnych w badaniach adsorpcji
3. Modele budowy węgla; 3.1. Idealne nieskończone szczelinopodobne pory; 3.2. Skończone idealne pory; 3.3. Grafitopodobna budowa adsorbentów węglowych; 3.4. Typy atomowej niejednorodności adsorbentów węglowych; 3.5. Sposoby odtwarzania struktury węgla; 3.6. Zaawansowane modele struktury porów; 3.7. Model Biggsa i współpracowników; 3.8. Model Do i współpracowników; 3.9. Model Gubbinsa i współpracowników; 3.10. Model Harrisa i współpracowników; 3.11. Inne modele; 3.12. Szwarcenicy oraz egzotyczne struktury materiałów węglowych
4. Wybrane rezultaty badań symulacyjnych uwzględniających obecność powierzchniowych ugrupowań tlenowych
5. Perspektywy na przyszłość

Piśmiennictwo cytowane

Dr Piotr A. Gauden ukończył studia w Toruniu w roku 1997 na Wydziale Chemii UMK. Pracę doktorską pod tytułem *Teoretyczny opis heterogeniczności strukturalnej i energetycznej materiałów węglowych* wykonał pod kierunkiem prof. dr hab. G. Rychlickiego oraz obronił ją z wyróżnieniem w roku 2001. Jest współautorem dwóch monografii: (i) P.A. Gauden, A.P. Terzyk, *Zarys teorii adsorpcji par gazów w mikroporach materiałów węglowych*, WICHiR, Warszawa, 2002; (ii) Artur P. Terzyk, Piotr A. Gauden i P. Kowalczyk (Eds.), *Carbon Materials – Theory and Practice, Research Signpost*, w druku. Jest stypendystą Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (2000 rok). Jest współautorem 80 publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz 60 komunikatów konferencyjnych. Jego główne zainteresowania naukowe koncentrują się wokół zagadnień związanych z teoretycznym opisem procesów sorpcji zachodzących na materiałach węglowych, modelowaniem zjawisk powierzchniowych, zastosowania technik symulacji komputerowych oraz obliczeń kwantowo-chemicznych w badaniach fizykochemicznych.

Dr hab. Artur P. Terzyk, prof. UMK ukończył studia w roku 1991 na Wydziale Chemii UMK w Toruniu. Pracę doktorską (1995) pod tytułem *Kalorymetryczne badanie oddziaływań międzycząsteczkowych w układzie: adsorbat – mikroporowaty węgiel aktywny* wykonał pod kierunkiem prof. dr hab. G. Rychlickiego (rozprawa została wyróżniona). Jest stypendystą Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (1996 rok). Rozprawę habilitacyjną *Węgle aktywne – nowoczesne metody charakteryzacji oraz zastosowanie do adsorpcji substancji biologicznie czynnych* obronił (z wyróżnieniem) w roku 2005. Rozprawa została wyróżniona także nagrodą Prezesa Rady Ministrów. Jest współautorem dwóch monografii: (i) P.A. Gauden, A.P. Terzyk, *Zarys teorii adsorpcji par gazów w mikroporach materiałów węglowych*, WICHiR, Warszawa, 2002; (ii) Artur P. Terzyk, Piotr A. Gauden i P. Kowalczyk (Eds.), *Carbon Materials – Theory and Practice, Research Signpost*, w druku. Jest współautorem 130 publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz 100 komunikatów konferencyjnych. Jego główne zainteresowania naukowe koncentrują się wokół zagadnień związanych z adsorpcją z roztworów, kalorymetrią adsorpcji oraz teoretycznym opisem procesów sorpcji zachodzących na materiałach węglowych z zastosowaniem modeli analitycznych i symulacji komputerowych.

Mgr Sylwester Furmaniak ukończył studia w 2005 roku na Wydziale Chemii UMK w Toruniu jako najlepszy absolwent Wydziału. W roku 2004 uzyskał tytuł najlepszego studenta UMK za rok akademicki 2003/2004. Od 2005 odbywa studia doktoranckie na Wydziale Chemii UMK. Jest współautorem 20 publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz 10 komunikatów konferencyjnych. Jego główne zainteresowania naukowe koncentrują się wokół modelowania procesów adsorpcyjnych (w tym energetyki) z zastosowaniem symulacji komputerowych oraz teorii matematycznych.

ABSTRACT

The development of models of activated carbons is presented. We start from historical review of the concept of BSU (Fig. 1) [4, 5, 8–12] and models based on microcrystallites (Figs. 2 and 3). We show the most popular methods of investigation applied in the field of carbon chemistry (Tab. 1). The structure of common surface acidic and basic functional groups containing oxygen are discussed (Figs. 5 and 7), taking into account the basicity of carbon π -electrons forming the structure. Next, we show how carbon porosity can be modelled. The basic computer simulation methods applied for recovering of the structure and studying of adsorption on carbons are discussed (mainly GCMC and MD). Here also DFT and some recently proposed new Monte Carlo-type methods are shortly discussed. Next the concepts of modelling of carbon porosity are presented (Fig. 8). First models of ideal pores are discussed showing the approach of infinite and finite carbon pores. Next we discuss the concepts of finite graphitic pores and the methods of modelling. Based on literature we divide current construction methods of models of carbons. Discussing of the current approaches we start from the models of Bakaev [104], Segarra and Glandt [105], Dahn et al. [107], and Seaton et al. [108]. Next we discuss in detail the newest models proposed by Biggs et al. [53–57] (Figs. 9 and 10), Do et al. [58–61] (Figs. 11 and 12), Gubbins et al. [39, 62–69] (Fig. 13) and Harris et al. [8, 12, 70–77] (Figs. 15 and 16). All mentioned models are discussed with some nuances. Also some less popular models are mentioned, including those proposed by Acharya et al., Gavald et al., Cascarini de Torre et al., Smith and Kumar et al. Since carbon surface functionalities are discussed in the paper finally some results obtained from molecular simulations of adsorption on carbons are presented especially the results of simulations of water adsorption. Eventually, some aspects for future studies are given.

Keywords: adsorption, activated carbon, carbon models, computer simulations

Słowa kluczowe: adsorpcja, węgiel aktywny, modele węgla, symulacje komputerowe

WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI I OZNACZEŃ

BSU	– podstawowa jednostka strukturalna
CVD	– metoda chemicznej depozycji par
DFT	– teoria funkcjonału gęstości
EDA	– kompleks donorowo-akceptorowy
F_i	– siła
GCMD	– metoda dynamiki molekularnej w wielkim zespole kano- nicznym
GEMC	– metoda Monte Carlo w zespole Gibbsa
H	– szerokość szczelinowego pora
HPTMC	– symulacja metodą Monte Carlo z zastosowaniem metody temperingu
HRMC	– hybrydowa metoda odwróconego Monte Carlo
HRTEM	– wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa
HSAB	– teoria twardych i miękkich kwasów i zasad
L_a	– rozmiar kryształu równoległy w stosunku do płaszczyzny
L_c	– rozmiar kryształu prostopadły w stosunku do płaszczyzny
LDFT	– teoria lokalnego DFT
LJ	– potencjał Lennarda-Jonesa
LMO	– regiony lokalnie zorientowanych fragmentów
MC	– Monte Carlo
MD	– dynamika molekularna
NLDFT	– teoria nielokalnego DFT
P	– prawdopodobieństwo
R_c	– promień kuli
RDF	– radialna funkcja dystrybucji
RMC	– metoda odwróconego Monte Carlo
SAXS	– niskokątowe rozpraszanie promieni X
SPC/E	– zmodyfikowany (rozszerzony) model pojedynczych ładun- ków
TEM	– mikroskopia elektronów tunelujących
TIP3P	– trójcentrowy punktowy model cząsteczki wody
TIP4P	– czterocentrowy punktowy model cząsteczki wody
TIP5P	– pięciocentrowy punktowy model cząsteczki wody
XRD	– dyfrakcja promieni rentgenowskich
t	– czas
Δ	– parametr potencjału Steele’a (odległość międzywarstwowa)
Δt	– krok czasowy
φ_{sf}	– energia potencjalna oddziaływania powierzchnia-płyn

WPROWADZENIE

Odkrycie nowych materiałów węglowych, w tym fullerenów, nanorurek i nanorogów, oraz pojawiające się nowe metody syntezy węgla uporządkowanych [1, 2], dowodzą niesłabnącego zainteresowania tymi materiałami. Dodatkowe możliwości odtwarzania i modelowania struktury węgla amorficznych, jak i równowag sorpcyjnych zachodzących z ich udziałem, pojawiły się w wyniku wzrostu mocy obliczeniowej komputerów. Historyczne modele węgla aktywnych brały pod uwagę wyniki obserwacji doświadczalnych (np. gęstość, obserwacje zdjęć HRTEM, wyniki badań adsorpcyjnych, badania odporności mechanicznej itd.). Symulacje komputerowe stworzyły dodatkowe możliwości testowania tych modeli i proponowania nowych (np. poprzez odtwarzanie eksperymentalnych przebiegów radialnych funkcji rozkładu-RDF). W wyniku wzrostu mocy komputerów, rozwoju nowych metod obliczeniowych, modele węgla stosowane w symulacjach również ulegały znacznej ewolucji, od prostej nieskończonej szczeliny węglowej do skomplikowanych modeli i dużych boksów symulacyjnych, mogących uwzględniać połączenie porów i odchylenia od ich „szczelinowości”.

Prezentowane opracowanie skupia się na dwóch zagadnieniach. Pierwsze to prezentacja wybranych historycznych i aktualnych modeli węgla „twardych” i „miękkich”, z wyszczególnieniem tych stosowanych w symulacjach komputerowych równowag adsorpcyjnych. Drugi podjęty temat to modelowanie chemicznej natury powierzchni węgla poprzez wprowadzanie grup funkcyjnych; w tym aspekcie autorzy omawiają głównie grupy zawierające tlen.

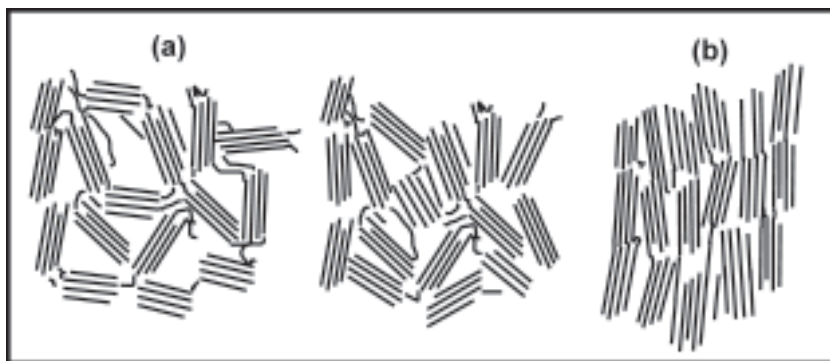
1. ROZWÓJ KONCEPCJI MODELI BUDOWY WĘGLA, CHEMICZNA NATURA WĘGLI AKTYWNYCH

Materiały węglowe należą do grupy tzw. „materiałów czarnych”, a to oznacza, że mamy do czynienia z ograniczoną liczbą metod eksperymentalnych umożliwiających badanie ich budowy geometrycznej, ilości i rodzaju heteroatomów, grup funkcyjnych itd. Podstawowe metody oraz informacje z nich uzyskiwane zebrano w Tab. 1.

Spośród wielu klasyfikacji materiałów węglowych najbardziej ogólnym wydaje się podział ze względu na podatność na grafityzację, gdzie węgle podzielić można na „twarde” i „miękkie”. Pierwsze z nich nie poddają się procesowi grafityzacji, podczas gdy drugie można przeprowadzić w grafit w wyniku ogrzewania w atmosferze beztlenowej. Strukturalne modele dla dwóch klas węgla zostały zaproponowane przez Franklin [3–5] (Rys. 1).

Tabela. 1. Najczęściej stosowane metody charakteryzacji węgla aktywnych [4, 9]
 Table. 1. The most common methods applied for characterisation of carbons [4, 9]

Metoda badawcza	Otrzymane informacje o węglu
małokątowe rozpraszanie promieni rentgenowskich (SAXS)	pomiar powierzchni całkowitej, analiza otwartych i zamkniętych porów, średnia wielkość krystalitów
dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)	średnia wielkość krystalitów, odległości między atomami węgla (tzw. radialna funkcja rozkładu)
transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)	dwuwymiarowe obrazy struktury porowatej
adsorpcja	porowatość, rozkład i wielkość porów, zdolności adsorpcyjne
miareczkowanie metodą Boehma	pK grup funkcyjnych, stężenie grup
odwrócona chromatografia gazowa (IGC)	kwasowość / zasadowość
rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa (XPS)	typ grup funkcyjnych, ilość heteroatomów
spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)	typ grup funkcyjnych
programowana termodesorpcja (TDP)	typ i ilość grup funkcyjnych
miareczkowanie kalometryczne	analiza pK grup funkcyjnych, ilość grup
miareczkowanie potencjometryczne	jw.
pomiar entalpii adsorpcji i immersji	energetyka adsorpcji, polarność powierzchni, ilość centrów adsorpcyjnych



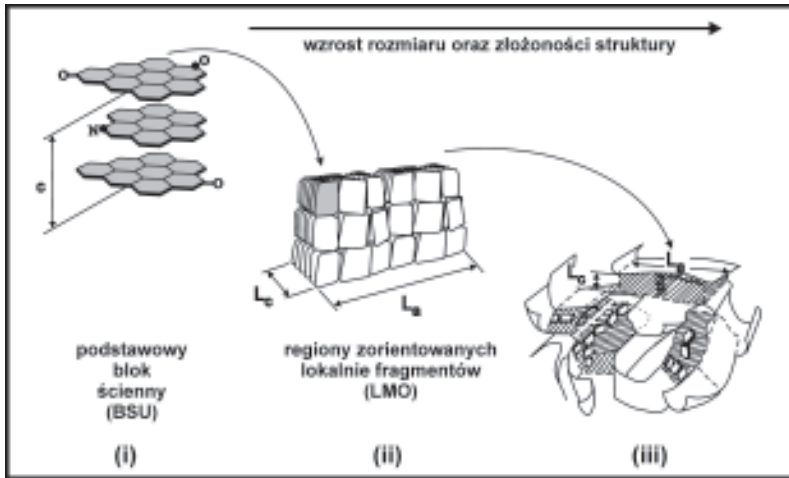
Rysunek. 1. Modele Franklin: (a) węgiel niegrafityzowany; (b) węgiel grafityzowany [5]
 Figure 1. Models proposed by Franklin, (a) nongraphitising and (b) graphitising carbon [5]

Inną klasyfikację zaproponował Inagaki [6], który dzieląc materiały węglowe ze względu na ich mikrostrukturę, wyróżnił materiały o orientacji planarnej, aksjalnej czy punktowej. Rodzaj występującej orientacji determinuje stopień grafityzacji oraz temperatura obróbki termicznej materiału. Historyczne modele węgla aktywnych uwzględniały izotropię i anizotropię tych materiałów. Analizę i ewolucję starszych modeli można znaleźć w pracy przeglądowej Fitzera [7].

1.1. STRUKTURA HIERARCHICZNA WĘGLA AKTYWNEGO

Wiele informacji na temat struktury molekularnej węgla opiera się na danych otrzymanych w oparciu o badania spektroskopii rentgenowskiej oraz dyfrakcji elektronowej [4, 5, 8–13]. Stwierdzono, że struktura węgla aktywnego składa się głównie z atomów o hybrydyzacji sp^2 . Węgla aktywne mogą także zawierać niewielkie ilości heteroatomów wbudowanych w pierścienie lub jako grupy funkcyjne [14, 15]. Podstawowymi jednostkami strukturalnymi węgla aktywnych są grafitopodobne mikrokrystality. Struktura węgla aktywnego jest zbliżona do budowy kryształów grafitu, jednakże grafitopodobne krystality wykazują pewne odstępstwa od grafitu. Badania serii węgla otrzymanych z polimerów przeprowadzone przez Buriana i in. [16] wskazują, że w typowych węglach aktywnych długość wiązania C-C wynosi ok. 0,1394–0,1397 nm i jest krótsza niż w graficie (0,1418 nm), ale dokładnie taka sama w związkach aromatycznych (0,1395 nm). Ponadto obecne są wiązania o długości 0,1526–0,1555 nm, czyli takie jak długość pojedynczego wiązania C-C w parafinach (0,1541 nm) czy diamentcie (0,1544 nm). Średnia długość C-C wynosi 0,141–0,142 nm. Badania wspomnianych autorów wykazały także konieczność uwzględnienia obecności atomów węgla tworzących dwa pojedyncze (dłuższe) i jedno podwójne wiązanie (krótsze). Wielkości mikrokrystalitów są zależne od rodzaju surowca oraz warunków otrzymywania (czasu oraz temperatury obróbki termicznej) [14]. W celu odtworzenia struktury węglowej przy założeniu, że zbudowana jest ona z mikrokrystalitów, można analizować strukturę węgla jako hierarchiczną na różnym poziomie rozdzielczości. Najbardziej podstawową jednostką jest tzw. podstawowa jednostka strukturalna (BSU), którą stanowi układ pakietów składających się z płaszczyzn grafitowych. Pojęcie to zostało wprowadzone przez Oberlina [13], lecz o istnieniu „podstawowego bloku ściennego” wspomniano (choć nie powszechnie) już w 1928 roku [4, 5, 8, 12]. BSU składa się z kilku ułożonych równolegle, podobnych do policyklicznych, aromatycznych konglomeratów-wspomnianych wcześniej krystalitów (Rys. 2).

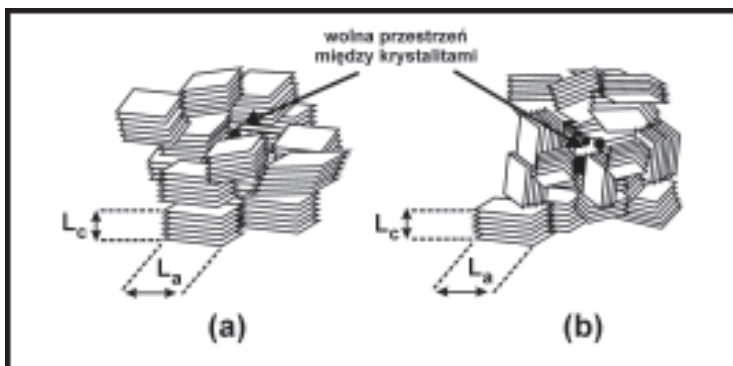
W uporządkowaniu warstw w BSU są pewne defekty spowodowane istnieniem grup funkcyjnych, tłumaczące istnienie większych przestrzeni międzywarstwowych niż w strukturze grafitu. Odchylenia kątowe względem pionowej osi krystalograficznej są określane jako struktura turbostratyczna. W interpretacji Oberlina [13] podstawowe bloki ścienne, łącząc się, tworzą większe skupiska-regiony zorientowanych lokalnie fragmentów, LMO (Rys. 2), utożsamiane z drugim poziomem hierarchii budowy.



Rysunek 2. Hierarchiczny pogląd na strukturę molekularną węgla aktywnych: (i) podstawowa jednostka strukturalna (BSU), (ii) obszar względnego uporządkowania (LMO), (iii) struktura porowata zaproponowana przez Oberlina. L_c (L_a) jest widocznym rozmiarem kryształu w stosunku do kierunku c [8, 13]

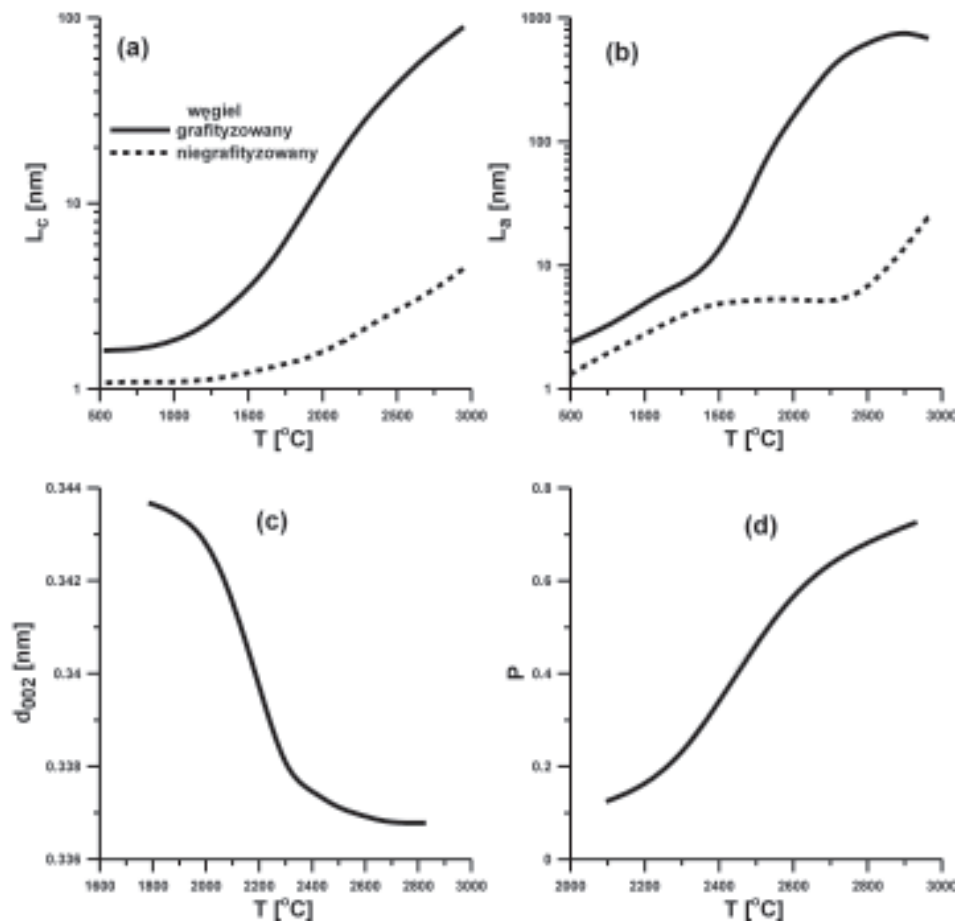
Figure 2. Hierarchical concept of the structure of carbons (i) BSU unit, (ii) the range of LMO, (iii) porous structure proposed by Oberlin [8, 13]

Na Rys. 3 przedstawiono struktury krystalograficzne dwóch różnych typów węgla, charakteryzujące się identycznymi wartościami L_a oraz L_c (równoległym lub prostopadłym rozmiarem kryształu w stosunku do płaszczyzny). Istotną cechą modeli jest ułożenie pakietów względem siebie w różny sposób. W związku z tym materiały węglowe różnią się wolnymi przestrzeniami pomiędzy tymi pakietami. To właśnie sposobem ułożenia pakietów tłumaczono „twardość” lub „miętkość” węgla. O różnym ułożeniu pakietów decyduje sposób otrzymywania węgla aktywnego [4, 5, 8, 9, 14].



Rysunek 3. Struktura krystalograficzna dwóch typów węgla aktywnego: (a) „miękiego” oraz (b) „twardego”
Figure 3. The crystallographic structure of two types of carbons (a) soft and (b) hard carbon

Na Rys. 4 pokazano, jak temperatura wygrzewania materiału węglowego wpływa na parametry określające jego strukturę krystalograficzną, czyli na: L_a , L_c , d_{002} (odległość międzypłaszczyznowa) oraz P (prawdopodobieństwo znalezienia dwóch warstw grafitowych równoległych względem siebie w obszarze LMO, wartość $P = 1$ odpowiada idealnemu grafitowi).



Rysunek 4. Typowe zmiany wielkości średnich parametrów określających strukturę krystalograficzną materiałów węglowych odnosząc się do obszaru LMO pod wpływem działania temperatury [8]

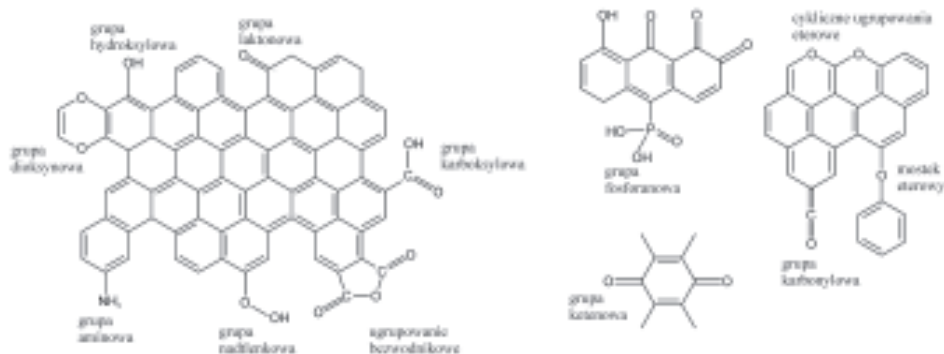
Figure 4. Typical changes of average parameters characterising the LMO observed during the heating of carbons [8]

Analizując zmiany wielkości parametrów L_a oraz L_c węgla „twardych” w wyniku ogrzewania można zaobserwować, że węgle mogą zmieniać znacząco lub nieznacznie strukturę porowatą [4, 8]. W przypadku węgla „miękkich”, obserwuje się bardziej znaczące zmiany, pomimo bardzo zbliżonych parametrów początkowych do węgla „twardych” (w niskiej temperaturze tzn. ok. 500°C węgle „twarde” i „mię-

kie” mają zbliżoną budowę). W związku z tym, na Rys. 4(c) pokazano, jaki wpływ ma temperatura na odległość międzyplaszczynową węgla „miękkiego”, która ulega pewnym zmianom, co jest związane z reorientacją wzajemnego położenia pakietów, dlatego odległość ta maleje (pakiety wyrównują się). Na Rys. 4(d) widać, że im wyższa temperatura, tym większe prawdopodobieństwo, że przestrzenie grafitowe ułożą się równolegle względem siebie. Podsumowując można stwierdzić, że warunki obróbki termicznej mogą mieć znaczny wpływ na strukturę materiałów węglowych prowadząc do uzyskania materiałów o różnych właściwościach sorpcyjnych.

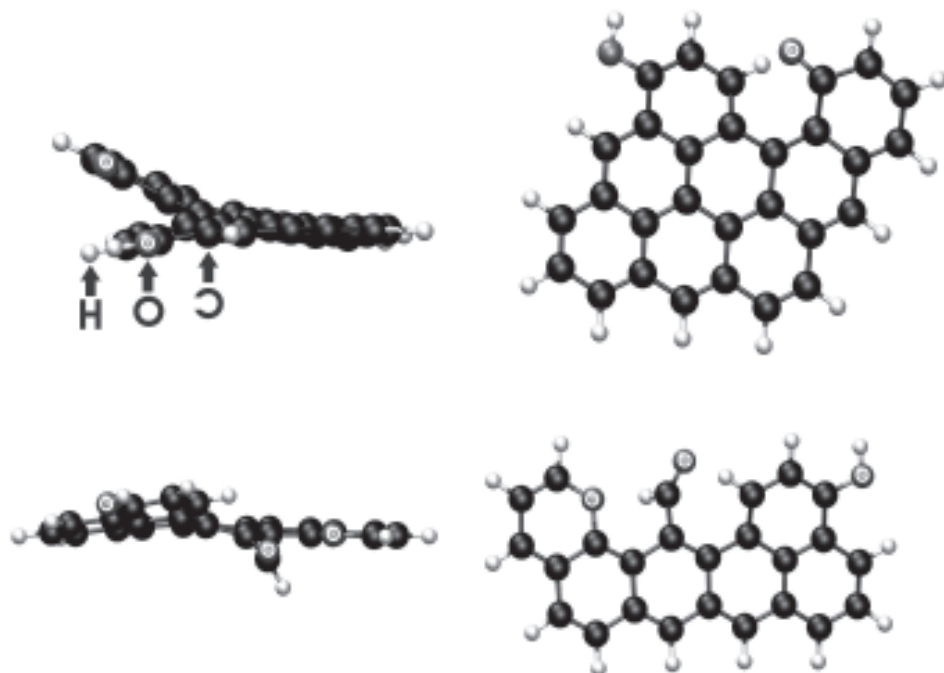
1.2. CHEMICZNA NATURA „POWIERZCHNI” MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH

Powierzchniowe grupy funkcyjne mogą pochodzić z wyjściowego surowca, mogą być wprowadzane w procesie otrzymywania węgla aktywnego, (np. podczas aktywacji karbonizatu), a także w wyniku świadomych modyfikacji. Te ostatnie mają dwa podstawowe cele [14, 15, 17], a mianowicie podwyższenie zdolności adsorpcyjnych węgla względem wybranych adsorbatów poprzez zmianę natury „powierzchni” lub zmiany powinowactwa warstwy powierzchniowej materiału węglowego w stosunku do innej powierzchni i podwyższenie odporności materiałów węglowych na utlenianie, co znajduje zastosowanie np. w tworzeniu kompozytów pracujących w wysokich temperaturach. Rodzaj powiązania heteroatomów z powierzchnią węgla w zasadniczy sposób determinuje jego właściwości chemiczne, przy czym największe znaczenie ma wspomniany już tlen. Heteroatomy mogą być związane zarówno z peryferyjnymi atomami węgla (naroża i krawędzie krystalitów), jak i w przestrzeni międzykrystalicznej, lub wręcz w zdefektowanych obszarach poszczególnych płaszczyn tworzących krystality [4, 5, 14, 15]. W zależności od rodzaju zastosowanego czynnika utleniającego oraz warunków modyfikacji uzyskuje się różne ilości grup. Ich ilość można zmniejszyć przez wygrzewanie węgla w atmosferze gazu obojętnego. Powierzchniowe ugrupowania tlenowe, ze względu na charakter chemiczny, można podzielić na grupy funkcyjne o charakterze kwasowym oraz o charakterze zasadowym. Do pierwszej grupy zaliczamy ugrupowania karboksylowe, hydroksylowe fenolowe, karbonylowe typu chininowego, laktonowe typu fluoresceiny oraz bezwodnikowe utworzone z sąsiednich grup karboksylowych [4, 5, 8–12, 14, 15]. Grupy kwasowe ulegają zobojętnieniu zasadami, poza tym mogą wykazywać znaczne różnice w reaktywności przez oddziaływanie z sąsiednimi grupami tego samego lub innego typu. Przykładowe rodzaje grup funkcyjnych, obecnych na powierzchni węgla aktywnych, zostały przedstawione na Rys. 5 [4].



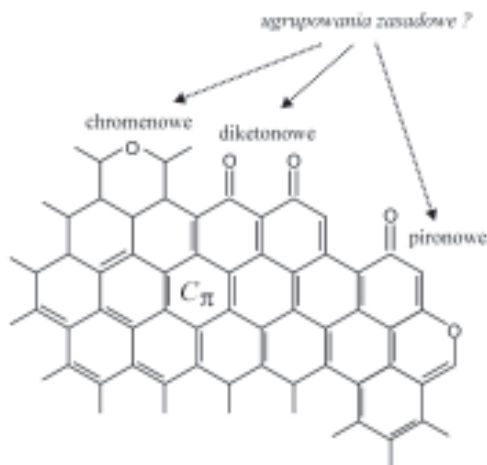
Rysunek 5. Model fragmentu powierzchni węgla z wbudowanymi grupami funkcyjnymi [4]
 Figure 5. The model of carbon surface containing different acidic groups [4]

Najczęściej węgle zawierają kilka procent wagowych związanego chemicznie tlenu i na ogół znacznie mniejszą ilość wodoru, który jest związany z powierzchniowymi atomami węgla bezpośrednio lub poprzez tlen (Rys. 5). Należy przypuszczać, iż zmiany strukturalne wywołane wbudowaniem grup funkcyjnych w materiał węglowy mogą prowadzić do odchylenia warstw grafitowych od ułożenia płaskiego (atomy węgla tracą hybrydyzację sp^2) [18]. Zmiany te jednak mają charakter lokalny, co zostało pokazane na Rys. 6 (najczęściej odchylenie od planarnej struktury powierzchni, związane z pojawieniem się heteroatomów jest zaniedbywane w rozważaniach teoretycznych). Budowa węgli o charakterze zasadowym nie jest jednoznacznie określona, a postulowane ugrupowania zasadowe to chromenowe [22, 23], diketonowe lub chininowe, występujące zazwyczaj w postaci sprzężonych grup karbonylowych zlokalizowanych głównie na krawędziach kryształitów grafitowych, oraz pironopodobne (Rys. 7) [24, 25].



Rysunek 6. Wybrane przykłady ilustrujące wpływ grup funkcyjnych wbudowanych w matrycę węglową na jej „płaską budowę”. Rysunek wykonano w oparciu o odtworzone obliczenia (optymalizację geometrii wykonano w programie Gaussian 98 [19] stosując metodę DFT i bazę 6-31G(d,p)) zamieszczone w publikacji Fuente i in. [18]. Do sporządzenia rysunku wykorzystano program VMD [20, 21]

Figure 6. Typical examples showing the effect of surface functional groups on deformation of a carbon surface (the figure bases on the recalculated data of Fuente et al. [18], using Gaussian 98 [19] and the DFT method with the basis 6-31G(d,p)). This figure was created using the VMD program [20, 21]



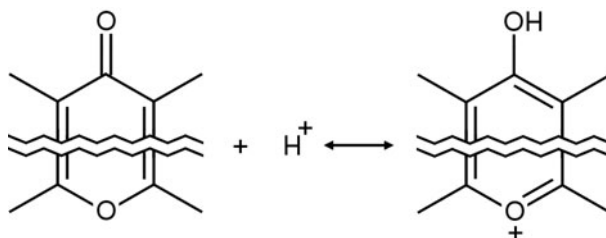
Rysunek 7. Proponowane ugrupowania o charakterze zasadowym [25]

Figure 7. Examples of basic carbon surface groups [25]

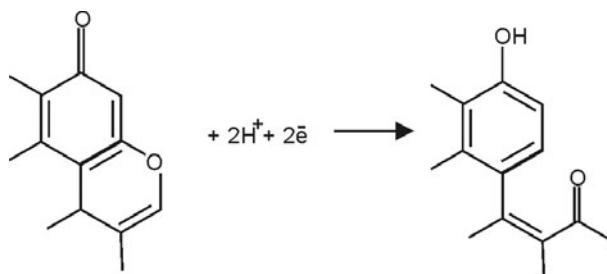
Właściwości zasadowe określonych miejsc powierzchni węgla aktywnych nie muszą być związane z obecnością tlenu – centrum zasadowym może stać się sama matryca węglowa, oddziałując jako zasada Lewisa z molekułami wody, tworząc z nią kompleksy donorowo-akceptorowe [22]:



Zasadowość węgla może wynikać z dwóch typów oddziaływań [22]: tworzenia wspomnianych kompleksów donorowo-akceptorowych (EDA), szczególnie w przypadku węgla z nieznaczną zawartością powierzchniowo związanego tlenu, oraz przez protonowanie ugrupowań pironopodobnych. Kompleksy EDA są najchętniej tworzone pomiędzy wolnymi powierzchniami grafitopodobnych krystalitów o maksymalnej gęstości elektronów π (C_{π}) oraz jonem H_3O^+ . Ze względu na ograniczenia geometryczne oraz procesy elektronowe zachodzące na powierzchni węgla, w praktyce tylko część jonów H_3O^+ ma możliwość efektywnego utworzenia tego typu kompleksu z matrycą. W przypadku oddziaływań z ugrupowaniami pironowymi, następuje protonowanie atomów tlenu umieszczonych na dwóch różnych pierścieniach płaszczyzn grafitowych, co z kolei sprzyja stabilizacji utworzonego w ten sposób ładunku dodatniego:



Fuente i współpracownicy [23] wykonali serię obliczeń kwantowo-chemicznych dla tlenowych centrów zasadowych, obecnych na powierzchni węgla. Autorzy wykazali, iż protonowanie ugrupowań pironopodobnych, utworzonych przez połączenie niesąsiadujących karbonylowych i eterowych atomów tlenu, jest odpowiedzialne za procesy redukcyjne zachodzące na powierzchni materiałów węglowych. Prowadzą one do przekształcenia istniejących ugrupowań karbonylowych w ugrupowania fenolowe oraz otwarcia pierścienia z utworzeniem nowej sprzężonej grupy karbonylowej. Hipotetyczna reakcja sugeruje, że zarówno właściwości zasadowe, jak i redoksose powierzchni węgla są zdeterminowane głównie przez globalną dystrybucję peryferyjnych ugrupowań eterowych i karbonylowych.



Węgłe aktywne po wbudowaniu w ich powierzchnię innych atomów np. azotu, nabierają również właściwości zasadowych [26, 27], a tworzące się grupy to ugrupowania typu pirydyny, pirymidyny oraz piperydyny [14, 15, 26]. Znaczna obecność ugrupowań o charakterze kwasowym lub zasadowym determinuje hydrofilowy bądź hydrofobowy charakter powierzchni węgla, co z kolei ma istotny wpływ na adsorpcję zarówno związków organicznych, jak i nieorganicznych, np. z roztworów wodnych. W takim przypadku chemiczna natura powierzchni adsorbentu odgrywa dużo większą rolę w procesie adsorpcji niż jego struktura porowata [28].

2. PRZEGLĄD NAJCZĘŚCIEJ STOSOWANYCH METOD SYMULACYJNYCH W BADANIACH ADSORPCJI

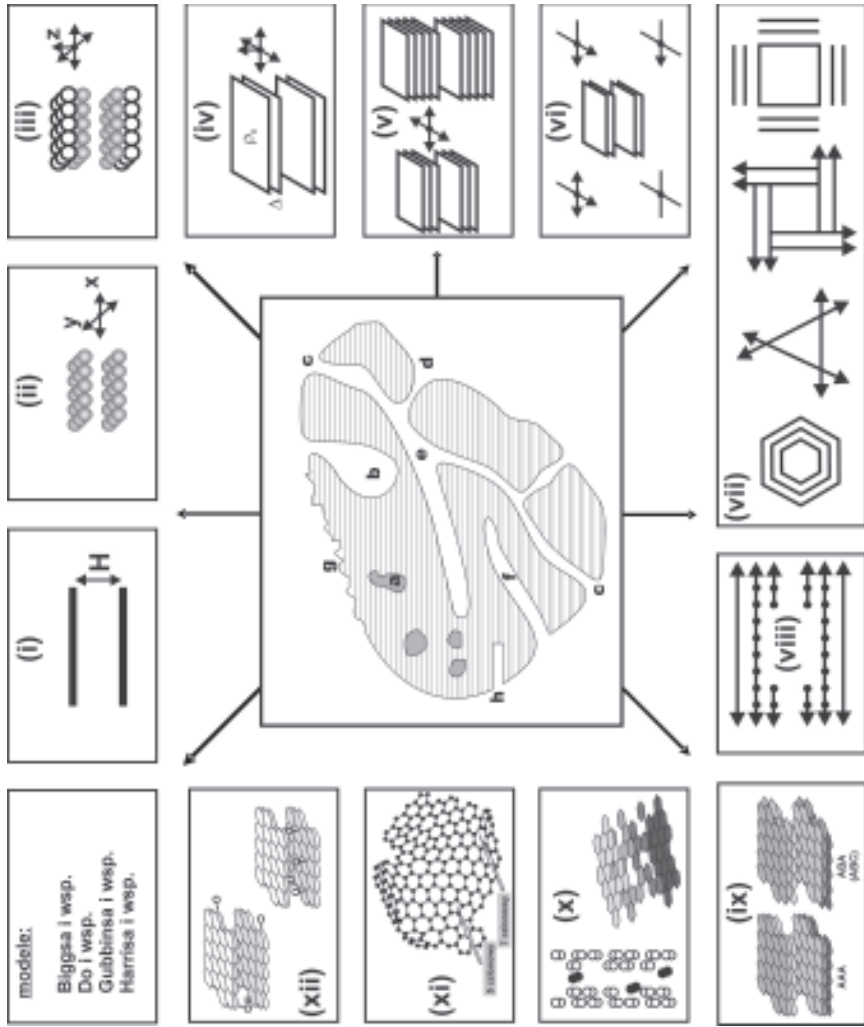
W związku z trwającym od lat dynamicznym rozwojem komputerów i ciągłym wzrostem ich mocy obliczeniowej, symulacje komputerowe z powodzeniem wypierają modelowanie adsorpcji i związanych z nią efektów energetycznych za pomocą równań matematycznych (tzw. podejście analityczne). Atrakcyjność metod symulacyjnych wynika z możliwości dokładnego badania zjawisk adsorpcyjnych na poziomie molekularnym. Większość metod symulacyjnych stosowanych w naukach adsorpcyjnych można zaliczyć do jednej z trzech grup: symulacji z użyciem dynamiki molekularnej (MD) [29, 30], metod Monte Carlo (MC) [29–32] oraz metod opartych na teorii DFT [31]. W metodach MD bada się ewolucję stanu układu w czasie. Podstawą są tu prawa dynamiki klasycznej (Newtona). Metody typu MC pozwalają badać w sposób statystyczny stany równowagowe układu. Natomiast metody DFT bazują na spostrzeżeniu, że minimum wielkiego potencjału termodynamicznego odpowiada równowagowy profil gęstości płynu w polu potencjału, i na poszukiwaniu tego profilu. Pierwotna wersja DFT (tzw. lokalne DFT-LDFT) okazała się nie do końca poprawną w opisie zachowania płynów niehomogenicznych. W związku z tym, zaproponowano metodę NLDFT biorącą pod uwagę krótkozasięgową korelację, występującą w płynie pod wpływem zewnętrznego potencjału. MD traktuje cząsteczki występujące w układzie symulacyjnym jak twory klasyczne (nie kwantowe). Kluczowym elementem symulacji jest obliczenie wartości siły działającej na poszczególne atomy cząsteczek. Najczęściej w tym celu wychodzi się z modelowania zmian energii oddziaływania par atomów w funkcji odległości (jak wiadomo z mechaniki

klasycznej, siłę działającą między dwoma ciałami można obliczyć jako pochodną energii potencjalnej tego oddziaływania względem odległości między nimi). Znajomość wartości siły pozwala na obliczenie przyspieszenia. Stosuje się metody przybliżone, w których ściśle równania ruchu (różniczkowe) są rozwijane w szeregi Taylora, z zachowaniem tylko początkowych wyrazów szeregu. Rozwinięcia tego dokonuje się z określonym krokiem czasowym. Zasadniczo im wyższy rząd rozwinięcia, tym mniejszy popełniany błąd i krok czasowy może być większy, co skraca czas obliczeń, ale jednocześnie komplikuje kod symulacyjny. Jedną z najpowszechniej stosowanych metod MD jest algorytm Verleta [32]. Jest to metoda drugiego rzędu, a co za tym idzie, w celu obliczeniu położeń cząsteczek w chwili $t + \Delta t$, wymaga znajomości sił działających na poszczególne cząsteczki (F_i) w chwili t oraz ich położeń w chwili t i $t - \Delta t$. Klasyczna MD wymaga, aby liczba cząsteczek w boksie symulacyjnym była stała. Nie pozwala to na usuwanie lub wprowadzanie do układu nowych cząsteczek. Niedogodności tej nie posiada zaproponowana przez Miyaharę [33] metoda GCMD (wielkokanoniczna dynamika molekularna), gdzie układ symulacyjny jest otwarty. Przez wybrane powierzchnie zewnętrzne są wprowadzane losowo nowe cząsteczki z częstotliwością i prędkością wynikającą ze statystycznej teorii gazów. Jednocześnie dopuszcza się, aby cząsteczki opuszczały boks przez te same powierzchnie. W stanie równowagi liczby cząsteczek wprowadzanych do układu i opuszczających go w jednostce czasu są sobie równe. W metodach typu MC [34] generuje się w komórce symulacyjnej szereg konfiguracji adsorbentu będących składowymi określonego zespołu statystycznego, co pozwala na wyliczenie średnich charakteryzujących makroskopowy stan układu. Generowane składowe zespoły powinien charakteryzować określony rozkład prawdopodobieństwa, gdzie powinny dominować konfiguracje zbliżone do stanu równowagi. Z drugiej strony konfiguracje odbiegające od tego stanu powinny być reprezentowane tym rzadziej, im bardziej od niego odbiegają. Jedną z najpowszechniej stosowanych w tym celu metod jest schemat Metropolisia [30, 34], w którym kolejno podejmowane są próby losowego zaburzania aktualnej konfiguracji i , w zależności od wywoływanych przez nie zmian, są one akceptowane lub nie w oparciu o kryteria akceptacji wynikające z termodynamiki statystycznej. Do modelowania adsorpcji (izoterm) najodpowiedniejszym zespołem statystycznym jest wielki zespół kanoniczny, a symulacje wykonywane w tym zespole określa się skrótem GCMC (ang. *Grand Canonical Monte Carlo*) [30, 31, 34]. Zespół ten, podobnie jak realnie wykonywane pomiary, zakłada, że układ jest otwarty, tj. może wymieniać z otoczeniem zarówno masę, jak i energię. Parametrami stanu układu są jego objętość, temperatura oraz potencjał chemiczny adsorbentu. W symulacji GCMC stosuje się następujące sposoby zmiany stanu układu: przesunięcie cząsteczki, jej rotację wokół środka masy (tylko w przypadku modelowania cząsteczek jako układy wielocentrowe), kreację (wprowadzenie do układu nowej) oraz anihilację (usunięcie z układu) cząsteczki. Kryterium akceptacji przesunięcia i/lub rotacji cząsteczki jest wyznaczane jedynie w oparciu o zmianę całkowitej energii potencjalnej przez nie wywoływaną. W przypadku kreacji oraz anihila-

cji, o akceptacji zmiany stanu układu przezeń wywoływanej decyduje nie tylko zmiana energii z nią związana, ale również wartość potencjału chemicznego oraz liczba cząsteczek już obecna w układzie. Im wyższa wartość potencjału chemicznego, tym łatwiej wprowadzić do układu nową cząsteczkę i tym trudniej usunąć cząsteczkę już w nim obecną. Wpływ liczby cząsteczek w boksie symulacyjnym jest odwrotny, tj. im większa liczba cząsteczek, tym mniejsze jest prawdopodobieństwo kreacji, a większe prawdopodobieństwo anihilacji. Pewną niedogodnością metody GCMC jest możliwość popadania w stany metastabilne, tj. dochodzenie stanu układu do konfiguracji odpowiadającej pewnemu lokalnemu minimum energii, zamiast minimum absolutnemu. Konsekwencją tego mogą być problemy z wypełnianiem porów o dużych rozmiarach, czy też przesadne pętle histerezy. Przedstawiono wiele sposobów uniknięcia tego problemu, mających na celu przyspieszenie dochodzenia do absolutnego minimum energii. Jednym z najbardziej zaawansowanych wydaje się *Hyper-Parallel Tempering Monte Carlo* (HPTMC), metoda zaproponowana przez Yana oraz de Pablo [35], pierwotnie stosowana w celu odtwarzania diagramów fazowych. Symulacja HPTMC wykonywana jest równoległe dla wszystkich wartości potencjału chemicznego; każdy układ to tzw. replika (repliki mogą się różnić nie tylko wartością potencjału chemicznego, lecz w ogólności również temperaturą). W każdej replice niezależnie dokonuje się prób zmiany stanu układu na sposób GCMC. Z określoną częstotliwością (co określoną liczbę kroków GCMC wykonanych we wszystkich replikach) wybierana jest losowo para replik, między którymi podejmuje się próbę zamiany konfiguracji cząsteczek adsorbentu w nich występujących. Czyni się to z zastosowaniem stosownych kryteriów, wynikających z termodynamiki statystycznej. Prawdopodobieństwo akceptacji takiej zamiany konfiguracji między replikami jest tym większe, im repliki mniej różnią się pod względem liczby cząsteczek w nich zawartych, ich całkowitej energii, wartości potencjału chemicznego oraz temperatury. Inną często stosowaną metodą MC są symulacje metodą zespołu Gibbsa (GEMC) [34, 36]. Metoda ta z sukcesem jest stosowana do badania równowag fazowych. Układ symulacyjny składa się z dwóch niezależnych mikroukładów, przy czym obydwu odpowiada ta sama wartość potencjału chemicznego, ciśnienia oraz temperatury – są one wzajemnie w stanie równowagi. Zmiana stanu każdego z mikroukładów może zachodzić poprzez modyfikację położeń (przesunięcie) cząsteczek w nich występujących lub poprzez zmianę ich objętości (ma to na celu zapewnienie równej wartości potencjału chemicznego oraz ciśnienia w obu mikroukładach). Poza tym dopuszcza się również transfer cząsteczek między mikroukładami. Ciekawą praktyczną implementację omawianej metody dla układów porowatych przedstawili Neimark i Vishnyakov [37], proponując tzw. metodę *Gauge Cell Monte Carlo*.

3. MODELE BUDOWY WĘGLA

Porowatość adsorbentów węglowych można rozważać w dwojaki sposób: lokalnie lub globalnie [38–45], otrzymując w ten sposób inny obraz porów oraz ich budowy. Podejście lokalne zakłada, że w materiale węglowym może istnieć tylko jeden typ przestrzeni adsorpcyjnej, np. wyznaczonej przez dwie nieskończone płaszczyzny, np. równoległe względem siebie płaszczyzny (pomija się aspekt łączenia porów). W podejściu globalnym główny nacisk położony jest na istnienie matrycy węglowej, która znajdując się w trójwymiarowej przestrzeni, tworzy zbiorowisko porów (połączonych ze sobą) o nieregularnych kształtach. W takim przypadku analizowany fragment struktury materiału węglowego powielany we wszystkich trzech kierunkach odtwarza globalną strukturę rzeczywistego adsorbentu. W początkowym okresie badań nad porowatością adsorbentów uwagę skupiono przede wszystkim na analizie kształtu oraz wielkości homogenicznych, idealnych porów [4, 8, 38, 44, 46, 47]. Tematyka ta nadal stanowi przedmiot wnikliwej analizy, zarówno teoretycznej, jak i doświadczalnej. Dlatego centralnym elementem Rys. 8 jest schematyczny przekrój porowatego ciała z wyróżnionym podziałem porów ze względu na kształt i dostępność w procesie adsorpcji [38, 48]. Pory bezpośrednio połączone z zewnętrzną powierzchnią adsorbentu (dostępne dla atomów, jonów i cząsteczek znajdujących się w najbliższym otoczeniu adsorbentu) są nazywane porami otwartymi (Rys. 8, symbole: (b)–(f) i (h)). Niektóre z nich mogą być dostępne tylko z jednej strony (Rys. 8, symbole: (b), (f) i (h)) i są klasyfikowane jako „ślepe”. Inne mogą być otwarte z dwóch stron (np. (e)). Jeżeli porowaty adsorbent węglowy został w nieodpowiedni sposób zaktywowany, to część porów położonych w pobliżu zewnętrznej powierzchni ziarna nie ma połączenia z otoczeniem. Takie pory nazywane są zamkniętymi (Rys. 8, symbol: (a)), tj. porami, które nie są dostępne nawet dla tak małych atomów, jak na przykład atomy helu. Ich obecność wpływa na właściwości makroskopowe adsorbentów węglowych (np. gęstość, przewodnictwo cieplne i właściwości mechaniczne). Nie biorą one jednak udziału w takich procesach jak adsorpcja i transport cząsteczek. Uwzględnienie koncepcji ukrytych porów jest niezbędne w poprawnym opisie struktury materiałów. Wynika to z faktu, że dostępność porów adsorbentu często jest uzależniona od wymiaru adsorbowanych cząsteczek, szczególnie w przypadku porozymetrii molekularnej [38]. Pory otwarte o szerokości mniejszej niż cząsteczkowe wymiary adsorbentu muszą być traktowane jako pory niedostępne dla adsorpcji. Dodatkowo wyróżnia się też „chropowatość” („szorstkość”) powierzchni zewnętrznej (Rys. 8, symbol: (g)). W tym przypadku przyjmuje się, że powierzchnia chropowata jest nieporowatą do momentu, w którym nieregularności występujące w strukturze będą szersze niż głębsze. W pracach teoretycznych przez kilkadziesiąt lat traktowano pory przede wszystkim jako idealne szczeliny, cylindry lub sfery. Obecność tego typu geometrii (ale niekoniecznie idealnej) porów została potwierdzona m.in. na podstawie analizy pętli histerezy izotermy adsorpcyjno-desorpcyjnej oraz przez zastosowanie mikroskopii elektronowej [46, 49].



Rysunek. 8. Centralny panel: rodzaje porów (symbole (a)–(h)) [48]. Rozwój koncepcji budowy przestrzeni adsorpcyjnej adsorbentów węglowych (i)–(xii) Figure 8. Central Figure – the types of pores (symbols (a)–(h)) [48]. The development of the idea of the model of adsorption space of carbons (i)–(xii)

Dodatkowo wyróżniono jeszcze następujące kształty porów: stożkowe, butelkowe, lejcowate, klinowe, itd. [17, 41, 49]. Z drugiej strony trójwymiarowy opis porów o nieregularnych kształtach występujących w rzeczywistych adsorbentach węglowych ciągle jeszcze napotyka na trudności, szczególnie w mniej uporządkowanych krystalicznie materiałach węglowych. Problematyka ta jest bardzo istotna, ze względu na uzyskiwanie coraz bardziej uporządkowanych adsorbentów, gdzie możliwości eksperymentalne syntezy i rozwój metod badania ich właściwości zdecydowanie wyprzedziły opis teoretyczny. Często pojawia się pytanie czy modyfikacje chemiczne powierzchni prowadzą do zmian porowatości zwłaszcza, że wiarygodność parametrów charakteryzujących strukturę porowatą może być obciążona dużym błędem szczególnie, jeśli korzysta się ze standardowych procedur oraz gotowych programów [50–52].

Dotychczas zaproponowano wiele modeli budowy materiałów węglowych. W niniejszym rozdziale uwaga zostanie skupiona na tych, które są najbardziej popularne oraz, jak się wydaje, najbardziej wiernie odtwarzają złożoną naturę materiałów węglowych, tj. na modelu Biggsa i in. [4, 9, 53–57], Do i in. [58–61], Gubbinsa i in. [39, 62–69] oraz Harrisa i in. [8, 12, 70–77]. Z drugiej strony, należy pamiętać o tym, że nadal najpopularniejszym modelem obrazującym porowatość węgla jest idealny szczelinopodobny por [42, 78–81]. Wynika to z prostoty wyznaczania izoterm lokalnych, na podstawie których wyznaczany jest różniczkowy rozkład porów w oparciu o zmierzone doświadczalnie izotermie adsorpcji [38, 45, 82].

3.1. IDEALNE NIESKOŃCZONE SZCELINOPODOBNE PORY

Podstawowe założenia szczelinowej geometrii porów (Rys. 8, symbol (h) oraz Rys. 8(i)–(vi) i (ix)) są następujące [5, 39, 42]: por jest nieskończenie długi w dwóch kierunkach (na Rys. 8 fakt nieskończoności przestrzeni adsorpcyjnej w jakimkolwiek kierunku będzie podkreślany za pomocą odpowiednio skierowanych strzałek), przestrzeń adsorpcyjna jest zdefiniowana przez odległość pomiędzy dwoma sąsiadującymi płaszczyznami tworzącymi por (H), w zależności od podejścia ściana poru jest ośrodkiem dyskretnym z wyróżnionymi w sposób jawny atomami węgla lub ciągłym (gdzie ilość atomów węgla określa się przez ich gęstość na jednostkową powierzchnię lub objętość), ilość płaszczyzn węglowych wchodzących w skład poru jest dowolna (skończona bądź nieskończona), pory o różnej szerokości nie łączą się ze sobą. Oddziaływania międzycząsteczkowe adsorbat-adsorbent są łatwe do opisu matematycznego (wyrażenia analityczne), co jest istotne w zaawansowanych obliczeniach numerycznych, ze względu na znaczące skrócenie czasu obliczeń. Pomimo ogromnej popularności tego typu budowy poru, zanedbywane są bardzo istotne aspekty dotyczące porowatości: połączenia między porami, efekty brzegowe, obecność grup funkcyjnych, zakrzywione i zdefektowane powierzchnie grafitowe, pory o innych kształtach niż szczelinowe oraz niekoniecznie o ściśle zdefiniowanej geometrii. W celu wprowadzenia opisu oddziaływań adsorbat-ściana szczelinopodob-

nego poru przyjęto kilka typów budowy przestrzeni adsorpcyjnej oraz ściany poru przy ciągłym zachowaniu jego szczelinopodobnego charakteru i założeń opisujących ten układ. W pierwszym przypadku przyjęto, że ściana poru zbudowana jest ze stykających się ze sobą atomów węgla, tworzących jednowarstwową płaszczyzną sieciową (Rys. 8(ii)). Takie podejście daje możliwość otrzymania równania analitycznego opisującego oddziaływania adsorbat (f)-adsorbent (s), φ_{sf} . W tym celu należy sumować energię potencjalną wszystkich wzajemnych oddziaływań adsorbentu z atomami węgla tworzącymi adsorbent. W przypadku, gdy odległość pomiędzy adsorbowanym atomem i ścianą poru jest większa niż odległość pomiędzy dwoma sąsiadującymi atomami płaszczyzny sieciowej, sumowanie energii potencjalnej zastępuje się całkowaniem w nieskończonej granicy (oś x i y). Należy jednak pamiętać, że im większa odległość adsorbentu od powierzchni adsorbentu, tym energia oddziaływania jest mniejsza, aż w końcu, w pewnej granicy (dla dostatecznie dużych wartości H), zanika. Konsekwencją potraktowania ściany poru jako ośrodka ciągłego i całkowania potencjału jest pojawienie się we wzorze na φ_{sf} parametru definiującego gęstość atomów C (centrów adsorpcyjnych) przypadających na jednostkę powierzchni adsorbentu (zwykle 38,18 centrów/nm²). W przypadku płaszczyzny sieciowej (Rys. 8(ii)) otrzymuje się tzw. potencjał 10-4 Lennarda-Jonesa (LJ) [4, 42]. Na Rys. 8(iii) przedstawiono kolejny przypadek szczelinopodobnego poru, gdzie ściana składa się z nieskończonej ilości warstw płaszczyzn sieciowych tworzących tzw. płytę, w której atomy C sąsiednich płaszczyzn sieciowych stykają się ze sobą. Całkując dodatkowo po grubości płyty (oś z) otrzymuje się potencjał 9-3 LJ [42]. W tym przypadku ilość centrów węglowych przypadających na jednostkową objętość adsorbentu, n wynosi 114 centrów/nm³. Na początku lat 70. poprzedniego wieku Steele [4, 38, 42, 81, 83] zaproponował tzw. potencjał 10-4-3. W przypadku zamieszczonym na Rys. 8(iv) przyjmuje się, iż odległość między warstwami płaszczyzn (środkami atomów węgla) wchodzących w skład danej ściany poru wynosi Δ (0,3354 nm dla węgli aktywnych), zaś gęstość centrów aktywnych przypadających na jednostkę powierzchni jest taka sama jak dla potencjału 10-4 LJ. Także i w tym przypadku bierze się pod uwagę nieskończenie wiele warstw sieciowych i, jeśli $\Delta \rightarrow \infty$, to potencjał 10-4-3 Steele'a upraszcza się do potencjału 10-4 LJ [42]. Analizowane są także przypadki, gdzie liczba warstw płaszczyzn sieciowych (odległych od siebie o Δ) wchodzących w skład ściany poru, n , jest skończona, jak na przykład w potencjale Crowella [83, 84] (Rys. 8(v)). Okazuje się, że obecność większej ilości warstw węglowych niż dwie lub trzy nie ma wpływu na przebieg krzywej φ_{sf} . W związku z tym, najczęściej przyjmuje się, że n jest zawarte pomiędzy 2–5 [83, 84]. Podsumowując, widać, iż jednym ze sposobów wprowadzenia heterogeniczności dla idealnych porów szczelinowych jest stworzenie bazy porów o różnej szerokości H . Z drugiej strony można zmieniać wartości parametrów energii oddziaływań adsorbat-adsorbent oraz analizować efekty energetyczne [83, 85, 86]. Jednak w każdym z tych przypadków wartości poszczególnych parametrów należy traktować jako wartości średnie, charakteryzujące por o danej szerokości.

3.2. SKOŃCZONE IDEALNE PORY

Komplikując dalej strukturę poru można założyć, iż jego ściany mają skończoną wielkość z jednej, z dwóch, z trzech, i wreszcie z czterech stron. W związku z tym, na kolejnym schemacie (Rys. 8(vi)) fakt nieskończoności/skończoności podkreślony jest za pomocą odpowiednio skierowanych strzałek lub ich braku (podobnie jak na Rys. 8(i)–(v)). Taka budowa przestrzeni adsorpcyjnej jest bliższa rzeczywistości niż przypadki rozpatrywane wcześniej, pozostając nadal układem idealnym. Konsekwencją przyjęcia układu całkowicie lub częściowo ograniczonej przestrzeni adsorpcyjnej (Rys. 8(vii) i (viii)) jest znaczne skomplikowanie wyrażeń analitycznych opisujących oddziaływania międzycząsteczkowe, w porównaniu z przypadkami omawianymi na Rys. 8(ii)–(v) [4, 87–89]. Ograniczając rozmiar ścian poru w różnych kierunkach można stworzyć wiele interesujących modeli porów węglowych (Rys. 8(vii)): pory o kształcie trójkątnym [4, 90], o przekroju prostokąta zbudowane z czterech na wpół skończonych [4, 88] lub skończonych płaszczyzn [4, 89], heksagonalne [91], itd. Tego typu układy są bardzo często nazywane porami „egzotycznymi”. Odejście od idealnej szczelinowej budowy poru prowadzi do zmiany mechanizmu adsorpcji w takim układzie. W przypadku poru szczelinowego o nieskończonych rozmiarach, najpierw tworzy się monowarstwa, później kolejne warstwy adsorbentu, zaś przy jeszcze wyższych ciśnieniach może dojść do całkowitego zapełnienia przestrzeni adsorpcyjnej i kondensacji adsorbentu. Proces ten jest nierozróżnialny w kierunku prostopadłym i równoległym do płaszczyzny adsorbentu. Kształty porów przedstawione na Rys. 8(vi) i (vii) powodują nierównocенność centrów adsorpcyjnych, pomimo homogenicznych strukturalnie ścian. Analiza procesu adsorpcji w skończonych porach (na przykład w obu kierunkach) prowadzi do zmiany mechanizmu adsorpcji. Proces adsorpcji przebiega mniej gwałtownie i rozpoczyna się od środka poru. W miarę wzrostu ciśnienia tworzą się kolejne warstwy, ale i tak największa gęstość obserwowana jest na środku. Może prowadzić to do zaniku kondensacji kapilarnej [92]. Całkowicie odmienny mechanizm adsorpcji obserwuje się dla porów zamieszczonych na Rys. 8(vii), gdzie podwyższenie potencjału obserwowane jest w narożach i prowadzi to do nierównomiernego rozkładu atomów adsorbentu na powierzchni adsorbentu [88, 93]. Inne rodzaje idealnych powierzchni, zbudowanych z całkowicie bądź tylko częściowo skończonych płaszczyzn (typu „schodki/dolina”), były analizowane w pracach [4, 87].

3.3. GRAFITOPODOBNA BUDOWA ADSORBENTÓW WĘGLOWYCH

W dotychczas omówionych przypadkach (Rys. 8(i)–(vii)) zakładano, że struktura węgla to ośrodek ciągły. Jednakże bliższą rzeczywistości jest grafitopodobna struktura ścian poru [58, 76, 77, 92–94]. Zaczęto ją uwzględniać, ale napotkano jednak pewne trudności. W celu opisu zjawiska adsorpcji oraz towarzyszących mu efektów energetycznych należy zdefiniować sposób wyrażania energii oddziaływań

międzycząsteczkowych. Dla przypadków analizowanych na Rys. 8(i)–(vii) tego typu energię opisuje się równaniami analitycznymi. Jeśli struktura węgla zawiera grafitopodobne fragmenty, obliczanie ϕ_{sf} musi być związane z sumowaniem wszystkich akceptowalnych potencjałów adsorbat-atom węgla. Potencjał jest teraz dodatkowo funkcją nie tylko odległości od powierzchni ściany, lecz także funkcją położenia adsorbentu (x,y) względem niej, co wydłuża czas obliczeń. Ponadto, by móc wykonać obliczenia należy znać jawne położenie wszystkich atomów węgla tworzących homogeniczną/heterogeniczną strukturę adsorbentu. Przykładowe struktury wymagające tego typu obliczeń zamieszczono na kolejnych rysunkach, tj. Rys. 8(viii)–(xii). Bardzo interesującym rodzajem szczelinopodobnego poru jest przypadek zamieszczony na Rys. 8(viii) [94]. Układ ten zawiera dwa typy płaszczyzn węglowych wchodzących w skład ścian poru i może być traktowany jako model hybrydowy. Pierwszy typ jest reprezentowany przez płaszczyzny sieciowe (znajdujące się dalej od przestrzeni adsorpcyjnej oznaczone na Rys. 8(viii) jako strzałki bez punktów), dla których potencjał jest liczony z wzoru 10-4-3 Steele'a (rozdz. 3.1). Maddox i in. [94] przyjęli, iż w ścianie poru znajdują się także niezdefektowane płaszczyzny grafitowe (Rys. 8(viii), strzałki z punktami). W celu wprowadzenia heterogeniczności strukturalnej najbardziej wewnętrzne warstwy przedstawili za pomocą ściętych płaszczyzn grafitowych (Rys. 8(viii), strzałki z punktami). W wyniku zastosowania takiej procedury powstaje dodatkowa przestrzeń adsorpcyjna. Ten typ porów nazwano modelem porów połączonych. Dla drugiego typu warstw potencjał ϕ_{sf} liczony był w oparciu o sumowanie wszystkich par oddziaływań adsorbat-atom C. Uwzględnienie takich dziur w strukturze idealnego szczelinowego poru ma znaczący wpływ na proces adsorpcji azotu. Dla bardzo wąskich porów w niskim zakresie ciśnienia względnych zaobserwowano blokowanie porów związane z zestalaniem się cząsteczek azotu (bariery energetyczne przy wejściu od węższych do szerszych porów). Koncepcja modelu hybrydowego została także wykorzystana w pracy Turnera i Quirke [93]. Autorzy rozważali wpływ dziur na proces adsorpcji azotu i potwierdzili, że proces adsorpcji rozpoczyna się od naroży dziur, a później dochodzi do ich wypełnienia i dalszego zapełniania przestrzeni adsorpcyjnej.

3.4. TYPY ATOMOWEJ NIEJEDNORODNOŚCI ADSORBENTÓW WĘGLOWYCH

Najprostsze modele budowy przestrzeni adsorpcyjnej zakładają idealne ułożenie atomów węgla oraz brak defektów (rozdz. 3.1 i 3.2). Ostatnio obserwuje się jednak wzrost zainteresowania modelowaniem heterogeniczności strukturalnej/atomowej materiałów węglowych, rozumianej jako odejście od idealnej grafitowej budowy materiału węglowego na najniższym poziomie struktury hierarchicznej (Rys. 2). Wprowadzenie niejednorodności może być związane z:

- a) różnym ułożeniem płaszczyzn grafitowych względem siebie, tj. typu AAA, ABA oraz ABC (Rys. 8(ix)),

- b) usunięciem pojedynczych atomów węgla lub ich całych obszarów (Rys. 8(x)),
- c) zastąpieniem pierścieni sześciocłonowych innymi pierścieniami, na przykład 5 i/lub 7 członowymi (Rys. 8(xi)),
- d) wprowadzaniem (wewnątrz poru i/lub na jego obrzeżach) grup funkcyjnych, heteroatomów lub centrów adsorpcji (Rys. 8(xii)),
- e) sposobem zakończenia obrzeży płaszczyzn grafitopodobnych [53, 54].

3.5. SPOSOBY ODTWARZANIA STRUKTURY WĘGLA

Istnieje kilka metod tworzenia modeli węgla. Bez względu na metodykę, najbardziej istotnym aspektem jest próba powiązania struktury modelowej z informacjami uzyskanymi na drodze eksperymentalnej. Metody łączenia struktury adsorbentu z danymi doświadczalnymi można podzielić na dwie grupy:

I) odtwarzające strukturę adsorbentów węglowych na drodze eksperymentu komputerowego imitującego rzeczywistą syntezę. Jedną z metod otrzymywania węgla aktywnych jest wykorzystywanie ciekłego alkoholu furfurylowego (lub CVD związków organicznych, np. propylenu i acetonitrylu), jako szablonu/wypełnienia innego materiału nieorganicznego (MCM-48, SBA-15, zeolity, itd.) [1, 2]. Wprowadzony alkohol w pewnych warunkach ulega polimeryzacji tworząc alkohol polifurfurylowy, który „oblepia” strukturę nieorganiczną. Uzyskany w ten sposób materiał poddaje się procesom karbonizacji oraz aktywacji, usuwając materię nieorganiczną przez wypłukanie. W wyniku tych procesów otrzymuje się adsorbent węglowy. Roussel i in. [95] „dysponując” strukturą fuzytu, podjęli próby wykonania eksperymentu komputerowego, odtwarzającego proces syntezy adsorbentu węglowego. Wykorzystano dimery węgla C_2 do budowy struktury organicznej w oparciu o klasyczną metodę MC. Usunięcie materiału nieorganicznego doprowadziło do otrzymania adsorbentu. Uzyskane wyniki syntezy oraz symulacji komputerowych porównano z danymi rentgenowskimi, w celu weryfikacji poprawności wykonanych obliczeń. Podobny eksperyment wykonano [96] dla $AlPO_4-5$. Ponadto podejmowane są próby odtworzenia struktury materiałów węglowych bezpośrednio z prekursorów organicznych. Kumar i in. [97] zaproponowali algorytm umożliwiający tworzenie modelowych struktur amorficznego węgla z alkoholu polifurfurylowego w oparciu o symulacje MC.

II) rekonstruujące budowę adsorbentów węglowych. W tym przypadku struktura węgla jest rekonstruowana w oparciu o wybrane informacje otrzymane z pomiarów (np. XRD, SAXS, HRTEM, itd.) oraz uzyskane z obliczeń kwantowo-chemicznych (ładunki, potencjały oddziaływań, itd.). Ze względu na sposób wykorzystania tych danych, metody rekonstrukcyjne można podzielić na dwie grupy:

- (a) W pierwszym przypadku, uzyskane z doświadczeń ogólne informacje (np. budowa krystalitu, odległości pomiędzy nimi itd.) służą tylko do

stworzenia ogólnego modelu. Zgodność parametrów lokalnej struktury wirtualnych adsorbentów z rzeczywistymi materiałami traktowana jest jako czynnik niekoniecznie wymagany. Porównanie tych dwóch materiałów ogranicza się jedynie do porowatości, gęstości, izoterm adsorpcji, itd. Przykładami tego typu podejścia są modele Biggsa i in. [4, 9, 53–57], Do i in. [58–61] oraz Harrisa i in. [8, 12, 70–77].

- (b) W drugim przypadku, w trakcie tworzenia modelu węgla duży nacisk położony jest na uzyskanie jak najlepszej zgodności teoretycznych oraz eksperymentalnych parametrów charakteryzujących te układy na poziomie atomowym (np. fitowanie krzywych RDF). Najbardziej reprezentatywnym przykładem jest model zaproponowany przez Gubbinsa i in. [39, 62–69] oraz inne metody rekonstrukcji opierające się na RMC (ang. *Reverse Monte Carlo*) [98–103].

Ogólnie wiadomo, że może istnieć nieskończenie wiele struktur, które mogą odtwarzać rzeczywistą budowę materiału węglowego na satysfakcjonującym poziomie. W tym momencie raczej trudno stwierdzić, który z wymienionych sposobów „otrzymywania” szkieletu węglowego jest najlepszy. Wynika to przede wszystkim z faktu, iż pomiędzy dwoma podejściami wymienionymi powyżej istnieje bardzo wąska granica.

Omówienie powyższej tematyki, choć w innym ujęciu, zostało zamieszczone w pracach [9, 56].

3.6. ZAAWANSOWANE MODELE STRUKTURY PORÓW

Po opublikowaniu prac Franklin i Oberlina ograniczono się przede wszystkim do analizy idealnych geometrii porów. Okazało się jednak, iż pomimo spektakularnych sukcesów, nie da się uniknąć daleko idących ograniczeń [38, 50, 56, 77, 83, 86]. W celu lepszego zrozumienia procesów zachodzących w heterogenicznych porach zaczęto analizować układy, w których ścianki poru zawierały idealne zdefektowane płaszczyzny grafitowe (rozdz. 3.3 i 3.4). Nawiązując do tradycyjnego podejścia stosowano hybrydowe liczenie potencjału (rozdz. 3.3). Z drugiej strony zaczęto też odchodzić od traktowania ścian poru jako układu warstw zbudowanych tylko z płaskich płaszczyzn grafitowych (uwzględnianie dodatkowo oraz ujemnej krzywizny) (rozdz. 3.4). W takich przypadkach nie było już możliwe wyprowadzenie wyrażeń analitycznych opisujących ϕ_{sf} . Bakaev w 1995 roku [104] rozważał adsorpcję azotu (77 K) na „pomietych” płaszczyznach grafitowych mających odtwarzać powierzchnię węgla niegrafityzowanych. Tego typu struktury zostały otrzymane w wyniku różnego stopnia ściskania płaskich idealnych płaszczyzn grafitowych. W celu otrzymania stabilnych struktur adsorbentu wykorzystano obliczenia MD, a co najważniejsze, badano także wzajemne oddziaływania atomów węgla (towarzyszące zaburzeniu struktury) wykorzystując empiryczny potencjał Tersoffa. Najbardziej istotną

konkluzją było stwierdzenie, że odejście od idealnej budowy poru oraz uwzględnienia zdefektowanych płaszczyzn grafitowych zmienia w sposób bardzo istotny zachowanie adsorbentu oraz mechanizm adsorpcji. Rozwój metod symulacyjnych zrodził pytania na temat sposobu łączenia się porów, szczególnie istotnego w procesie dyfuzji. W związku z tym postanowiono analizować większe układy niż jeden por poprzez analizę odpowiednio dużej matrycy węglowej, w której istniałyby przestrzenie mogące być utożsamiane z porami o różnej wielkości i o różnym kształcie. Segarra i Glandt [4, 9, 105] zaprezentowali model, w którym założono, że mikrokrystalność grafitowa reprezentowana są przez zbiór cylindrycznych dysków o ściśle określonej grubości, które są umieszczone w przestrzeni w sposób przypadkowy. Przyjęto różną dyspersję promieni krystalitów. Stabilną konfigurację krystalitów osiągnięto wykonując obliczenia GCMC zakładając, że dyski są sztywne. W związku z „przypadkowym” rozmieszczeniem mikrokrystalitów model dopuszczał istnienie porów o różnej geometrii w jednym układzie symulacyjnym. W celu zweryfikowania przydatności modelu wygenerowano izotermy adsorpcji (wraz z ciepłem izosterycznym) metanu i etanu na trzech strukturach zawierających dyski o tych samych rozmiarach, a wyniki porównano z eksperymentem. W przypadku metanu zgodność była satysfakcjonująca, w przeciwieństwie do drugiego adsorbentu. Wynika stąd, iż rozpatrywany model nie oddaje w pełni rzeczywistej heterogeniczności strukturalnej węgla. Ponadto założono ciągły model polarności powierzchni (jednorodna dystrybucja wzdłuż obrzeży skończonych fragmentów płaszczyzn grafitowych) i zweryfikowano go, analizując izotermy adsorpcji wody oraz efekty energetyczne, ponownie uzyskując mało satysfakcjonującą zgodność z eksperymentem. Model Segarra i Glandta [105] został wykorzystany później przez Liu i Monsona [106]. Pomimo zastosowania tej samej procedury konstrukcji modelowych adsorbentów jak w oryginalnej pracy [105], Liu i Monson [106] analizowali dyski o większej średnicy i każda z tych palet zawierała tylko jedną płaszczyznę grafitową. Struktury te ponadto zawierały karbonylowe grupy funkcyjne o gęstości 1,4 mmol/g.

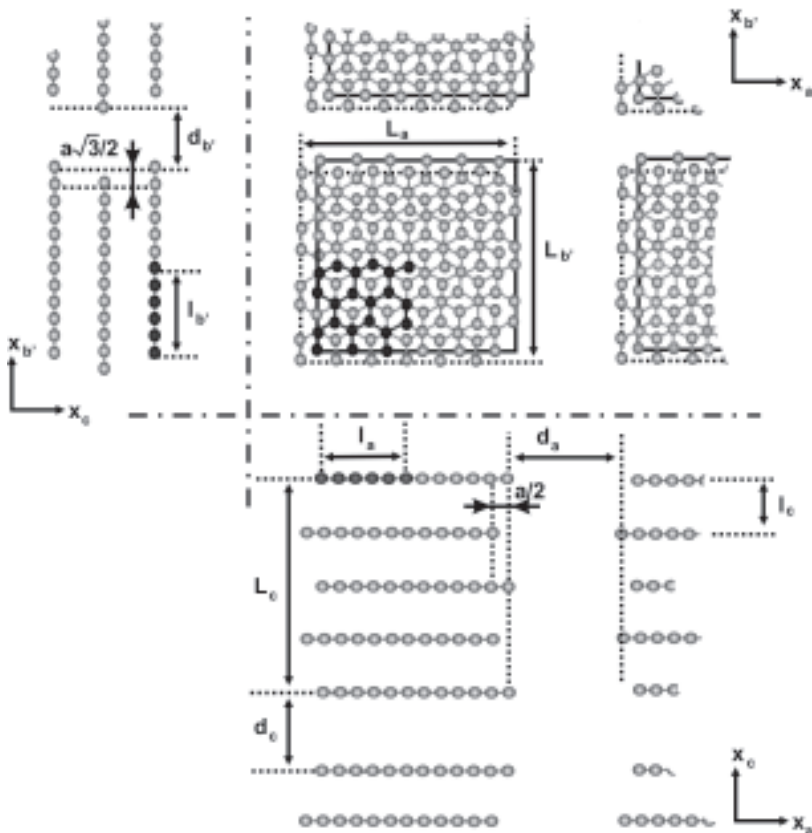
Dahn i współpracownicy [4, 9, 107], stosując metodę rozpraszania promieni X dla serii 49 mikroporowatych węgli aktywnych, zaproponowali stosunkowo prosty model budowy węgla tzw. spadających kart. Model w sposób uproszczony opisuje proces tworzenia struktury porowatej przez odpowiednią reorganizację płaszczyzn grafitopodobnych, które podczas wypału węgla układają się równolegle jedna na drugiej. W tym modelu bardzo istotnym parametrem była ilość płaszczyzn tworzących przestrzeń danego poru. Wyniki teoretyczne porównano z danymi doświadczalnymi. Wadą tych badań była analiza węgla o dużej zawartości tlenu, niewątpliwie wpływającej na porowatość tych materiałów, oraz założenie, że przemieszczaniu mogą ulegać tylko pojedyncze warstwy grafitowe. W 1997 roku Seaton i in. [4, 9, 108] zaproponowali model przypadkowo wypalonego grafitu, oparty na szczelinowej geometrii poru z uwzględnieniem nieregularności powierzchniowych. Heterogeniczność strukturalną ścian porów uzyskano przez przypadkowe usunięcie odpowiedniej liczby atomów węgla z wewnętrznej struktury krystalitów grafitowych (Rys.

8(x)). Model ten przewiduje dwuwymiarową (nieskończoną) topologię poru z kanałikami i zagłębieniami blisko ściany. Uwzględniając różny poziom usunięcia fragmentów grafitowych Seaton i współpracownicy mogli regulować porowatość modelowych ciał stałych. Tego typu materiały zostały wykorzystane do badania dyfuzji N_2 oraz O_2 . Stwierdzono, że szerokość poru oraz stopień wypału może mieć wpływ na dyfuzję obydwu adsorbatów. Badania zostały rozszerzone na analizę sposobu połączenia porów [109]. Wadą rozpatrywanej struktury jest to, że autorzy w obliczeniach nie uwzględnili niejednorodności powierzchniowej wynikającej z obecności np. ugrupowań funkcyjnych. Kolejnym krokiem w odtwarzaniu rzeczywistej struktury materiałów węglowych było przyjęcie, jako układu symulacyjnego, boks, w którym umieszczono fragmenty pewnych zbiorów płaszczyzn grafitowych bądź połączonych ze sobą atomów węgla, tworzących nieregularny szkielet oraz przestrzeń adsorpcyjną. W wyniku prowadzenia procesu symulacyjnego w odpowiednio dużych bokсах (rozmiary około $(10\sigma_{sp})^3$, czyli około $225 \div 1000 \text{ nm}^3$) uzyskuje się tzw. izotermę globalną (w przeciwieństwie do porów zamieszczonych na Rys. 8(i)–(viii), gdzie istnieje tylko możliwość otrzymania izoterm lokalnych). W związku z tym można twierdzić, że takie wirtualne adsorbenty odzwierciedlają rzeczywistą strukturę węgla. Tego typu strukturami adsorbentów węglowych są modele zaproponowane przez Biggsa i in. [4, 9, 53–57], Do i in. [58–61], Gubbinsa i in. [39, 62–69] oraz Harrisa i in. [8, 12, 70–77].

3.7. MODEL BIGGSA I WSPÓLPRACOWNIKÓW

W latach 90. bardzo ciekawy model budowy węgla zaproponowali Biggs i Agarwal [4, 9, 110, 111]. Propozycja opierała się na traktowaniu struktury tych materiałów hierarchicznie (rozdz. 1.1; Rys. 2). W celu badania wpływu porowatości, sposobu połączenia porów i temperatury na procesy dyfuzji stworzono duże struktury ($100 \times 100 \times 100 \text{ nm}$), składające się z krystalitów węglowych. Warto w tym momencie podkreślić, że pod koniec lat dziewięćdziesiątych tego typu procesami, jednak w mniejszych układach ($4,0 \times 1,2 \times 1,2 \text{ nm}$), interesował się MacElroy i in. [109]. W związku z tym prace Biggsa i Agarwala [4, 9, 110, 111] można traktować jako prekursorskie. Krystality węglowe składały się z pięciu płaszczyzn. Nie uwzględniano wysycenia terminalnych atomów węgla atomami wodoru. Boks symulacyjny był wypełniany 26 rodzajami krystalitów (wybieranymi z bazy), różniącymi się ilością atomów węgla (maksymalnie około 60 w każdej warstwie o wielkości $0,5\text{--}1,5 \text{ nm}$). W boksie mogły znaleźć się także niewypełnione przestrzenie, tworzące szerokie pory. Ponadto akceptowano obracanie krystalitów względem pozostałych (w razie ich nakładania były usuwane niepotrzebne atomy węgla). Dodawanie oraz usuwanie pojedynczych atomów lub ich grup było traktowane jako defektowanie istniejącej struktury. Autorzy przewidywali możliwość badania w dalszych pracach wpływu heteroatomów oraz grup funkcyjnych, lecz takie wyniki nie zostały przez nich opublikowane. W dalszych badaniach Biggs i in. [9, 53–57] interesowali się wpływem

heterogeniczności strukturalnej na procesy adsorpcji i desorpcji (wraz z towarzyszącymi efektami energetycznymi) N_2 , CH_4 , CF_4 i SF_6 ; procesem dyfuzji (CH_4) oraz weryfikacją najbardziej popularnych teorii i równań opisujących adsorpcję. Wcześniejszy model [4, 9, 110, 111] został przez Biggsa i in. [4, 53–57] nieznacznie zmodyfikowany, jednak bez zmiany podstawowych założeń. Na Rys. 9 zamieszczono schemat fragmentu budowy krystalitu węglowego (na poziomie elementarnych płaszczyzn grafitowych) wraz z charakterystycznymi parametrami, tj: L_a , L_c oraz d_{002} (Rys. 2–4). W tym przypadku założono, że poszczególne płaszczyzny są ułożone względem siebie równoległe. Analizując rysunek widać, że LMO podstawowej struktury charakteryzują się identycznymi rozmiarami krystalitów oraz ich uporządkowaniem. Zatem, dodatkowo, w celu pełnej charakterystyki wzajemnego położenia pakietów, autorzy wprowadzili jeszcze kątowy parametr opisujący ten typ zaburzeń, α . Dopuszczalne było także usuwanie atomów węgla, prowadzące do powstawania dodatkowych wolnych przestrzeni.



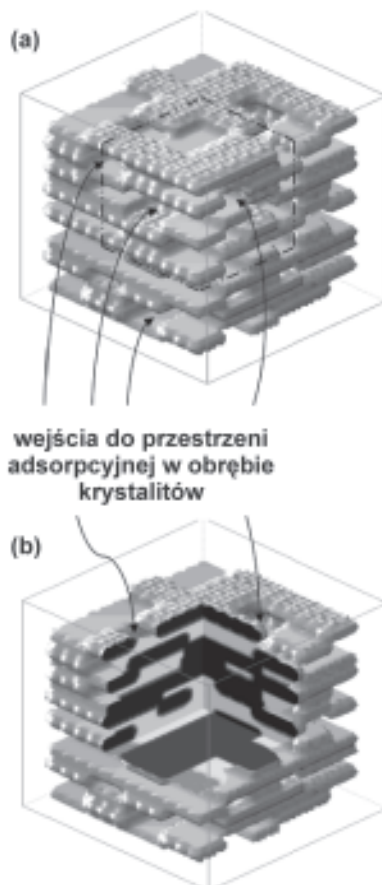
Rysunek 9. Model Biggsa i in. [53]

Figure 9. The Biggs model [53].

Reprinted with permission from *M.J. Biggs, A. Buts, D. Williamson, Langmuir*, 2004, 20, 5786.

Copyright 2004 American Chemical Society

Na Rys. 9 kolorem czarnym oznaczono pozostawione atomy węgla na tle niezaburzonej warstwy grafitowej. Przykładowe dwie struktury, otrzymane w wyniku odpowiedniego ułożenia BSU, zamieszczono na Rys. 10.



Rysunek 10. Przykładowa komórka elementarna modelu Biggsa i in. [53]; struktura widziana z dwóch perspektyw wraz powierzchniami izoenergetyczne z wyróżnionymi obszarami dostępnymi dla cząsteczek adsorbatu (czarny) oraz niedostępnymi (szary) [64]

Figure 10. Typical simulation cell of the Biggs model [53]; the structure seen from two perspectives together with isoenergetic surfaces – black colour shows the regions available for an adsorbate, grey – unavailable.

Reprinted with permission from *M.J. Biggs, A. Buts, D. Williamson, Langmuir, 2004, 20, 5786.*

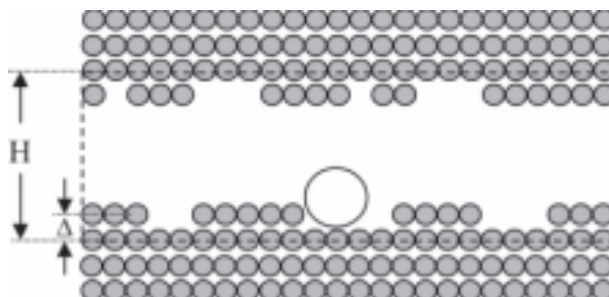
Copyright 2004 American Chemical Society

Nieporowate elementy struktury (tworzące poszczególne mikrokrystality) składają się z równoległych fragmentów grafitowych o skończonej wielkości. Rozmiary tych krystalitów niekoniecznie muszą być takie same (zastosowanie procedury usuwania atomów węgla). Dlatego też typowe rozmiary krystalitów wahają się w zakresie $0,0982\text{--}0,1276\text{ nm}^2$ oraz zawierają 1–5 płaszczyzn grafitowych. Obydwa adsorbenty charakteryzują się brakiem przestrzeni pomiędzy krystalitami. Różnią się wzajemną

orientacją płaszczyzn grafitowych. Pierwszy charakteryzuje się daleko idącym uporządkowaniem, w przeciwieństwie do drugiego, gdzie istnieje możliwość odchylenia płaszczyzn od położenia równowagi (w obu kierunkach) o $\pm 15^\circ$. Dodatkowo na Rys. 10 dostępność/niedostępność wolnej przestrzeni adsorbentu dla cząsteczek adsorbentu zobrazowano za pomocą powierzchni izoenergetycznych. W tym przypadku wyodrębniono całą komórkę boksu wykorzystywaną w symulacjach komputerowych. Aby imitować zmiany porowatości, rozsuwano krystality. W związku z tym, poszczególne obszary LMO zostały otoczone wolną przestrzenią tworzącą mezoporowatość (parametr d charakteryzuje te odległości w trzech kierunkach). W celu uzyskania obszarów mikroporowatości startowe struktury zaburzano usuwając atomy węgla tak, by pozostałe fragmenty struktur posiadały 6-członowe pierścienie węglowe. Przykładowy fragment wyróżniony kolorem czarnym przedstawiono na Rys. 9 (jego rozmiar jest określony przez dwuwymiarowy parametr l). Drugim sposobem otrzymywania największych porów było zaburzanie idealnego równoległego ułożenia płaszczyzn grafitowych względem siebie i sąsiadujących krystalitów, poprzez zmianę parametru α . Autorzy rozpatrzyli ponadto wpływ następujących parametrów: różne ułożenie warstw grafitowych względem siebie (ABA i ABC) oraz różne obrzeża płaszczyzn grafitowych. W związku z tym, by móc scharakteryzować krystality, uzyskać struktury o różnej porowatości, a zarazem sterować zmianami pojemności sorpcyjnych, zmieniano następujące parametry: w trzech kierunkach L , d oraz l . Dodatkowo analizowano jeszcze w niektórych przypadkach α . Wartości parametrów dobierano tak, by wyznaczone/założone dla badanych struktur mieściły się w zakresach obserwowanych doświadczalnie: L_a (0,1–0,4 nm), L_c (1,0–3,0 nm), l (0,5–1,5 nm), d_{002} (0,35–0,65 nm) i α ($\pm 15^\circ$) [4, 5, 9, 13, 112, 113]. W celu stworzenia kilkunastu reprezentatywnych struktur węgla aktywnych, różniących się porowatością oraz heterogenicznością strukturalną, został stworzony odpowiedni algorytm [53].

3.8. MODEL DO I WSPÓLPRACOWNIKÓW

Ciekawy model węgla niegrafityzowanych [58–60] oraz sadz [60, 61] zaproponował Do i in. Autorzy rozważali zdefektowane powierzchnie grafitowe wchodzące w skład zewnętrznej powierzchni sadzy oraz ściany poru [59, 60]. Głębokość zaburzania jednorodnych ścian ograniczono tylko do jednej warstwy. Na kolejnych dwóch rysunkach (odpowiednio Rys. 11 i Rys. 12) pokazane są przykładowe struktury: szczelina widziana z boku oraz rzut z góry na zdefektowane powierzchnie o różnej ilości usuniętych atomów węgla. Główna idea tego modelu jest bliska podejściu Seaton'a i in. [108] oraz Turnera i Quirke [93].



Rysunek 11. Schemat zdektowanej szczeliny.

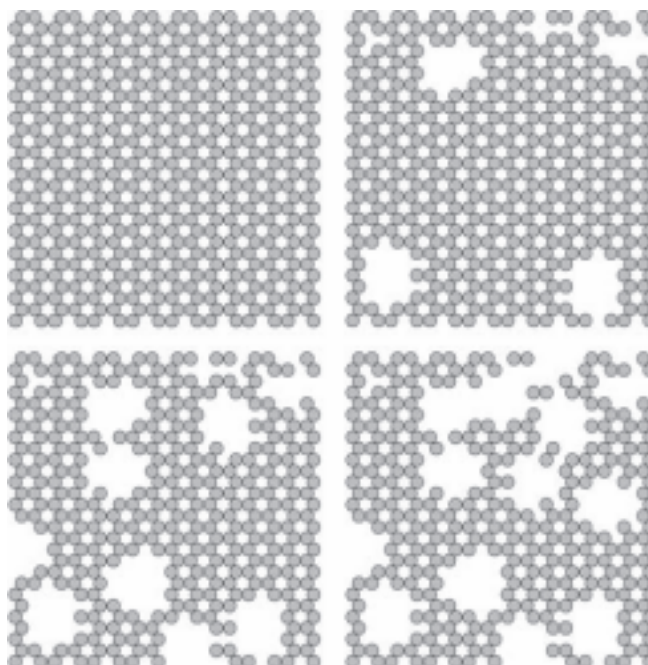
Δ – odległość międzyplaszczynowa, H – odległość pomiędzy niezdektowanymi płaszczynami grafitowymi [59, 60]

Figure 11. The defected slit considered by Do et al. [59, 60].

Δ – interlayer spacing, H – the distance between undefected carbon layers.

Reprinted with permission from D.D. Do, H.D. Do, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 17531.

Copyright 2006 American Chemical Society



Rysunek 12. Zewnętrzna powierzchnia grafityzowanego węgla/sadzy o udziale procentowym usuniętych atomów węgla równym odpowiednio: 0, 10, 20 oraz 30% i efektywnym promieniu „dziur” równym 0,284 nm [59, 60]

Figure. 12. The outer surface of graphitised carbon with the percentage of removed carbon atoms equal to: 0, 10, 20 and 30% and the effective diameter of „holes” = 0,284 nm [59, 60].

Reprinted with permission from D.D. Do, H.D. Do, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 17531.

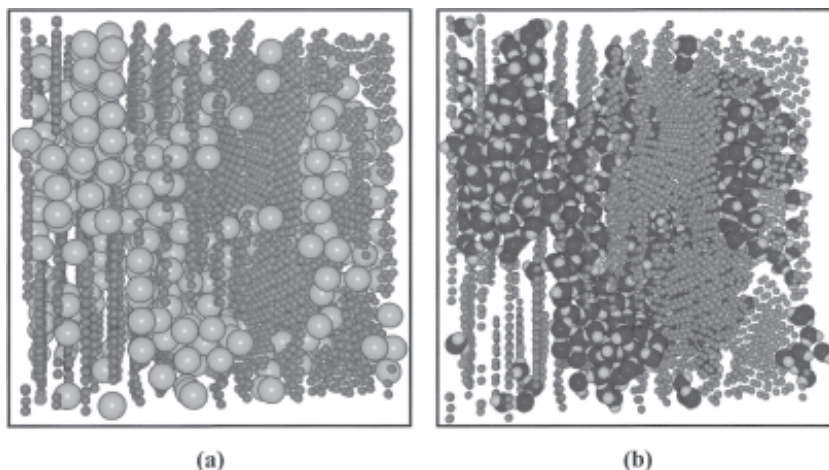
Copyright 2006 American Chemical Society

Wielkość defektów określano za pomocą dwóch parametrów: procentowego udziału usuniętych atomów węgla w stosunku do całkowitej ilości C w homogenicznej warstwie oraz rozmiaru tych „dziur” (R_c – promień kuli, która może się w niej zmieścić, zakres 0–0,584 nm). Pierwszy z tych parametrów określa heterogeniczność w sposób globalny, drugi zaś determinuje ją lokalnie. W związku z tym procedura usuwania węgla była następująca: (i) wybór przypadkowego atomu węgla na powierzchni zewnętrznej płaszczyzny grafitowej, (ii) usunięcie innych atomów znajdujących się w okręgu o zadanym promieniu R_c i środku w wybranym atomie (iii) obliczenie udziału procentowego usuniętych atomów węgla w danej warstwie (iv) jeśli jest to konieczne rozpoczęcie dalszego usuwania i powrót do punktu (i). Oczywiście, w wyniku zastosowania takiej procedury, może dochodzić do łączenia obszarów niejednorodności, co jest widoczne na Rys. 12. Podobnie jak we wcześniejszych pracach innych autorów (rodz. 3.3) rozpatrzono model hybrydowy opisu oddziaływań adsorbat-adsorbent. Obliczenia wykonano metodą GCMC dla adsorpcji N_2 [61], Ar [58–61] oraz H_2O [58]. Oprócz badania wpływu heterogeniczności strukturalnej na proces adsorpcji (w przypadku porów szczelinopodobnych ograniczono się do mikroporów) analizowano także efekty energetyczne towarzyszące tym procesom. Badano zarówno powierzchnie skończone [61], jak i nieskończone [60]. W celu weryfikacji porównano wartości doświadczalne (dla powyżej wymienionych adsorbatów) z danymi teoretycznymi. Wzięto pod uwagę zarówno sadze, jak i węgle aktywne. Otrzymane wyniki wskazują, iż model ten daje satysfakcjonującą zgodność teorii oraz eksperymentu.

3.9. MODEL GUBBINS I WSPÓLPRACOWNIKÓW

Coraz częściej, w celu porównania morfologicznych właściwości rzeczywistego oraz wirtualnego modelu adsorbentu, wykorzystuje się nowoczesne metody badania porowatości oraz geometrii porów (z możliwością wizualizacji), takich jak HRTEM, XRD oraz SAXS. Jedną z najbardziej popularnych oraz obecnie najbardziej rozwijanych metod tworzenia materiałów węglowych jest metoda *Reverse Monte Carlo* (RMC), zaproponowana przez McGreevy’ego oraz Pusztai [114]. W metodzie tej bazuje się na odtwarzaniu struktury materiałów w oparciu o porównywanie teoretycznej oraz doświadczalnej funkcji RDF. Snook i in. [99–101], jako pierwsi, zastosowali symulacje metodą RMC do odtwarzania tekstury węgla szklistych. Jednak w swoich rozważaniach ograniczyli się jedynie do analizy zdefektowanej płaszczyzny, składającej się z kilkudziesięciu atomów węgla. Gubbins i in. [62–64] zastosowali tę samą metodę do odtwarzania tekstury węgla aktywnych, na tyle dużej, że było już możliwe wykonanie na niej symulacji komputerowych adsorpcji. W pierwszych pracach [62–64] rozważano tylko więzy geometryczne nakładane na długość wiązań C-C (0,142 nm), kąty (120°) oraz stosunek węgla posiadających hybrydyzację sp^2 lub sp^3 (dwóch lub trzech sąsiadów). Metoda tworzenia końcowej struktury polega na przekształceniu startowej struktury zawierającej jednowarstwowe grafi-

towe krystality o skończonych rozmiarach, które zostały rozmieszczone przypadkowo w boksie [39, 62, 63]. Przykład takiej struktury jest pokazany na Rys. 13.

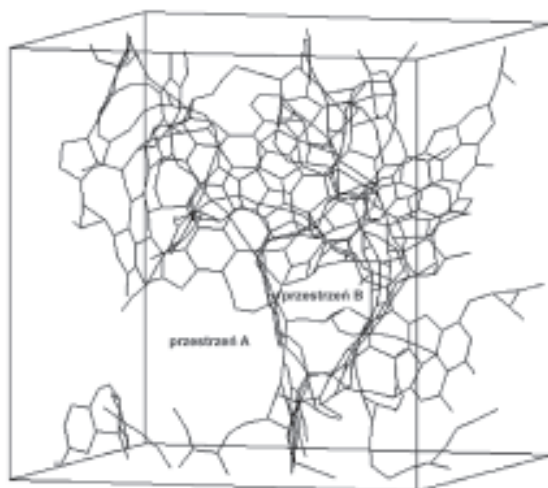


Rysunek 13. Konfiguracja zaadsorbowanych cząsteczek (a) metanu oraz (b) wody (większe kulki) na tej samej zrekonstruowanej strukturze węglowej (mniejsze kulki) zawierającej grupy funkcyjne o stężeniu 0,65 centrów na nm^2 ($p/p_s = 0,3$). Strukturę węgla otrzymano w oparciu o metodę RMC [120].
Figure 13. The configuration of adsorbed molecules (a) methane, (b) water on the structure of carbon obtained from RMC (the concentration of surface groups = 0,65 centres/ nm^2).

Reprinted with permission from *J.K. Brennan, K.T. Thomson, K.E. Gubbins, Langmuir, 2002, 18, 5438*.
Copyright 2002 American Chemical Society

Rozkład prawdopodobieństwa pojawienia się danych krystalitów w funkcji ich rozmiaru jest krzywą gaussowską, gdzie średnie rozmiary mieszczą się w zakresie 1–5 nm. Następnie, w oparciu o metodę MC, dokonywane są przesunięcia i zmiana orientacji. Akceptowane są te zmiany, które prowadzą do sukcesywnej poprawy zgodności przebiegu teoretycznej oraz doświadczalnej krzywej RDF. Ponadto autorzy przyjęli, że rozmiar krystalitów także może ulegać zmianom, w wyniku usuwania i/lub dodawania pierścieni aromatycznych. Głównym minusem tego sposobu rekonstrukcji struktury węgla jest słaba odtwarzalność fragmentów adsorbentu posiadających znaczące ilości szerokich porów. Warto też podkreślić, że dla danego przebiegu RDF można otrzymać kilka struktur węglowych, mogących się różnić w znaczący sposób porowatością/teksturą matrycy węglowej [39]. W kolejnych pracach autorzy zmodyfikowali metodykę [65] dopuszczając możliwość powstawania struktur nieidealnych (długość wiązań, kąty, nieheksagonalne pierścienie) oraz usieciowanych. Dodatkowo, w celu przyspieszenia obliczeń oraz zwiększania ilości analizowanych atomów węgla w boksie symulacyjnym, zamiast RMC, wykorzystali metodę wyrażania [63, 115]. W celu potwierdzenia poprawności wykonywanych obliczeń (oprócz wiązań, dzięki którym otrzymano teksturę modelowych adsorbentów), Pikunic i in. [63, 64] wykazali, że symulowane zdjęcia TEM zrekonstruowanych węgla jakościowo są zgodne z danymi doświadczalnymi. Autorzy [66] pokazali także, że tworzone

przez nich struktury węglowe dają ilościowo zgodne przebiegi izoterm doświadczalnych adsorpcji Ar (77 K), a ciepła generowane na tych strukturach są jakościowo podobne do obserwowanych doświadczalnie. Niestety, nie opublikowano wyników równoczesnej weryfikacji izoterm i ciepła adsorpcji, co może stawiać pod znakiem zapytania poprawność zrekonstruowanych adsorbentów. Metoda RMC, opierając się na więzach geometrycznych, jest obliczeniowo bardzo atrakcyjna, jednak struktura węgla otrzymywana w oparciu o nią może zawierać zbyt dużą ilość układów trójpierścieniowych [67]. Okazuje się, iż zgodność przebiegu teoretycznej i doświadczalnej krzywej RDF można poprawić poprzez zmianę wag odnoszących się do kątów i ilości sąsiadujących atomów węgla. Takie postępowanie może jednak prowadzić do pojawiania się nadmiernej ilości trzy- i czteropierścieniowych układów węglowych. Ponadto, stosowanie metody RMC z więzami geometrycznymi charakterystycznymi dla grafitu nie prowadzi do satysfakcjonującego odtwarzania RDF dla węgla silnie nieuporządkowanego [68]. W celu uniknięcia wyżej wymienionych problemów, Snook i in. [101, 116] zaproponowali modyfikację klasycznego RMC. Swoją metodę nazwali HRMC (ang. *Hybrid Reverse Monte Carlo*). Jest ona kombinacją klasycznego podejścia (więzy nałożone na geometrie) oraz nowego (stabilizacji energii). Zastosowanie takiego podejścia prowadzi do wzrostu stabilizacji struktury i do pojawiania się mniejszej ilości pierścieni węglowych zawierających 3 atomy węgla (w porównaniu z RMC). W czasie odtwarzania struktury materiałów węglowych w oparciu o HRMC wykorzystywano potencjał Marksa [117], który był wcześniej stosowany do odtwarzania kilku struktur węgla nieporowatych [100, 116]. Metoda HRMC wraz z potencjałem Marksa została wykorzystana także w pracach [118, 119].



Rysunek 14. Konfiguracja zrekonstruowanej struktury węglowej (węgiel z sacharozy – 556 atomów węgla [119]) otrzymanej w oparciu o metodę HRMC

Figure 14. The reconstructed structure of carbon from sucrose (556 carbon atoms) obtained using HRMC.

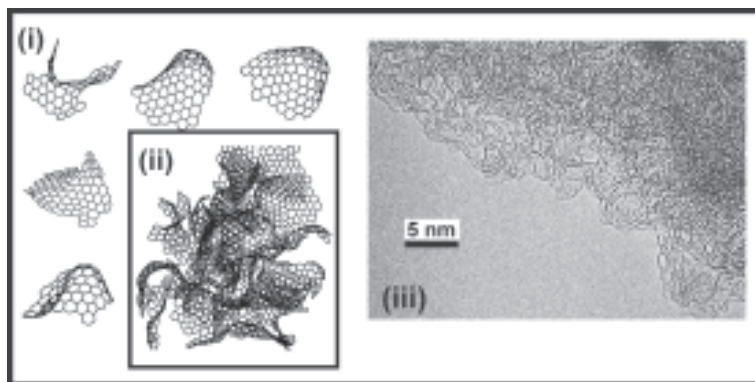
Reprinted with permission from *T.X. Nguyen, S.K. Bhatia, Langmuir, 2008, 24, 146.*

Copyright 2008 American Chemical Society

Zrekonstruowana struktura węgla (Rys. 14) zawiera dominującą ilość węgla sp^2 w porównaniu z sp^3 (obecne są także atomy o hybrydyzacji sp). Dla tak otrzymanych struktur wyznaczono rozkład porów (Ar, 87 K) oraz współczynniki dyfuzji (Ar i N_2). Autorzy podkreślili jednak, iż pomimo uzyskania bardzo dobrej zgodności przebiegów teoretycznej i eksperymentalnej funkcji RDF, konieczne są dalsze badania nad wpływem i sposobem dochodzenia do końcowej struktury. Ostatnio Jain w in. [69] wykorzystali metodę HRMC do odtworzenia struktury węgla aktywnego, otrzymanego z sacharozy (tego samego co [118]) wykorzystując potencjał Brennera. Model Gubbinsa i in. wydaje się obecnie najbardziej zaawansowanym spośród wszystkich omawianych w niniejszej pracy, a ich metodyka jest wciąż rozwijana [69, 98, 99, 102, 118, 121]. Oprócz skupiania uwagi na problematyce odtwarzania struktury rzeczywistych adsorbentów, na zrekonstruowanych adsorbentach wykonywane są badania modelowe: symulacje izoterm adsorpcji oraz ciepła adsorpcji Ar [62, 63, 102], N_2 [102], H_2O [120] i CH_4 [120]; *freezing* [121]; dynamika molekularna [122] oraz uwzględnianie heteroatomów [69, 120, 123].

3.10. MODEL HARRISA I WSPÓLPRACOWNIKÓW

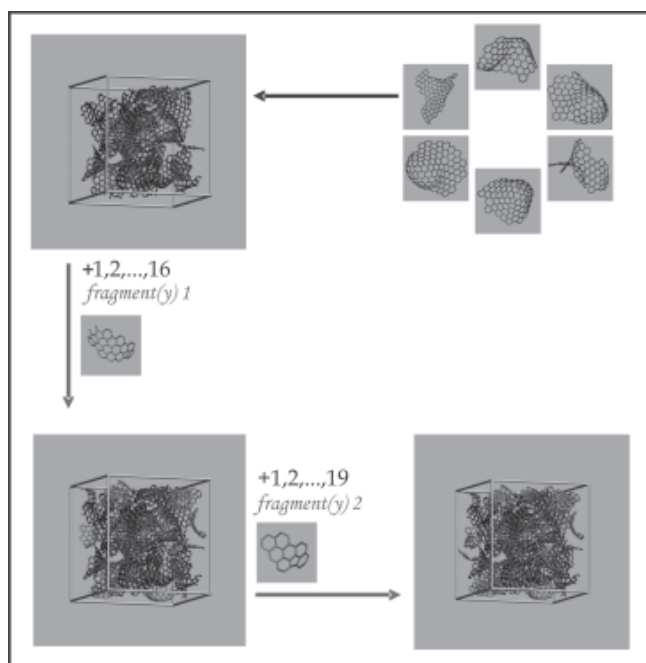
Harris i in. [8, 12, 70–75], na podstawie przeprowadzonych badań mikroskopowych (HRTEM) zaproponowali w połowie lat 90. ubiegłego wieku nowy model budowy niegrafityzowanych węgli mikroporowatych. Przykładowe struktury zostały zamieszczone na Rys. 15 i 16. Warto podkreślenia jest to, że istnienie takiej struktury tłumaczy wiele właściwości węgla „twardych”, a zwłaszcza ich odporność na grafityzację. Mimo że model zaproponowany przez Harrisa i in. [8, 12, 70–75] jest dobrze znany od wielu lat, a istnienie struktur fullerenopodobnych zostało potwierdzone niezależnie przez innych badaczy, zarówno doświadczalnie [99, 124–126], jak i teoretycznie [97, 99, 124, 125, 127], to nadal budzi on kontrowersje [9]. Przez długi czas nie pojawiła się żadna propozycja zastosowania modelu Harrisa i in. i zbadania właściwości sorpcyjnych tego typu materiałów. Modelowe badania adsorpcji argonu ($T = 87$ K) na tego typu strukturach zostały wykonane przez autorów niniejszego opracowania i in. [76, 77]. Adsorbent stworzono przez przypadkowe umieszczenie fullerenopodobnych fragmentów węglowych w boksach symulacyjnych [77]. Przykładową strukturę tego materiału przedstawia Rys. 15(ii). Charakteryzuje się ona gęstością $2,24$ g/cm³, praktycznie taką samą jak obserwowana dla rzeczywistych adsorbentów, otrzymywanych z alkoholu polifurfurylowego ($2,38$ – $2,3$ g/cm³ [17, 128]) (Rys. 15(iii)). Kolejne struktury otrzymywano z wyjściowej przez jej cięcia (boksy symulacyjne równe $5,5 \times 5,8 \times 6,3$ nm i $4,6 \times 4,6 \times 4,6$ nm). Założono, że otrzymane w ten sposób modele poprawnie odwzorowują niegrafityzowane adsorbenty węglowe o różnej porowatości. Następnie obliczono gęstości oraz rozkłady porów stosując metodę Bhattacharya i Gubbinsa [129], wcześniej zweryfikowaną dla SBA-15 i MCF.



Rysunek 15. Porównanie teoretycznej struktury niegrafityzowanego węgla (ii) otrzymanej z przypadkowego rozmieszczenia fullerenopodobnych fragmentów (i) i wyników pomiarów HRTEM węgla otrzymanego z alkoholu furfurylowego (iii) [77]. Rysunek wykonano wykorzystując program VMD [20, 21]

Figure 15. The comparison of the structure of „hard” carbon (ii) obtained from the random distribution of fullerene-like fragments (i) and the results of HRTEM for polyfurfuryl carbon (iii) [77].

This figure was created using the VMD program [20, 21]



Rysunek 16. Etapy „zapychania” startowej struktury węgla (Rys. 15) dwoma typami płatków węglowych (maksymalnie wprowadzono 16 oraz 19 elementów) w oparciu o metodę MC [76].

Rysunek wykonano wykorzystując program VMD [20, 21]

Figure 16. The stages of creation of carbon structure (Fig. 15) using two types of fragments (maximum 16 and/or 19 ones) and MC method [76]. This figure was created using the VMD program [20, 21]

Metoda ta, ze względu na sposób wyznaczania porowatości (geometryczny), może być traktowana jako niezależne źródło określania przestrzeni adsorpcyjnej różnorodnych materiałów w odniesieniu do badań opartych na izotermach adsorpcji. Badania porowatości wykazały, że jeden z adsorbentów jest ściśle mikroporowaty, zaś dwa pozostałe są mikro- mezoporowate o różnym stosunku poszczególnych grup porów w całkowitej strukturze. Dla tak otrzymanych adsorbentów wysymulowano izotermy Ar (87 K) i, w oparciu o nie, wyznaczono rozkłady porów, wykorzystując do tego celu najbardziej popularne teorie i metody: Horvatha-Kawazoe [130], NLDFT [131], Nguyena i Do [50, 132, 133] oraz BJH [134]. Następnie dwa niezależne typy różniczkowych rozkładów porów (geometryczny oraz adsorpcyjny) porównano ze sobą. Uzyskane wyniki pozwoliły wyciągnąć wnioski na temat wiarygodności rozkładów porów otrzymywanych z metod adsorpcyjnych. W kolejnej pracy [76] zweryfikowano teorię objętościowego zapełnienia mikroporów w oparciu o serię 35 adsorbentów mikroporowatych różniących się porowatością. Materiały węglowe otrzymano w wyniku zapełniania jednej ze struktur analizowanych wcześniej (Rys. 15) [77] różną ilością płatków węglowych, stosując metodę MC (Rys. 16). Wykorzystując symulacje HPTMC, obliczono ponownie niskotemperaturowe izotermy adsorpcji argonu. Tak otrzymane izotermy zostały opisane równaniem Dubinina-Astachowa [38, 135], zaś wartości parametrów tego równania posłużyły do obliczenia średnich szerokości porów w oparciu o dotychczas zaproponowane relacje empiryczne. Do badania porowatości materiałów węglowych wykorzystano wykresy α_s , różniczkowe rozkłady porów (HK, ND i BG) oraz rozkłady potencjału adsorpcji.

3.11. INNE MODELE

Warto w tym momencie wymienić jeszcze kilka modeli obrazujących strukturę materiałów węglowych, które są ważne, ale jednak nie cieszą się jeszcze zbyt dużym zainteresowaniem: Acharya i in. [4, 9, 103, 124], Gavalda i in. [136], Cascarini de Torre i in. [137], Smitha i in. [125], Kumara i in. [97]. Bardzo ciekawa dyskusja dotycząca tej tematyki znajduje się w pracach przeglądowych [4, 8, 9]. Analizowano w nich inne modele, które w niniejszym artykule, ze względu na ograniczoną objętość, zostały pominięte: dziurowy, rozgałęzionego drzewa, Noritu, chipsów ziemniaczanych, itd.

3.12. SZWARCENITY ORAZ EGZOTYCZNE STRUKTURY MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH

Modele fullerenopodobnych węgli aktywnych, zaproponowane przez Harrisa i in. [8, 12, 70–77] oraz omówione w rozdziale 3.10, wykazują pewne podobieństwa do struktur analizowanych przez Mackay'a i Terronesa [138] oraz Townsenda i in. [139], zwanych szwarcenitami. Tego typu struktury mogą występować w sadzach

[4]. W przypadku tych materiałów rozpatrywane są ich dwa typy: uporządkowane [138] oraz przypadkowe [139]. Materiały te charakteryzują się, oprócz dodatniej krzywizny, także ujemną związaną z istnieniem punktów siedłowych (siedmioczłonowych pierścieni węglowych). Cechą charakterystyczną takich struktur jest ich ciągłość, tzn. wszystkie atomy węgla są połączone ze sobą. Istnienie wklęsłych oraz wypukłych obszarów prowadzi do pojawienia się porowatości na poziomie molekularnym. Ponadto układy nie posiadają niewysyconych atomów węgla. Z powodu tych właściwości nie można ich traktować jako modeli rzeczywistych węgli. Możliwe jest istnienie innych egzotycznych struktur węglowych [140–142]. Trwają próby otrzymania takich materiałów i np. w 2000 roku Zhang i in. [143] opublikowali sposób otrzymania nowego nanoporowatego adsorbentu węglowego. Materiał ten posiada jednorodną strukturę porowatą o rozmiarach porów bliskich 3 nm oraz ujemnie zakrzywioną powierzchnię. Z drugiej strony Kowalczyk i in. [144], badając kilka egzotycznych materiałów węglowych, stwierdzili, iż nie ma możliwości magazynowania w nich dużych ilości wodoru podobnie, jak i we wcześniej analizowanych adsorbentach węglowych: węglach aktywnych oraz nanorurkach.

4. WYBRANE REZULTATY BADAŃ SYMULACYJNYCH UWZGLĘDNIAJĄCYCH OBECNOŚĆ POWIERZCHNIOWYCH UGRUPOWAŃ TLENOWYCH

Modelowanie ugrupowań funkcyjnych na powierzchniach węglowych bezpośrednio połączone jest z badaniami adsorpcji wody. Woda jest powszechnie przyjętym indykatorem polarności powierzchni węgla, a jej obecność np. jako wilgoci w gazach, może w znaczący sposób wpływać na przebieg procesów sorpcyjnych, co związane jest z zastosowaniem węgla w przemyśle. Poznanie mechanizmów sorpcji wody związane jest także z szerokim zastosowaniem materiałów węglowych jako sorbentów z roztworów, gdzie woda jest najbardziej popularnym rozpuszczalnikiem. Woda w symulacjach komputerowych najczęściej modelowana jest jako kombinacja jednego centrum typu LJ (tożsamego z atomem tlenu) oraz różnie rozmieszczonych ładunków punktowych [145]. W najprostszych modelach (jak np. SPC [146] oraz SPC/E [147]) występuje jeden ujemny ładunek punktowy na atomie tlenu oraz dwa o połowę mniejsze ładunki dodatnie na atomach wodoru. Dodatkowo zakłada się, iż kąt H-O-H odpowiada ściśle hybrydyzacji sp^3 . W bardziej zaawansowanych modelach, jak np. TIP3P [148], uwzględnia się bardziej realistyczny kąt (zbliżony do 105°). Często również ładunek ujemny lokowany jest poza atomem tlenu, jak to ma miejsce w modelu TIP4P [148], zakłada się, iż jest on przesunięty wzdłuż siecznej kąta H-O-H w stronę atomów wodoru. Najbardziej złożonym modelem jest TIP5P [149], rozbijający ujemny ładunek na dwa centra odpowiadające wolnym parom elektronowym cząsteczki wody. Maddox i in. [150] badali metodą GCMC oddziaływania wody z grupami COOH lokowanymi w szczelinach i na obrzeżach nanorurek węglowych. Muller i in. [151, 152] również badaniami symulacji GCMC potwier-

dzili fakty znane doświadczalnikom już od lat 50. ubiegłego wieku. Wykazali, że mechanizm adsorpcji wody różni się od mechanizmu sorpcji gazów niepolarnych. Sorbowana w porach woda tworzy trójwymiarowe klastery. W przypadku sorpcji na powierzchni „płaskiej”, klastery zawierające kilkanaście molekuł wody mogą zlewać się w zależności od odległości na powierzchni. Podobny efekt może występować w porach, gdzie klastery na przeciwległych ściankach mogą również ulegać kondensacji. W przypadku braku centrów tlenowych mechanizm sorpcji wody jest typową kondensacją kapilarną. Ciśnienie kondensacji maleje ze wzrostem ilości tlenowych centrów powierzchniowych. Przy względnie wysokim stężeniu centrów występuje jednostajne wypełnianie porów. Modelowanie grup powierzchniowych węgla aktywnych we wczesnych badaniach było zwykle uproszczone i nie uwzględniało ich różnorodności chemicznej. Tak też McCallum i in. [153] zaproponowali tzw. model „efektywnej grupy pojedynczej”, tzn. przybliżali obecność różnych grup przez modelowanie obecności tylko jednej z nich (konkretnie OH). Ponadto zakładano, że jedna grupa adsorbuje jedną cząsteczkę wody, a grupy funkcyjne rozmieszczono na siatce, której rozmiary dobrano zgodnie z obserwacjami z dyfrakcji (2 nm). Dane modelowano w celu opisu izotermy sorpcji wody na węglu Norit, dla którego wcześniej wyznaczono rozkład porów z danych adsorpcji N_2 i modelu DFT. Generalnie zaobserwowano dobrą zgodność symulacji i eksperymentu. Autorzy wskazali na czułość obszaru Henry’ego izotermy na rodzaj grup funkcyjnych, stąd zaobserwowali niepowodzenie w opisie tego obszaru. Z kolei rozbieżności teorii i eksperymentu w opisie obszaru związanego z kondensacją przyporządkowano niedoskonałościom funkcji rozkładu porów obliczanej z DFT. Wskazano na ważność modelowania sorpcji wody na węglach o ściśle sprecyzowanym „wąskim” rozkładzie porów. Bardziej zaawansowany opis chemicznej natury powierzchni węgla można uzyskać stosując metodę MD i pola siłowe. Wang i in. [154] przedstawili wyniki symulacji adsorpcji alkaloidów berbryny, na materiałach węglowych zawierających grupy karbonylowe i hydroksyloawe. Turner i in. [155] przedstawili wyniki zaawansowanych symulacji, w których badano metodą reakcyjnego Monte Carlo reakcję syntezy amoniaku w porach szczelinowych, na modelu węgla otrzymanym z metody RMC, nanorurkach i porach szczelinowych z wbudowanymi grupami karboksylowymi. Stwierdzono, że synteza amoniaku zdeterminowana jest głównie chemiczną naturą powierzchni węgla. Jorge i in. [156] przedstawili model węgla z trzema rodzajami grup funkcyjnych na powierzchni: grupami karboksylowymi, karbonyłowymi i hydroksyloksylowymi. Adsorpcja w obszarze Henry’ego jest zdeterminowana przez lokalną dystrybucję grup funkcyjnych, podczas gdy kondensacja kapilarna zależy od globalnego stężenia grup. W małych porach (poniżej 1 nm) oba zjawiska zależą od odległości grup rozmieszczonych na przeciwległych ściankach pora. Mechanizm sorpcji wody polega na tworzeniu klasterów. Zatem ich łatwiejsze tworzenie umożliwia połączenie obu ścianek poru i przesuwania ciśnienia kondensacji w stronę niższych wartości. Nie rodzaj grup funkcyjnych, a raczej ilość tlenu na powierzchni determinuje ilość sorbowanej wody. Zatem bardziej skomplikowane grupy funkcyjne mogą

być z powodzeniem modelowane jako kombinacja grup o prostszej budowie. Model „random” może zawyżać adsorpcję wody w stosunku do tej, jaka obserwowana jest doświadczalnie. Brennan i in. [120] przeprowadzili symulacje adsorpcji wody na modelu otrzymanym z RMC. Wbudowywano grupy karbonylowe na losowo wybranych atomach węgla na narożach krystalitów. Dla niskich stężeń grup zaobserwowano brak adsorpcji, dopóki ciśnienie nie osiąga ciśnienia kondensacji wody. Autorzy zaproponowali mechanizm tworzenia klastrów. Małe klastry tworzą się przy niskich ciśnieniach; przy wyższych klastry asocjują. Jeśli występują one przy wejściach do porów, to następuje blokowanie części struktury porowatej przez asocjaty. Redukuje to zdolności adsorpcyjne węgla względem innych adsorbatów oraz zmniejsza ich szybkość dyfuzji. Pierwotne modele sorpcji nie były w stanie tego przewidzieć, bo nie uwzględniały połączenia porów. Najnowsze badania Ohby i Kaneki [157] dostarczyły dalszych informacji na temat mechanizmu tworzenia klastrów wody w porach i wskazały, że ich wielkość rośnie ze spadkiem ilości tlenu na powierzchni. Woda ma w porach strukturę uporządkowaną krótkozasięgowo z wiązaniami wodorowymi. Prostszy sposób opisu danych doświadczalnych sorpcji wody na dwóch utlenionych węglach aktywnych przedstawił Slasi i in. [158]. Autorzy symulowali adsorpcję wody na węglu zawierającym szczelinowe pory z grupami karbonylowymi rozmieszczonymi przypadkowo na powierzchni. Próbowano tak wygenerować izotermę teoretyczną, aby uzyskać zgodność z eksperymentalną zmieniając gęstość grup na powierzchni. Badania wpływu topologii powierzchni na adsorpcję wody na graficie (298 K) w oparciu o GCMC przedstawiono w pracy [159]. Autorzy rozważali wpływ położenia grup OH na powierzchni na mechanizm adsorpcji wody. Zastosowano model potencjału analogiczny do stosowanego wcześniej przez Mullera i in. [151]. Symulowane wielkości adsorpcji i kształty izoterm adsorpcji w porach zależały od ilości i położenia grup. Izoterm przesuwają się w kierunku niższych ciśnień ze wzrostem ilości grup lub, gdy grupy lokują się w środku poru. Zawsze obecna jest histereza zależna od ilości i położenia grup. Przetestowano jeden układ doświadczalny, a zgodność danych symulowanych i eksperymentalnych uzyskano zakładając, że grupy lokują się w środku poru. Paci i in. [160] opracowali metodę MC generowania struktur utlenionego grafitu. Autorzy umieszczali grupy epoksydowe i hydroksylowe na powierzchni grafenowej. Optymalizacja geometrii takich struktur (metoda MD) pozwoliła na obliczenie ich energii. Następnie dokonano wyboru struktur o najniższej energii stosując metodę MC, czyli pozwalając również na akceptację struktur o wysokich energiach tak długo, dopóki nie uzyskano obserwowanej eksperymentalnie zawartości grup powierzchniowych. Badano także struktury zdefektowane. Stwierdzono, że wbudowywanie grup prowadzi do fałdowania powierzchni. Liu i Monson [106] zaprezentowali ostatnio wyniki badań symulacji komputerowych adsorpcji wody na modelu „płytkowym” węgla proponowanym przez Segarre i Glandta [105]. Na obrzeżach płytek w sposób losowy wbudowano grupy karbonylowe. Celem badań było odtworzenie danych doświadczalnych adsorpcji-desorpcji wody mierzonych na węglu BPL, co zakończyło się powo-

dzeniem. Testowano dwa modele wody. Oba dobrze przewidywały kształty izoterm i histerezę. Mechanizm adsorpcji polega na asocjacji cząsteczek wody na grupach funkcyjnych. Dalszym etapem jest propagacja wiązań wodorowych, która rozpoczyna się od molekuł zaadsorbowanych na grupach. Desorpcja jest odwracalna, a histereza jest wynikiem braku pełnej równowagi. Bardzo interesująco wygląda porównanie różnych metod symulacyjnych i stwierdzenie dotyczące metody HPTMC. Wyniki autorów zaprzeczają pospolicie przyjętemu twierdzeniu, jakoby metoda temperingu prowadziła do ustalania się pełnego stanu równowagi. W opinii autorów niniejszego opracowania, wyniki te jednak powinny być traktowane z ostrożnością, gdyż Liu i Monson [106] nie przedstawili wpływu częstości przeskoków konfiguracyjnych między replikami na wyniki symulacji izoterm adsorpcji wody.

5. PERSPEKTYWY NA PRZYSZŁOŚĆ

Nie ulega wątpliwości, że dzięki symulacjom komputerowym model węgla staje się coraz bardziej realistyczny. Autorzy postulują, że badania podążą w kierunku modelowania oddziaływań elektrostatycznych między polarnymi molekułami adsorbatów a powierzchnią węgla, uwzględniania oddziaływań indukcyjnych adsorbat-powierzchnia, oraz wpływu adsorbentu na oddziaływania adsorbat-adsorbat (co dla przypadku adsorpcji atomów na sadzach jest problemem już rozwiązany [59, 161]). Ważnym jest także modelowanie anizotropii polaryzowalności „szkieletu” węglowego. W aspekcie modelowania struktury węglowej, jak wykazują najnowsze badania Snooka i in. [101], podczas modelowania RDF konieczne jest branie pod uwagę realistycznego potencjału oddziaływań węgiel-węgiel (np. potencjału zaproponowanego przez Marksa [117]), w celu eliminacji niekorzystnych energetycznie fragmentów struktury węglowej.

Wydaje się, że w najbliższym czasie wciąż będą rozwijane badania kwantowo-chemiczne nad procesami zachodzącymi na/w materiałach węglowych. Obliczenia te będą wykorzystywane do prawidłowego określania energii oddziaływań międzycząsteczkowych, reaktywności materiałów węglowych, itd. Jednym z intensywnie rozwijanych zagadnień będzie poszukiwanie ogólnych korelacji wiążących właściwości materiałów węglowych z reaktywnością i/lub właściwościami elektronowymi, na przykład w oparciu o teorię HSAB Pearsona [162–165]. Wykorzystanie obliczeń kwantowych do odtwarzania struktur węgla przy obecnej mocy obliczeniowej komputerów wydaje się wciąż zadaniem trudnym do zrealizowania [4, 166].

PODZIĘKOWANIA

Autorzy składają podziękowania Laboratorium Systemów Obliczeniowych w Toruniu oraz Poznańskiemu Centrum Superkomputerowo-Sieciowemu. Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008–2010 (grant nr. N N204 009934), 2008–2011 (grant nr. N N204 288634) jako projekty badawcze, oraz z grantu UMK nr 303-Ch.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Choma, M. Jaroniec, M. Kloske, *Wiad. Chem.*, 2005, **59**, 3.
- [2] M. Inagaki, J.M.D. Tascon, [w:] *Activated Carbon Surface in Environmental Remediation*, T.J. Bandosz, ed., Elsevier, Amsterdam, 2006, 49.
- [3] R.E. Franklin, *Proc. Royal Soc. A*, 1951, **209**, 196.
- [4] T.J. Bandosz, M.J. Biggs, K.E. Gubbins, Y. Hattori, T. Iiyama, K. Kaneko, J. Pikunic, K.T. Thomson, [w:] *Chemistry and Physics of Carbon*, L.R. Radovic, ed., vol. 28, Marcel Dekker Inc., Nowy Jork, 2003, 97.
- [5] T.H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Science of Carbon Materials*, Universidad de Alicante, Alicante, 2000.
- [6] M. Inagaki, *Tanso*, 1985, **122**, 144.
- [7] E. Fitzer, *Cont. Top. Polym. Sci.*, 1984, **5**, 101.
- [8] P.J.F. Harris, [w:] *Chemistry and Physics of Carbon*, L.R. Radovic, ed., vol. 28, Marcel Dekker Inc., Nowy Jork, 2003, 2.
- [9] T.H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [10] R.Ch. Bansal, M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, CRC, Boca Raton, 2005.
- [11] R. Setton, P. Bernier, S. Lefrant, eds., *Carbon Molecules and Materials*, Taylor and Francis, Nowy Jork, 2002.
- [12] P.J.F. Harris, [w:] *The Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K.H. Jürgen Buschow i inni, eds., Elsevier, Oxford, 2001.
- [13] A. Oberlin, M. Villey, A. Combaz, *Carbon*, 1980, **18**, 347.
- [14] H. Jankowska, A. Świątkowski, J. Choma, *Węgiel aktywny*, WNT, Warszawa, 1985.
- [15] A. Jankowska, A. Świątkowski, L. Starostin, J. Ławrinienko-Omiczyńska, *Adsorpcja jonów na węglu aktywnym*, PWN, Warszawa, 1991.
- [16] A. Burian, A. Ratuszna, J.C. Dore, S.W. Howells, *Carbon*, 1998, **36**, 1613.
- [17] A.P. Terzyk, *Badanie oddziaływań międzycząsteczkowych w układzie: adsorbat – mikroporowaty węgiel aktywny*, rozprawa doktorska. UMK, Toruń, 1995.
- [18] E. Fuente, J.A. Menendez, D. Suarez, M.A. Montes-Moran, *Langmuir*, 2003, **19**, 3505.
- [19] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel i inni, *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh, PA, 1998.
- [20] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graph.*, 1996, **14**, 33.
- [21] <http://www.ks.uiuc.edu/research/vmd/>
- [22] C.A. Leon y Leon, L.R. Radovic, [w:] *Chemistry and Physics of Carbon*, L.R. Radovic, ed., vol. 24, Marcel Dekker Inc., Nowy Jork, 2003, 213.
- [23] E. Fuente, J.A. Menendez, D. Suarez, M.A. Montes-Moran, *Langmuir*, 2003, **19**, 3505.
- [24] D. Suarez, J.A. Menendez, E. Fuente, M.A. Montes-Moran, *Langmuir*, 1999, **15**, 3897.
- [25] A. Contescu, M. Vass, C. Contescu, K. Putyera, J.A. Schwarz, *Carbon*, 1998, **36**, 247.
- [26] Y. El-Sayed, T. Bandosz, *Langmuir*, 2002, **18**, 3213.

- [27] H. Jankowska, L. Starostin, *Przem. Chem.*, 1985, **64**, 305.
- [28] A.P. Terzyk, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2004, **275**, 9.
- [29] N. Quirke, ed., *Adsorption and Transport at the Nanoscale*, Taylor and Francis, Boca Raton, 2006.
- [30] K.E. Gubbins, N. Quirke, eds., *Nanomolecular Simulation and Industrial Applications*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam 1996
- [31] D.D. Do, H.D. Do, *Adsorp. Sci. Technol.*, 2003, **21**, 389.
- [32] D.C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [33] M. Miyahara, T. Yoshioka, M. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 8124.
- [34] A. Patrykiewicz, *Wprowadzenie do Metody Monte Carlo*, UMCS, Lublin, 1998.
- [35] Q. Yan, J.J. de Pablo, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 9509.
- [36] A.Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.*, 1987, **61**, 813.
- [37] A.V. Neimark, A. Vishnyakov, *Phys. Rev. E*, 2000, **62**, 4611.
- [38] P.A. Gauden, A.P. Terzyk, *Zarys teorii adsorpcji par i gazów w mikroporach materiałów węglowych*, WChIR, Warszawa, 2002.
- [39] J.K. Brennan, T.J. Bandosz, K.T. Thomson, K.E. Gubbins, *Colloids Surf. A*, 2001, **187–188**, 539.
- [40] M. Jaroniec, R. Madey, *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [41] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, Londyn, 1982.
- [42] D.D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, Londyn, 1998.
- [43] W. Rudziński, D.H. Everett, *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, Nowy Jork, 1992.
- [44] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, San Diego, 1999.
- [45] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, Dordrecht, 2004.
- [46] J. Ościk, *Adsorpcja*, PWN, Warszawa, 1979.
- [47] J. Klinik, *Tekstura porowatych ciał stałych*, Wyd. AGH, Kraków, 2000.
- [48] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Pure Appl. Chem.*, 1994, **66**, 1739.
- [49] J.H. DeBoer, *The Structure and Properties of Porous Materials*, Butt. Sci. Publ., Londyn, 1958.
- [50] P.A. Gauden, A.P. Terzyk, M. Jaroniec, P. Kowalczyk, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2007, **310**, 205.
- [51] Inter-Laboratory Trial of the Assessment of the Pore Volume Distributions of Four Activated Carbon, <http://www.waterquality.crc.org.au>.
- [52] A.P. Terzyk, G. Rychlicki, S. Biniak, J.P. Łukaszewicz, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2003, **257**, 13.
- [53] M.J. Biggs, A. Buts, D. Williamson, *Langmuir*, 2004, **20**, 5786.
- [54] M.J. Biggs, A. Buts, D. Williamson, *Langmuir*, 2004, **20**, 7123.
- [55] Q. Cai, A. Buts, M.J. Biggs, N.A. Seaton, *Langmuir*, 2007, **23**, 8430.
- [56] M.J. Biggs, A. Buts, *Mol. Simul.*, 2006, **32**, 579.
- [57] M.J. Biggs, A.V. Buts, *Proceedings of the International Carbon Conference*, Aberdeen, 2006.
- [58] D.D. Do, D. Nicholson, H.D. Do, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**, 5580.
- [59] G.R. Birkett, D.D. Do, *Adsorption*, 2007, **13**, 407.
- [60] D.D. Do, H.D. Do, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 17531.
- [61] A. Wongkoblap, D.D. Do, *Carbon*, 2007, **45**, 1527.
- [62] K.T. Thomson, K.E. Gubbins, *Langmuir*, 2000, **16**, 5761.
- [63] J. Pikunic, C. Clinard, N. Cohaut, K.E. Gubbins, J.-M. Guet, R.J.-M. Pellenq, I. Rannou, J.-N. Rouzaud, *Langmuir*, 2003, **19**, 8565.
- [64] J. Pikunic, K.E. Gubbins, R.J.-M. Pellenq, N. Cohaut, I. Rannou, J.-M. Guet, C. Clinard, J.-N. Rouzaud, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **196**, 98.

- [65] J. Pikunic, R.J.-M. Pellenq, K.T. Thomson, J.-N. Rouzaud, P. Levitz, K.E. Gubbins, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, **132**, 647.
- [66] J. Pikunic, P. Llewellyn, R.J.-M. Pellenq, K.E. Gubbins, *Langmuir*, 2005, **21**, 4431.
- [67] S.K. Jain, J. Fuhr, R.J.-M. Pellenq, J. Pikunic, C. Bichara, K.E. Gubbins, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2006, **160**, 169.
- [68] S.K. Jain, J. Pikunic, R.J.-M. Pellenq, K.E. Gubbins, *Adsorption*, 2005, **11**, 355.
- [69] S.K. Jain, R.J.-M. Pellenq, J.P. Pikunic, K.E. Gubbins, *Langmuir*, 2006, **22**, 9942.
- [70] P.J.F. Harris, S.C. Tsang, *Phil. Mag. A*, 1997, **76**, 667.
- [71] P.J.F. Harris, *Int. Mater. Rev.*, 1997, **42**, 206.
- [72] P.J.F. Harris, A. Burian, S. Duber, *Phil. Mag. Lett.*, 2000, **80**, 381.
- [73] P.J.F. Harris, *Crit. Rev. Sol. State Mat. Sci.*, 2005, **30**, 235.
- [74] S.C. Tsang, P.J.F. Harris, J.B. Claridge, M.L.H. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1993, **90**, 1519.
- [75] P.J.F. Harris, [w:] *Carbon Materials – Theory and Practice*, Artur P. Terzyk, Piotr A. Gauden, P. Kowalczyk, eds., Research Signpost, in press.
- [76] A.P. Terzyk, S. Furmaniak, P.A. Gauden, P.J.F. Harris, J. Włoch, P. Kowalczyk, *J. Phys. Cond. Matt.*, 2007, **19**, 406208.
- [77] A.P. Terzyk, S. Furmaniak, P.J.F. Harris, P.A. Gauden, J. Włoch, P. Kowalczyk, G. Rychlicki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 5919.
- [78] N.S. Gurfein, D.P. Dobychin, L.S. Koplienko, *Zh. Fiz. Khim.*, 1970, **44**, 741.
- [79] F. Stoeckli, *Helv. Chim. Acta*, 1974, **57**, 2195.
- [80] D.H. Everett, J.C. Powl, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1976, **72**, 619.
- [81] W.A. Steele, *Surf. Sci.*, 1973, **36**, 317.
- [82] P.A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particles Technology*, Micromeritics Instrument Corp.: Norcross, GA, 1997.
- [83] P.A. Gauden, A.P. Terzyk, P. Kowalczyk, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2006, **300**, 453.
- [84] A.D. Crowell, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1397.
- [85] M. Heuchel, M. Jaroniec, *Langmuir*, 1995, **11**, 4532.
- [86] M. Borówko, [w:] *Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis*, J. Toth, ed., Dekker, Nowy Jork, 2002, 105.
- [87] M.J. Bojan, W.A. Steele, *Surf. Sci.*, 1988, **199**, L395.
- [88] M.J. Bojan, W.A. Steele, *Carbon*, 1998, **36**, 1417.
- [89] G.M. Davies, N.A. Seaton, *Carbon*, 1998, **36**, 1473.
- [90] M.J. Bojan, R. van Slooten, W.A. Steele, *Sep. Sci. Technol.*, 1992, **27**, 1837.
- [91] S. Furmaniak, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, M. Jaroniec, w recenzji.
- [92] A. Wongkoblap, D.D. Do, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2006, **297**, 1.
- [93] A.R. Turner, N. Quirke, *Carbon*, 1998, **36**, 1439.
- [94] M.W. Maddox, N. Quirke, K.E. Gubbins, *Mol. Simul.*, 1997, **19**, 267.
- [95] Th. Roussel, A. Didion, R.J.-M. Pellenq, R. Gadiou, Ch. Bichara, C. Vix-Guterl, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 15863.
- [96] T. Roussel, R.J.-M. Pellenq, C. Bichara, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 235418.
- [97] A. Kumar, R.F. Lobo, N.J. Wagner, *Carbon*, 2005, **43**, 3099.
- [98] P. Zetterstrom, S. Urbonaitė, F. Lindberg, R.G. Delaplane, J. Leis, G. Svensson, *J. Phys. Cond. Matt.*, 2005, **17**, 3509.
- [99] T.C. Petersen, I.K. Snook, I. Yarovsky, D.G. McCulloch, B. O'Malley, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 802.
- [100] G. Opletal, T.C. Petersen, D.G. McCulloch, I.K. Snook, I. Yarovsky, *J. Phys. Cond. Matt.*, 2005, **17**, 2605.

- [101] G. Opletal, T. Petersen, B. O'Malley, I. Snook, D.G. McCulloch, N.A. Marks, I. Yarovsky, *Mol. Simul.*, 2002, **28**, 927.
- [102] T.X. Nguyen, S.K. Bhatia, *Adsorption*, 2007, **13**, 307.
- [103] V. Petkov, R.G. DiFrancesco, S.J.L. Billinge, M. Acharya, H.C. Foley, *Phil. Mag. B*, 1999, **79**, 1519.
- [104] V.A. Bakaev, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 1401.
- [105] E.I. Segarra, E.D. Glandt, *Chem. Eng. Sci.*, 1994, **49**, 2953.
- [106] J.-C. Liu, P.A. Monson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 5649.
- [107] J.R. Dahn, W. Xing, Y. Gao, *Carbon*, 1997, **35**, 825.
- [108] N.A. Seaton, S.P. Friedman, J.M.D. MacElroy, B.J. Murphy, *Langmuir*, 1997, **13**, 1199.
- [109] J.M.D. MacElroy, S.P. Friedman, N.A. Seaton, *Chem. Eng. Sci.*, 1999, **54**, 1015.
- [110] M. Biggs, P. Agarwal, *Phys. Rev. A*, 1992, **46**, 3312.
- [111] M. Biggs, P. Agarwal, *Phys. Rev. E*, 1994, **49**, 531.
- [112] K. Kaneko, C. Ishii, H. Kanoh, Y. Hanzawa, N. Setoyama, T. Suzuki, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 1998, **76–77**, 295.
- [113] J.N. Rouzaud, C. Clinard, *Fuel Process. Technol.*, 2002, **77–78**, 229.
- [114] R.L. McGreevy, L. Pusztai, *Mol. Simul.*, 1988, **1**, 359.
- [115] J. Pikunic, C. Clinard, N. Cohaut, K.E. Gubbins, J.-M., Guet, R.J.-M. Pellenq, I. Rannou, J.-N. Rouzaud, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2002, **144**, 19.
- [116] T. Petersen, I. Yarovsky, I. Snook, D.G. McCulloch, G. Opletal, *Carbon*, 2004, **42**, 2457.
- [117] N.A. Marks, *J. Phys. Cond. Matt.*, 2002, **14**, 2901.
- [118] T.X. Nguyen, S.K. Bhatia, S.K. Jain, K.E. Gubbins, *Mol. Simul.*, 2006, **32**, 567.
- [119] T.X. Nguyen, S.K. Bhatia, *Langmuir*, 2008, **24**, 146.
- [120] J.K. Brennan, K.T. Thomson, K.E. Gubbins, *Langmuir*, 2002, **18**, 5438.
- [121] B. Coasne, K.E. Gubbins, F.R. Hung, S.K. Jain, *Mol. Simul.*, 2006, **32**, 557.
- [122] B. Coasne, S.K. Jain, K.E. Gubbins, *Mol. Phys.*, 2006, **104**, 3491.
- [123] S.K. Jain, K.E. Gubbins, R.J.-M. Pellenq, J.P. Pikunic, *Carbon*, 2006, **44**, 2445.
- [124] M. Acharya, M.S. Strano, J.P. Mathews, S.J.L. Billinge, V. Petkov, S. Subramoneyk, H.C. Foley, *Phil. Mag. B*, 1999, **79**, 1499.
- [125] M.A. Smith, H.C. Foley, R.F. Lobo, *Carbon*, 2004, **42**, 2041.
- [126] A. Goel, P.V. Hebgan, J.B. Vander Sande, J.B. Howard, *Carbon*, 2002, **40**, 177.
- [127] F. Cataldo, *Carbon*, 2002, **40**, 157.
- [128] G. Rychlicki, *Rola chemizmu powierzchni węgla w procesach adsorpcji i katalizy*, UMK, Toruń, 1985.
- [129] S. Bhattacharya, K.E. Gubbins, *Langmuir*, 2006, **22**, 7726.
- [130] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1983, **16**, 470.
- [131] L.V. Gelb, K.E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Śliwiska-Bartkowiak, *Rep. Prog. Phys.*, 1999, **62**, 1573.
- [132] D.D. Do, C. Nguyen, H.D. Do, *Colloids Surf. A*, 2001, **187–188**, 51.
- [133] A.P. Terzyk, P.A. Gauden, P. Kowalczyk, *Carbon*, 2002, **40**, 2879.
- [134] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373.
- [135] M.M. Dubinin, *Adsorpcja i porowatość*, WAT, Warszawa, 1975.
- [136] S. Gavalda, K. Kaneko, K.T. Thompson, K.E. Gubbins, *Colloids Surf. A*, 2001, **187–188**, 531.
- [137] L.E. Cascarini de Torre, E.J. Bottani, *Langmuir*, 1997, **13**, 3499.
- [138] A.L. Mackay, H. Terrones, *Nature*, 1991, **352**, 762.
- [139] S.J. Townsend, T.J. Lenosky, D.A. Muller, C.S. Nichols, V. Elser, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**, 921.
- [140] M.V. Diudea, *J. Chem. Inf. Model.*, 2005, **45**, 1002.
- [141] R.B. King, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 15096.

- [142] P. Delhaes, [w:] *Carbon Molecules and Materials*, R. Setton, P. Bernier, S. Lefrant, ed., Taylor and Francis, Nowy Jork, 2002, 51.
- [143] F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, Ch. Yu, B. Tu, D. Zhao, J. Am. Chem. Soc., 2005, **127**, 13508.
- [144] P. Kowalczyk, R. Hołyst, M. Terrones, H. Terrones, Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, **9**, 1.
- [145] <http://www.lsbu.ac.uk/water/models.html>
- [146] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, J. Hermans, [w:] *Intermolecular Forces*, B. Pullman, Ed., Reidel, Dordrecht, 1981, 331.
- [147] H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, T.P. Straatsma, J. Phys. Chem., 1987, **91**, 6269.
- [148] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein, J. Chem. Phys., 1983, **79**, 926.
- [149] M.W. Mahoney, W.L. Jorgensen, J. Chem. Phys., 2000, **112**, 8910.
- [150] M. Maddox, D. Ulberg, K.E. Gubbins, Fluid Phase Equil., 1995, **104**, 145.
- [151] E.A. Muller, L.F. Rull, L.F. Vega, K.E. Gubbins, J. Phys. Chem., 1996, **100**, 1189.
- [152] E.A. Muller, K.E. Gubbins, Carbon, 1998, **36**, 1433.
- [153] C.L. McCallum, T.J. Bandosz, S.C. McGrother, E.A. Muller, K.E. Gubbins, Langmuir, 1999, **15**, 533.
- [154] D. Wang, A. Sakoda, M. Suzuki, Adsorption, 1999, **5**, 97.
- [155] C.H. Turner, J. Pikunic, K.E. Gubbins, Mol. Phys., 2001, **99**, 1991.
- [159] M. Jorge, Ch. Schumacher, N.A. Seaton, Langmuir, 2002, **18**, 9296.
- [157] T. Ohba, K. Kaneko, J. Phys. Chem. C, 2007, **111**, 6207.
- [158] A.M. Salsli, M. Jorge, F. Stoeckli, N.A. Seaton, Carbon, 2004, **42**, 1947.
- [159] A. Wongkoblap D.D. Do, J. Phys. Chem. B, 2007, **111**, 13949.
- [160] J.T. Paci, T. Belytschko, G.C. Schatz, J. Phys. Chem. C, 2007, **111**, 18099.
- [161] G. Birkett, D.D. Do, [w:] *Carbon Materials – Theory and Practice*, Artur P. Terzyk, Piotr A. Gauden, P. Kowalczyk, eds., Research Signpost, in press.
- [162] P.A. Gauden, M. Wiśniewski, Appl. Surf. Sci., 2007, **253**, 5726.
- [163] M. Wiśniewski, P.A. Gauden, Adsorp. Sci. Technol., 2006, **24**, 389.
- [164] A.P. Terzyk, M. Wiśniewski, P.A. Gauden, G. Rychlicki, S. Furmaniak, J. Colloid Interf. Sci., 2008, **320**, 40.
- [165] M. Wiśniewski, A.P. Terzyk, [w:] *Carbon Materials – Theory and Practice*, Artur P. Terzyk, Piotr A. Gauden, P. Kowalczyk, eds., Research Signpost, in press.
- [166] P.B. Balbueana, J.M. Seminario, eds., *Nanomaterials: Design and Simulation*, Elsevier, Amsterdam, 2007.

Praca wpłynęła do Redakcji 11 lutego 2008

MAGNETYCZNE ODDZIAŁYWANIA NADWYMIENNE PRZEZ WIĄZANIA WODOROWE

MAGNETIC INTERACTIONS THROUGH HYDROGEN BONDS

Maria Korabik

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

Abstract

Zestawienie użytych skrótów i oznaczeń

Wstęp

1. Metoda badań i podstawowe wielkości charakteryzujące właściwości magnetyczne
2. Paramagnetyczne kompleksy miedzi(II)
3. Wprowadzenie do magnetycznych oddziaływań nadwymiennych
 - 3.1. Oddziaływania magnetyczne w dimerycznych kompleksach miedzi(II)
 - 3.2. Ferromagnetyczne sprzężenie spinów
4. Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe w sieci krystalicznej kompleksów
5. Korelacja magnetyczno-strukturalna w wybranych przykładowo kompleksach
 - 5.1. System wiązań wodorowych, jako jedyna możliwa droga magnetycznych oddziaływań nadwymiennych
 - 5.2. Kompleksy, w których mostek łączący jony paramagnetyczne nie stanowi drogi oddziaływań magnetycznych
 - 5.3. Jak obecność wiązań wodorowych modyfikuje istniejące oddziaływania magnetyczne?
 - 5.4. Magnetyzm molekularny rodników nitroksylowych z międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym
 - 5.5. Silne oddziaływania antyferromagnetyczne poprzez mostek (HO \cdots H \cdots OH)
 - 5.6. Rola wiązań wodorowych w nowych materiałach magnetycznych tzw. „single-molekule-magnets” SMMs.

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr Maria Korabik – od 1993 r. adiunkt w Zakładzie Dydaktyki Chemii i Zespole Badawczym Magnetyzmu Molekularnego i Nowych Materiałów, Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Jej zainteresowania naukowe skupiają się wokół właściwości magnetycznych związków koordynacyjnych. Jest współautorem 41 publikacji, w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i 27 prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych. Członek PTChem i sekretarz Sekcji Chemii Koordynacyjnej i Nieorganicznej PTChem.

ABSTRACT

Hydrogen bonds play a key role in interactions in biological structures, supramolecular chemistry, and crystal engineering [28, 29]. The development of supramolecular structure created by hydrogen bonds is a new challenge for the synthesis of materials, in order to study their magnetic behaviour [59, 62]. A role played by hydrogen bonds in the transmission of magnetic interactions is still not fully understood, but the number of magnetically coupled hydrogen-bonded systems is growing.

The present paper describes magnetic properties of copper(II) complexes [33] with nitrobenzoate and salicylate ligands where the system of hydrogen bonds $O-H\cdots O$ is the only path of magnetic interaction. Magnetic measurements in the temperature range 1.8–300 K show magnetic phase-transition at 6 K to antiferromagnetically coupled Cu^{II} dimers with singlet-triplet energy gap $2J = -6.26 \text{ cm}^{-1}$.

A variety of different supramolecular hydrogen bond structures [27, 33–52, 57–62] and significant changes in their magnetic properties were analyzed to show the role of hydrogen bonds in magnetic interactions. Magnetostructural correlation has been made taking into account both covalently bridging ligand and the existence of intermolecular hydrogen bonds. An evidence for hydrogen-bond-mediated exchange coupling has been observed in magnetic study as well as in DFT calculations [40, 48].

Intermolecular interaction has been generally treated as a nuance, but today, it has established itself as an important functional tool, tunable at will [59] in the design of nanosized magnetic materials and their dimensionally-expanded compounds [57–62]. Intermolecular magnetic exchange interactions through hydrogen bonds, can have a large influence on the quantum properties of single molecular magnets SMMs [59]. Hydrogen bonding leads to coupling of the magnetic effects of individual SMMs units and to different quantum behaviour. Even very weak hydrogen bond inter-molecular interactions demonstrate a possibility of switching from an original nanosized magnetic system to a correlated system, for example, from single molecule magnet SMM to single chain magnet SCM or from such nanosized magnets to a bulk magnet [59].

Keywords: copper(II) complexes, intermolecular magnetic exchange interactions, hydrogen bonds, nanosized magnetic materials

Słowa kluczowe: kompleksy miedzi(II), międzycząsteczkowe oddziaływania nadwymienne, wiązania wodorowe, nowe materiały magnetyczne – nanomagnetyki

ZESTAWIENIE UŻYTYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

2-NO ₂ Bz	– anion kwasu 2-nitrobenzoesowego
3-NO ₂ Bz	– anion kwasu 3-nitrobenzoesowego
4-NO ₂ Bz	– anion kwasu 4-nitrobenzoesowego
3,5-(NO ₂) ₂ Sal	– anion kwasu 3,5-dinitrosalicylowego
5-MeOSal	– anion kwasu 5-metoksysalicylowego
OAc	– anion kwasu octowego
Adip	– anion kwasu adypinowego
DMF	– dimetyloformamid
nia	– nikotynamid
denia	– dietylonikotynamid
bpm	– bipyrymidyna
py	– pirydyna
SMMs	– magnesy cząsteczkowe (ang. <i>single molecule magnets</i>)
zJ	– parametr wymiany, charakteryzujący oddziaływania magnetyczne pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami w sieci krystalicznej, z – liczba sąsiadujących cząsteczek
$N\alpha$	– paramagnetyzm niezależny od temperatury, (paramagnetyzm van Vlecka)
Σdia	– suma poprawek diamagnetycznych
M.B.	– magneton Bohra, jednostka efektywnego momentu magnetycznego
HOMO	– najwyższy zajęty orbital molekularny (ang. <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)

WSTĘP

Oddziaływania magnetyczne obserwowane w związkach kompleksowych są tematem działu chemii koordynacyjnej, nazywanego magnetyzmem molekularnym [1]. W ostatnich latach cieszy się on bardzo dużym zainteresowaniem, z uwagi na poszukiwanie nowych, wielofunkcyjnych materiałów, charakteryzujących się tzw. „pamięcią magnetyczną”. Magnetyzm molekularny to dziedzina multidyscyplinarna, obejmuje syntezę chemiczną i badania magnetyczne, wykorzystujące zjawiska i metody fizyczne. Wyjaśnienie obserwowanych właściwości bazuje na strukturze krystalicznej, teoretycznych modelach chemii kwantowej, oraz obliczeniach z wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów. Magnetyzm molekularny związany jest z izolowanymi cząsteczkami i z układami, w których wielowymiarowa struktura umożliwia oddziaływania magnetyczne powodujące uporządkowanie magnetyczne antyferro- czy ferromagnetyczne.

Magnetyki molekularne to grupa materiałów magnetycznych, bazująca m.in. na związkach koordynacyjnych, w których metal przejściowy stanowi zlokalizowane centrum momentu magnetycznego, a organiczne ligandy, jeśli występują jako mostki, stanowią drogę magnetycznych oddziaływań nadwymiennych. Są to związki zsyntezowane na drodze chemicznej, o różnej strukturze krystalicznej: od monomerów po związki dwu-, trój- i wielordzeniowe, tworzące polimery (1-D), układy dwu- (2-D) i trójwymiarowe (3-D).

Badania magnetyczne w szerokim zakresie temperatury 1,8–300 K pozwalają na wyznaczenie zależności temperaturowej momentu magnetycznego, a tym samym na stwierdzenie charakteru i siły oddziaływań magnetycznych między niesparowanymi elektronami jonów centralnych. W kompleksach metali d- elektronowych są to przede wszystkim oddziaływania magnetyczne nadwymiennie, czyli zachodzące poprzez orbitale ligandów mostkowych.

Nadwymienny charakter oddziaływań [2–3] potwierdza korelacja magnetyczno-strukturalna, pokazująca wpływ parametrów, takich jak kąt mostkowy, długość mostka i liczba mostków, na charakter i siłę oddziaływań. Ostatnio coraz częściej zwraca się uwagę na udział wiązań niekowalencyjnych, w tym wiązań wodorowych w pośredniczeniu oddziaływaniom magnetycznym.

Celem niniejszego artykułu jest zwrócenie uwagi na rolę wiązań wodorowych w magnetochemii. Przedstawione wyniki są przeglądem badań własnych oraz wybranych z literatury najciekawszych zagadnień, dotyczących tematyki magnetycznych oddziaływań nadwymiennych, ze szczególnym uwzględnieniem roli wiązań wodorowych.

1. METODA BADAŃ I PODSTAWOWE WIELKOŚCI CHARAKTERYZUJĄCE WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE

Właściwości magnetyczne związków koordynacyjnych zależą [4] głównie od:

1. spektroskopowego stanu podstawowego jonu centralnego – liczby niesparowanych elektronów,
2. symetrii i siły pola krystalicznego ligandów,
3. parametrów strukturalnych.

Najbardziej popularną metodą badań magnetycznych w ostatnim czasie jest metoda SQUID (ang. *Superconducting QUantum Interference Device* – nadprzewodzący interferometr kwantowy, magnetometr SQUID, system *MPMS* – *magnetic property measurement system*). Urządzenie pozwala wyznaczać namagnesowanie próbki M , w zakresie temperatur 1,8–300 K, przy stałej, wybranej wartości pola magnetycznego (najczęściej $H = 0,5 \text{ T} = 5000 \text{ Oe}$), a także zależność namagnesowania próbki w funkcji natężenia pola magnetycznego, o kierunku dodatnim lub ujemnym, w zakresie pola $-5 \text{ T} - 5 \text{ T}$.

Badaniom poddaje się próbkę proszkową związku o masie m . Z wyznaczonego namagnesowania można następnie obliczyć podatność magnetyczną gramową – χ_g i molową – χ_m oraz efektywny moment magnetyczny – μ_{eff} z następujących zależności:

$$\chi_g = \frac{M}{m \cdot H}, \chi_m^{\text{corr}} = \chi_g \cdot M_w - (\sum dia + N\alpha), \mu_{\text{eff}} = 2,83 \sqrt{\chi_m^{\text{corr}} T}$$

gdzie χ_m^{corr} jest podatnością molową skorygowaną o diamagnetyzm poszczególnych atomów, jonów ($\sum dia$) oraz o paramagnetyzm van Vlecka ($N\alpha$) [5].

O właściwościach magnetycznych informują zależności temperaturowe podatności magnetycznej i momentu magnetycznego. Bardzo często przedstawia się i interpretuje także temperaturową zależność iloczynu $\chi_m T$. Korelacja magnetyczno-strukturalna pozwala na dokładne wyjaśnienie obserwowanych właściwości magnetycznych.

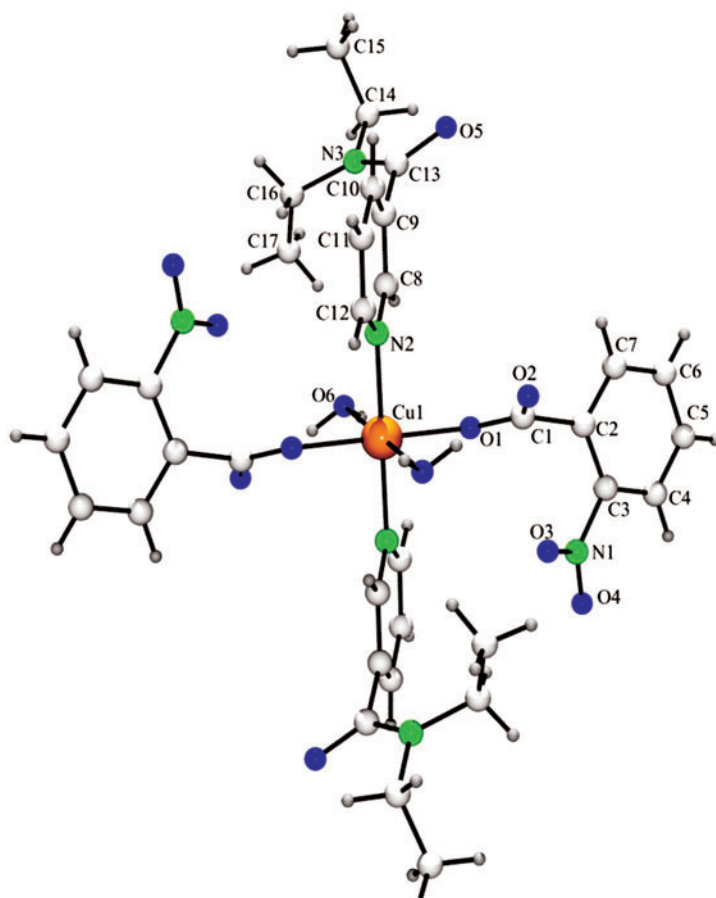
2. PARAMAGNETYCZNE KOMPLEKSY MIEDZI(II)

W zrozumieniu istoty oddziaływań magnetycznych dużą rolę odegrały badania kompleksów miedzi(II), w tym karboksylanowe kompleksy, charakteryzujące się wielką różnorodnością pod względem magnetycznym i strukturalnym, wykazujące różne możliwości koordynacyjne grup karboksylowych oraz plastyczność sfery koordynacyjnej samego jonu Cu^{II} [6]. Związki te są także ciekawym obiektem badań magnetycznych, z uwagi na tylko jeden niesparowany elektron (struktura $3d^9$, $S = 1/2$) i „zamrożenie momentu orbitalnego” [1], co pozwala na odniesienie wyznaczonego

eksperymentalnie momentu magnetycznego bezpośrednio do momentu spinowego:

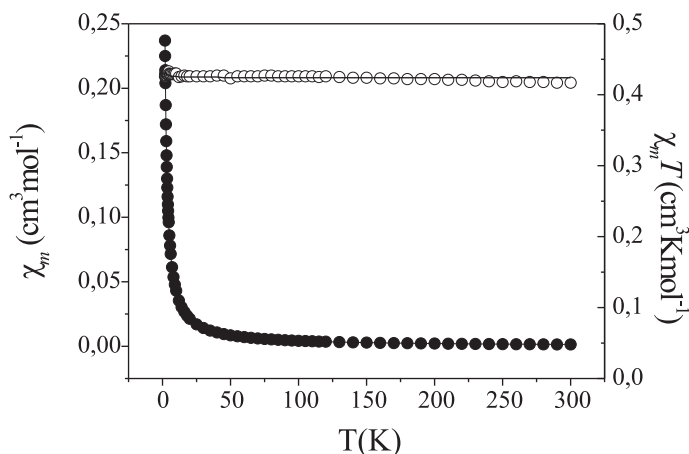
$$\mu_s = 2\sqrt{S(S+1)}.$$

Spośród karboksylanowych kompleksów miedzi(II) większość stanowią kompleksy monomeryczne. Ligandy są wówczas skoordynowane do jednego centrum miedziowego o spinie $S = 1/2$, które decyduje o właściwościach magnetycznych. Zbadano szereg karboksylanowych, monomerycznych kompleksów z anionami, pochodnymi kwasu nikotynowego [7], salicylowego [8], nitrobenzoesowego [9, 10], stanowiących kompleksy monomeryczne. Z badanych układów wybrano, jako przykład, kompleks Cu^{II} o składzie: $[\text{Cu}(2\text{-NO}_2\text{Bz})_2(\text{denia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Otoczenie jonu miedzi(II) stanowią dwa atomy tlenu dwóch grup karboksylowych anionów 2-nitrobenzoesowych ($2\text{-NO}_2\text{Bz}$), dwa azoty pirydynowe dwóch cząsteczek dietylonikotynamidu (denia) i dwa atomy tlenu, pochodzące od skoordynowanych dwóch cząsteczek wody (Rys. 1).



Rysunek 1. Struktura molekularna $[\text{Cu}(2\text{-NO}_2\text{Bz})_2(\text{denia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
Figure 1. Molecular structure of $[\text{Cu}(2\text{-NO}_2\text{Bz})_2(\text{denia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Kompleksy monomeryczne miedzi(II) są paramagnetykami charakteryzującymi się określonym przebiegiem podatności magnetycznej, w zależności od temperatury, oraz niezależnym temperaturowo momentem magnetycznym (Rys. 2).



Rysunek 2. Zależność temperaturowa χ_m (●) i $\chi_m T$ (○) dla kompleksu $[\text{Cu}(2\text{-NO}_2\text{Bz})_2(\text{denia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (linia ciągła przedstawia zależność teoretyczną, uzyskaną metodą minimalizacji funkcji, dla parametrów: $g = 2,15$; $zJ = -0,06 \text{ cm}^{-1}$ i $R = 1,8 \cdot 10^{-4}$)

Figure 2. Temperature dependence of χ_m (●) and $\chi_m T$ (○) for $[\text{Cu}(2\text{-NO}_2\text{Bz})_2(\text{denia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex (solid line represents the calculated curve for the parameters: $g = 2.15$, $zJ = -0.06 \text{ cm}^{-1}$ i $R = 1.8 \cdot 10^{-4}$)

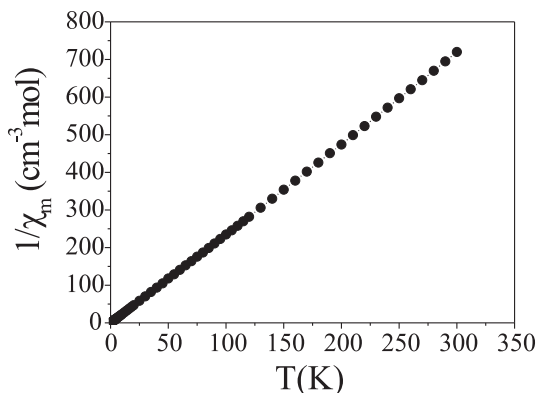
Spełnione jest prawo Curie-Weissa: $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ (C jest stałą Curie, równą

$C = \frac{Ng^2\beta^2 S(S+1)}{3k}$, $S = 1/2$, θ – stałą Weissa), [1] temperaturowa zależność odwrotności podatności magnetycznej w całym mierzonym zakresie temperatur 1,8–300 K, jest prostoliniowa (Rys. 3).

Dla kompleksów miedzi(II) nie stwierdzono wpływu momentu orbitalnego na wartości momentu eksperymentalnego [1], co znaczy, że mierzone wartości efektywnego momentu magnetycznego, są niewiele wyższe od momentu czysto spinowego (dla $S = 1/2$, $\mu_{so} = 1,73 \text{ M.B.}$), a różnica jest spowodowana symetrią i siłą pola krystalicznego.

Jest to bardzo ważna cecha kompleksów miedzi(II), ułatwiająca analizę obserwowanych, temperaturowych zależności właściwości magnetycznych. Dla idealnych paramagnetyków stała Weissa ma wartość 0 i wtedy spełnione jest prawo Curie, a prosta przedstawiająca zależność odwrotności podatności magnetycznej od temperatury przecina oś temperatury w punkcie 0. Kompleksy rzeczywiste paramagnetyczne spełniają jednak prawo Curie-Weissa [1], to znaczy, że w zakresie temperatur ciekłego helu, poniżej 5 K, obserwowane są bardzo niewielkie zmiany momentu magnetycznego, niewielki wzrost lub spadek, w stosunku do wartości obserwowana-

nych w temperaturze pokojowej. Stała Weissa przyjmuje niewielkie dodatnie lub ujemne wartości, dla kompleksu $[\text{Cu}(\text{2-NO}_2\text{Bz})_2(\text{denia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\theta = -1$ K. Tłumaczy się to występowaniem bardzo słabych oddziaływań magnetycznych między niesparowanymi elektronami centrów miedziowych, najczęściej z uwagi na obecność w sieci krystalicznej dodatkowych, niekwalencyjnych wiązań, np. wiązań wodorowych czy oddziaływań π - π stackingowych [8–11].



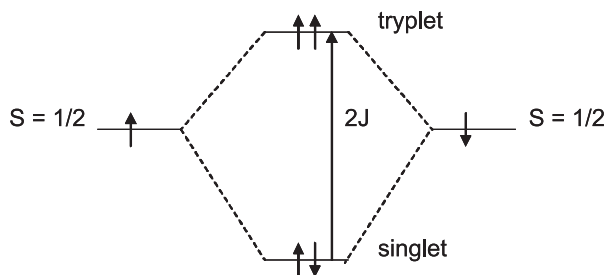
Rysunek 3. Zależność χ_m^{-1} (●) vs. T dla kompleksu $[\text{Cu}(\text{2-NO}_2\text{Bz})_2(\text{denia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Prawo Curie-Weissa, stała Curie – $C = 0,442 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, stała Weissa – $\theta = -1,0$ K)
 Figure 3. Plot of χ_m^{-1} (●) vs. T for $[\text{Cu}(\text{2-NO}_2\text{Bz})_2(\text{denia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex (Curie-Weiss law, Curie constant – $C = 0.442 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, Weiss constant – $\theta = -1.0$ K)

3. WPROWADZENIE DO MAGNETYCZNYCH ODDZIAŁYWAŃ NADWYMIENNYCH

Obserwowane właściwości magnetyczne kompleksów metali przejściowych, zawierających więcej niż jeden paramagnetyczny jon metalu, różnią się od oczekiwanych sumarycznych efektów poszczególnych składników (jonów z niesparowanymi elektronami). Jest to spowodowane sprzężeniem spinów niesparowanych elektronów i określane jest jako oddziaływania antyferro- lub ferromagnetyczne [1]. Oddziaływania antyferromagnetyczne powodują antyrównoległe porządkowanie spinów ($\downarrow\uparrow$), natomiast oddziaływania ferromagnetyczne powodują porządkowanie się spinów niesparowanych elektronów równoległe ($\uparrow\uparrow$) względem siebie, a efekt porządkowania widoczny jest w badanych, zależnych od temperatury, właściwościach magnetycznych. Oddziaływania w większości przypadków mają charakter nadwymienny, to znaczy zachodzą poprzez orbitale atomów mostkowych, stanowiących połączenia między paramagnetycznymi jonami.

3.1. ODDZIAŁYWANIA MAGNETYCZNE W DIMERYCZNYCH KOMPLEKSACH MIEDZI(II)

Kompleksy miedzi(II) o strukturze dimerycznej odegrały ważną rolę w wyjaśnieniu zjawiska sprzężenia spinów, czyli nadwymiernych oddziaływań magnetycznych pomiędzy paramagnetycznymi centrami jonów metali [1, 12–20]. Są one przykładem najprostszej sytuacji, gdzie dwa niesparowane elektrony, znajdujące się na dwóch paramagnetycznych jonach, są połączone ze sobą za pomocą organicznych cząsteczek mostków, które mogą pośredniczyć w wewnątrzcząsteczkowych oddziaływaniach magnetycznych i stabilizacji stanu podstawowego singletowego ($S = 0$), diamagnetycznego lub trypletowego ($S = 1$) (Schemat 1) [1].

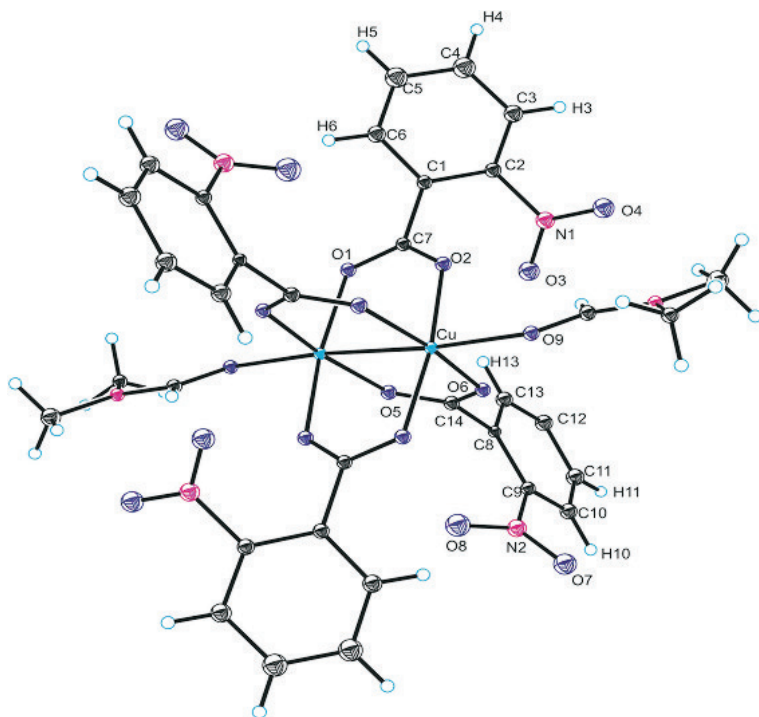


$$2J = E_S - E_T$$

Schemat 1

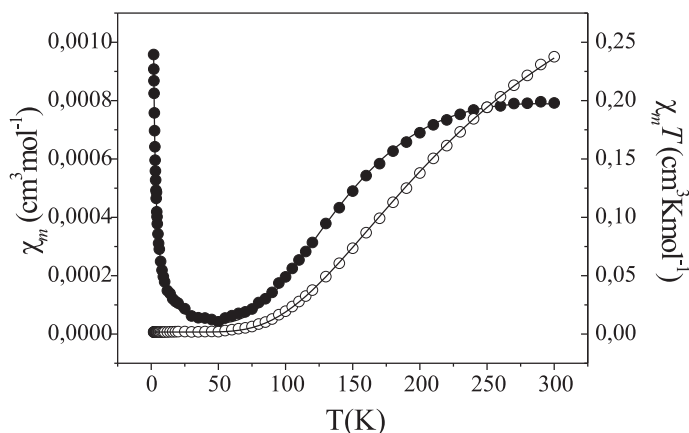
J jest parametrem wymiany, zawartym w Hamiltonianie Heisenberga-Diracavan Vlecka: $H = -2JS_1S_2$, $S_1 = S_2 = 1/2$ [1].

Na Rys. 4 przedstawiono przykładową strukturę krystaliczną dimerycznego kompleksu miedzi(II) z anionami kwasu 2-nitrobenzoesowego, wykrystalizowanego z dime-tyloformamidu (DMF) [21]. Bardzo często cząsteczki rozpuszczalnika zajmują piąte miejsce koordynacyjne wokół Cu^{II} , co widoczne jest i w tej strukturze. Kompleks $[\text{Cu}_2(2\text{-NO}_2\text{Bz})_4(\text{DMF})_2]$ przedstawia klasyczny typ struktury octanu miedzi(II) [4]. Badania dużej grupy karboksylanowych kompleksów miedzi(II) pozwoliły na dokładne określenie czynników decydujących o charakterze i sile magnetycznych oddziaływań nadwymiernych. Badania te potwierdziły nadwymierny charakter oddziaływań, pomimo niewielkiej odległości miedź-miedź, około 2,6 Å. Na charakter oddziaływań magnetycznych ma wpływ symetria orbitali jonów centralnych i atomów ligandów mostkowych, stanowiących drogę oddziaływań. Zgodnie z orbitalowym modelem oddziaływań nadwymiernych [1, 22, 23], antyferromagnetyczne oddziaływania są tym silniejsze, im pełniejsze jest nakładanie orbitali molekularnych.



Rysunek 4. Struktura molekularna kompleksu $[\text{Cu}_2(2\text{-NO}_2\text{Bz})_4(\text{DMF})_2]$
Figure 4. Molecular structure of $[\text{Cu}_2(2\text{-NO}_2\text{Bz})_4(\text{DMF})_2]$

Dimeryczne, czterostatkowe karboksylany miedzi(II) charakteryzują się silnym sprzężeniem antyferromagnetycznym spinów, a rezultatem tego jest maksimum podatności magnetycznej w zakresie temperatury pokojowej (Rys. 5). Silne nakładanie orbitali umożliwia konformacja *sys-syn* [2, 13] grup karboksylowych. Związki tego typu są antyferromagnetykami molekularnymi w zakresie temperatur od ciekłego azotu do temperatury pokojowej, natomiast poniżej temperatury ciekłego azotu stają się diamagnetyczne, z uwagi na obsadzenie tylko stanu singletowego (Schemat 1). Obserwowany w zakresie niskich temperatur wzrost podatności magnetycznej jest spowodowany obecnością domieszki monomerycznej (zawartość poniżej 1%), charakterystycznej dla struktur dimerów miedzi(II) [12–20]. Moment magnetyczny już w temperaturze pokojowej ma wartość niższą od czysto spinowej (1,73 M.B), dla kompleksu $[\text{Cu}_2(2\text{-NO}_2\text{Bz})_4(\text{DMF})_2]$ równą 1,38 M.B., i wraz z obniżeniem temperatury moment magnetyczny maleje do wartości ok. 0,20 M.B..



Rysunek 5. Zależności temperaturowe χ_m (●) i $\chi_m T$ (○) dla kompleksu $[\text{Cu}_2(2\text{-NO}_2\text{Bz})_4(\text{DMF})_2]$ (χ_m – podatność magnetyczna molowa, liczona na jedno centrum Cu^{II}).

Linie ciągłą uzyskano w wyniku minimalizacji funkcji dla parametrów: $g_{\text{dim}} = 2,20$; $g_{\text{mon}} = 2,16$; $2J = -320 \text{ cm}^{-1}$, $R = 9,97 \cdot 10^{-6}$

Figure 5. The plot of the χ_m (●) and $\chi_m T$ (○) product vs. temperature for $[\text{Cu}_2(2\text{-NO}_2\text{Bz})_4(\text{DMF})_2]$ complex (χ_m – the molar magnetic susceptibility calculated per one Cu^{II} center).

The solid line was generated from the best - fit parameters $g_{\text{dim}} = 2.20$, $g_{\text{mon}} = 2.16$, $2J = -320 \text{ cm}^{-1}$, $R = 9.97 \cdot 10^{-6}$

Podatność magnetyczną dimeru o antyferromagnetycznie sprzężonych spinach $S = 1/2$, opisuje równanie Bleaney'a-Bowersa, [24] uwzględniające obecność domieszki monomerycznej w strukturze związku:

$$\chi_m = \left\{ \frac{Ng_{\text{dim}}^2\beta^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{3} \left(e^{-2J/kT} \right) \right]^{-1} \right\} (1-x) + \left(\frac{Ng_{\text{mon}}^2\beta^2}{4kT} \right) x,$$

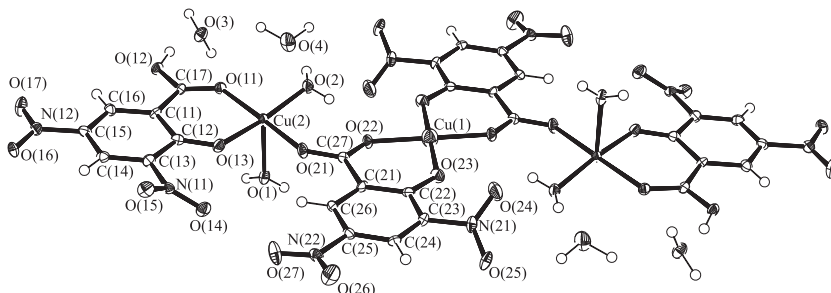
gdzie: $2J$ jest odstępem energetycznym singlet–tryplet, g_{dim} , g_{mon} to odpowiednio parametry rozszczepienia spektroskopowego dimeru i monomeru, x – jest zawartością procentową formy monomerycznej, N – liczba Avogadro, β – magneton Bohra, k – stała Boltzmanna.

Dopasowanie zależności eksperymentalnych do modelu teoretycznego metodą najmniejszych kwadratów, pozwala wyznaczyć parametr $2J$, tym samym określić siłę oddziaływań magnetycznych. Dla większości czteromostkowych karboksylanów [1] uzyskane parametry są porównywalne z otrzymanymi dla kompleksu $[\text{Cu}_2(2\text{-NO}_2\text{Bz})_4(\text{DMF})_2]$: $g_{\text{mon}} = 2,16$; $g_{\text{dim}} = 2,20$; $2J = -320 \text{ cm}^{-1}$; $x = 0,4\%$, $R = 8,3 \cdot 10^{-6}$ (R jest czynnikiem rozbieżności, zdefiniowanym jako:

$$R = \sum_{i=1}^n \frac{(\chi_i^{\text{exp}} T - \chi_i^{\text{calc}} T)^2}{(\chi_i^{\text{exp}} T)^2} \quad [21].$$

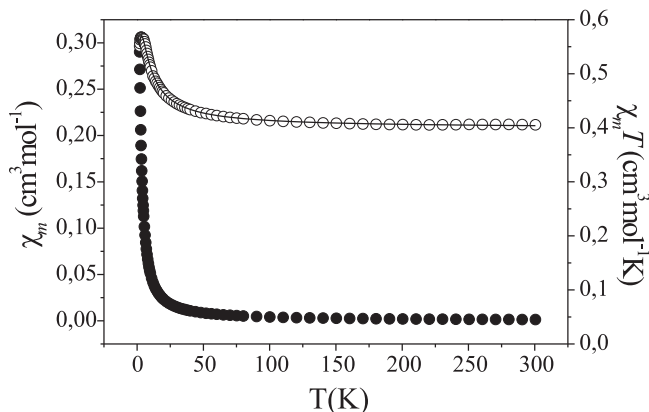
3.2. FERROMAGNETYCZNE SPRZĘŻENIE SPINÓW

Jeżeli mostkująca grupa karboksylowa COO^- ma konformację *syn-anty*, oddziaływania magnetyczne ulegają osłabieniu i mogą mieć charakter zarówno słabo antyferromagnetyczny, jak i ferromagnetyczny [1, 25–27]. Kompleks trójrdzeniowy miedzi(II) z anionami kwasu 3,5-dinitrosalicylowego ($3,5-(\text{NO}_2)_2\text{Sal}$) o składzie $[\text{Cu}_3\{3,5-(\text{NO}_2)_2\text{Sal}^{2-}\}_2\{3,5-(\text{NO}_2)_2\text{Sal}^{1-}\}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Rys. 6), charakteryzuje się ferromagnetycznymi, nadwymiennymi oddziaływaniami magnetycznymi [26, 27].



Rysunek 6. Struktura molekularna $[\text{Cu}_3\{3,5-(\text{NO}_2)_2\text{Sal}^{2-}\}_2\{3,5-(\text{NO}_2)_2\text{Sal}^{1-}\}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1)
Figure 6. Molecular structure of $[\text{Cu}_3\{3,5-(\text{NO}_2)_2\text{Sal}^{2-}\}_2\{3,5-(\text{NO}_2)_2\text{Sal}^{1-}\}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1)

Na (Rys. 7) przedstawiono wykresy zależności podatności magnetycznej i iloczynu $\chi_m T$, będącego odzwierciedleniem przebiegu zależności momentu magnetycznego.

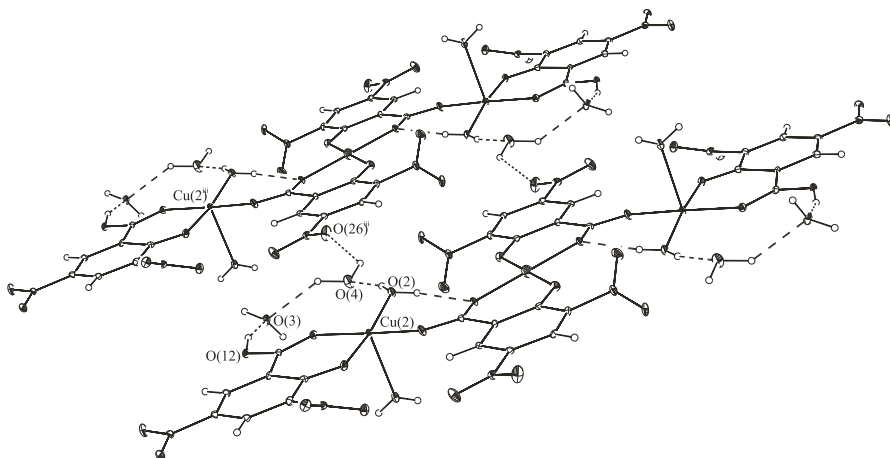


Rysunek 7. Temperaturowa zależność χ_m (●) i $\chi_m T$ (○) dla kompleksu trójrdzeniowego (1) (χ_m – podatność magnetyczna molowa, obliczona na jedno centrum Cu^{II}). Linia ciągła przedstawia teoretyczną podatność, z wykorzystaniem wyznaczonych parametrów:

$$J_{12} = J_{23} = 4,31 \text{ cm}^{-1}, zJ' = -0,32 \text{ cm}^{-1}, R = 8,66 \cdot 10^{-4}$$

Figure 7. Temperature dependence of χ_m (●) and $\chi_m T$ (○) of complex (1) (χ_m – the molar magnetic susceptibility calculated per one Cu^{II} center. The solid line represents the calculated curve for the parameters: $J_{12} = J_{23} = 4.31 \text{ cm}^{-1}$, $zJ' = -0.32 \text{ cm}^{-1}$, $R = 8.66 \cdot 10^{-4}$)

O ferromagnetycznych oddziaływaniach nadwymiernych informuje charakterystyczny przebieg zależności $\chi_m T$, to znaczy zdecydowany, systematyczny wzrost, obserwowany poniżej 50 K. Odpowiadający temu wzrost momentu magnetycznego, od wartości 1,80 M.B. w 300 K, do wartości 2,13 M.B. w temperaturze 3 K, jest powodowany równoległym porządkowaniem się spinów niesparowanych elektronów trzech centrów miedziowych pod wpływem wewnątrzcząsteczkowych, ferromagnetycznych oddziaływań. Wykorzystano równanie opisującego podatność magnetyczną trójrdzeniowego, liniowego kompleksu, zastosowano metodę najmniejszych kwadratów w celu dopasowania danych eksperymentalnych do teoretycznych [27] i wyznaczono parametr oddziaływań nadwymiernych J , pomiędzy dwoma sąsiednimi jonami Cu^{II} , $J_{12} = J_{23} = 4,31 \text{ cm}^{-1}$. Korelacja magnetyczno-strukturalna pozwala wyjaśnić charakter ferromagnetyczny oddziaływań (dodatni parametr J). Zgodnie z modelem orbitalowym oddziaływań [22, 23], ferromagnetyczne oddziaływania ujawniają się w kompleksie $[\text{Cu}_3\{3,5-(\text{NO}_2)_2\text{Sal}^{2-}\}_2\{3,5-(\text{NO}_2)_2\text{Sal}^{1-}\}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ponieważ orbitale magnetyczne jonów Cu^{II} są względem siebie ortogonalne, nie ma możliwości nakładania się orbitali. Jednym z czynników decydujących jest *syn-anty* konformacja grupy karboksylowej (Rys. 6). Drugim jest różnica w otoczeniu poszczególnych jonów miedzi. Jon centralny jest w niemal płaskim otoczeniu (CuO_4), podczas gdy skrajne jony są w otoczeniu piramidy kwadratowej (CuO_5), co potwierdza wyznaczony parametr $\tau \approx 0$ [27]. Trzecim i najbardziej istotnym czynnikiem wydaje się być odchylenie od płaszczyzny jednego z atomów tlenu, mostkującej grupy karboksylowej [14, 25, 27]. Odległości $\text{Cu}-\text{O}$ i $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ nie mają wpływu na charakter sprzężenia magnetycznego [25, 27]. W zakresie temperatur poniżej 3 K (Rys. 7), widoczny jest ponowny spadek wartości $\chi_m T$ wraz z obniżeniem temperatury, świadczący o dodatkowym uporządkowaniu tego kompleksu, powodującym dodatkowe oddziaływania antyferromagnetyczne. Te oddziaływanie umożliwia system międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, obserwowany w sieci krystalicznej (Rys. 8).



Rysunek 8. System międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, obserwowany w sieci krystalicznej pomiędzy płaszczyznami trójrdzeniowego kompleksu (I)

Figure 8. Intermolecular hydrogen bonds system, observed in the crystal lattice of trimer (I)

Międzcząsteczkowe wiązania wodorowe bardzo często występują w sieci krystalicznej kompleksów, w których ligandy zawierają i atomy protonodonorowe, i protonoakceptorowe. Wyznaczony parametr $zJ = -0,32 \text{ cm}^{-1}$, w przypadku omawianego kompleksu [27] jest niewielki i potwierdza słabe, międzycząsteczkowe oddziaływania o charakterze antyferromagnetycznym.

4. MIĘDZYZĄSTECZKOWE WIĄZANIA WODOROWE W SIECI KRYSZALICZNEJ KOMPLEKSÓW

Wiązanie wodorowe [28–30], inaczej rodzaj oddziaływania między spolaryzowanym wiązaniem A–H i centrum protonoakceptorowym B, którym są atomy z wolnymi parami elektronowymi, występuje w sieci krystalicznej związków koordynacyjnych jako wiązanie wewnątrzcząsteczkowe oraz międzycząsteczkowe. W oddziaływaniach magnetycznych znaczenie mają głównie wiązania wodorowe międzycząsteczkowe. Mechanizm tych oddziaływań magnetycznych nie jest jeszcze dokładnie poznany. Bardzo podobne w założeniach są modele tłumaczące mechanizmy oddziaływań wiązania wodorowego i oddziaływań magnetycznych. Zarówno model *charge-transfer* wiązania wodorowego [28], jak i orbitalowy model oddziaływań magnetycznych [22, 23] uzależniają siłę oddziaływań od całki nakładania orbitali molekularnych, donora i akceptora, w przypadku wiązania wodorowego, oraz orbitali sprzężonych magnetycznie centrów metalicznych. Właściwością wiązania wodorowego, która może mieć również znaczenie w oddziaływaniach magnetycznych, jest stwierdzone tunelowe przejście protonu między atomami A i B [28, 29]. Pociąga to za sobą zmianę rozkładu ładunku (polarność) i aktywację układu. Poznano wiele reak-

cji enzymatycznych, w których wiązanie wodorowe stanowi „centrum przekaźnikowe” [29]. Obserwowane są przejścia fazowe z udziałem wiązań wodorowych w ferroelektrykach [29, 31]. Dynamiczny charakter wiązania wodorowego przejawia się również w tzw. „superjonowych przewodnikach protonowych” [29, 32].

Rozważając udział wiązań wodorowych w oddziaływaniach magnetycznych pomiędzy elektronami paramagnetycznych jonów metali, należy uwzględnić kilka przypadków. Biorąc pod uwagę miejsce występowania, wyróżnić należy:

1. Wiązania wodorowe między spolaryzowanym wiązaniem A-H i centrum protonoakceptorowym B, występujące między atomami ligandów w strukturze krystalicznej kompleksów i powodujące tworzenie struktur wyższego rzędu. Z uwagi jednak na dużą odległość od centrum paramagnetycznego, tego typu wiązania nie mają znaczącego wpływu na właściwości magnetyczne [9-11, 27].

2. Wiązania wodorowe połączone z atomami mostkowymi, a tym samym występujące blisko centrum metalicznego, zawierającego niesparowane elektrony. Ich obecność zdecydowanie modyfikuje istniejące oddziaływania magnetyczne przez mostki, co zostanie przedstawione w kolejnych rozdziałach.

Analizując drogi (ścieżki) magnetycznych oddziaływań nadwymyennych, wyodrębnić należy:

1. Związki kompleksowe wielordzeniowe i tworzące struktury polimeryczne, w których jony centralne są połączone ze sobą atomami ligandów mostkowych, przez które zachodzą oddziaływania magnetyczne, a wiązanie wodorowe stanowi dodatkowy czynnik strukturalny, umożliwiający oddziaływania magnetyczne [26, 27].

2. Kompleksy, gdzie międzycząsteczkowe wiązania wodorowe stanowią jedyną możliwą drogę oddziaływań magnetycznych. Badania tej grupy związków jednoznacznie potwierdziły zdolność wiązań wodorowych do transmisji oddziaływań magnetycznych [33-35].

Porównując siłę oddziaływań magnetycznych poprzez wiązania wodorowe, należy rozróżnić:

1. słabe oddziaływania, obserwowane w badaniach magnetycznych w zakresie niskich temperatur, które charakteryzuje parametr wymiany magnetycznej poniżej $|1| \text{ cm}^{-1}$ [9, 10],

2. silne oddziaływania, prowadzące do magnetycznych przejść fazowych w mierzonym zakresie temperatur, dla których parametr wymiany może przyjmować wartości od kilku [33-35] do kilkudziesięciu $[36] \text{ cm}^{-1}$.

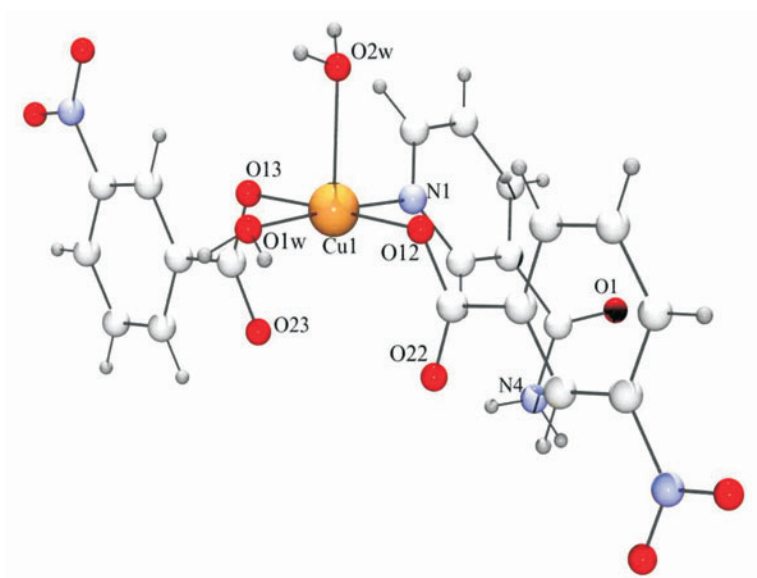
Oddziaływania magnetyczne przez wiązania wodorowe w większości przypadków mają charakter antyferromagnetyczny [37]. Należą do słabszych oddziaływań w porównaniu do siły oddziaływań zachodzących poprzez atomy mostkowe, połączone wiązaniami kowalencyjnymi. Nie oznacza to, że ich wpływ na właściwości magnetyczne jest również nieznaczący [38-40]. Obliczenia funkcjonału gęstości elektronowej (DFT) (ang. *Density Functional Theory calculations*), potwierdzają wnioski wynikające z badań magnetycznych [39-40].

5. KORELACJA MAGNETYCZNO-STRUKTURALNA W WYBRANYCH PRZYKŁADOWO KOMPLEKSACH

5.1. SYSTEM WIĄZAŃ WODOROWYCH JAKO JEDYNA MOŻLIWA DROGA MAGNETYCZNYCH ODDZIAŁYWAŃ NADWYMIENNYCH

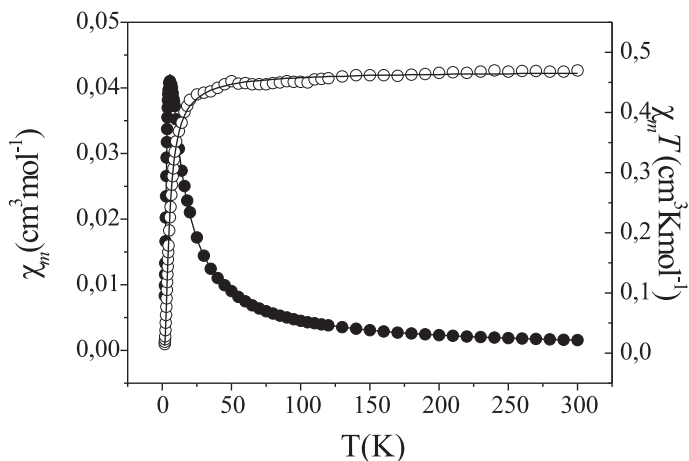
Korelacja magnetyczno-strukturalna polega na analizie możliwej drogi oddziaływań magnetycznych, to znaczy analizie strukturalnej mostków łączących jony z niesparowanymi elektronami. Jednoznacznym potwierdzeniem drogi oddziaływań przez mostki z wiązaniami wodorowymi jest brak innych połączeń.

Bardzo interesujący związek otrzymano z anionem kwasu 3-nitrobenzoesowego. Związek o składzie: $[\text{Cu}(3\text{-NO}_2\text{Bz})_2(\text{nia})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [33] tworzy monomeryczne cząsteczki (Rys. 9), w których jon Cu^{II} koordynuje z dwoma anionami kwasu 3-nitrobenzoesowego, dwoma cząsteczkami wody i ligandem nikotynamidowym.



Rysunek 9. Struktura molekularna kompleksu $[\text{Cu}(3\text{-NO}_2\text{Bz})_2(\text{nia})(\text{H}_2\text{O})_2]$
Figure 9. Molecular structure of $[\text{Cu}(3\text{-NO}_2\text{Bz})_2(\text{nia})(\text{H}_2\text{O})_2]$

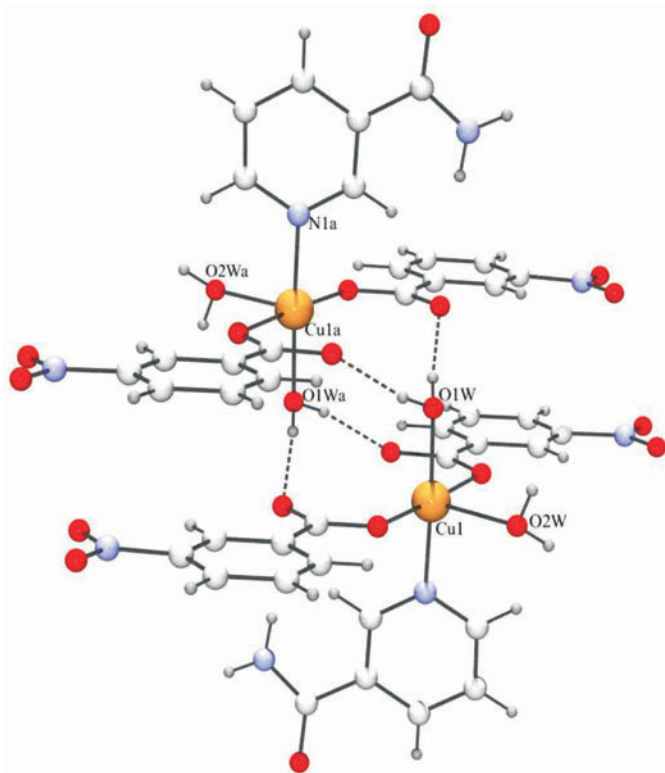
Badania magnetyczne tego kompleksu (Rys. 10), pokazują maksimum podatności magnetycznej w temperaturze 6,5 K, świadczące o magnetycznym przejściu fazowym. Poniżej 6,5 K związek jest antyferromagnetykiem o antyrównoległym uporządkowaniu spinów.



Rysunek 10. Temperaturowa zależność podatności molowej χ_m (●) i $\chi_m T$ (○) kompleksu $[\text{Cu}[(3\text{-NO}_2\text{Bz})_2(\text{nia})_2\text{H}_2\text{O})_2]$. (χ_m – podatność magnetyczna molowa, obliczona na jedno centrum Cu^{II} . Linia ciągła przedstawia przebieg teoretyczny, zgodnie z równaniem Bleaney’a Bowersa, dla dimeru w polu molekularnym, dla parametrów: $g = 2,24$, $2J = -6,26 \text{ cm}^{-1}$, $zJ' = -0,03 \text{ cm}^{-1}$, $R = 1,4 \cdot 10^{-4}$, $T_{\text{max}} = 6,5 \text{ K}$)

Figure 10. Temperature dependence of χ_m (●) and $\chi_m T$ (○) of $[\text{Cu}[(3\text{-NO}_2\text{Bz})_2(\text{nia})_2\text{H}_2\text{O})_2]$ complex. (χ_m – the molar magnetic susceptibility calculated per one Cu^{II} center. The solid line represents the calculated curve, according to Bleaney-Bowers equation with the molecular field corrections, with the parameters: $g = 2.24$, $2J = -6.26 \text{ cm}^{-1}$, $zJ' = -0.03 \text{ cm}^{-1}$, $R = 1.4 \cdot 10^{-4}$, $T_{\text{max}} = 6.5 \text{ K}$)

Moment magnetyczny, przedstawiony w postaci zależności $\chi_m T$, wykazuje silne obniżenie poniżej temperatury 20 K, od wartości 1,84 M.B. do 0,36 M.B. w temperaturze 1,8 K. Dokładna analiza struktury krystalicznej pokazała obecność czterech międzycząsteczkowych wiązań wodorowych O–H \cdots O (2,65 Å) łączących cząsteczki za pośrednictwem grup karboksylowych w dimeryczne jednostki (Rys. 11).



Rysunek 11. Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe w sieci krystalicznej kompleksu

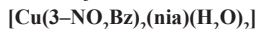
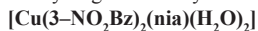


Figure 11. Intermolecular hydrogen bonds system in the crystall lattice of



Obecność tych wiązań umożliwia antyferromagnetyczne sprzężenie spinów dwóch jonów miedzi(II), oddległych od siebie o 4,880 Å, wynikiem którego jest antyferromagnetyczne przejście fazowe w 6,5 K. Ponieważ nie ma innej drogi oddziaływań magnetycznych, obserwowane antyferromagnetyczne sprzężenie spinów, dające odstęp energetyczny singlet-tryplet (Schemat 1), $2J = -6,26 \text{ cm}^{-1}$, jednoznacznie potwierdza udział wiązań wodorowych w oddziaływaniach magnetycznych. Jeśli odległość oddziaływujących jonów paramagnetycznych nie jest zbyt duża (4,880 Å w przypadku omawianego kompleksu [33]), oddziaływania magnetyczne powodujące antyferromagnetyczne sprzężenie spinów mogą być na tyle silne, że występuje magnetyczne przejście fazowe, obserwowane w badaniach magnetycznych w postaci maksimum podatności magnetycznej.

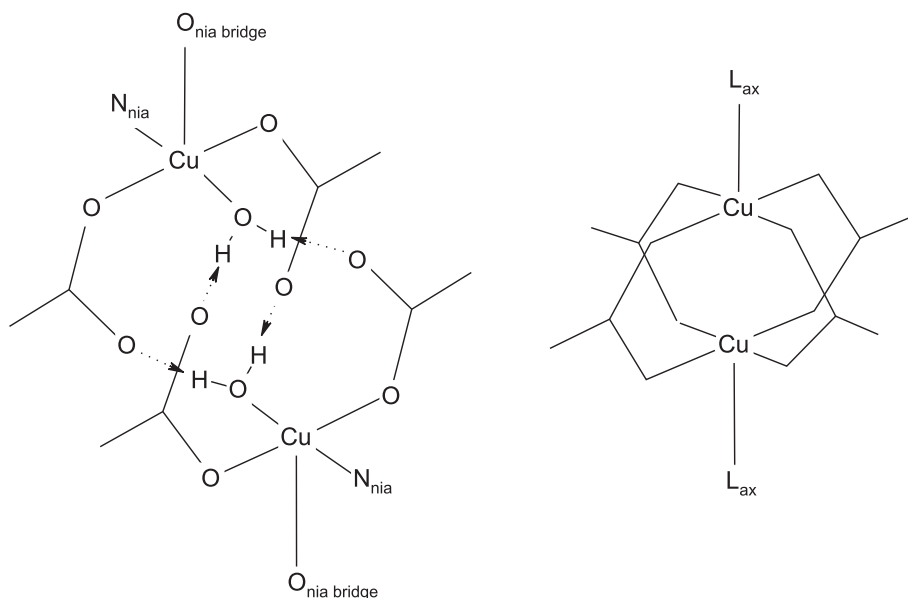
Oddziaływania antyferromagnetyczne o podobnej sile obserwowano w kompleksach Cu^{II} z anionami kwasu acetyloaminobenzoesowego [34, 35], tworzących przez wiązania wodorowe struktury dimeryczne i polimeryczne, a temperatury maksimum podatności magnetycznej wynosiły odpowiednio 5,3 i 6,5 K.

Kompleksy z anionami 2-nitro- i 4-nitrobenzoesowymi, pomimo podobnego składu: $[\text{Cu}(2\text{-NO}_2\text{Bz})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [10], $[\text{Cu}(4\text{-NO}_2\text{Bz})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [33], charakteryzowały się brakiem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych $\text{O-H}\cdots\text{O}$ i były paramagnetykami w całym mierzonym zakresie temperatur 1,8–300 K.

5.2. KOMPLEKSY, W KTÓRYCH MOSTEK ŁĄCZĄCY JONY PARAMAGNETYCZNE NIE STANOWI DROGI ODDZIAŁYWAŃ MAGNETYCZNYCH

Związki kompleksowe bardzo często tworzą struktury wielordzeniowe, polimeryczne, a nawet rozbudowane trójwymiarowo struktury 3-D. Jony centralne w kompleksach są połączone ze sobą za pomocą ligandów lub grup atomów ligandów, stanowiących tzw. mostki, a w sieci krystalicznej bardzo często, dodatkowo obserwuje się wiązania wodorowe. Oddziaływania magnetyczne przez mostki mogą nakładać się z oddziaływaniami, zachodzącymi przez wiązania wodorowe. Analiza wyników badań magnetycznych jest bardziej skomplikowana, jeśli porównywalne są odległości centrów paramagnetycznych, połączonych wiązaniami kowalencyjnymi za pomocą mostków, z odległościami, na drodze których występują wiązania wodorowe. Zdarza się, że z uwagi na geometrię [1] ligandy mostkujące nie stanowią efektywnej drogi oddziaływań magnetycznych i wówczas mierzone efekty można odnieść do powodowanych przez obecność wiązań wodorowych.

Sytuacja taka ma miejsce w związku $[\text{Cu}(5\text{-MeOSal})_2(\mu\text{-nia})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [41], w którym dwa mostki nikotynamidowe łączą dwa jony Cu^{II} w odległości 6,940 Å. Aniony kwasu 5-metoksyalicylowego (5-MeOSal) koordynują tylko jednym tlenem grupy karboksylowej, dodatkowo obecne są cząsteczki wody. Struktura krystaliczna pokazuje wiązania wodorowe $\text{O-H}\cdots\text{O}$ pomiędzy dimerami, dające krótszą odległość $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$, równą 4,901 Å. System wiązań wodorowych przypomina model dimerycznego, czteromostkowego karboksylanu miedzi (Schemat 2), w którym stwierdzono silne sprzężenie antyferromagnetyczne spinów [1, 12–20]:



Schemat 2

Temperaturowa zależność podatności magnetycznej wykazuje maksimum w 6 K. W zakresie temperatur 1,8–6 K, związek jest antyferromagnetykiem, a odstęp energetyczny singlet-tryplet (Schemat 1), $2J = -6,83 \text{ cm}^{-1}$. Pomimo obecności połączeń nikotynamidowych, antyferromagnetyczne sprzężenie spinów zachodzi przez mostki wiązań wodorowych uzupełniające drogę oddziaływań magnetycznych przez grupy karboksylowe COO^- . Geometria mostków nikotynamidowych uniemożliwia nakładanie się orbitali na drodze nadwymiany magnetycznej, dlatego ich udział w oddziaływaniach magnetycznych jest znikomy ($zJ = -0,28 \text{ cm}^{-1}$) [41].

Innym czynnikiem wykluczającym oddziaływania przez mostki łączące jony centralne jest duża odległość między centrami paramagnetycznymi. Badano serię kompleksów Cu^{II} z anionem kwasu adypinowego [42], w tym polimeryczny kompleks o składzie $[\text{Cu}(\text{Adip})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. W związku tym metal znajduje się w centrum inwersji, w otoczeniu płaskim dwóch tlenów karboksylowych i dwóch cząsteczek wody. Aniony kwasu adypinowego wiążą jony miedzi(II) w polimeryczne łańcuchy, a odległość $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ w łańcuchu wynosi $11,328 \text{ \AA}$. Łańcuchy, dzięki obecności wiązań wodorowych wzdłuż osi a i c , są połączone ze sobą, i w rezultacie, tworzy się sieć trójwymiarowa 3-D. Ze względu na brak grup funkcyjnych w szkieletcie adypinowym, oddziaływania międzycząsteczkowe (wodorowe) tworzą się wokół jonów miedzi(II). Badania magnetyczne w temperaturze pokojowej pokazały moment magnetyczny równy 1,81 M.B., odpowiadający nieoddziaływującym centrom miedziowym, i tylko w niewielkim stopniu obniżający się wraz z obniżeniem temperatury do 50 K. Poniżej temperatury 50 K obserwuje się jednak znaczne obniżenie do war-

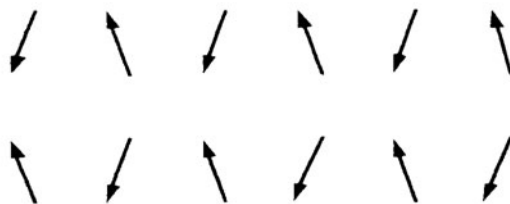
tości $\mu_{\text{eff}} = 1,22$ M.B. w temperaturze 1,8 K, co świadczy o antyferromagnetycznych oddziaływaniach nadwymiernych. Analiza jedynych efektywnych orbitali HOMO mostka adypinowego [42] wykazała niekompletną drogę nakładania orbitali p . W związku z tym stwierdzono, że obserwowane oddziaływania antyferromagnetyczne między jonami Cu^{II} zachodzą wzdłuż kierunków a i c , przez system wiązań wodorowych $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ o długościach odpowiednio 2,692 i 2,634 Å.

5.3. JAK OBECNOŚĆ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH MODYFIKUJE ISTNIEJĄCE ODDZIAŁYWANIA MAGNETYCZNE?

Obecność wiązań wodorowych w strukturze krystalicznej kompleksów bardzo często jest związana z obecnością cząsteczek rozpuszczalnika. Porównano właściwości kompleksów manganu(III) [43] o składzie $\{[\text{Mn}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAc})_2]\cdot\text{HOAc}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**) oraz analogicznego kompleksu pozbawionego cząsteczek rozpuszczalnika $[\text{Mn}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAc})_2]_n$ (**2**). Zarówno kompleks (**1**), jak i (**2**) tworzą polimeryczne łańcuchy, w których jony manganu są połączone mostkami: jednym wodorotlenowym i dwoma octanowymi (OAc). W kompleksie (**1**) tworzą się dodatkowe połączenia między łańcuchami przez system wiązań wodorowych, występujących pomiędzy mostkującymi grupami wodorotlenowymi oraz solwatowanymi cząsteczkami kwasu octowego, a także między cząsteczkami wody i mostkującymi anionami kwasu octowego $\mu\text{-OAc}$, a rezultatem jest trójwymiarowa struktura 3-D. Solwatowany kompleks (**1**) wykazuje interesujące właściwości magnetyczne, inne niż kompleks (**2**), pozbawiony dodatkowych wiązań wodorowych. Stwierdzono występowanie maksimum podatności magnetycznej w temperaturze 6,1 K, powstałe w wyniku sprzężenia antyferromagnetycznego między jonami Mn^{III} . Obecność uporządkowanej antyferromagnetycznej fazy poniżej tej temperatury jest możliwa tylko dzięki obecności wiązań wodorowych pomiędzy łańcuchami, stanowiących dodatkową drogę magnetycznych oddziaływań nadwymiernych ($\text{Mn}-\text{OH}\cdots\text{HO}_2\text{CCH}_3\cdots\text{OH}_2\cdots\text{O}_2\text{CCH}_3-\text{Mn}$). W przypadku kompleksu (**2**), pozbawionego wiązań wodorowych, nie obserwuje się maksimum podatności magnetycznej, jedynie słabe antyferromagnetyczne oddziaływania nadwymienne wewnątrz łańcuchów i niewielkie obniżenie momentu magnetycznego wraz z obniżaniem temperatury.

Oddziaływanie pomiędzy łańcuchami, zachodzące przez system wiązań wodorowych, charakteryzuje się skośnym uporządkowaniem spinów [1, 43] (ang. *spin canting*) (Schemat 3), którego wynikiem jest obserwowany słaby ferromagnetyzm w niskich temperaturach [43]. Oba kompleksy charakteryzuje obniżający się moment magnetyczny do ok. 20 K, po czym poniżej 20 K zaznacza się różnica pomiędzy kompleksami. Tylko w przypadku kompleksu z wiązaniami wodorowymi obserwuje się wzrost momentu magnetycznego wraz z obniżeniem temperatury, osiągnięcie maksimum i dalej ponowny spadek wartości momentu magnetycznego, spowodowany oddziaływaniem pomiędzy łańcuchami, ustawiającym spiny skośnie względem siebie. Brak międzyłańcuchowych wiązań wodorowych powoduje zanik

dotkowego uporządkowania magnetycznego i brak ferromagnetycznego charakteru oddziaływań poniżej temperatury 20 K.



Schemat 3

Wpływ wiązań wodorowych na uporządkowanie magnetyczne dalekiego zasięgu obserwowano wcześniej w kompleksach niklu(II), żelaza(III), heterometalicznych, żelazowo-niklowych kompleksach [44–46]. Otrzymano związek wielordzeniowy żelazowo-niklowy o składzie $[\{\text{Ni}(\text{bmp})_2\}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**3**), w którym bpm = bis(1-pirazolylo)-metan a paramagnetyczne jony Ni^{II} i Fe^{III} są połączone ze sobą ligandami cyankowymi [44]. Odległości międzymetaliczne wewnątrz kompleksu (**3**) były następujące: $\text{Fe}\cdots\text{Ni} = 5,042(3) \text{ \AA}$ i $5,058(2) \text{ \AA}$. Siedem cząsteczek wody tworzyło za pomocą wiązań wodorowych „klaster”, który połączony był do czołowych grup CN^- każdego z jonów żelaza. Wynikiem obecności skomplikowanej sieci wiązań wodorowych była trójwymiarowa sieć przestrzenna kompleksu, typu diamentu. Badany kompleks charakteryzował się ferromagnetycznymi oddziaływaniami nadwymiennymi, z uwagi na ortogonalność orbitali magnetycznych Ni^{II} ($t_{2g}^6 e_g^2$) i Fe^{III} (t_{2g}^5). Obecność pętli histerezy potwierdza ferromagnetyczne uporządkowanie dalekiego zasięgu, charakterystyczne dla trójwymiarowych struktur. Przeprowadzono dehydratację próbki kompleksu (**3**) i sprawdzono właściwości magnetyczne kompleksu bezwodnego. Badania potwierdziły jedynie obecność wewnątrzcząsteczkowych, ferromagnetycznych oddziaływań nadwymiennych i wyraźny brak histerezy namagnesowania, spowodowany brakiem uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu.

Ferromagnetyczne oddziaływania nadwymiennie obserwowane są również w przypadku połączeń paramagnetycznych jonów z rodnikami organicznymi. Zbadano serię kompleksów niklu(II) z rodnikiem nitroksylovym ($L' = 4\text{-}(3',3',3'\text{-trifluorometylo-2'-oksopropylideno)-2,2,2,2\text{-terametylo-3-imidazolino-1-oksyl}$) [45], różniących się rodzajem skoordynowanego rozpuszczalnika, o składzie: $[\text{Ni}(L')_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ (**4**), $[\text{Ni}(L')_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$ (**5**), $[\text{Ni}(\text{Lo})_2(\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH})]$ (**6**) i $[\text{Ni}(L')_2(\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{OH})]$ (**7**). W każdym z badanych kompleksów w strukturze obserwowane były silne wiązania wodorowe pomiędzy grupą OH skoordynowanych cząsteczek alkoholi i grupami $>\text{N}-\text{O}$ sąsiednich fragmentów $\text{Ni}(L')_2$, dzięki czemu kompleks tworzy warstwy w sieci krystalicznej. Wiązania wodorowe jednak nie tylko uczestniczyły w budowaniu struktur krystalicznych wyższego rzędu, lecz stanowiły drogi efektywnych, magnetycznych oddziaływań nadwymiennych $>\text{N}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}^{\text{R}}$

$\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{\text{R}}-\text{H}\cdots\text{O}^{\bullet}-\text{N}^{\leftarrow}$. Wszystkie cztery heterospinowe kompleksy 4–7, charakteryzują się obecnością granicznej temperatury przejścia fazowego T_C , poniżej 6 K, do stanu uporządkowania ferromagnetycznego. Porównanie właściwości kompleksów 4–7 z izostrukuralnym kompleksem $\text{Ni}(\text{L}')_2(\text{H}_2\text{O})_2$, pozbawionym wiązań wodorowych [47], w którym nie zaobserwowano magnetycznego uporządkowania dalekiego zasięgu, po raz kolejny podkreśla rolę wiązań wodorowych w przenoszeniu oddziaływań magnetycznych w trójwymiarowej strukturze i osiągnięciu nasycenia magnetycznego.

5.4. MAGNETYZM MOLEKULARNY RODNIKÓW NITROKSYLOWYCH Z MIĘDZYCZĄSTECZKOWYM WIĄZANIEM WODOROWYM

Zbadano serię benzimidazolowych *tert*-butylowych rodników nitroksylowych (benzimidazolo-2-*tert*-butylo-, 4-(1H-benzimidazolo-2-yl-fenyl)-*tert*butylo-, 5(6)-chloro-benzimidazolo-*tert*butylo i 5,6-dimetylo-benzimidazolo-*tert*butylo) [48, 49], których zaobserwowano międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^{\bullet}\text{N}$ i $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$, o długościach w zakresie 3,4–3,5 Å. Porównano obliczenia kwantowo-mechaniczne mechanizmu polaryzacji spinowej wzdłuż polimerycznego łańcucha, utworzonego z rodników poprzez wiązanie wodorowe ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^{\bullet}-\text{N}$), oraz wyniki eksperymentalne tych samych rodników, pokazujące AFM (antyferromagnetyczne) maksimum podatności magnetycznej. Rodniki podzielono na dwie grupy. Pierwsza charakteryzowała się polaryzacją spinową gęstości elektronowej wiązania $\text{N}-\text{H}$, potwierdzającą udział wiązań wodorowych w mechanizmie nadwymiany magnetycznej. Dla grupy drugiej obliczenia nie dowiodły obecności polaryzacji spinowej, tym samym oddziaływań elektronowych poprzez wiązania wodorowe. W badaniach magnetycznych, w przypadku obu rodników, stwierdzono maksimum podatności magnetycznej, świadczące o antyferromagnetycznych oddziaływaniach nadwymyennych, porządkujących spiny niesparowanych elektronów antyrównolegle w obu grupach rodników. W przypadku rodników nie wykazujących polaryzacji spinowej, oddziaływanie to ma charakter bezpośredniego oddziaływania wymiennego. Badania rodników pozwoliły na zaobserwowanie jeszcze innej roli obecnych w strukturze wiązań wodorowych. Wiązania wodorowe stanowią drogę magnetycznych oddziaływań nadwymyennych w rodnikach, co potwierdza polaryzacja spinowej gęstości elektronowej. Nie biorąc bezpośredniego udziału w nadwymianie magnetycznej, (w przypadku, gdy nie stwierdzono polaryzacji spinowej gęstości elektronowej) pełni rolę „rusztowania” strukturalnego, zapewniającego bliski kontakt i ułatwiającego oddziaływanie bezpośrednie (ang. *through space*).

5.5. SILNE ODDZIAŁYWANIA ANTYFERROMAGNETYCZNE POPRZEZ MOSTEK (HO...H...OH)⁻

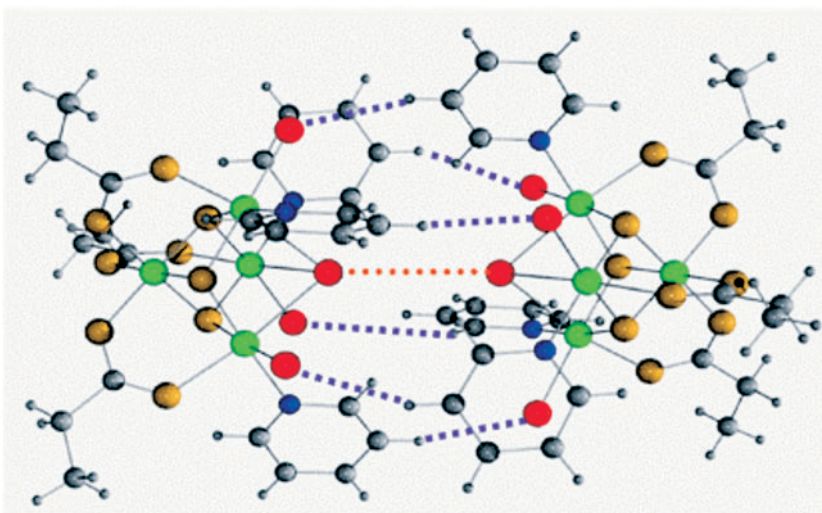
Związki zawierające zhydratowany anion (H₃O₂)⁻ charakteryzują się bardzo krótkimi odległościami O...O (2,29 Å), a w przypadku gdy grupa ta występuje w związku jako ligand mostkujący, odległość O...O ulega wydłużeniu do 2,41–2,54 Å [50, 51]. Ta, mimo wszystko mała odległość, jest wynikiem silnych wiązań wodorowych, w których proton otoczony jest dwoma grupami wodorotlenowymi [HO...H...OH]⁻. Zsyntezowano i scharakteryzowano pod względem strukturalnym i magnetycznym kompleks miedzi(II) o składzie: [Cu₂(bpm)₂(H₃O₂)(H₂O)₂](ClO₄)₃ (**8**), gdzie bpm = 2,2'-bipirydyna [50]. Struktura przedstawia łańcuch 1D kationów kompleksowych, w którym jony miedzi(II) są połączone przez mostki bpm, natomiast pomiędzy łańcuchami występują mostkujące grupy H₃O₂⁻, (dwa tleny z pozycji ekwatorialnych sąsiednich łańcuchów tworzą system wiązań wodorowych w postaci Cu(1)–(HO)(2)···H···(OH)(2d)–Cu(1d)), tym sposobem tworzy się układ 2-D. Nieskoordynowane cząsteczki anionów chloranowych(VII) zubożniają układ. Właściwości magnetyczne tego kompleksu analizowano w porównaniu do podobnego składem kompleksu: [Cu₂(bpm)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂·H₂O (**9**), w którym jony miedzi(II) połączone są w podobny polimeryczny łańcuch poprzez mostki bipirydynowe, lecz łańcuchy są izolowane od siebie. Badania magnetyczne pokazały, że związek (**8**) jest diamagnetyczny w temperaturze pokojowej, co potwierdził również brak sygnału w badaniach EPR. Jest to spowodowane bardzo silnym sprzężeniem antyferromagnetycznym pomiędzy jonami miedzi(II) ($-2J > 1000 \text{ cm}^{-1}$). Droga nadwymiennych oddziaływań magnetycznych możliwa jest zarówno przez mostek bpm, jak i H₃O₂⁻. Ponieważ oddziaływania wewnątrz łańcuchów poprzez mostek bpm, obserwowane w kompleksie (**9**) były rzędu -62 cm^{-1} , zaproponowano, że mostki wodorowe H₃O₂⁻ pomiędzy łańcuchami są drogą silnego sprzężenia antyferromagnetycznego. Spostrzeżenia eksperymentalne potwierdziły obliczenia teoretyczne obsadzenia orbitali molekularnych HOMO mostka H₃O₂⁻, z wykorzystaniem programu CACAO [52]. Wykazały zdolność tego mostka do transmisji efektów elektronowych związanych z magnetycznym oddziaływaniem nadwymiennym, na drodze nakładania się orbitali typu σ . Zaskakująco duża w tak silnym sprzężeniu antyferromagnetycznym była odległość miedź–miedź, (ok. 5 Å).

5.6. ROLA WIĄZAŃ WODOROWYCH W NOWYCH MATERIAŁACH MAGNETYCZNYCH, MAGNESACH CZĄSTECZKOWYCH (ANG. SINGLE-MOLECULE-MAGNETS, SMMs)

Celem poszukiwania nowych materiałów magnetycznych jest m.in. znalezienie sposobu na bardziej wydajny zapis, gromadzenie i przetwarzanie informacji cyfrowych. Jedną z możliwości jest wykorzystanie efektów kwantowych obserwowanych w związkach chemicznych. Drogę do tego celu otwiera nanotechnologia i nanocząsteczki. Nanomagnetyki to związki chemiczne rozmiarów *nano*, których właściwości

magnetyczne są wynikiem zarówno efektów klasycznych, jak i efektów kwantowych. Tę klasę związków stanowią magnesy cząsteczkowe, (ang. *single-molecule magnets*, SMMs). Są to związki wielordzeniowe na bazie jonów Mn^{III} , Mn^{IV} , Fe^{III} , Co^{II} , mieszane połączenia d-f elektronowe; związki, które można otrzymać i modyfikować na drodze chemicznej, łączące efekty klasyczne i kwantowe. Pierwszy SMM został otrzymany przez T. Liza [53] już w 1980 r., lecz jego pełna charakterystyka magnetyczno-strukturalna pojawiła się dopiero po przeszło 10 latach, w 1993 r. [54]. Związek wielordzeniowy manganu, Mn_{12} o składzie $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, zbudowany był z centralnej sześcienniej jednostki $\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_4$ (Mn^{IV} o $S = 3/2$), otoczonej przez pierścień ośmiu Mn^{III} ($S = 2$), połączonych przez okso-mostki z jonami manganu(IV) oraz grupami octanowymi między sobą i charakteryzował się wysokim spinem $S=10$. Obecnie znane są jego liczne analogi, wszystkie o podobnych właściwościach magnetycznych. Magnesy cząsteczkowe charakteryzują specyficzne właściwości. Jest to materiał magnetyczny w skali *nano* [55–62], każda cząsteczka jest pojedynczą domeną, poniżej pewnej (swojej) temperatury blokowania (ang. *blocking temperature*), jednocześnie wykazującą klasyczne (w skali makro) właściwości – histerezę namagnesowania. Histereza namagnesowania oznacza tzw. „pamięć magnetyczną”, możliwość pozostania w stanie namagnesowania po wyłączeniu zewnętrznego pola magnetycznego. Dodatkowo SMMs wykazują właściwości kwantowe, tunelowanie efektu namagnesowania (ang. *quantum tunneling of magnetization*) i relaksację namagnesowania [55], która jest wynikiem jednoosiowej anizotropii cząsteczki. Stwarza to możliwość kontrolowania kierunku namagnesowania oraz możliwość istnienia dwóch rozróżnialnych stanów – gromadzenia i utraty informacji, podobnie do binarnego zapisu komputerowego 1, 0. Otrzymano magnetyki cząsteczkowe, zawierające tylko 4 centra Mn [44] oraz m.in. związek wielordzeniowy, zawierający 84 jony manganu – Mn_{84} [45]. Badane są również nanomagnetyki liniowe [46]. Problemem na dzień dzisiejszy jest otrzymanie magnesów cząsteczkowych, które funkcjonowałyby w wyższych temperaturach, do temperatury pokojowej włącznie.

Wraz z nanowymiarowymi magnetykami cząsteczkowymi pojawiło się pytanie, jaką rolę mogą odgrywać międzycząsteczkowe oddziaływania w tych związkach, w tym międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. Powyższe przykłady pokazały, że wiązania wodorowe pośrednicząc w oddziaływaniach magnetycznych, zmieniają właściwości magnetyczne związków. Początkowym założeniem podczas syntezy SMM było otrzymanie izolowanych cząsteczek, gdyż obawiano się zmiany właściwości kwantowych z powodu obecności międzycząsteczkowych oddziaływań magnetycznych. Przeprowadzono dokładne badania kompleksu czterordzeniowego Mn_4 , o ogólnym składzie $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CET})_3(\text{py})_3]$, zawierającego trzy jony Mn^{II} i jeden Mn^{IV} oraz jego dimerycznej formy [57, 62] $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CET})_3(\text{py})_3]_2$.



Rysunek 12. Magnes cząsteczkowy $\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{pyridine})_3$ i jego dimeryczna forma utworzona przez wiązania wodorowe pomiędzy atomami chloru i wodoru (Mn = zielony, O = żółty, N = niebieski, Cl = czerwony, C i H = szary) [62]
 Figure 12. The single-molecule magnet $\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{pyridine})_3$ and its dimeric form through hydrogen bonds between chlorine and hydrogen atoms (Mn = green, O = yellow, N = blue, Cl = red, C and H = gray) [62]

Forma dimeryczna (Rys. 12) powstała w wyniku utworzenia systemu wiązań wodorowych: $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$, pomiędzy pierścieniami pirydynowymi jednego kompleksu Mn_4 i jonami Cl, drugiego oraz wiązań wodorowych $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$. Badania magnetyczne pokazały, że wiązania wodorowe prowadzą do sprzężenia momentów magnetycznych dwóch jednostek Mn_4 , właściwości kwantowe ulegają zmianie, lecz nie zniwelowaniu. Tunelowanie namagnesowania stało się efektem kolektywnym, w przypadku dimeru [57]. Badania te pokazały, że chociaż słabe w naturze oddziaływania wodorowe, w porównaniu do efektów obserwowanych w magnesach cząsteczkowych, mogą mieć duży wpływ na ich właściwości kwantowe. Tym samym stworzyły nową możliwość tunelowania efektów kwantowych [59], drogą chemiczną. Oddziaływania międzycząsteczkowe pozwalają udoskonalać efekt tunelowania namagnesowania, poprzez kontrolowanie siły oddziaływania – liczby oddziaływujących cząstek. Dzięki obecności międzycząsteczkowych wiązań wodorowych możliwe stają się struktury dimeryczne, polimeryczne czy struktury 3-D, których podstawową jednostką są wielordzeniowe magnesy cząsteczkowe (SMMs).

PODSUMOWANIE

Rola wiązań wodorowych, jako specyficznego rodzaju oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych, wzrasta wraz z rozwojem nowoczesnych metod badawczych, szczególnie w technologii nowych materiałów. Z uwagi na ich wpływ na

właściwości magnetyczne, wiązania wodorowe cieszą się coraz większym zainteresowaniem w magnetochemii. Nie biorąc bezpośredniego udziału w oddziaływaniach magnetycznych, pełnią one rolę „rusztowania strukturalnego”, zapewniającego bliski kontakt i ułatwiającego oddziaływanie bezpośrednie (ang. *through space*), co potwierdziły badania magnetyczne rodników nitroksylowych. W oddziaływaniach magnetycznych nadwymiennych znaczenie mają głównie wiązania wodorowe międzycząsteczkowe. W większości przypadków obserwowane oddziaływania magnetyczne mają charakter antyferromagnetyczny, porządkujący spiny niesparowanych elektronów, antyrównoległe względem siebie. Oddziaływania te mogą być na tyle silne, że powodują magnetyczne przejścia fazowe, fazy paramagnetycznej do uporządkowanej fazy antyferromagnetycznej, a przejawem tego jest obserwowane maksimum podatności magnetycznej w mierzonym zakresie temperatur. Jednoznaczne potwierdzenie udziału wiązań wodorowych w oddziaływaniach magnetycznych dały badania związków kompleksowych monomerycznych. Obecność wiązań wodorowych w sieci krystalicznej wpływa na właściwości magnetyczne ponieważ: a) stwarza możliwość sprzężenia magnetycznego spinów niesparowanych elektronów i zmienia paramagnetyczne właściwości kompleksów monomerycznych, b) modyfikuje istniejące oddziaływania magnetyczne, zachodzące poprzez atomy mostkowe, łączące paramagnetyczne jony w kompleksach wielordzeniowych. Efektem tych dodatkowych oddziaływań w sieci krystalicznej jest tworzenie się struktur wyższego rzędu, które jest warunkiem koniecznym osiągnięcia magnetycznego uporządkowania dalekiego zasięgu. W przypadku ferromagnetycznych oddziaływań, prowadzi ono do uzyskania histerezy namagnesowania. Związek jest ferromagnetykiem o uporządkowanych równoległe spinach, do charakterystycznej dla siebie temperatury Curie (T_c). Zdolność do transmisji przez wiązania wodorowe efektów elektronowych, związanych z oddziaływaniami magnetycznymi ma szczególne znaczenie w technologii nowych materiałów magnetycznych – nanomagnetyków. Pozwala na modulowanie drogą chemiczną efektów kwantowych, takich jak tunelowanie namagnesowania, charakterystycznych dla magnesów cząsteczkowych, a tym samym na otrzymywanie nowych materiałów.

PODZIĘKOWANIE

Praca wykonana w ramach grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Nr 1T09A 12430.

Artykuł oparty jest na treści wykładu, wygłoszonego na Jubileuszowym, 50 Zjeździe Naukowym PTCh i SITPChem w Toruniu.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCV Publishers, New York, 1993.
- [2] S. Ohba, M. Kato, T. Tokki, Y. Muto, O.W. Steward, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, **233**, 335.
- [3] M. Kato, Y. Muto, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **92**, 45
- [4] B. Jeżowska Trzebiatowska, W. Wojciechowski, *Problemy Teoretyczne Chemii Koordynacyjnej*, PWN, Warszawa, 1970.
- [5] E. König, *Magnetic Properties of Coordination and Organometallic Transition Metal Compounds*, Springer, Berlin, 1966.
- [6] M. Melník, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **47**, 239.
- [7] D. Mikloš, P. Segl'a, M. Palicová, M. Kopcová, M. Melník, M. Valko, T. Głowiak, M. Korabik, J. Mroziński, *Polyhedron*, 2001, **20**, 1867.
- [8] Z. Půčeková-Repická, J. Moncol, D. Valigura, T. Lis, M. Korabik, M. Melník, J. Mroziński, M. Mazur, *J. Coord. Chem.*, 2007, **60**, 2449.
- [9] P. Stachová, M. Korabik, M. Koman, M. Melník, J. Mroziński, T. Głowiak, M. Mazúr, D. Valigura, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 1275.
- [10] P. Stachová, M. Melník, M. Korabik, J. Mroziński, M. Koman, T. Głowiak, D. Valigura, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 1517.
- [11] B. Żurowska, *Wiad. Chem.*, 2008, **62**, 9.
- [12] K.S. Bürger, P. Chaudhuri, K. Wieghardt, B. Nuber, *Chem. Eur. J.*, 1995, **1**, 583.
- [13] O. Kahn, *Angew. Chem.* 1985, **97**, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 834.
- [14] R.D. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn, *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, Reigel, Dordrecht, 1985.
- [15] J.P. Hay, J.C. Thibeault, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4884.
- [16] D. Mikloš, P. Segl'a, M. Palicová, M. Kopcová, M. Melník, M. Valko, T. Głowiak, M. Korabik, J. Mroziński, *Polyhedron*, 2001, **20**, 1867.
- [17] D. Mikloš, M. Palicová, P. Segl'a, M. Melník, M. Korabik, T. Głowiak, J. Mroziński, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, **628**, 2862.
- [18] P. Segl'a, M. Palicová, D. Mikloš, M. Koman, M. Melník, M. Korabik, J. Mroziński, T. Głowiak, M.R. Sundberg, P. Lönnecke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, **630**, 470.
- [19] P. Stachová, D. Valigura, M. Koman, M. Melník, M. Korabik, J. Mroziński, T. Głowiak, *Polyhedron*, 2004, **23**, 1303.
- [20] J. Moncol, M. Korabik, P. Segla, M. Koman, D. Mikloš, J. Jašková, T. Głowiak, M. Melník, J. Mroziński, M.R. Sundberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2007, **633**, 298.
- [21] J. Kavalířová, M. Korabik, P. Stachová, J. Moncol, R. Sillanpää, T. Lis, D. Mikloš, M. Melník, J. Mroziński, D. Valigura, *Polyhedron*, 2008, **27**, 1333.
- [22] O. Kahn, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, **62**, 3.
- [23] P.J. Hay, J.C. Thibeault, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 4884.
- [24] B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. R. Soc. Lond.* 1952, **A 214**, 451.
- [25] E. Colacio, J.M. Domínguez-Vera, J.P. Costes, J.M. Moreno, J. Ruiz, R. Kivekäs, A. Romerosa, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **212**, 115.
- [26] D. Valigura, M. Melník, M. Koman, L. Martiška, M. Korabik, J. Mroziński, T. Głowiak, *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, **7**, 548.
- [27] D. Valigura, M. Melník, M. Koman, L. Martiška, M. Korabik, J. Mroziński, T. Głowiak, *Polyhedron*, 2004, **23**, 2447.
- [28] L. Sobczyk, *Wiązanie wodorowe*, PWN, Warszawa, 1969.
- [29] L. Sobczyk, *Wiad. Chem.*, 2001, **55**, 593.
- [30] A.Kohen, H.H. Limbach, *Isotope Effects in Chemistry and Biology*, Taylor & Francis, New York, 2006.

- [31] A. Pietraszko, B. Hilczer, A. Pawłowski, *Solid State Ionics*, 1999, **119**, 281.
- [32] Z. Czaplá, T. Lis, L. Sobczyk, *Phys. Stat. Sol.(a)*, 1979, **51**, 609.
- [33] M. Korabik, D. Valigura, praca wysłana do *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008.
- [34] Y. Yamada, N. Ueyama, T. Okamura, W. Mori, A. Nakamura, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **275–276**, 43.
- [35] N. Ueyama, Y. Yamada, J. Takeda, T. Okamura, W. Mori, A. Nakamura. *Chem. Commun.*, 1996, 1377.
- [36] J.A. Bertrand, E. Fujita, D.G. Vanderveer, *Inorg. Chem.* 1980, **19**, 2022.
- [37] M.S. Ray, A. Ghosh, S. Chaudhuri, M.G.B. Drew, J. Ribas, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 3110.
- [38] M.S. Ray, A. Ghosh, R. Bhattacharya, G. Mukhopadhyay, M.G.B. Drew, J. Ribas, *Dalton Trans.*, 2004, 252.
- [39] W. Plass, A. Pohlmann, J. Rautengarten, *Angew. Chem. Int.Ed.* 2001, **40**, 4207.
- [40] P. Talukder, S. Sen, S. Mitra, L. Dahlenberg, C. Desplanches, J.-P. Sutter, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 329.
- [41] D. Valigura, J. Moncol, M. Korabik, Z. Púčeková, T. Lis, J. Mroziński, M. Melnik, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 3813.
- [42] E.B. Bakalbassis, M. Korabik, A. Michailides, J. Mroziński, C. Raptopoulou, S. Skoulika, A. Terzis, D. Tsaousis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 850.
- [43] D.J. Price, S.R. Batten, B. Moubaraki, K.S. Murray, *Polyhedron*, 2003, **22**, 2161.
- [44] K. Van Langenberg, S. Batten, K. Berry, D.C.R. Hockless, B. Moubaraki, K.S. Murray, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5006.
- [45] V.N. Ikorskii, V.I. Ovcharenko, Y.G. Shvedenkov, G. V.Romanenko, S.V. Fokin, R.Z. Sagdeev, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 4360.
- [46] G. De Munno, W. Ventura, G. Viau, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 1458.
- [47] V.I. Ovcharenko, K.E. Vostrikova, A.V. Podoplelov, R.Z. Sagdeev, G.V. Romanenko, N.V. Ikorski, *Polyhedron*, 1994, **13**, 2781.
- [48] P.M. Lahti, J.R. Ferrer, C. George, P. Oliete, M. Julier, F. Palacio, *Polyhedron*, 2001, **20**, 1465.
- [49] J.R. Ferrer, P.M. Lahti, C. George, G. Antorrena, F. Palacio, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 2205.
- [50] G. De Munno, D. Viterbo, A. Caneschi, F. Lloret, M. Julve, *Inorg.Chem.*, 1994, **33**, 1585.
- [51] M. Ardon, A. Bino, K. Michelsen, E. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5855.
- [52] C. Mealli, D.M. Proserpio, *J. Chem. Educ.* 1990, **67**, 3399.
- [53] T. Lis, *Acta Crystallogr. Sec. B*, 1980, **36**, 204.
- [54] R. Sessoli, H.-L. Tsai, A.R. Schake, S. Wang, J.B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1804.
- [55] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular nanomagnets*, Oxford, University Press, 2006.
- [56] D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller, F. Palacio, *Magnetic Molecular Materials*, Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [57] W. Wernsdorfer, N. Allaga-Alcalde, D.H. Hendrickson, G. Christou, *Nature*, 2002, **416**, 406.
- [58] H. Miyasaka, R. Clérac, W. Wernsdorfer, L. Lecren, C. Bonhomme, K. Sugiura, M. Yamashita, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2801.
- [59] H. Miyasaka, M. Yamashita, *Dalton Trans.*, 2007, 399.
- [60] J.C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A.K. Powell, S.L. Heat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 1835.
- [61] C. Boskovic, R. Bircher, P.L.W Tregenna-Piggott, H.U. Güdel, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, A.-L. Barra, E. Khatsko, A. Neels, H.Stoekli-Evans, *J. Am.Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14046.
- [62] <http://pubs.acs.org/email/cen/html121304094753.html>

**ZWIĄZKI I KOMPLEKSY POLIYNOWE.
STRATEGIA SYNTEZY I ZASTOSOWANIA**

**POLYNE COMPOUNDS AND COMPLEXES.
SYNTHETIC STRATEGY AND APPLICATIONS**

Karolina Osowska*, Sławomir Szafert*

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

Abstract

Stosowane skróty

Wstęp

1. Naturalnie występujące poliiny
 - 1.1. Diiny (C_4)
 - 1.2. Triiny (C_6)
 - 1.3. Tetrayny (C_8)
2. Syntetyczne poliiny
 - 2.1. Poliiny organiczne
 - 2.2. Poliiny metaloorganiczne
 - 2.2.1. Poliynowe kompleksy metali przejściowych
 - 2.2.2. Poliynowe kompleksy metali grup głównych
3. Synteza związków poliynowych
 - 3.1. Metody wprowadzania grupy $C\equiv C$
 - 3.1.1. Do związków organicznych
 - 3.1.2. Do kompleksów metali
 - 3.2. Przedłużanie łańcuchów węglowych
 - 3.2.1. Sprzęganie Cadiota-Chodkiewicza
 - 3.2.2. Przegrupowanie Fritscha-Buttenberga-Wiechella
 - 3.2.3. Reakcje eliminacji
 - 3.2.4. Reakcje dimeryzacji
4. Zastosowanie poliynów
 - 4.1. Zastosowanie w syntezie organicznej
 - 4.2. Zastosowanie w przemyśle

Piśmiennictwo cytowane



Mgr Karolina Osowska ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w 2004 r. Bezpośrednio po nich rozpoczęła badania w ramach studiów doktoranckich pod opieką dr. hab. Sławomira Szaferta. Zajmuje się syntezą i charakterystyką C- i O- koordynujących ligandów polialkinowych.



Dr hab. Sławomir Szafert absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, w 1996 roku uzyskał stopień doktora na macierzystym Wydziale za pracę wykonaną pod kierunkiem prof. dr hab. Piotra Soboty. Przewód habilitacyjny zakończył w roku 2005. Jako stypendysta Fundacji Fulbrighta oraz CNRS, odbył staż podoktorancki w zespole prof. J.A. Gładysza na University of Utah oraz pracował w zespole prof. C. Lapinte'a na Université de Rennes. Jego zainteresowania naukowe obejmują syntezę i właściwości związków poliinyowych oraz chemię metaloorganiczną.

ABSTRACT

The previous two decades have witnessed a series of major breakthroughs in carbon allotrope chemistry [1, 2]. This field has attracted scientists from all disciplines and plays a leading role in the nanotechnology boom. A lot of discussion is devoted to the new polymeric sp carbon allotrope termed „carbyne”, which until now remains an unsettled topic. In order to model and understand its potential properties research on known – natural and synthetic – polyynes or polyynediyl systems has been undertaken.

The review gives a brief summary on the results of this research. It describes isolation and properties of many natural polyynes. This includes diynes [13–21], triynes [22–26], and tetraynes [27, 28], which were derived from many natural sources [6–10]. Most of these compounds possess very interesting biological activities that range from antibacterial properties through antifungal, antiseptic, anti-cancer and anti-HIV activity [11–12].

Next some of the synthetic organic and organometallic examples are presented. The former includes compounds with more than 20 carbon atoms in the chain that are often terminated with extremely bulky (even dendrimeric) [29–38] or heteroatom containing endgroups [39–45]. Such compounds constitute an ideal base for many theoretic calculations.

The classification of alkynyl complexes is given as well as few examples of crystallographically characterized long carbon chain organometallic compounds [55–56]. The review differentiates the complexes of main group and transition metals. The former are less represented but are often crucial in the synthesis of transition metal alkynyl complexes [57–60].

Next we summarized the most practical approaches to the synthesis of polyynes. The common pathway includes four steps: (1) synthesis of terminal group precursor, (2) introduction of acetylene fragment, (3) chain elongation, and (4) termination of the carbon chain including dimerization.

Methods for $C\equiv C$ introduction to organic compounds are represented by numerous homo and heterocoupling protocols. The most frequently used are Sonogashira [64–66] and Stille [67, 68] couplings although in some cases other methods (Negishi, Kumada-Tamao-Corriu or Suzuki coupling) are more effective. Instead, conventional synthesis of alkynyl complexes includes reaction of metal halides with common alkynylating agents as alkynyl compounds of group 1 metals [71–73] although more sophisticated methods are also known [74–82].

Chain elongation is the most important part of the polyyne synthesis. The major protocol for this step is Cadiot-Chodkiewicz coupling first introduced in 1957 [83]. Lately, many modifications of this method were developed although the main idea remained unchanged [84–87]. With time some other protocols were applied for this step from which the most interesting are Fritsch-Buttenberg-Wiechell [89–91] and elimination reaction [92–93].

Finally, organic and organometallic polyynes application potential is discussed. Apart from their use in synthetic organic chemistry [99–113] they are being utilized for the production of polymeric materials via topochemical crystal-to-crystal polymerization [118–120]. They also reveal some medical applicability [114–115].

Keywords: polyynes, Sonogashira coupling, Cadiot-Chodkiewicz coupling, topochemical polymerization, polyyne complexes

Słowa kluczowe: poliiny, sprzężanie Sonogahiry, sprzężanie Cadiota-Chodkiewicza, topochemiczne polimeryzacja, kompleksy poliynowe

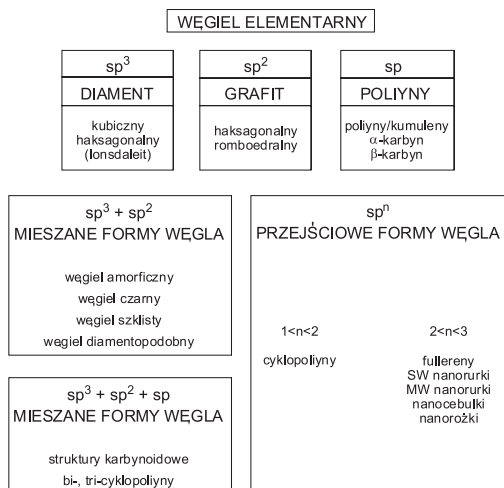
STOSOWANE SKRÓTY

TBDMSO	– tert-butyldimetylosiloksyl
TBDMS	– tert-butyldimetylosilil
TBAF	– fluorek tetrabutylamoniowy
R	– alkil
Me	– metyl
Et	– etyl
i-Pr	– izo-propyl
t-Bu	– tert-butyl
sec-Bu	– sec-butyl
Ar	– aryl
Ph	– fenyl
p-Tol	– para-toluil
Dec	– decyl
Cp	– cyclopentadienyl
THF	– tetrahydrofuran
DMF	– dimetyloformamid
TMEDA	– N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina
DBU	– 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en
X	– halogen
M	– jon metalu
OAc	– anion kwasu octowego
OTf	– anion kwasu trifluorometanosulfonowego
FBW	– Fritsch-Buttenberg-Wiechell

WSTĘP

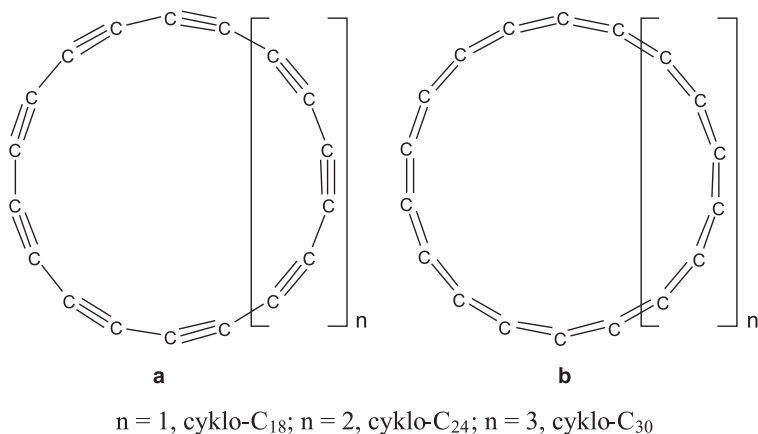
Pojęcie „związki poliynowe”, choć powszechnie w literaturze używane, nie jest jednoznaczne, a stosowanie przedrostków *oligo-*, *poli-* jest dość swobodnie traktowane, w zależności od dziedziny nauki, w jakiej funkcjonują. Na przykład w chemii alkinów, związkiem poliynowym nazywa się cząsteczkę zawierającą układ co najmniej dwu sprzężonych wiązań potrójnych pomiędzy atomami węgla, tworzącymi tzw. łańcuch węglowy. Z punktu widzenia naukowców zajmujących się np. chemią polimerów, związki takie z pewnością nazwano by dimerami, zaś kolejne, trimerami, tetramerami, itd. W starszej literaturze anglojęzycznej funkcjonowało pojęcie oligonów, lecz jego stosowanie zostało obecnie zupełnie zaniechane. Należy również dodać, że w materiałach polskojęzycznych zamiennikiem terminu „poliiny” jest często określenie „polialkiny”. W związku z powyższym, dla potrzeb tego artykułu związki zawierające dwa lub więcej sprzężonych wiązań potrójnych nazywane będą poliynami lub polialkinami.

Synteza i właściwości związków poliynowych są na łamach światowej literatury naukowej szeroko dyskutowane. Wynika to przede wszystkim z faktu dużego potencjału aplikacyjnego, np. jako urządzeń nanoelektroniki. Zainteresowanie poliinami znacząco wzrosło wraz z odkryciem fullerenów. Wtedy też na nowo rozgorzała dyskusja nad znanymi odmianami alotropowymi węgla oraz nad tym, jakie kryteria musi spełniać substancja, aby uznano ją za kolejną odmianę. Dziś trudno jednoznacznie odpowiedzieć na pytanie, ile odmian alotropowych węgla istnieje. Najbezpieczniej stwierdzić będzie, iż znamy co najmniej trzy. Ciekawą klasyfikację proponują Cataldo i Heimann (Rys. 1), którzy dzielą znane formy węgla elementarnego według rodzaju hybrydyzacji tworzących je atomów [1].



Rysunek 1. Odmiany alotropowe i inne formy węgla, wg Cataldo i Heimanna
Figure 1. Allotropic and other forms of carbon by Cataldo and Heimann

Od niedawna mówi się o liniowej odmianie alotropowej, zwanej karbynem (ang. *carbyne*) [2]. W 1995 roku Lagow z Rice University opisał alotrop poliynowy składający się z łańcuchów węglowych o długości do 500 atomów [3], połączonych na przemian pojedynczymi i potrójnymi wiązaniami. Otrzymał go przez odparowanie grafitu światłem lasera, w obecności rodników trifluorometylowych, które „zamykają” i stabilizują cząsteczki. Obliczenia kwantowo mechaniczne dowodzą, iż może istnieć stabilna, cykliczna odmiana węgla w postaci płaskich pierścieni tworzonych przez konkretną liczbę atomów (np. 18, 24, 30; Rys. 2). Możliwe jest również, co udowodniono eksperymentalnie, przekształcanie tej odmiany w inne, np. fullereny [4].



Rysunek 2. Potencjalne cykliczne odmiany alotropowe węgla: **a** – poliynowa; **b** – kumulenowa [5]
 Figure 2. Potential cyclic forms of carbon allotropes: **a** – polyynic; **b** – cumulenic [5]

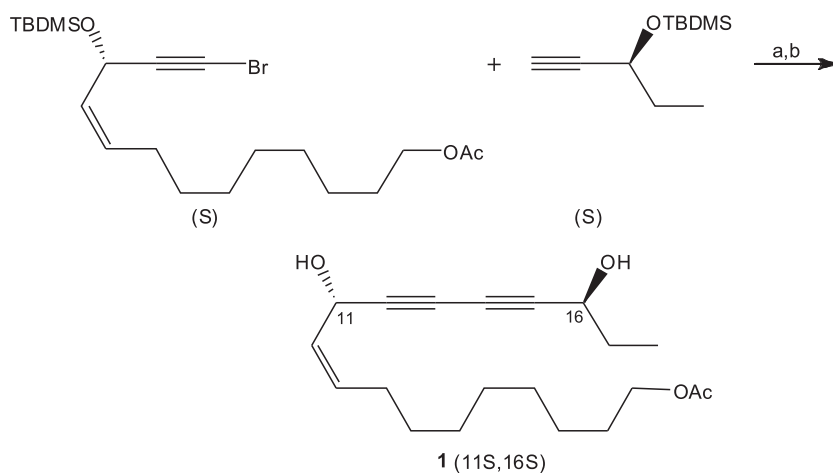
1. NATURALNIE WYSTĘPUJĄCE POLIINY

Wyizolowanie pierwszego polialkinu pochodzenia naturalnego datuje się na rok 1826 [6]. Na przestrzeni dwóch kolejnych wieków liczba ta wzrosła do ponad tysiąca. Okazało się, iż źródłem takich związków może być zarówno szeroka gama roślin [7], jak i kultury grzybów [8], bakterie, gąbki morskie i koralowce [9]. Opiszano także przykład wyizolowania związku diynowego z organizmu chrząszcza *Rhagonycha fulva* [10].

Naturalne związki polialkinowe są szczególnie interesujące w kontekście ich aktywności biologicznej. Wykazują one m.in. właściwości antibakteryjne, antygrzybicze, antynowotworowe, a nawet anti-HIV [11, 12].

1.1. DIYNY (C_4)

Bardzo popularne wśród poliynów pochodzenia naturalnego są związki, zawierające w swojej strukturze układ dwu skoniugowanych wiązań potrójnych pomiędzy atomami węgla ($C\equiv C$)₂. Znalaziono je zarówno w roślinach, jak i organizmach morskich oraz grzybach. Jako przykład może posłużyć rodzina roślin araliowatych (*Araliaceae*), wśród których wiele gatunków wykazuje właściwości lecznicze. *Oplopanax horridus* (kolcosił straszliwy), krzew rosnący w Ameryce Północnej, z którego kory i korzeni rdzenni mieszkańcy sporządzali specyfiki leczące wiele dolegliwości, okazał się źródłem kilku polialkinów o aktywności antymykobakteryjnej i antygrzybiczej [13]. Syntezę jednego z nich, octanu optopandiolu (**1**), opublikowała niedawno grupa Caia (Schemat 1) [14].

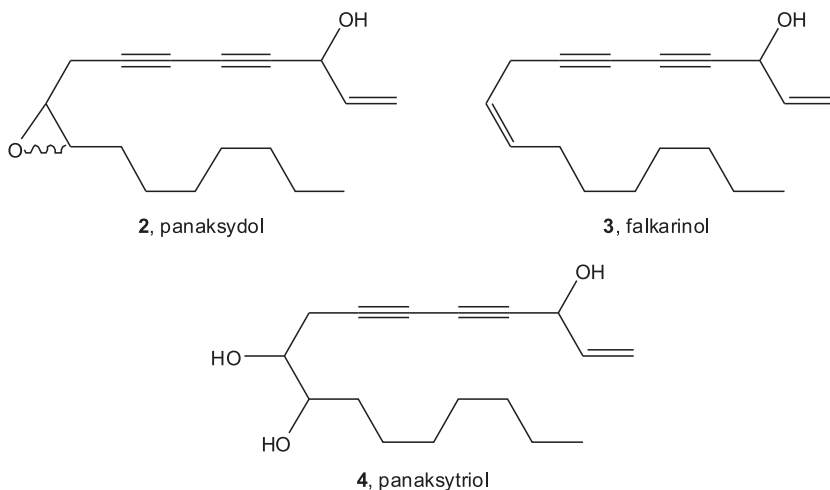


Schemat 1. Synteza optycznie czynnego octanu optopandiolu wg Caia.

- a) $CuCl$, $EtNH_2OH\cdot HCl$, $EtNH_2$, H_2O , $MeOH$, $0^\circ C$; b) TBAF, THF/H_2O , $0^\circ C$, 52%
 Scheme 1. Synthesis of optically active optopandiol acetate according to Cai.
 a) $CuCl$, $EtNH_2OH\cdot HCl$, $EtNH_2$, H_2O , $MeOH$, $0^\circ C$; b) TBAF, THF/H_2O , $0^\circ C$, 52%

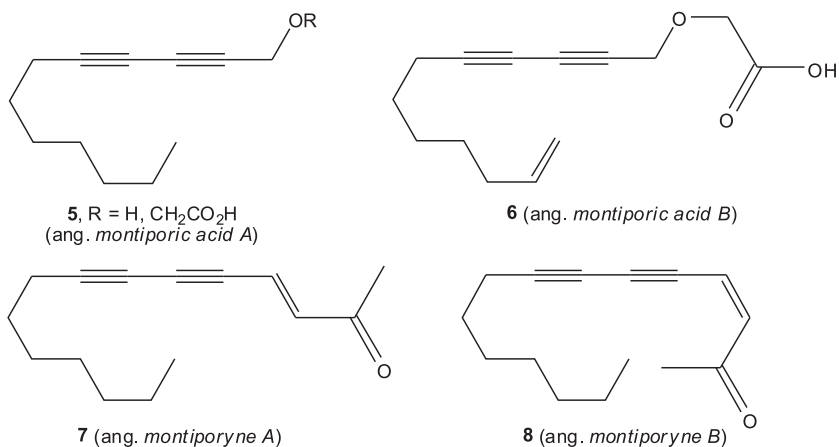
Niesłabnącą od lat popularnością cieszy się żeń-szeń (*Panax ginseng*), składnik wielu produktów aptecznych. Jego lecznicze działanie wynika między innymi z obecności wyizolowanego po raz pierwszy w 1980 roku panaksydolu (**2**) [15]. Związek ten wykazuje wysoką aktywność cytotoksyczną wobec komórek nowotworowych białaczki (L1210). Również falkarinol (**3**) [16], wyizolowany także z roślin należących do innych rodzin, znany jest ze swojej aktywności cytotoksycznej wobec kilku linii komórek nowotworowych oraz działania inhibitującego wzrost niektórych groźnych bakterii (np. *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*). Szczególną uwagę syntetyków przyciąga inny z wyizolowanych z żeń-szenia diynów, panaksytriol (**4**) [17]. Ten z kolei związek jest inhibitorem wzrostu komórek nowotworowych linii MK-1 i B16 (czerniak). Od kilkunastu lat jest dyskutowana struktura,

konfiguracja absolutna oraz efektywna droga syntezy tego związku [18]. Omawiane związki pokazano na Rys. 3.



Rysunek 3. Przykłady związków diynowych, wyizolowanych z *Panax ginseng*
Figure 3. Examples of diynes isolated from *Panax ginseng*

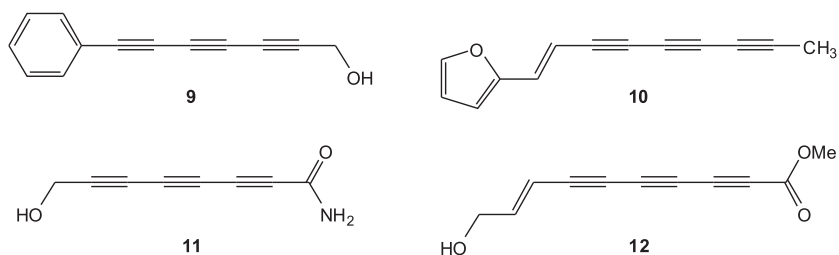
Dużą grupę interesujących, bioaktywnych związków, włączając kilka poliny-
nów, wyizolowano z organizmów morskich, m.in. *Scleractinia* (ang. *stony corals*)
[19]. Przykłady cząsteczek tych związków, otrzymanych przez kilka niezależnych
grup badawczych, pokazano na Rys. 4 [20,21].



Rysunek 4. Przykłady diynów wyizolowanych z organizmów morskich *Scleractinia*
Figure 4. Examples of diynes isolated from marine organism *Scleractinia*

1.2. TRIYNY (C_6)

Mniejszą grupę, w porównaniu z diydami, tworzą związki triynowe. Najmniej skomplikowane strukturalnie triyny pochodzenia naturalnego zostały wyizolowane z roślin rodziny *Asteraceae* [22]. Przykładem jest pokazany na Rys. 5 związek **9**. Mimo iż końcowy produkt wygląda stosunkowo prosto, otrzymuje się go w 8–9 krokach syntetycznych [23], obejmujących między innymi etapy zabezpieczenia i odbezpieczenia grupy hydroksylowej, utleniania tej grupy do aldehydu, sprzęgnięcia z litową pochodną fenylaoacetyleny, przegrupowania Fritcha-Buttenberga-Wiechella.

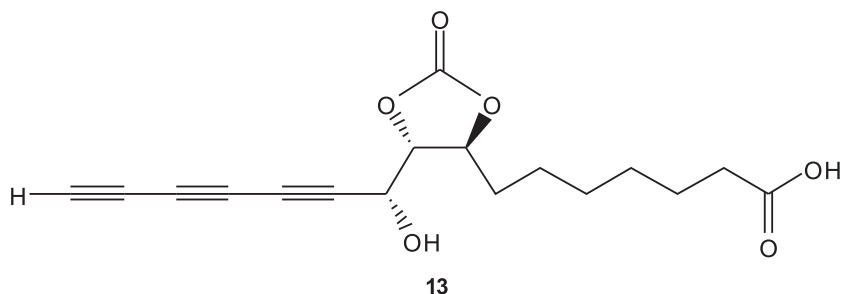


Rysunek 5. Przykłady naturalnie występujących triynów: **9**, **10** pochodzenia roślinnego;

11, **12** wyizolowanych z grzybów

Figure 5. Examples of naturally occurring triynes: **9**, **10** from plants; **11**, **12** from fungi

Pewną podgrupę wśród triynów tworzą entriyny posiadające w swej strukturze wiązanie podwójne pomiędzy atomami węgla umiejscowione bezpośrednio przy układzie wiązań potrójnych (**10** i **12**). Pierwszy z nich został wyizolowany z rodzaju *Chrysanthemum*. Syntezę zaproponowali Tykwiński i Shi Shun [24]. Składa się ona z trzech etapów: reakcji Friedla-Craftsa, dibromoolefinowania i przegrupowania Fritcha-Buttenberga-Wiechella.



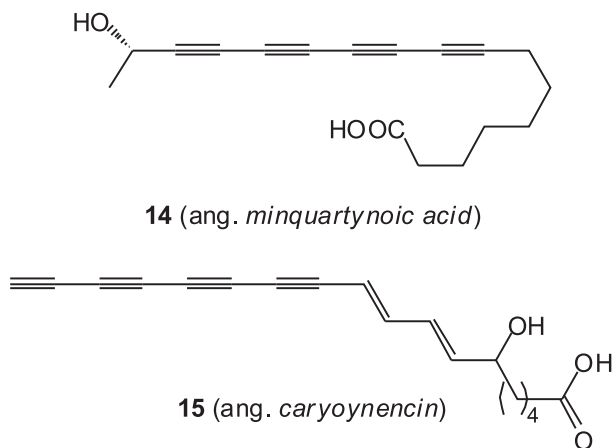
Rysunek 6. Związek L-660,631

Figure 6. Compound L-660,631

Niezwykłym strukturalnie trynem jest wyizolowany z bakterii *Actinomyces* i *Microbisporia* [25, 26] związek o nazwie L-660,631 (**13**, Rys. 6). Cieszy się on sporym zainteresowaniem naukowców, głównie w aspekcie aktywności biologicznej, zwłaszcza biosyntezy cholesterolu.

1.3. TETRAYNY (C_8)

Scharakteryzowano stosunkowo niewiele związków tetraynowych pochodzenia naturalnego. Zalicza się do nich kwas karboksylowy, obecny w korze rosnącego m.in. w Ekwadorze drzewa *Minquartia guianensis* (stąd angielska nazwa tego kwasu – *minquartynoic acid*, **14**) [27]. Związek ten działa cytotoksycznie na wiele linii ludzkich komórek nowotworowych oraz ma własności anty-HIV. Drugi z kolei przykład, pokazany na Rys. 7, to obecny w kulturach roślinnych patogenów *Pseudomonas caryophylli* antybiotyk *caryoynencin* (**15**) [28]. Ten bardzo niestabilny terminalny tetrayn wykazuje działanie niszczące zarówno w stosunku do bakterii gram-dodatnich, jak i gram-ujemnych.



Rysunek 7. Przykłady naturalnych związków tetraynowych
Figure 7. Examples of natural tetraynes

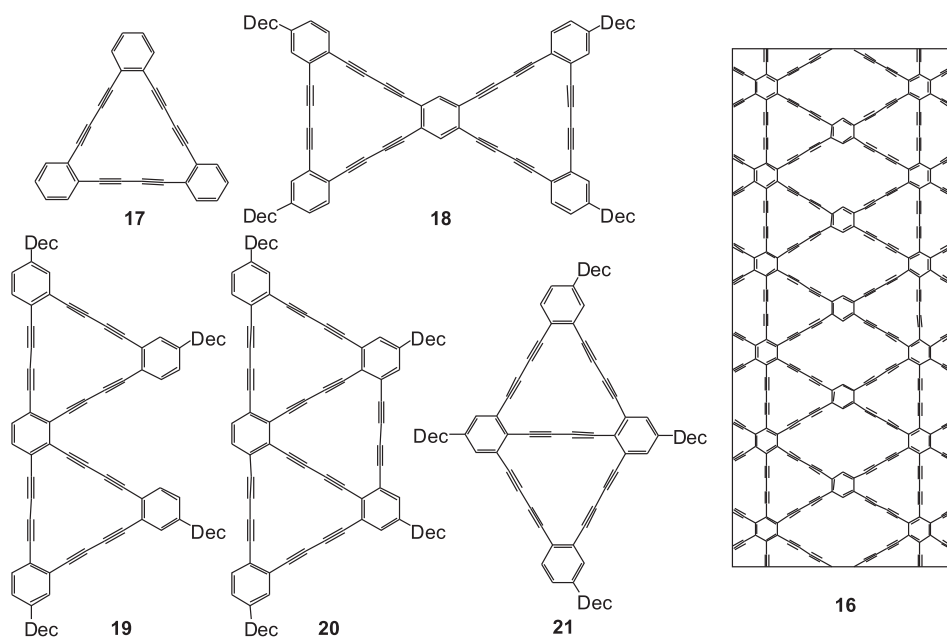
2. SYNTETYCZNE POLIINY

2.1. POLIINY ORGANICZNE

W czasach nazywanych epoką elektroniki mamy świadomość, że wymagania stawiane nowoczesnym urządzeniom elektronicznym nieustannie rosną. Konwencjonalne materiały zostały wyeksploatowane do granic możliwości, co skierowało

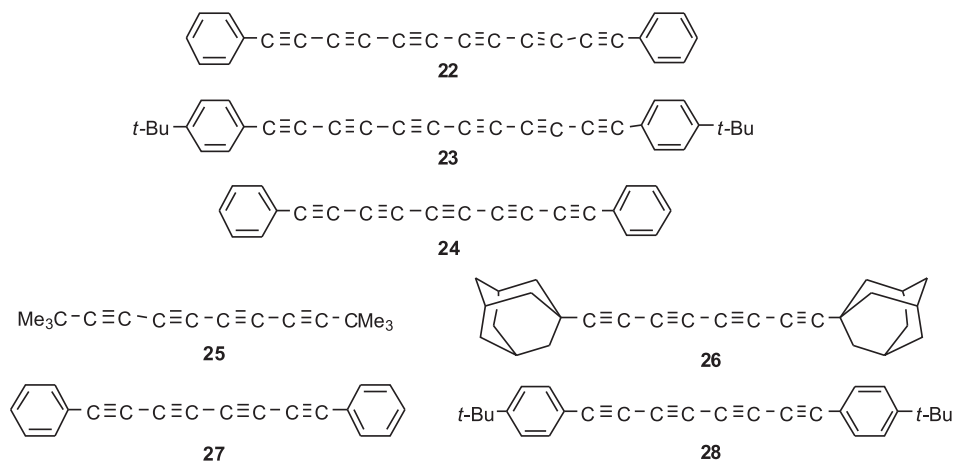
uwagę przemysłu na nowe materiały organiczne o interesujących właściwościach elektrycznych, optycznych i strukturalnych. Tym można uzasadnić zainteresowanie świata nauki organicznymi związkami poliynowymi, skoniugowanymi polimerami i wszystkimi sieciowymi formami alotropowymi węgla (ang. *carbon networks*).

Pokazana na Rys. 8 forma węgla **16** (ang. *graphidyne*) według obliczeń, okazuje się najstabilniejszą sieciową formą węgla, zawierającą w strukturze diacetylenowe łączniki pomiędzy pierścieniami aromatycznymi [29]. Przewiduje się, że ta nieotrzymana jeszcze odmiana alotropowa będzie miała niezwykle interesujące właściwości (m. in. mechaniczne). W celu poparcia stawianych hipotez otrzymano serię tzw. substruktur grafidynu (Rys. 8, **17–21**). Po wszechstronnych badaniach tych związków prawdopodobna jest ekstrapolacja uzyskanych wyników dla całej sieci [30, 31].



Rysunek 8. Potencjalna forma alotropowa węgla – *graphidyne* (**16**) i jego substruktury (**17–21**)
Figure 8. Potential form of carbon allotrope – *graphidyne* (**16**) and its substructures (**17–21**)

Również liniowe polialkiny organiczne o budowie typu $R(C\equiv C)_nR'$ są interesującymi obiektami badań. W grupie tej dominującą część stanowią związki o budowie symetrycznej ($R = R'$). Oczywistym jest, iż o stabilności takich struktur decyduje w głównej mierze charakter i wielkość grup końcowych. Na podstawie danych z aktualnej bazy CCDC można stwierdzić, iż najdłuższymi organicznymi polialkiny, scharakteryzowanymi rentgenograficznie, są obecnie dwa heksayny (Rys. 9, związki **22** i **23**), jeden pentayn (Rys. 9, **24**) i osiem związków tetraynowych (Rys. 9, związki **25–28**). Jak widać, nie jest to duża grupa związków, co może oznaczać, iż po przekroczeniu pewnej granicznej długości łańcucha stają się one niestabilne.

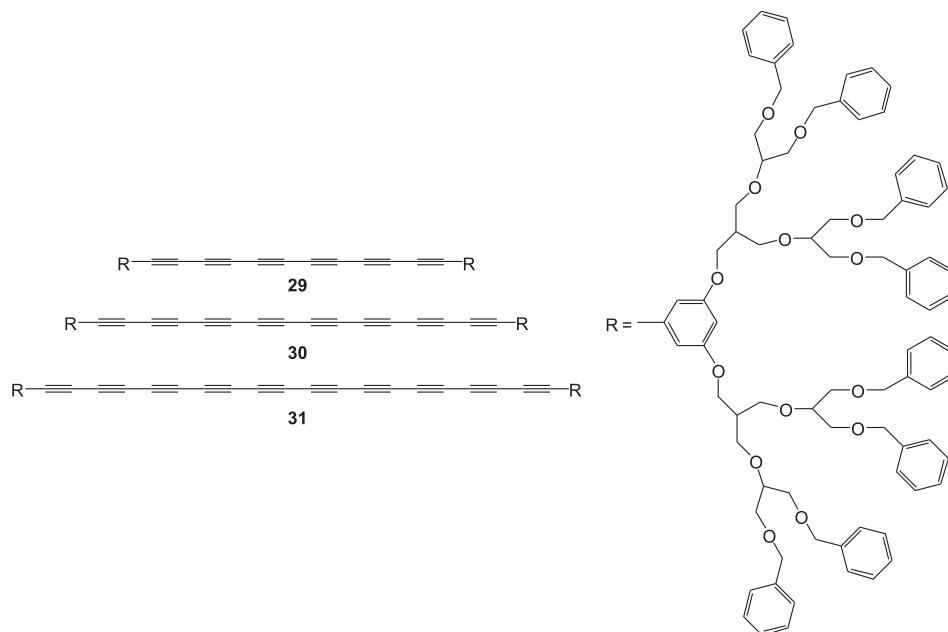


Rysunek 9. Krystalograficznie scharakteryzowane organiczne:

1,3,5,7,9,11-heksayny (**22**, **23**), 1,3,5,7,9-pentayny (**24**) i 1,3,5,7-tetrayny (**25–28**).

Figure 9. Crystallographically characterized organic: 1,3,5,7,9,11-hexaynes (**22**, **23**), 1,3,5,7,9-pentayne (**24**) and 1,3,5,7-tetraynes (**25–28**)

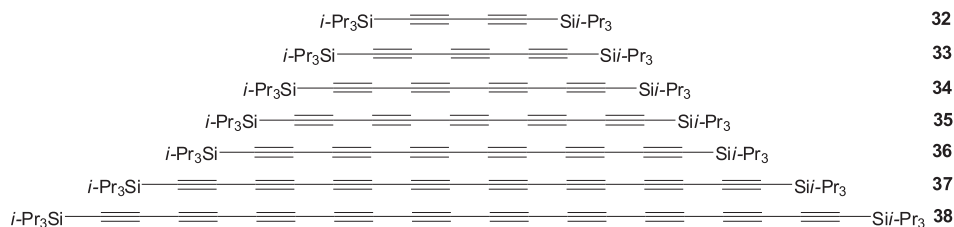
Jednymi z najdłuższych organicznych poliynów (do 20 atomów węgla w łańcuchu) są otrzymane przez Hirscha związki stabilizowane rozbudowanymi, dendrymerycznymi grupami terminalnymi, pokazane na Rys. 10 [32]. Podobne właściwości stabilizujące wykazują mniejsze grupy końcowe, jak na przykład $t\text{BuMe}_2\text{SiO}$ - [32]. Związki te w pełni scharakteryzowano metodami spektroskopowymi (głównie IR i UV/VIS). Grupy arylowe również pełnią funkcję stabilizatorów długich łańcuchów węglowych. Najdłuższym, wyizolowanym w postaci bardzo niestabilnego ciała stałego, jest $\text{Ph}(\text{C}\equiv\text{C})_8\text{Ph}$ [33]. Dłuższy o jedno wiązanie potrójne w łańcuchu węglowym związek ($n = 10$) udało się zidentyfikować tylko chromatograficznie [34]. Warto też wspomnieć o imponującej serii dicjanopoliynów $\text{NC}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{CN}$, otrzymanych również przez grupę Hirscha ($n = 3-8$) [35]. Są to związki z najmniejszą grupą terminalną spośród tutaj wymienionych.



Rysunek 10. Scharakteryzowane spektroskopowo organiczne poliiny,
stabilizowane dendrymerycznymi grupami końcowymi
Figure 10. Spectroscopically characterized organic polyynes stabilized by dendrimeric end-groups

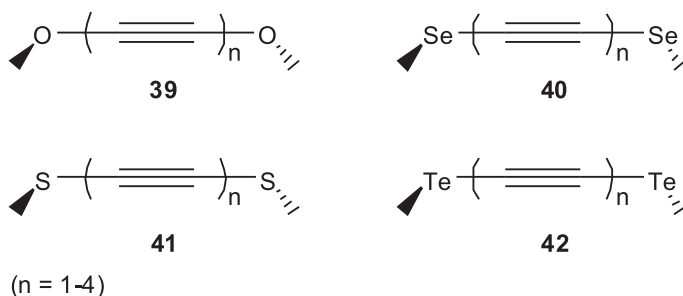
Warto podkreślić, iż scharakteryzowano stosunkowo niewiele organicznych poliynów, które w grupie terminującej łańcuch węglowy zawierają heteroatom (tlen, siarka czy azot), będący ewentualnym miejscem koordynacji jonu metalu przy potencjalnym zastosowaniu tych związków jako ligandów.

Istnieje grupa poliynów, które trudno jednoznacznie sklasyfikować. Są to związki, w których łańcuch węglowy jest zakończony atomem niemetalu. Najlepiej poznany w tej grupie są związki nazywane krzemorganicznymi. Poliiny zawierające krzem są bardzo obiecującymi materiałami, w kontekście zastosowań jako nano-urządzenia [36]. Rekordowe długości łańcuchów węglowych w liniowych poliinach osiągane są właśnie dla związków zawierających krzem. Jako spektakularny przykład może służyć związek $\text{Et}_3\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C})_{16}\text{SiEt}_3$, zidentyfikowany za pomocą spektroskopii IR i UV/VIS [37]. Imponującą serię krzemorganicznych poliynów otrzymano w grupie Tykwinskiego (Rys. 11) [38].



Rysunek 11. Seria krzemooorganicznych poliynów otrzymanych przez Tykwinskiego
Figure 11. Series of silica organic polyynes obtained by Tykwinski

Znane są nieliczne przykłady związków poliaalkinowych (głównie diynowych), w których łańcuch węglowy jest zakończony atomami boru [39], azotu [40], fosforu [41] lub siarki [42]. Dlatego za spore osiągnięcie należy uznać otrzymaną przez Gleitera serię związków, w których łańcuch węglowy terminowany jest atomem tlenu, siarki, selenu i telluru (Rys. 12) [43]. Co więcej, jedyną grupą stabilizującą terminalny atom niemetalu w każdym z wymienionych związków jest grupa metylowa. Wszystkie związki tetraynowe pokazane na Rys. 12 scharakteryzowano krystalograficznie.



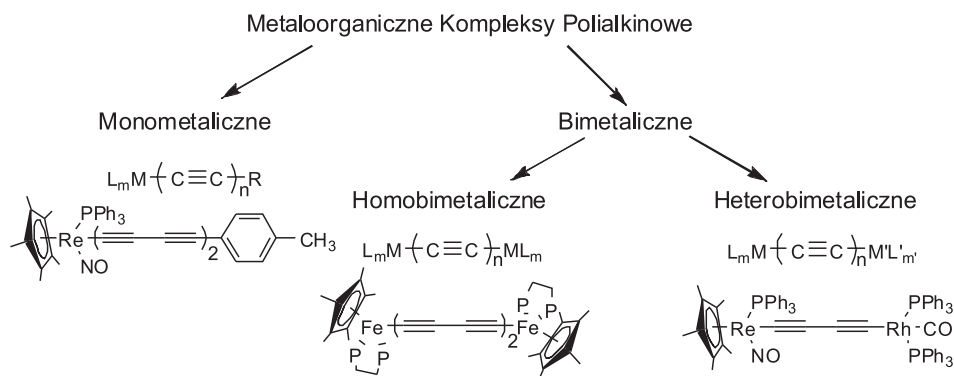
Rysunek 12. Seria związków poliynowych terminowanych atomami niemetalami
Figure 12. Series of polyyne compounds terminated with nonmetals

Wśród pierwiastków grupy 17 na szczególną uwagę, w aspekcie syntezy związków poliynowych, zasługuje jod. Poszukiwania efektywnych dróg syntezy diiodotriynów i tetraynów rozpoczęto po przedstawieniu wyników uzyskanych przez Baeyera w 1885 roku [44]. Ostatnio, te określane jako ekstremalnie reaktywne związki, są badane jako potencjalne prekursorzy liniowych molekuł C_6 i C_8 [45].

2.2. POLIYNY METALOORGANICZNE

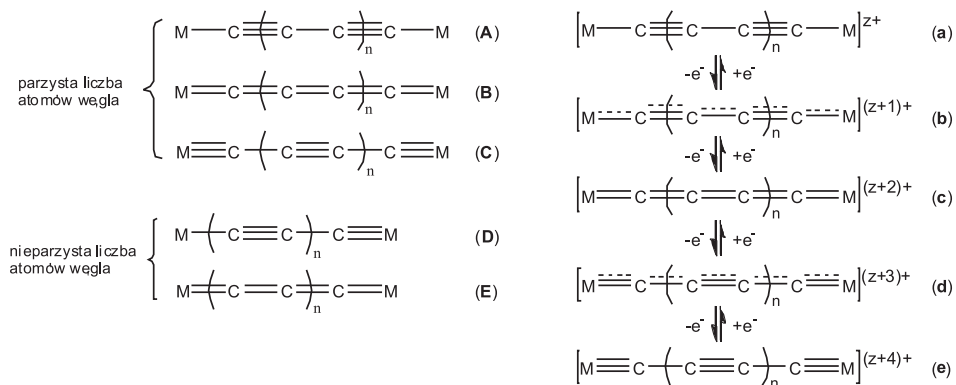
2.2.1. Poliynowe kompleksy metali przejściowych

Z powodu niewątpliwiej atrakcyjności, poliynowe kompleksy metali przejściowych stanowią bardzo liczną i stosunkowo dobrze poznaną grupę związków. Badania nad polialkinowymi σ -kompleksami metali zaczęły się intensywnie rozwijać w latach 80. ubiegłego wieku. O ile w 1982 roku znano ok. 200 prac naukowych dotyczących tego obszaru, to do roku 2003 liczba ta wzrosła do ponad 20 000 [46–48]. Zakres tych badań jest niezwykle szeroki, a omawiane związki stanowią zdecydowaną większość wśród ogółu poliynowych związków metaloorganicznych. Ich najprostszy podział pokazano na Schemacie 2. Najliczniejszą grupę stanowią symetryczne związki homobimetaliczne.



Schemat 2. Podział kompleksów poliynowych [46–48]
Scheme 2. Classification of polyynes complexes [46–48]

Oddziaływania dalekiego zasięgu, takie jak komunikacja elektroniczna czy magnetyczna pomiędzy dwoma centrami metalicznymi, są podstawowym zjawiskiem, na którym bazuje współczesna elektronika. Dlatego też ich kontrolowanie oraz manipulowanie nimi jest niezwykle ważne. Wiele związków, o których mowa w tym rozdziale, jest testowana w tym właśnie aspekcie. Atrakcyjności kompleksom poliynowym dodaje „elastyczność” liganda, jakim jest łańcuch węglowy, który może tworzyć z jonem metalu wiązania zarówno pojedyncze, podwójne, jak i potrójne, jak pokazano na Rys. 13 [52].

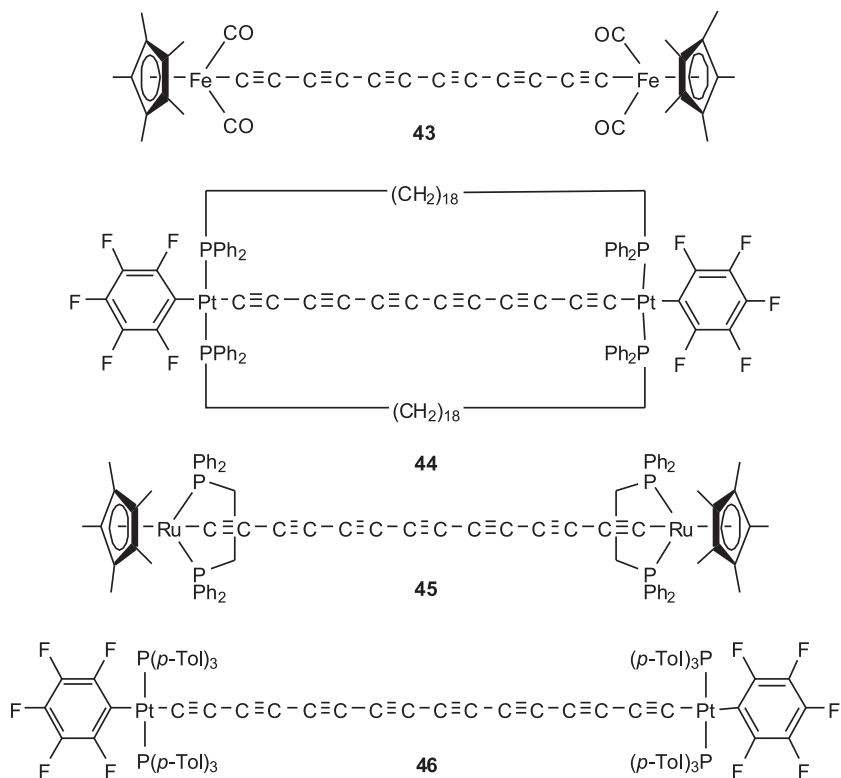


Rysunek 13. Możliwe struktury walencyjne łańcuchów węglowych spinających dwa centra metaliczne (A–E) i stany redoks dla poliynowych kompleksów bimetalicznych o parzystej liczbie atomów w łańcuchu węglowym (a–e).

Figure 13. Possible valence structures of carbon wires spanning two metal centers (A–E) and redox states for polyynic bimetallic complexes with even carbon chains (a–e)

Większość obojętnych kompleksów poliynowych o parzystej liczbie atomów węgla w łańcuchu występuje w formie oznaczonej jako **A**, aczkolwiek przykłady związków przybierających strukturę **B** lub **C** są również znane (np. $(^t\text{BuSiO})_3\text{-Ta}=\text{C}=\text{C}=\text{Ta}(^t\text{BuSiO})_3$ [53], $(^t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{W}(^t\text{BuO})_3$ [54]). Struktury walencyjne **B** lub **C** mogą ponadto występować jako efekt dwuelektronowego procesu utleniania struktury **A**.

Gładysz i współpracownicy zidentyfikowali najdłuższe, jak dotąd, metaloorganiczne poliiny [55]. Są to związki platyny i renu, w których długość łańcucha wynosi odpowiednio 28 i 24 atomy węgla. Z powodu niestabilności kinetycznej, jaka charakteryzuje te związki, dokonano tego wyłącznie metodami spektroskopowymi (IR i UV/VIS). Z kolei najdłuższym, scharakteryzowanym krystalograficznie polialkinowym kompleksem metalu przejściowego jest, pokazany na Rys. 14, oktawn **46**. Następne pod względem długości są dwa symetryczne heptayny (Pt, Ru) i dziewięć heksaynów (Pt, Co, Fe, Ru). Wybrane przykłady pokazano na Rys. 14 [56].



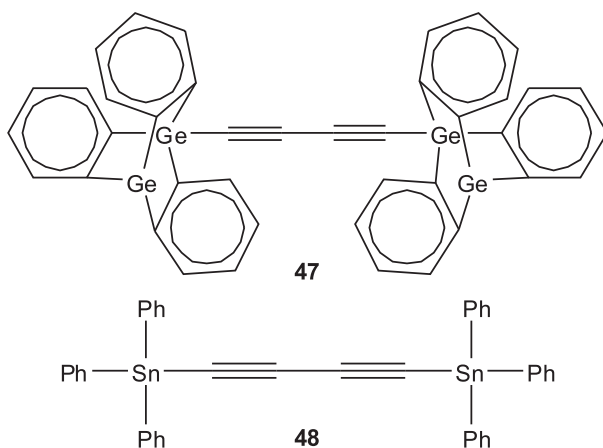
Rysunek 14. Przykłady scharakteryzowanych krystalograficznie metaloorganicznych: 1,3,5,7,9,11-haksaynów (43–44), 1,3,5,7,9,11,13-heptaynów (45) i 1,3,5,7,9,11,13,15-oktaynów (46)

Figure 14. Examples of crystallographically characterized organometallic:

1,3,5,7,9,11-haxaynes (43–44), 1,3,5,7,9,11,13-heptaynes (45) i 1,3,5,7,9,11,13,15-octaynes (46)

2.2.2. Poliynowe kompleksy metali grup głównych

W literaturze naukowej właściwie nie wyróżnia się grupy poliynowych kompleksów metali grup głównych, których jest stosunkowo mało. Można znaleźć przykłady etynylowych kompleksów glinu lub indu [57], jeśli jednak zawężymy poszukiwania do związków o długości łańcucha węglowego co najmniej C₄, okazuje się, że znanych jest tylko kilka przykładów z udziałem metali 14 grupy [58–60].



Rysunek 15. Przykłady diyenowych kompleksów metali grupy 14
 Figure 15. Examples of diene complexes of group 14 metals

3. SYNTEZA ZWIĄZKÓW POLIYNOWYCH

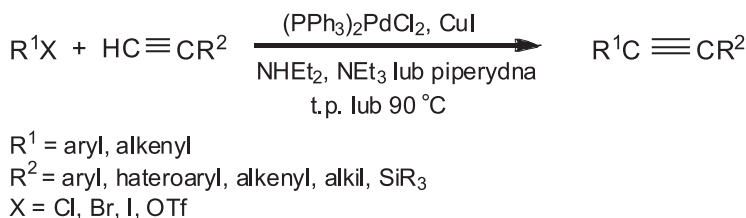
Otrzymywanie związku poliynowego obejmuje zazwyczaj więcej niż jeden etap i wymaga skonstruowania schematu działania, który obejmuje: (1) syntezę odpowiedniego ugrupowania terminalnego, (2) wprowadzenie do niego terminalnego fragmentu acetylenowego, (3) przedłużenie łańcucha węglowego do pożądanych rozmiarów i (4) terminację drugiego końca łańcucha (np. poprzez dimeryzację, co powoduje dalsze wydłużenie łańcucha).

Etap (1) sprowadza się zazwyczaj do syntezy organicznego związku z podstawnikiem halogenkowym (Br lub I) lub hlogenku metalu i nie będzie tu omawiany.

3.1. METODY WPROWADZANIA GRUPY $C\equiv C$

3.1.1. Do związków organicznych

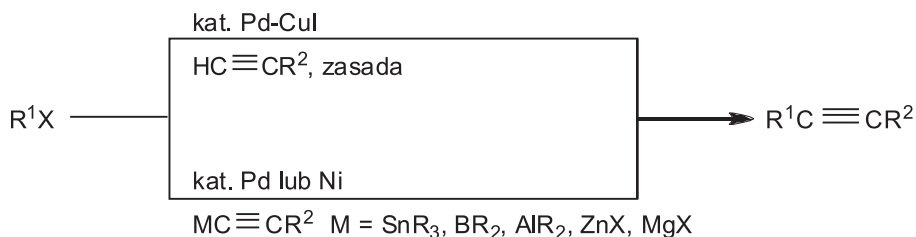
Katalizowane związkami metali przejściowych reakcje heterosprzęgania, prowadzące do utworzenia nowego wiązania C-C i powstawania niesymetrycznych produktów (ang. *cross-coupling*), są obecnie jednym z podstawowych narzędzi wykorzystywanych w syntezie organicznej. Największego znaczenia nabrały katalizowane związkami palladu, często w obecności związków miedzi(I), reakcje sprzęgania typu sp^2-sp , zachodzące najczęściej pomiędzy halogenkami winylowymi lub aryłowymi i terminalnymi acetylenami [61–63].



Schemat 3. Warunki standardowe reakcji sprzęgania, wg Sonogashiry
 Scheme 3. Standard conditions for coupling reactions by Sonogashira

Pierwsze prace dotyczące tego typu reakcji opublikowały w 1975 r. trzy zespoły badawcze [64–66]. Procedury przedstawione w dwóch pierwszych określono jako rozszerzenie reakcji Hecca do terminalnych acetylenów [65, 66]. Z kolei trzecią uznano za połączenie katalizowanego związkami miedzi alkinylowania kompleksów palladu i katalizowanego związkami palladu sprzęgania sp²-C halogenków z terminalnymi acetylenami [64, 66]. Autorzy tej ostatniej pracy, Sonogashira i Hagihara, zauważyli, że dodanie do układu katalitycznego niewielkiej ilości jodku miedzi(I) tak zwiększa szybkość reakcji, że możliwe jest prowadzenie alkinylowania w temperaturze pokojowej. Procedura ta szybko stała się bardzo popularna i obecnie powszechnie znana jest jako sprzęganie Sonogashiry.

Innym typem reakcji, służących tworzeniu wiązań między sp- i sp²- atomami węgla, jest sprzęganie halogenków organicznych z alkinyłowymi związkami metali (Schemat 4) lub boru. Do tego typu reakcji należą: reakcja Stillego (M = Sn), reakcja Negishiego (M = AlR₂ lub ZnX), reakcja Kumady-Tamao-Corriu (M = MgX) i reakcja Suzukiego (M = B).



Schemat 4. Synteza niesymetrycznych alkinów w reakcjach katalizowanych związkami metali
 Scheme 4. Synthesis of unsymmetrical alkynes in reactions catalyzed by metal complexes

Sporą popularnością wśród wymienionych wyżej cieszy się reakcja sprzęgania Stillego [67, 68]. Związki cynoorganiczne charakteryzują się tolerancją dla wielu grup funkcyjnych, które są reaktywne przy stosowaniu innych reagentów metaloorganicznych. Są z reguły odporne na działanie wody i powietrza oraz, w większości przypadków, są łatwodostępne ze źródeł komercyjnych. Istotną wadą jest ich wysoka toksyczność. Z powodu łagodnych warunków, w których przebiega reakcja Stil-

lego i doskonałej chemoselektywności, jest ona często stosowana w syntezie produktów naturalnych.

Mimo wielu podobieństw i zalet, reakcja sprzęgania Negishiego należy do mniej popularnych niż reakcja Sonogashiry, czy Stillego. Związki cynkowe wykazują większą nukleofilowość niż ich cynowe odpowiedniki, aczkolwiek reakcje z ich udziałem wciąż określa się jako wysoko chemoselektywne [69]. Niewątpliwą wadą jest ich duża wrażliwość na wodę i powietrze.

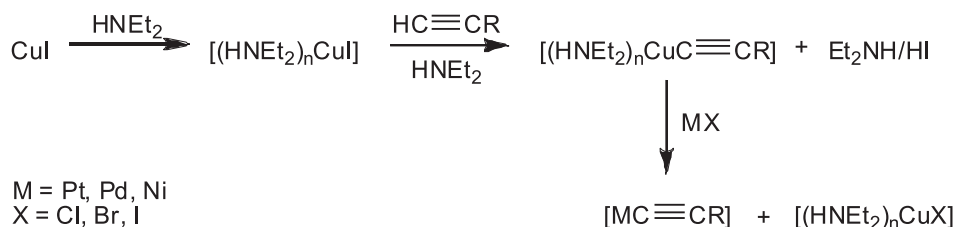
Bezdiskusyjną przewagą sprzęgania Negishiego i Suzukiego nad reakcjami z cynoorganiką jest dużo niższa toksyczność związków zarówno cynko-, jak i boroorganicznych. Z kolei zaletami reakcji sprzęgania Suzukiego, jest trwałość reagentów boroorganicznych, łatwość ich przechowywania i usuwania z mieszaniny reakcyjnej. Związki boroorganiczne są rzadziej obecne w kontekście reakcji heterosprzęgania, głównie ze względu na łatwość, z jaką ulegają procesowi hydrolizy w obecności zasady, która jest niezbędna w tym przekształceniu. Mimo to w literaturze można znaleźć wiele przykładów otrzymania produktów heterosprzęgania w obecności stabilnych w warunkach przekształcenia alkinylopo pochodnych związków boru [70].

Choć związki alkinylo magnezowe są głównie używane w przygotowywaniu związków metaloorganicznych innych metali (m.in. Sn, Zn), wykazują również pewną reaktywność w reakcjach heterosprzęgania. Głównym ograniczeniem stosowalności reagentów magnezoorganicznych w tych procesach jest ich niska chemoselektywność [71].

3.1.2. Do kompleksów metali

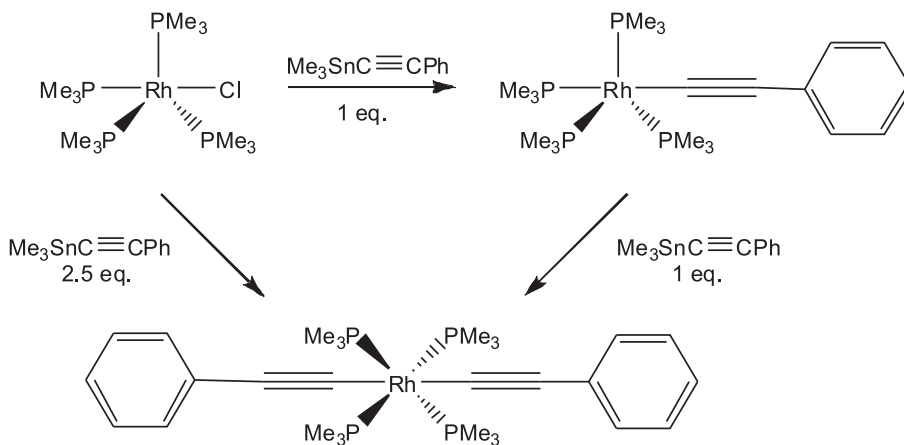
Konwencjonalna synteza alkinylowych σ -kompleksów metali przejściowych obejmuje reakcje halogenków metali z anionowymi czynnikami alkinylującymi, takimi jak alkinylowe związki metali alkalicznych [72], magnezu, miedzi [73] lub alternatywnie, poprzez bezpośrednią dehydrohalogenację [74], w reakcji pomiędzy halogenkiem metalu, a aktywnym alkinem posiadającym elektronoakceptorowy podstawnik. W praktyce, do niedawna większość związków tego typu otrzymywano w reakcji acetylenków metali alkalicznych lub ziem alkalicznych $RC\equiv CM$ (Li, Na, Mg itd.) z halogenkami metali przejściowych $LnMX$ ($X = Cl, Br, I$) lub obojętnych alkinów z kompleksami metali przejściowych.

Jedną z pionierskich procedur podstawiania metali acetylenem zaproponował w 1970 roku Hagihara. Dotyczyła ona halogenków metali 10 grupy i aktywowanych obecnością elektronoakceptorowego podstawnika alkinów (Schemat 5) [74, 75].



Schemat 5. Synteza acetylenów metali grupy 10 w katalizowanej Cu(I) dehydrohalogenacji.
Scheme 5. Synthesis of acetylenes of group 10 metals by dehydrohalogenation catalyzed by Cu(I)

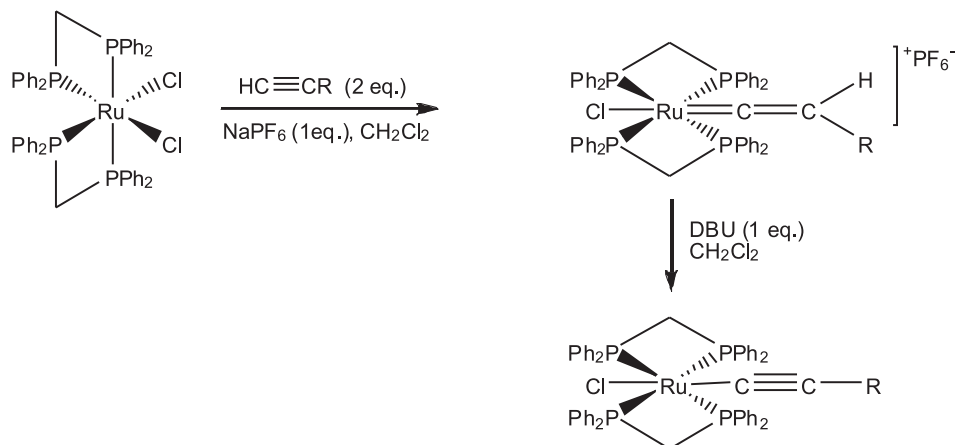
Dużą użytecznością w syntezie alkinyłowych kompleksów metali wykazują się związki cynoorganiczne. Tak otrzymano po raz pierwszy alkinyłowy związek rodzaju [76].



Schemat 6. Formowanie dialkinyłowych kompleksów rodzaju w reakcjach z trimetylocynowymi reagentami
Scheme 6. Formation of dialkynyl rhodium complexes in reactions with trimethyltin reagents

Metoda pokazana wyżej dobrze sprawdza się również w przypadku związków żelaza [77], rutenu [78] i osmu [79].

Efektywną metodą syntezy mono- i niesymetrycznych alkinyłowych kompleksów metali jest zapoczątkowana przez Dixneufa synteza poprzez formowanie winylidenów, pokazana na Schemacie 7 [80].



Scheme 7. Synteza alkynylowych kompleksów metali poprzez winylideneowe produkty przejściowe
Scheme 7. Synthesis of alkynyl metal complexes via vinylidene transition form

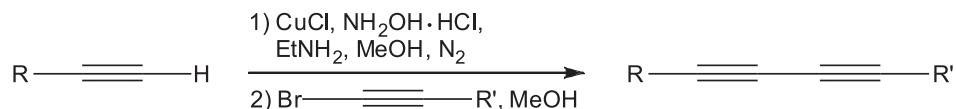
Alkynylowe kompleksy metali przejściowych można również otrzymać przez eliminację H_2 lub przez przekształcenie π kompleksów w kompleksy σ [81, 82].

Choć istnieją pierwiastki wykazujące znikomą reaktywność w opisanych procedurach (np. Mn), zaprezentowane w tym rozdziale reakcje, w większości przypadków, dają się rozszerzyć na inne metale przejściowe.

3.2. PRZEDŁUŻANIE ŁAŃCUCHÓW WĘGLOWYCH

3.2.1. Sprzężanie Cadiota-Chodkiewicza

W 1957 roku Cadiot i Chodkiewicz zaproponowali nieznaną dotąd metodę otrzymywania niesymetrycznego poliaalkinu (Schemat 8) [83]. Substratami w tym procesie były terminalny acetylen i bromoacetylen, różniące się od siebie podstawnikiem. Reakcję prowadzono w obecności aminy oraz katalitycznych ilości soli miedzi(I).

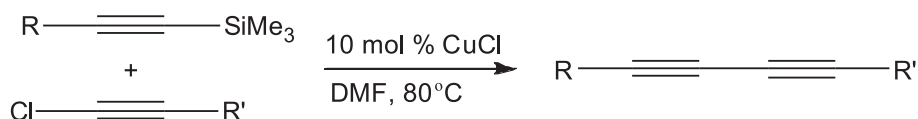


Schemat 8. Reakcja heterosprzężania, wg Cadiota-Chodkiewicza.
Scheme 8. Cadiot-Chodkiewicz heterocoupling reaction

Wcześniejsze próby przeprowadzenia reakcji heterosprzężania nie dawały zadowalających efektów. Powodem był głównie fakt, iż produktem uprzywilejowanym w reakcjach sprzężania (wywodzących się dotąd od reakcji Glasera) jest produkt

homokondensacji. W związku z tym, procedura zaproponowana przez Cadiota i Chodkiewicza zyskała dużą popularność wśród syntetyków, co zaowocowało badaniami nad jej zastosowaniem dla bardzo szerokiej grupy związków chemicznych, w różnych warunkach (badano wpływ charakteru używanej aminy, rozpuszczalnika, temperatury i czasu reakcji) [84]. Korzystając z tej metody otrzymano wiele niesymetrycznych alifatycznych i aromatycznych 1,3-butadiynów [85, 86]. Obok oryginalnej procedury sprzęgania Cadiota-Chodkiewicza, która wciąż jest szeroko stosowana, pojawiło się wiele użytecznych modyfikacji. Na przykład Alami i Ferri opisali metodę sprzęgania mniej reaktywnych bromoalkinów, a nawet chloroalkinów przez dodanie kokatalizatora $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ i prowadzenie reakcji w piroolidynie [87].

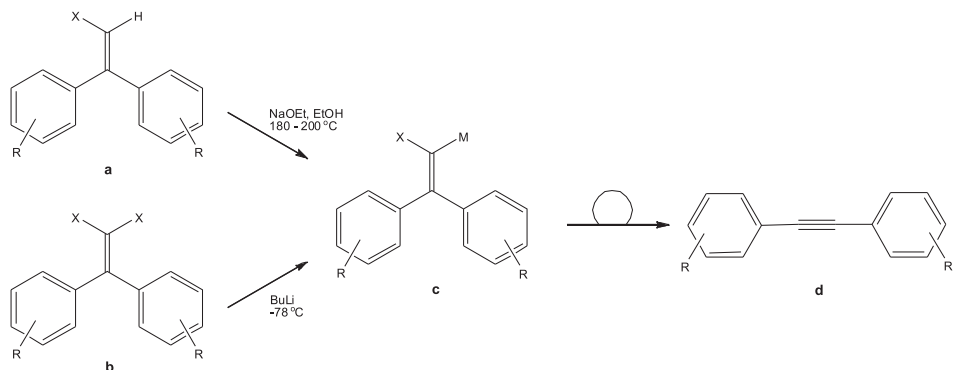
Z czasem okazało się, że możliwe jest również sprzęganie związków alkinowych, które w formie terminalnej (terminalny acetylen) są niestabilne. Hiyama i współpracownicy opracowali metodę bezpośredniego sprzęgania acetylenu zabezpieczonego grupą silylową z chloroacetylenem, jak pokazano na Schemacie 9 [88].



Schemat 9. Sprzęganie alkinylosilanów z chloroalkinami, wg Hiyamy
Scheme 9. Coupling of alkynylsilanes with chloroalkynes by Hiyama

3.2.2. Przegrupowanie Fritscha-Buttenberga-Wiechella (FBW)

Inną metodą przedłużania łańcucha polialkinowego jest zaproponowane w 1894 roku przez trzech niemieckich chemików przekształcenie, nazwane później przegrupowaniem Fritscha, Buttenberga i Wiechella (FBW) [89–91]. Uczni ci odkryli, iż działanie na holoolefinę (**a** na Schemacie 10) zasadą, w podwyższonej temperaturze, powoduje powstawanie reaktywnego metaloorganicznego związku przejściowego, tzw. karbenoidu (**c**), który następnie, wskutek migracji jednej z grup arylowych, przekształca się w alkin. W nowocześniejszym wariantcie przegrupowania FBW jako związku wyjściowego używa się dihaloalkenu (**b**), a rolę zasady pełni alkilolit (najczęściej BuLi lub PhLi).

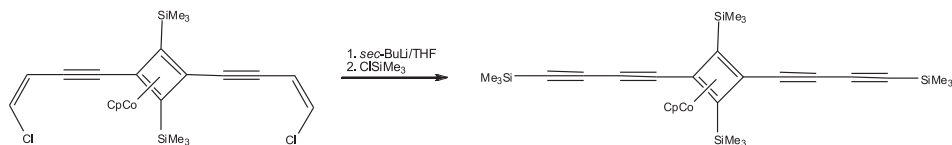


Schemat 10. Ogólny schemat przegrupowania FBW
Scheme 10. The general scheme for FBW rearrangement

W syntezie poliaalkinów reakcja FBW skutkuje przedłużeniem łańcucha węglowego produktu „od środka” (w odróżnieniu od reakcji Cadiota-Chodkiewicza, gdzie łańcuch rozbudowywany jest na jednym z jego końców). Przegrupowanie FBW jest metodą często stosowaną w syntezie naturalnych produktów poliynowych, w syntezie dłuższych łańcuchów węglowych oraz związków symetrycznych, w których wydłużenie łańcucha węglowego następuje równocześnie w więcej niż jednym miejscu.

3.2.3. Reakcje eliminacji

Mniej popularnymi reakcjami, w wyniku których zostaje wydłużony łańcuch węglowy, są reakcje eliminacji [92]. Często spotykanym przykładem demonstrującym proces tego typu jest reakcja dehydrochlorowania chloroalkenów, pokazana na Schmacie 11 [93].



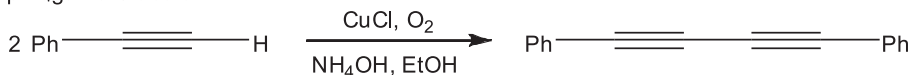
Schemat 11. Synteza bis(diynów) w reakcji dehydrochloracji
Scheme 11. Synthesis of bis(diynes) in dehydrohalogenation reaction

3.2.4. Reakcja dimeryzacji

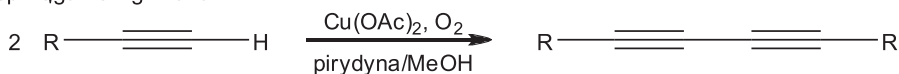
Historia reakcji homosprzęgania rozpoczęła się w 1869 roku. Wtedy to Glaser zaobserwował spontaniczną dimeryzację fenylacetylenomiedzi(I) do difenylo-diaceetyleny pod wpływem powietrza (Schemat 12 – a) [94]. Początkowo sądzono, iż

omawiane reakcje dimeryzacji zachodzą w obecności katalitycznych ilości soli miedzi(I). Zmodyfikowana procedura Eglintona (Schemat 12 – b) pokazała, że reakcja biegnie także w obecności soli miedzi(II). Procedurę tę szeroko wykorzystywano w pionierskiej syntezie nienasyconych związków makrocyklicznych [95].

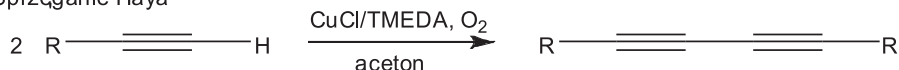
a. Sprzęganie Glasera



b. Sprzęganie Eglintona



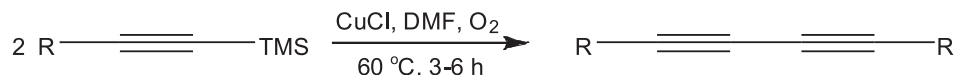
c. Sprzęganie Haya



Schemat 12. Klasykne metody sprzęgania terminalnych alkinów
Scheme 12. Classical methods for coupling of terminal alkynes

Inną ważną modyfikacją procedury Glasera jest tzw. sprzęganie Haya [96]. Przedstawiona na Schemacie 12 – c procedura utleniającego sprzęgania terminalnych acetylenów jest wyjątkowo efektywna, dzięki katalitycznej aktywności kompleksu, powstałego z chlorku miedzi(I) oraz bidentnego liganda, *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiaminy (TMEDA).

Substratem każdej z tych reakcji sprzęgania jest terminalny acetylen. Używanie związków alkinowych w takiej właśnie postaci jest często kłopotliwe, ze względu na ich niestabilność. Rozwiązaniem jest przeprowadzanie reakcji deprotekcji (usuwania grupy zabezpieczającej) *in situ*, a następnie dimeryzacji bez etapu izolowania produktu acetylenowego, zaproponowanej przez Moriego i Hiyamę (Schemat 13) [97].



Schemat 13. Sprzęganie Moriego-Hiyamy
Scheme 13. Mori-Hiyama coupling

Alternatywną metodą dimeryzacji alkinów, w formie innej niż terminalna, jest procedura zaproponowana przez Lee [98]. Pozwala na otrzymanie symetrycznego diynu z 1-jodoalkinów w reakcji katalizowanej związkami palladu(0) (Schemat 14).



R = alkil, aryl

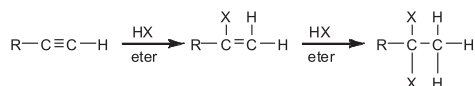
Schemat 14. Dimeryzacja haloalkinów wg Lee
Scheme 14. Haloalkyne dimerization by Lee

4. ZASTOSOWANIE POLIYNÓW

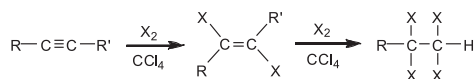
4.1. ZASTOSOWANIE W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

Nienasycone wysokoenergetyczne struktury, będące podstawowym elementem budującym polialkiny, i ich różnego typu pochodne czynią te związki niezwykle przydatnymi w syntezie organicznej. Klasyczne reakcje z udziałem alkinów, które przebiegają oczywiście także dla polialkinów, przedstawiono na Schemacie 15 [99].

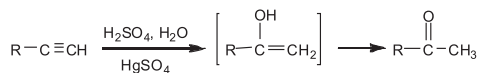
a) Addycja HX, X= Br lub Cl



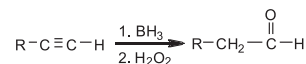
b) Addycja X₂, X= Br lub Cl



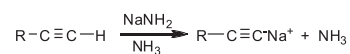
c) Addycja wody HgSO₄



d) Hydroborowanie/utlenianie

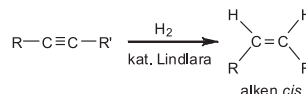
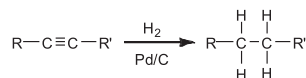


e) Kwasowość - transformacja w aniony acetylenkowe

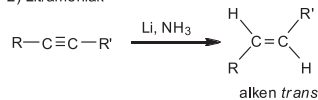


e) Redukcja

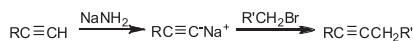
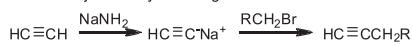
1) Uwodornienie katalityczne



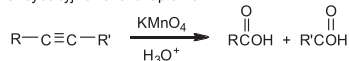
2) Lit/amoniak



g) Alkylowanie jonu acetylenkowego



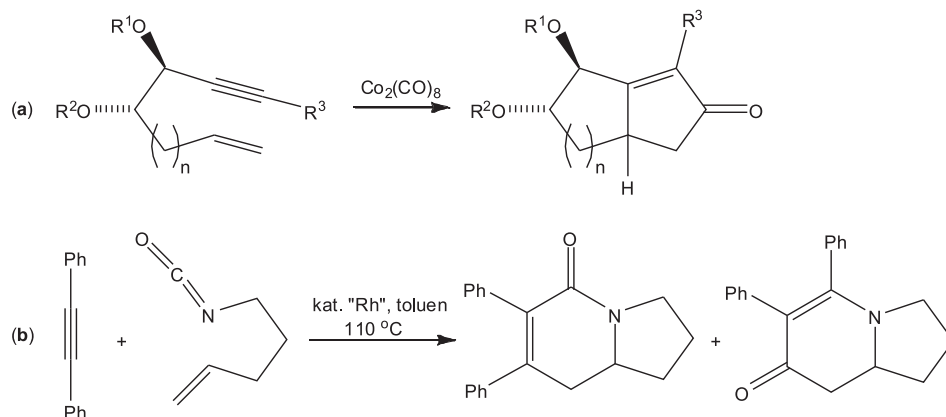
h) Oksydacyjne rozszczepienie



Schemat 15. Klasyczne reakcje wiązania C≡C
Scheme 15. Classical reactions of C≡C bond

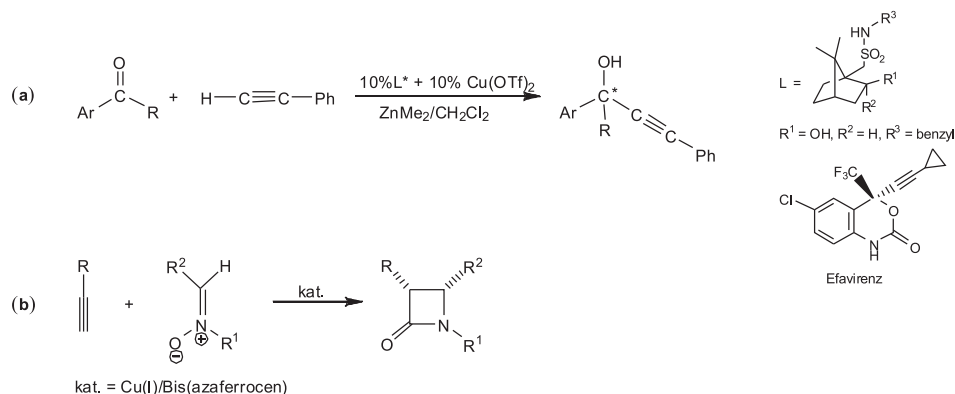
Oprócz przedstawionych wyżej reakcji (głównie addycji), poznano wiele nowoczesnych przekształceń z udziałem alkinów. Wśród nich są katalizowane związkami metali przejściowych wielokomponentowe reakcje cykloaddycji. Do ostatnio intensywnie badanych należy tzw. reakcja Pausona-Khanda [100]. Jest to trójskładni-

kowa (alkin, alken, CO) [2+2+1] cykloaddycja, w wyniku której otrzymuje się cyklopentanony (Schemat 16) [101, 102].



Schemat 16. Przykłady reakcji cykloaddycji z udziałem wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$
Scheme 16. Examples of cycloaddition reactions with $\text{C}\equiv\text{C}$ bond

Synteza enancjoselektywna jest szczególnie istotnym obszarem badań, w kontekście związków aktywnych farmakologicznie. I tak, na przykład synteza leku stosowanego w leczeniu AIDS o nazwie Efavirenz, której jeden z kluczowych kroków pokazano na Schemacie 17 – a, przez długi czas sprawiała trudności. Stosowane układy reakcyjne nie dawały oczekiwanej selektywności lub wymagały użycia zbyt dużych ilości katalizatora. Opublikowana w 2003 roku przez Chana synteza, opierająca się na wysoko enancjoselektywnej addycji alkinylcynku do prostych ketonów z użyciem chiralnego katalizatora, stwarza bardzo obiecujące perspektywy [103].



Schemat 17. Reakcje enancjoselektywne z udziałem alkinów
Scheme 17. Enantioselective reactions of alkynes

Zainteresowaniem, ze względu na swoją aktywność biologiczną (antybiotyki z rodziny penicylin i cefalosporyn), cieszą się heterocykliczne β -laktamy. Również w tym przypadku, zaproponowane przez Fu asymetryczne sprzężanie alkinów z nitronami (Schemat 17 – **b**), okazuje się bardzo efektywne (do 93% ee) [104].

Do innych bardzo interesujących reakcji z udziałem wiązania $C\equiv C$ należą: reakcja Baylisa-Hillmana [105], reakcja otrzymywania związków makrocyklicznych Tilleya [106–108], otrzymywanie związków żelazoorganicznych, zaproponowane przez Filippou [109]. Warto też wspomnieć reakcje hydrosililowania [110], hydroaminowania [111], metatezy [112], czy selektywnej redukcji [113].

4.2. ZASTOSOWANIE W PRZEMYSŁE

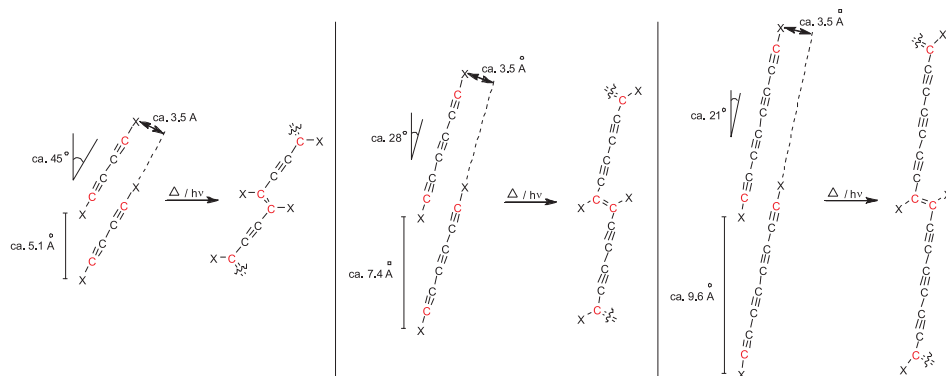
Ogromne zainteresowanie świata naukowego związkami zawierającymi łańcuch polialkinowy związane jest z ich możliwościami aplikacyjnymi m.in. w obszarze nanoelektroniki. Związki polialkinowe mogą znaleźć tu szerokie zastosowanie jako np. druty lub przełączniki molekularne. Ich atrakcyjność w tym zakresie jest uwarunkowana obecnością nienasyconego układu sprzężonych wiązań węgiel-węgiel, zdolnych do przenoszenia impulsu elektrycznego. Także otrzymane na bazie polialkinów związki polimerowe zaczynają odgrywać ogromną rolę. Są mianowicie używane jako biosensory, np. w celu detekcji wirusów [114]. Odpowiednio modyfikowane związki polialkinowe mają istotne właściwości lecznicze, a sprzęgnięte z cząsteczkami, np. polilaktydów, mogą stanowić idealne układy dawkujące leki [115]. Są także cenione jako materiały wyjściowe do syntezy ogromnej liczby farmaceutyków i produktów pochodzenia naturalnego, co omówiono w Rozdziale 1.

Wiele związków poliynowych wykazuje własności interesujące z punktu widzenia optyki nieliniowej (NLO). Dotyczy to zarówno polialkinów, jak i produktów ich polimeryzacji [116]. Właściwości te i w tym wypadku są uwarunkowane obecnością silnie polaryzowalnych, skoniugowanych π -elektronów. Przykładem związków wykazujących wiele takich interesujących właściwości (m.in. fotoluminescencję, refrakcję) mogą być badane w ostatnich latach tzw. mocnorozgałęzione poliiny (ang. *hyperbranched polyynes*) [117].

Kontrolowanie struktury polimeru jest jednym z ważniejszych wymagań stawianych podczas przygotowywania nowych materiałów o zaprojektowanych wcześniej właściwościach. Można to osiągnąć poprzez odpowiednie preorganizowanie monomerów w fazie stałej, w celu przeprowadzenia wymienionej wyżej polimeryzacji topochemicznej. Według definicji IUPAC, określanie topochemiczności odnosi się do reakcji chemicznych zachodzących przy minimalnym przemieszczeniu atomów w sieci krystalicznej.

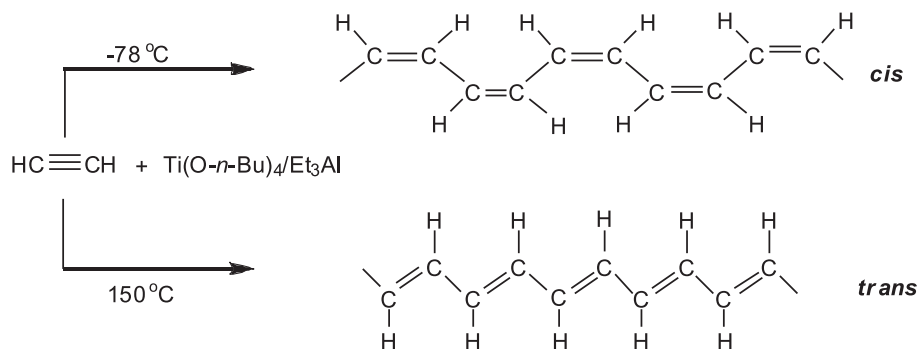
Zjawisko polimeryzacji topochemicznej występuje stosunkowo rzadko. Powodem są głównie wysokie wymagania co do parametrów strukturalnych, jakimi związek chemiczny w fazie krystalicznej musi się charakteryzować, aby takiej polimeryzacji ulegać. Warunki oraz wymagania odpowiedniego uporządkowania struktural-

nego, w przypadku związków diynowych, triynowych i tetraynowych, pokazano na Rys. 16. Obecnie znanych jest tylko kilka podstawowych typów procesów tego rodzaju. Jednym z najlepiej poznanych jest polimeryzacja diacetylenów [118], ale kolejne grupy związków są już pod tym kątem testowane [119, 120].



Rysunek 16. Topochemiczna polimeryzacja krystalicznych poliynów do krystalicznych *trans*-poli(poliynów)
Figure 16. Topochemical polymerization of crystalline polyynes to crystalline *trans*-poly(polyynes)

Mówiąc o zastosowaniu związków, których podstawowym elementem budowy jest szkielet acetylenowy, należy wspomnieć o badaniach nad polimeryzacją acetylenu, prowadzonych przez MacDiarmida, Shirakawę i Heegera. Im to po raz pierwszy udało się otrzymać poliacyetylen w postaci cienkiego filmu, a następnie wykazać, że polimer taki, poddany działaniu par bromu lub jodu, wykazuje wzrost przewodnictwa elektrycznego do wartości charakterystycznych dla przewodnictwa metali [121]. Za odkrycie i wkład w rozwój badań polimerów przewodzących wszyscy trzej uczeni otrzymali w 2000 r. Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii.



Schemat 18. Polimeryzacja acetylenu
Scheme 18. Acetylene polymerization

PODZIĘKOWANIA

Niniejsza praca została sfinansowana z grantu MNiSW nr N204 134 31/3125.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] F. Cataldo, *Polyhedron*, 2004, **23**, 1889.
- [2] T. Gibtner, F. Hampel, J.-P. Gisselbrecht, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 408.
- [3] R.J. Lagow, J.J. Kampa, H.-C. Wei, S.L. Battle, J.W. Genge, D.A. Laude, C.J. Harper, R. Bau, R.C. Stevens, J.F. Haw, E. Munson, *Science*, 1995, **267**, 362.
- [4] M.M. Haley, J.J. Pak, S.C. Brand, *Topics in Current Chem.*, 1999, **201**, 81.
- [5] F. Diedrich, L. Gobbi, *Topics in Current Chem.*, 1999, **201**, 44.
- [6] F. Bohlmann, H. Burkhardt, C. Zdero, *Naturally Occurring Polyynes*, Academic Press, New York, 1973.
- [7] J.D. Bu'Lock, *Prog. Org. Chem.*, 1964, **6**, 86.
- [8] E.R.H. Jones, V. Thaller, *The Chemistry of Carbon-Carbon Triple Bond*, Part 2, (Ed.: S. Patai), Wiley, New York 1978, chap. 14, pp. 621–633.
- [9] J.W. Blunt, B.R. Copp, M.H.G. Munro, P.T. Northcote, M.R. Prinsep, *Nat. Prod. Rep.*, 2003, **20**, 1.
- [10] J. Meinwald, Y.C. Meinwald, A.M. Chalmers, T. Eisner, *Science*, 1968, **160**, 890.
- [11] G.H.N. Towers, J.T. Arnason, C.-K. Wats, J.D.H. Lambert, *Can. Pat.*, 1173743, 1984 [Chem. Abstr. 1985, **102**, 41602r].
- [12] R.R. Tykwinski, A.L.K. Shi Shun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 1034.
- [13] N.J. Turner, *J. Etnobiol.*, 1982, **2**, 17.
- [14] L. Xu, X.H. Wu, G.R. Zheng, J.C. Cai, *Chin. Chem. Lett.*, 2000, **11**, 213.
- [15] J. Poplawski, J.T. Wrobel, T. Glinka, *Photochemistry*, 1980, **19**, 1539.
- [16] F. Bohlman, H. Arndt, H. Bornowski, K.-M. Kleine, *Chem. Ber.*, 1961, **94**, 958.
- [17] I. Kitagawa, M. Yoshikawa, M. Yoshihara, T. Hayashi, T. Taniyama, *Chem. Abstr.*, 1983, **99**, 128.
- [18] M. Satoh, N. Takeuchi, Y. Fujimoto, *Chem. Pharm. Bull.*, 1997, **45**, 1114.
- [19] N. Alam, B.H. Bae, J. Hong, C.O. Lee, K.S. Im, J.H. Jung, *J. Nat. Prod.*, 2002, **64**, 1059.
- [20] J.C. Coll, B.F. Bowden, G.V. Meehan, G.M. Konig, A.R. Carroll, D.M. Tapiolas, P.M. Alino, A. Heaton, R. De Nys, P.A. Leone, M. Maida, T.L. Acerat, R.H. Willis, R.C. Babcock, B.L. Willis, Z. Florian, M.N. Clayton, R.L. Miller, *Mar. Biol.*, 1994, **118**, 177.
- [21] J. Wityak, J.B. Chan, *Synth. Commun.*, 1991, **21**, 977.
- [22] F. Bohlman, H. Bornowski, K.-M. Kleine, *Chem. Ber.*, 1964, **97**, 2135.
- [23] T. Luu, W. Shi, T.L. Lowary, R.R. Tykwinski, *Synthesis*, 2005, 3167.
- [24] R.R. Tykwinski, A. L. K. Shi Shun, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 6810.
- [25] M.D. Lewis, R. Mens, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 5129.
- [26] J.J. Wright, M.S. Puar, B. Pramanik, A. Fishman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, 413.
- [27] H.B. Rasmussen, S.B. Christensen, L.P. Kvist, A. Kharazmi, A.G. Hanusi, *J. Nat. Prod.*, 2000, **63**, 1295.
- [28] T. Kusumi, I. Ohtani, K. Nishiyama, H. Kakisawa, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 3981.
- [29] W.B. Wan, S.C. Brand, J.J. Pak, M.M. Haley, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 2044.
- [30] F. Diedrich, L. Gobbi, *Topics in Current Chemistry*, 1999, **201**, 43.
- [31] F. Mitzel, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, F. Diedrich, *Chem. Commun.*, 2003, 1634.
- [32] T. Gibtner, F. Hampel, J.-P. Gisselbrecht, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 408.
- [33] J.B. Armitage, N. Entwistle, E.R.H. Jones, M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1954, 147.

- [34] T.R. Johnson, D.R.M. Walton, *Tetrahedron*, 1972, **28**, 5221.
- [35] G. Schermann, T. Groesser, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, 1997, **3**, 1105.
- [36] B.K. Teo, X.H. Sun, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1454.
- [37] R. Estamond, T.R. Johnson, D.R.M. Walton, *Tetrahedron*, 1972, **28**, 4601.
- [38] S. Eisler, A.D. Slepkov, E. Elliott, T. Luu, R. McDonald, F.A. Hegmann, R.R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2666.
- [39] H. Yao, M. Sabat, R.M. Grimes, F.F. de Biani, P. Zanello, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 1002.
- [40] T. Okuno, S. Ikeda, N. Kubo, D. Sandman, *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A*, 2006, **456**, 35.
- [41] M.P. Martin-Redono, L. Scoles, B.T. Sterenberg, K.A. Udachin, A.J. Carty, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 5038.
- [42] D.B. Werz, R. Gleiter, F. Rominger, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 2945.
- [43] D.B. Werz, R. Gleiter, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 9400.
- [44] A. Baeyer, *Chem. Ber.*, 1885, **18**, 2269.
- [45] K. Gao, N.S. Goroff, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 9320.
- [46] N.J. Long, C.K. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 2586.
- [47] J. Stahl, J.C. Bohling, E.B. Bauer, T.B. Peters, W. Mohr, J.M. Martin-Alvarez, F. Hampel, J.A. Gladysz *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1872.
- [48] Q. Zheng, J.C. Bohling, T.B. Peters, A.C. Frisch, F. Hampel, J.A. Gladysz, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 6486.
- [49] R. Dembinski, T. Lis, S. Szafert, C.L. Mayne, T. Bartik, J.A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **578**, 229.
- [50] F. Coat, F. Paul, C. Lapinte, L. Toupet, K. Costuas, J.-F. Halet, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **683**, 368.
- [51] W. Weng, J.A. Ramsden, A.M. Arif, J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 3824.
- [52] H. Jiao, K. Costuas, J.A. Gladysz, J.-F. Halet, M. Guillemot, F. Toupet, F. Paul, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9511.
- [53] D.R. Neithamer, R.E. LaPionte, R.A. Wheeler, D.S. Richeson, G.D. Van Duyne, P.T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 9056.
- [54] K.G. Caulton, R.H. Cayton, R.H. Chisholm, J.C. Huffman, E.B. Lobovsky, Z. Xue, *Organometallics*, 1992, **4**, 74.
- [55] W. Mohr, J. Stahl, F. Hampel, J.A. Gladysz, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 3324.
- [56] S. Szafert, J.A. Gladysz, *Chem. Rev.*, 2003, 103, 4175; 2006, **106**, PR1.
- [57] M. Schiefer, N.D. Reddy, H.-J. Ahn, A. Stasch, H.W. Roesky, A.C. Schlicker, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, D. Vidovic, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 4970.
- [58] M.A. Dam, W.J. Hoogerworst, J.J. de Kanter, F. Bickelhaupt, A.L. Speck, *Organometallics*, 1998, **17**, 1762.
- [59] F. Carre, S.G. Dutremez, C. Guerin, B.J.L. Henner, A. Jolivet, V. Tomberli, F. Dahan, *Organometallics*, 1999, **18**, 770.
- [60] C. Brouty, P. Spinat, A. Whuler, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1980, **36**, 2634.
- [61] L. Brandsma, *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes: Methods and Techniques*, Elsevier, Oxford, 2004.
- [62] K. Sonogashira, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, (Ed.: F. Diedrich, P.J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, 2004, Vol. 1, 319.
- [63] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 4467.
- [64] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **653**, 46.
- [65] H.A. Dieck, F.R. Heck, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **93**, 259.

- [66] L. Cassar, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **93**, 253.
- [67] J.K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**, 508.
- [68] N.D. Mitchell, *Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, (Ed.: F. Diedrich, P.J. Stang), VCH, Weinheim, 1998, pp. 167–202.
- [69] E. Negishi, A.O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, 1821.
- [70] A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.*, 1994, **66**, 213.
- [71] J.A. Marsden, M.M. Haley, *Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Ed.: A. de Meijere, F. Diedrich), VCH, Weinheim, 2004, pp. 373–375.
- [72] L.M.H. Green, *Organometallic Compounds* (Ed.: E.G. Coates, L.M.H. Green, K. Wade), Methuen, London, 3rd ed. 1968.
- [73] M.I. Bruce, R. Clark, J. Howard, P. Woodward, *J. Organomet. Chem.*, 1972, **42**, C7.
- [74] P.J. Kim, H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1970, **6**, 181.
- [75] K. Sonogashira, Y. Fujikura, T. Yatake, N. Toyoshima, N. Takahasi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **145**, 101.
- [76] B. Catinkaya, M.F. Lappert, J. McMeeking, D.E. Palmer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 1202.
- [77] S.J. Davies, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **414**, C51.
- [78] A.J. Hodge, S.L. Ingham, A.K. Kakkar, M.S. Khan, J. Lewis, N.J. Long, D.G. Parker, P.R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **488**, 205.
- [79] M. Younus, N.J. Long, P.R. Raithby, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **570**, 55.
- [80] P. Haquette, N. Pirio, D. Touchard, P.H. Toupet, P.H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 163.
- [81] W. Weng, T. Bartik, M. Brady, B. Bartik, J.A. Ramsden, A.M. Arif, J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 11922.
- [82] L.D. Field, A.V. George, E.Y. Malauf, I.H. Slip, T.W. Hambley, *Organometallics*, 1991, **10**, 3842.
- [83] W. Chodkiewicz, P.C.R. Cadot, *Hebd. Seances Acad. Sci.*, 1955, **241**, 1055.
- [84] G. Eglinton, W. McCrae, *Adv. Org. Chem.*, 1963, **4**, 225.
- [85] K. Naemura, Y. Hokura, M. Nakazaki, *Tetrahedron*, 1986, **42**, 1763.
- [86] A. Godt, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 7471.
- [87] M. Alami, F. Ferri, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 2763–2766.
- [88] Y. Nishihara, K. Ikegashira, A. Mori, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 4075–4078.
- [89] H. Wiechell, *Liebings Ann. Chem.*, 1894, **279**, 337–344.
- [90] W.P. Buttenberg, *Liebings Ann. Chem.*, 1894, **279**, 324–337.
- [91] P. Fritsch, *Liebings Ann. Chem.*, 1894, **279**, 319.
- [92] A. Orita, J. Otera, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 5387.
- [93] T. Sugahara, K. Ogasawara, *Chem. Commun.*, 1997, 767.
- [94] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1869, **2**, 422.
- [95] A. Krebs, *Chemistry of Acetylenes*, (Ed.: H.G. Viehe), Dekker, New York 1969, chap. 15, 987.
- [96] S. Hay, *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, 3320.
- [97] Y. Nishihara, K. Ikegashira, K. Hirabayashi, J. Ando, A. Mori, T.J. Hiyama, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 1780.
- [98] S.V. Damle, D. Seomoon, P.H. Lee, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 7087.
- [99] J. McMurry, *Chemia Organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005.
- [100] K.H. Park, S.U. Song, Y.K. Chung, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 425.
- [101] C. Mukai, H. Sonobe, J. S. Kim, M. Hanaoka, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 6654.
- [102] R.T. Yu, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 2782.
- [103] G. Lu, X. Li, X. Jia, W.L. Chan, A.S.C. Chan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 5057.
- [104] M. Lo, G. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 4572.

- [105] Y. Matsuya, K. Hayashi, H. Nemoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 646.
- [106] K. Yoshizawa, T. Shiori, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 757.
- [107] L.L. Schafer, J.R. Nitschke, S.S.H. Mao, F.-Q. Liu, G. Harder, M. Haufe, T.D. Tilley, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 74.
- [108] E.I. Negishi, R.E. Cederbaum, T. Takahasi, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 2829.
- [109] A.C. Filippou, T. Rosenauer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2393.
- [110] W. Wu, C.-J. Li, *Chem. Commun.*, 2003, 1668.
- [111] A. Tillack, I.G. Castro, C.G. Hartung, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2541.
- [112] V. Maraval, C. Lepetit, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, R. Chauvin, *Tetrahedron Letters*, 2006, **47**, 2155.
- [113] L.-L. Wei, L.-M. Wei, W.-B. Pan, S.-P. Leou, M.-J. Wu, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 1979.
- [114] J.-M. Kim, Y.B. Lee, D.H. Yang, J.-S. Lee, G.S. Lee, D.J. Ahn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17580.
- [115] Ch.-S. Ha, J.A. Gardella Jr., *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4205.
- [116] A. Sarkar, S. Okada, K. Komatsu, H. Nakanishi, *Macromolecules*, 1998, **31**, 5624.
- [117] M. Haeussler, R. Zheng, J.W.Y. Lam, H. Tong, H. Dong, B.Z. Tang, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 10645.
- [118] D.S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals; Academic Press*, Orlando, 1987, Vol. 2.
- [119] T. Hoang, J.W. Lauher, F.W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10656.
- [120] S. Nomura, T. Itoh, H. Nakasho, T. Uno, M. Kubo, K. Sada, K. Inoue, M. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 2035.
- [121] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2574.

Praca wpłynęła do Redakcji 28 kwietnia 2008

NOWE LEKI PRZECIWSTRĄDOWE

NEW ANTILEPROSY DRUGS

Krystyna Nowak, Piotr Suryło*

Institut Chemii i Technologii Organicznej, Politechnika Krakowska
**Institut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Politechnika Krakowska*
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
e-mail: kn@chemia.pk.edu.pl; pesur@chemia.pk.edu.pl

Abstract

Wstęp

1. Klofazymina - skuteczny lek przeciwprątkowy
2. Minocyklina - półsyntetyczna tetracyklina
3. Półsyntetyczne makrolidy
4. Chinolony - syntetyczne chemioterapeutyki
5. Antybiotyki ansamycynowe
6. Leki wspomagające leczenie trądu
7. Talidomid - lek o złej sławie
8. Terapia wielolekowa (MDT)

Zakończenie

Piśmiennictwo cytowane

Dr Krystyna Nowak ukończyła studia w roku 1970 na Wydziale Matematyczno-Fizyczno-Chemicznym Uniwersytetu Jagiellońskiego. W tym samym roku rozpoczęła pracę na Politechnice Krakowskiej. Obecnie jest adiunktem w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej tej uczelni. Specjalność – chemia organiczna.

Dr inż. Piotr Suryło w 1994 roku ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Obecnie jest asystentem w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej w Zakładzie Chemii Analitycznej tej uczelni.

ABSTRACT

Leprosy is a chronic infectious disease caused by the bacterium *Mycobacterium leprae* which has been plaguing mankind for ages. The first effective medicine to treat that illness was dapsone (1946) and it has been used until now [1]. Since then, there has been developed only one more new drug, clofazimine (**1**), which is, together with dapsone, listed as medicine used to cure leprosy (J 04 BA). The other drugs which are currently employed in leprosy therapy used to be utilised in treatment of other bacterial diseases.

Clofazimine (**1**) was first synthesised in 1954 and has marked antibacterial and anti-inflammatory effects [2–8]. The method of preparation of clofazimine (**1**) consists of two stages (Scheme 1) [9, 10].

Minocycline (**3**) is a semisynthetic antibiotic of the tetracycline group with the mycobactericidal activity, obtained by chemical modification of tetracycline derivatives [11–13]. The substrates to synthesise minocycline are the metabolism products of *S. aureofaciens* or *S. psammoticus* - 6-demethyltetracycline (**4a**) or 7-chloro-6-demethyltetracycline (**4b**) [14–16]. 6-Demethyl-6-deoxytetracycline (**5**) is obtained as a result of reduction of compounds **4a** and **4b**, which may be transformed in several ways into minocycline (**3**) (Scheme 2, 3, 4) [17–30].

Amongst the macrolide antibiotics also the semisynthetic derivatives of erythromycin A, such as clarithromycin (**15**), azithromycin (**16**) and telithromycin (**17**) show some anti-leprosy features [12, 26, 32, 33]. Telithromycin (**17**) was introduced to medicine in 1995 and belongs to the group of ketolides, the latest generation of macrolides [12, 39, 40–45].

Following the *in vitro* and *in vivo* research it has been stated that the fluoroquinolones demonstrate mycobactericidal activity (Table 1) [47–51]. The World Health Organisation (WHO) recommends the use of fluoroquinolones in the multidrug therapy (MDT) together with other chemotherapeutics [108–113].

Rifampicin (**26**), a drug from the ansamycin antibiotic group, turned out to be an extremely effective weapon against leprosy [72, 73]. It is produced by chemical modification of a fermentation product of *S. mediterranei* [31, 74]. Rifampicin derivatives rifapentine (**27**) and rifabutin (**28**) are manifesting strong reactivity against *Mycobacterium leprae*, sometimes even surpassing rifampicin (**26**) (Table 2) [31, 72].

In the treatment of leprosy it is important to cure not only the causes but also the effects of the disease. That is why a wide range of complementary drugs is introduced. Especially steroids such as prednisolone (**30**), prednisone (**31**), dexamethasone (**32**) and fusidic acid (**34**) are important. The enumerated above steroids have strong anti-inflammatory effects as well as prevent nerve damage leading to smaller and lesser disability [2, 85]. Dexamethasone (**32**) is particularly efficient in conjunction with azathioprine (**33**) [90]. In the case of fusidic acid (**34**) it has been proved that it reveals weak bacteriostatic activity against the Gram-positive bacteria, including *Mycobacterium leprae* [7, 26].

Leprosy treatment involves the use of huge doses of bactericidal and bacteriostatic drugs what may lead to a life-threatening shock. In such circumstances, the most valuable medicine seems to be thalidomide (**35**) [82, 102–105].

WHO has prepared some programmes of leprosy treatment, recommending a diversion from a single drug to multidrug therapy (MDT). Implementation of the MDT therapy brings about numerous advantages such as economic advantages, shortening of treatment time and particular drug resistance prevention [7, 11, 107–109].

Leprosy, despite the tiny number of effective medicines, is totally curable. There have been continuous signals about utilising common and popular antibacterial drugs in leprosy treatment. Yet, it should be taken into consideration, that all action taken against that disease is limited to fighting bacteria but not preventing transmission.

Keywords: leprosy, antileprosy drug, multidrug therapy, *Mycobacterium leprae*

Słowa kluczowe: trąd, leki przeciwiwtrądowe, terapia multilekowa, *Mycobacterium leprae*

WSTĘP

Trąd to przewlekła choroba zakaźna nekająca ludzkość od tysiącleci. Dla przeciętnego mieszkańca Europy jest tylko chorobą znaną z encyklopedii. Niestety wbrew powszechnej opinii, nie jest chorobą „wymarłą”. Dotyka przede wszystkim najbardziej niebezpieczne regiony naszego globu. Na przekór zapewnieniom Światowej Organizacji Zdrowia (*World Health Organization*, WHO), że XXI wiek będzie wiekiem bez trądu, w 2000 roku odnotowano na świecie ponad 600 000 nowych przypadków zachorowań, a w centrum Europy – w Rumunii – znajduje się czynne leprozorium.

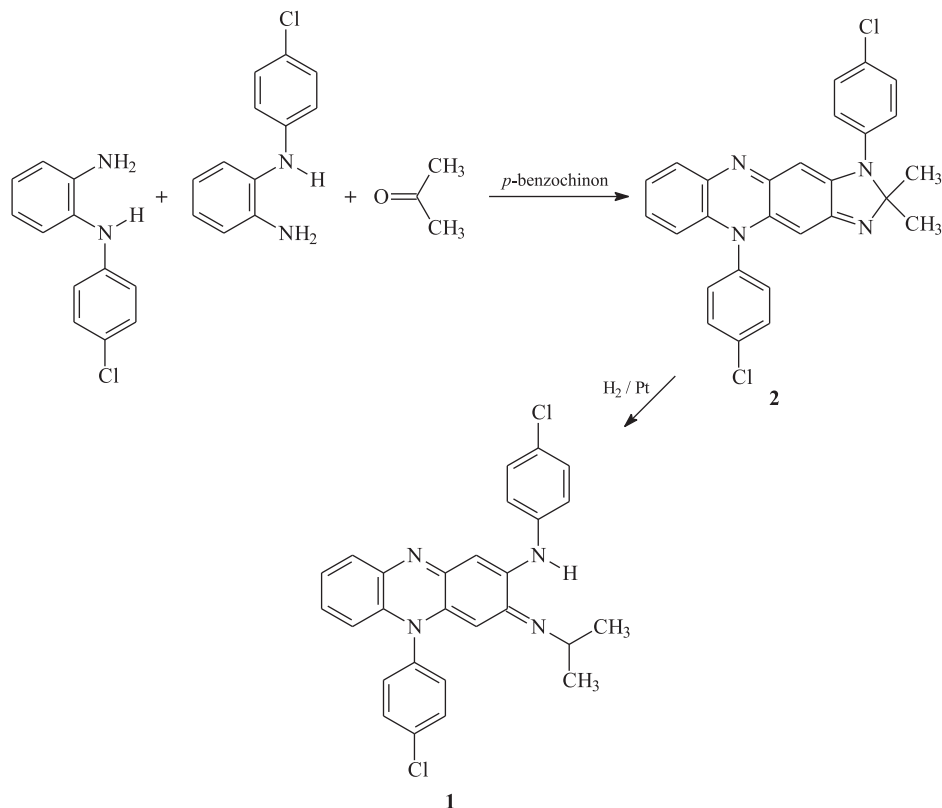
Pierwszym skutecznym lekiem przeciwtrądowym był dapson, wprowadzony do terapii w 1946 r. Od tego czasu jest on nadal powszechnie stosowany [1]. Do chwili obecnej pojawił się tylko jeden preparat – klofazymina (**1**), zaliczana wraz z dapsonem i jego pochodnymi do grupy leków stosowanych w leczeniu trądu (wg klasyfikacji Anatomiczno-Terapeutyczno-Chemicznej). Kolejne leki wykorzystywane w terapii trądu są już uznanymi i stosowanymi powszechnie lekami o działaniu bakteriobójczym, bakteriostatycznym i przeciwzapalnym.

Światowa Organizacja Zdrowia, opracowując programy zwalczania trądu zaleca stosowanie terapii wielolekowej (ang. *multidrug therapy*, MDT) jako skuteczniejszej w zwalczaniu tej choroby, w porównaniu z terapią monolekową. W MDT wykorzystuje się cały asortyment leków wykazujących działanie antyprątkowe lub leprostatyczne oraz wspomagające leczenie skutków trądu.

1. KLOFAZYMINA – SKUTECZNY LEK PRZECIWPRAŃKOWY

W 1954 r. V. Barry otrzymał pochodną iminofenazyiny: 3-(4-chloroanilino)-10-(4-chlorofenilo)-2,10-dihydro-2-(izopropylloimino)fenazyinę – klofazyminę (Lamprene®) (**1**) [2, 3]. Jest to silnie hydrofobowa substancja, wykazująca właściwości przeciwzapalne oraz bakteriobójcze, szczególnie skierowane względem *Mycobacterium* [4–6]. Klofazymina (**1**) znalazła zastosowanie w terapii trądu i jest zalecana przez WHO w terapii wielolekowej (MDT), zwłaszcza w przypadkach występowania oporności na sulfony. Klofazymina (**1**) jest ogólnie dobrze tolerowanym lekiem. Do najczęściej występujących działań ubocznych, wywołanych stosowaniem tego leku, należy zaliczyć zaburzenia ze strony układu pokarmowego, przebarwienia skóry oraz fototoksyczność. Okres półtrwania klofazyminy (**1**) w organizmie ludzkim wynosi prawie 70 dni, przy czym niespełna 1% dawki zostaje wydalony z moczem w przeciągu doby. W klasyfikacji Anatomiczno-Terapeutyczno-Chemicznej (ATC) klofazymina (**1**), podobnie jak dapson i aldesulfon, należy do grupy J 04 BA – Leki stosowane w leczeniu trądu [7, 8].

Klofazymina (**1**) powstaje w wyniku kondensacji 2-amino-4'-chlorodifenyloaminy z acetonem, w obecności *p*-benzochinonu, a następnie katalitycznej redukcji związku **2** [9, 10] (Schemat 1).



Schemat 1. Synteza klofazyminy (**1**) [9, 10]
 Scheme 1. Synthesis of clofazimine (**1**) [9, 10]

2. MINOCYKLINA – PÓLSYNTETYCZNA TETRACYKLINA

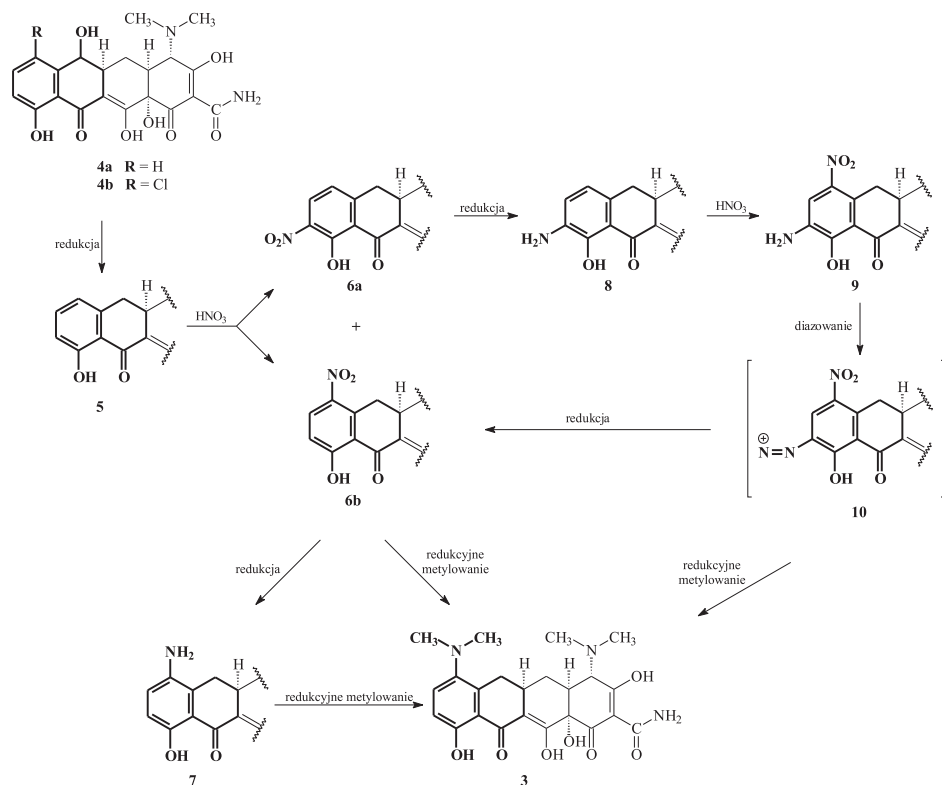
W leczeniu trądu, szczególnie postaci skąpoprątkowej, wykorzystuje się minocyklinę (**3**), która należy do najaktywniejszych antybiotyków z grupy tetracyklin [11–13]. Minocyklina (**3**) jest antybiotykiem półsyntetycznym, otrzymywanym na drodze chemicznej modyfikacji pochodnych tetracykliny, procesu dość trudnego do przeprowadzenia, ze względu na wysoką wrażliwość tetracyklin na działanie czynników chemicznych.

Poznano kilka metod syntezy minocykliny (**3**) (Schemat 2). W jednej z nich wykorzystuje się 6-demetylotetracyklinę (**4a**) lub 7-chloro-6-demetylotetracyklinę (**4b**) – produkty metabolizmu *Streptomyces aureofaciens* oraz *Streptomyces psam-moticus* [14–16]. W wyniku redukcji wodorem na katalizatorze platynowym związków **4a** i **4b** otrzymuje się 6-demetylo-6-deoksytetracyklinę (**5**), którą następnie poddaje się nitrowaniu [17, 18]. Produktem nitrowania jest mieszanina dwóch izomerów: 9-nitro- (**6a**) oraz 7-nitro-6-demetylo-6-deoksytetracykliny (**6b**), powstających z wydajnością odpowiednio 80–85% i 10–15%. Rozdział otrzymanej mieszaniny

jest skomplikowany i polega na zastosowaniu metod ekstrakcyjno-kryształacyjnych przy zmiennych wartościach pH albo metod chromatograficznych [19–21].

Z 7-nitro-6-demetylo-6-deoksytetracykliny (**6b**), w wyniku reakcji redukcyjnego metylowania, otrzymuje się bezpośrednio minocyklinę (**3**). Reakcja ta przebiega w obecności formaldehydu i wodoru z zastosowaniem katalizatora palladowego [21–25].

Druga metoda syntezy minocykliny (**3**) z nitrozwiazku **6b** obejmuje dwa etapy. Pierwszy etap polega na redukcji **6b** wodorem, w obecności katalizatora platynowego, do 7-amino-6-demetylo-6-deoksytetracykliny (**7**) [26]. W drugim etapie syntezy związek **7** ulega redukcyjnemu metylowaniu w obecności formaldehydu [22–24].

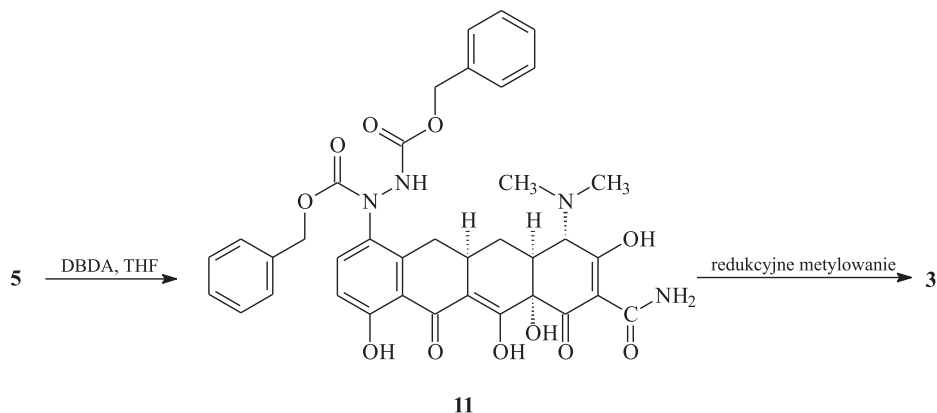


Schemat 2. Synteza minocykliny (**3**) [17–26]
Scheme 2. Synthesis of minocycline (**3**) [17–26]

Ponieważ w reakcji nitrowania 6-demetylo-6-deoksytetracykliny (**5**) powstaje w przeważającej ilości 9-nitro-6-demetylo-6-deoksytetracyklina (**6a**), opracowano kilka metod syntezy minocykliny (**3**) z wykorzystaniem tego izomeru. Jedna z nich polega na redukcji związku **6a** do 9-amino-6-demetylo-6-deoksytetracykliny (**8**), a następnie nitrowaniu do 9-amino-7-nitro-6-demetylo-6-deoksytetracykliny (**9**).

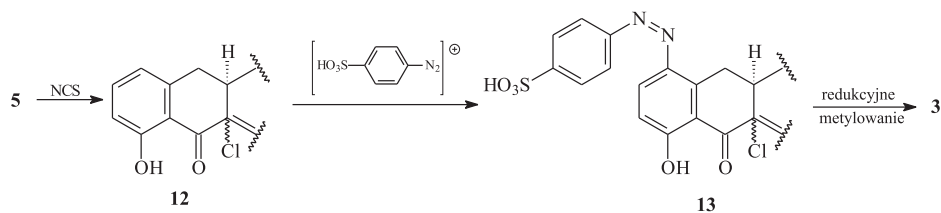
Związek **9**, po reakcji diazowania z zastosowaniem azotanu(III) *n*-butylu w obecności kwasu siarkowego(VI), tworzy sól diazoniową **10**, którą *in situ* poddaje się redukcyjnemu metylowaniu wodorem z udziałem formaldehydu [21].

Kolejna metoda syntezy minocykliny (**3**) (Schemat 3) polega na reakcji 6-demetylo-6-deoksytetracykliny (**5**) z azodikarboksylanem dibenzylu (DBAD), w obecności kwasu metanosulfonowego w tetrahydrofuranie (THF), w temperaturze 0°C. Otrzymaną 7-[1,2-bis(karbobenzyl)hydrazyno]-6-demetylo-6-deoksytetracyklinę (**11**) poddaje się następnie redukcyjnemu metylowaniu na katalizatorze palladowym, z udziałem formaldehydu, w temperaturze pokojowej, pod ciśnieniem 200 kPa [27].



Schemat 3. Synteza minocykliny (**3**) (DBDA – azodikarboksylanem dibenzylu; THF – tetrahydrofuran) [27]
 Scheme 3. Synthesis of minocycline (**3**) (DBDA – dibenzyl azodicarboxylate; THF – tetrahydrofuran) [27]

W innej metodzie syntezy minocykliny (**3**) (Schemat 4) 6-demetylo-6-deoksytetracyklinę (**5**) poddaje się chlorowaniu do 11a-chloro-6-demetylo-6-deoksytetracykliny (**12**) *N*-chlorosukcynoimidem (NCS) w kwasie trifluoroctowym [28]. Następnie, w wyniku reakcji sprzęgania związku **12** z solą diazoniową, powstała z kwasu *p*-aminosulfonowego, otrzymuje się 11a-chloro-6-demetylo-6-deoksy-7-(4-sulfofenylozo)tetracyklinę (**13**) [29]. Ze związku **13** w reakcji redukcyjnego metylowania powstaje minocyklina (**3**) [30].



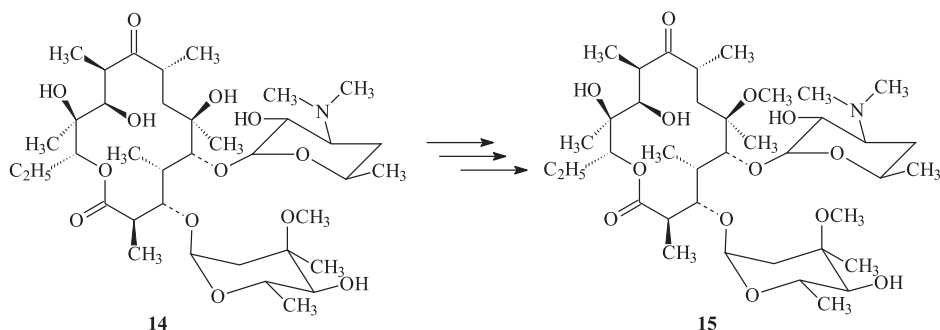
Schemat 4. Synteza minocykliny (**3**) (NCS – *N*-chlorosukcynoimid) [28–30]
 Scheme 4. Synthesis of minocycline (**3**) (NCS – *N*-chlorosuccinimide) [28–30]

Mechanizm działania bakteriostatycznego tetracyklin polega na hamowaniu syntezy białka przez zablokowanie procesu translacji na rybosomach. Tetracykliny wykazują wiele działań ubocznych, takich jak zaburzenia czynności układu pokarmowego, skórne reakcje uczuleniowe, uszkodzenie wątroby i nerek oraz wtórne zakażenie grzybiczne. Ze względu na ich zdolność do chelatowania metali dwu- i trójwartościowych, takich jak wapń, magnez i żelazo, z utworzeniem nierozpuszczalnych kompleksów, nie należy przyjmować tetracyklin z produktami mlecznymi oraz należy liczyć się z możliwością wystąpienia interakcji z lekami, w skład których wchodzi wspomniane metale [31].

3. PÓLSYNTETYCZNE MAKROLIDY

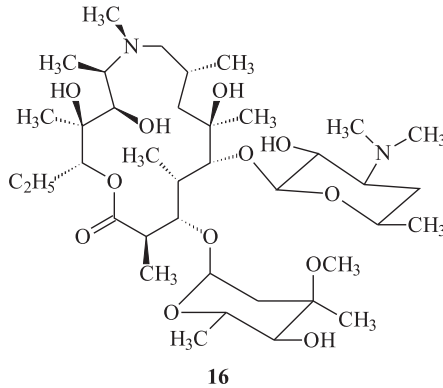
Spośród antybiotyków makrolidowych aktywność przeciwartadową wykazują niektóre półsyntetyczne pochodne erytromycyny A (**14**), takie jak klarytromycyna (**15**), azytromycyna (**16**) oraz telitromycyna (**17**). Leki te zostały wprowadzone do leczenia trądu w terapii wielolekowej (MDT) [12, 26, 32, 33].

Erytromycyna A (**14**) jest głównym produktem metabolizmu *Streptomyces erythreus*, otrzymywanym na drodze biosyntezy [34, 35]. W wyniku reakcji **14** z chlorkiem benzylokarbonylowym otrzymuje się 2'-*O*,3'-*N*-bis(benzyloksykarbonylo)-*N*-demetyloerytromocynę A, a następnie związek ten poddaje się *O*-metylowaniu jodkiem metylu. Surowy produkt reakcji, po wstępnym oczyszczeniu na kolumnie chromatograficznej, poddaje się redukcji wodorem na katalizatorze palladowym. W pierwszym etapie następuje eliminacja grup benzylokarbonylowych, a następnie, po dodaniu formaldehydu do środowiska reakcji, zachodzi redukcyjne metylowanie grupy 3'-*N*-metyloaminowej. Produktem końcowym jest klarytromycyna (6-*O*-metyloerytromycyna A) (**15**) [31, 36].



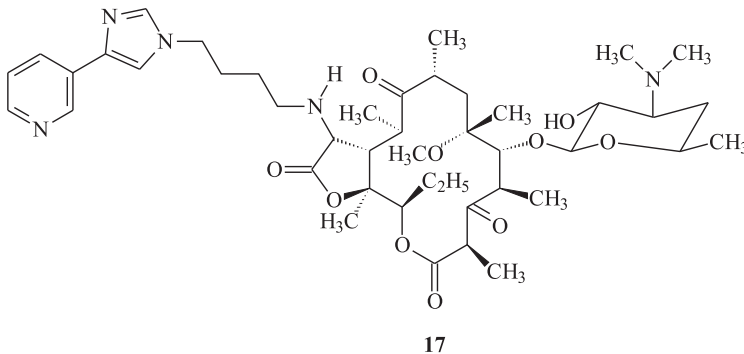
Azytromycyna (**16**) jest makrolidem (azalidem) posiadającym w cząsteczce 15-członowy pierścień, zawierający jeden atom azotu. Związek ten jest łatwo wchłaniany z przewodu pokarmowego, szybko przenika do tkanek, a jego terapeutyczne stężenie w tkankach utrzymuje się nawet przez kilka dni po zakończeniu kuracji.

Właściwości te pozwalają na stosowanie jednej dawki leku dziennie i krótki okres leczenia [7].



Synteza azytromycyny (**16**) jest procesem wieloetapowym. Obejmuje ona przegrupowanie Beckmanna, prowadzące do powiększenia 14-członowego pierścienia aglikonowego erytromycyny A (**14**) do 15-członowego pierścienia azalidowego, a następnie reakcją *N*-metylowania [31, 37, 38].

Najnowszą grupę makrolidów stanowią ketolidy, wprowadzone do lecznictwa pod koniec XX wieku. Zawierają one w cząsteczce 14-członowy pierścień laktonowy, w którym w położeniu 3, w miejscu glikozydowo związanej α -L-kladinozy, znajduje się grupa karbonylowa. Ketolidy wykazują działanie względem szczepów bakteryjnych opornych na makrolidy [12, 39]. W leczeniu trądu wykorzystuje się telitromycynę (**17**), wprowadzoną na rynek w roku 1995 [40–45].

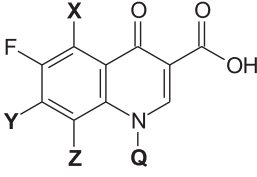
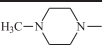
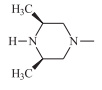

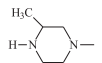

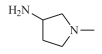

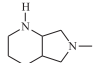

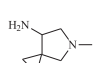

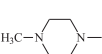

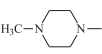



Makrolidy działają przede wszystkim bakteriostatycznie, a w wyższych stężeniach bakteriobójczo, tworząc z rybosomem kompleks ingerujący w przebieg translacji i transpeptydacji, w wyniku którego następuje zahamowanie biosyntezy białka na etapie wydłużenia łańcucha polipeptydowego [46].

4. CHINOLONY – SYNTETYCZNE CHEMIOTERAPEUTYKI

W grupie syntetycznych antybiotyków dużą rolę pełnią fluorochinolony. Niektóre z nich wykazują silne działanie względem prątków *Mycobacterium* i znalazły zastosowanie w leczeniu m.in. gruźlicy [47, 48]. W wyniku badań *in vitro* i *in vivo* (myszy) stwierdzono również ich działanie przeciw *Mycobacterium leprae* (Tabela 1) [49–51]. W terapii trądu, fluorochinolony stosuje się w leczeniu skojarzonym (MDT) wraz z innymi chemioterapeutykami.

Tabela 1. Fluorochinolony stosowane w leczeniu trądu
Table 1. Fluoroquinolones applied in treatment of leprosy

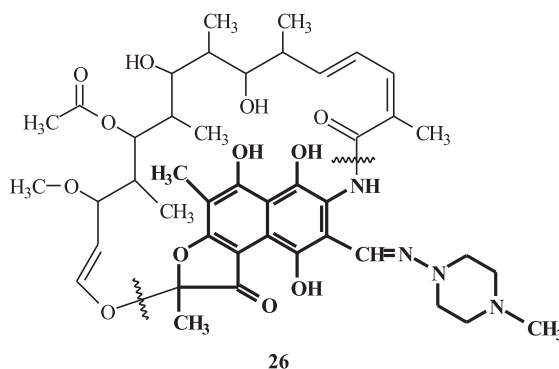
Nazwa					Literatura
	X	Y	Q	Z	
Pefloksacylna (18)	H		C ₂ H ₅	H	[12, 13, 32, 52*]
Sparfloksacylna (19)	NH ₂			F	[12, 13, 53–57]
Temafloksacylna (20)	H			H	[12, 58*]
Klinafloksacylna (21)	H			Cl	[12, 59– 63*]
Moksyfloksacylna (22)	H			OCH ₃	[12, 13, 26, 64]
Sitafloksacylna (23)	H			Cl	[65–68*]
Ofloksacylna (24)	H				[12, 13, 26, 53, 55, 69–71]
Lewofloksacylna (25)	H				[12, 53]

* – pozycja literaturowa dotyczy chemicznej syntezy leku.

Działanie biologiczne chinolonów polega na hamowaniu syntezy bakteryjnego DNA przez wpływ na enzym komórkowy należący do grupy topoiizomeraz – gyrazę. Oporność bakterii na chinoliny jest rzadka, najczęściej spowodowana zbyt małymi dawkami leków [2, 47].

5. ANTYBIOTYKI ANSAMYCYNOWE

Antybiotyki ansamycynowe są biologicznie czynnymi związkami pochodzenia naturalnego, w cząsteczce których można wyróżnić alifatyczny mostek (tzw. *ansa*) spinający dwie pozycje chromoforowego układu aromatycznego. W walce z trądem silnym orężem okazała się, powszechnie stosowana w leczeniu gruźlicy, ryfampicyna (**26**). Stosowanie tego antybiotyku powoduje szybkie zanikanie zmian skórnych [72, 73].

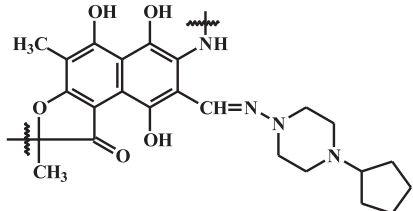
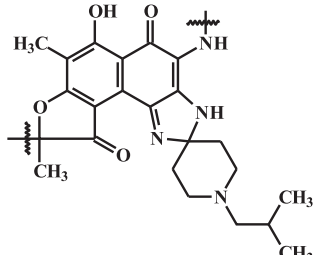


Ryfampicyna (**26**) jest półsyntetycznym lekiem otrzymywanym w wyniku chemicznej modyfikacji produktu fermentacji *Streptomyces mediterranei* [31, 74]. Antybiotyk ten jest wykorzystywany w terapii multilekowej (MDT), w połączeniu z dapsonem i/lub klofazyminą (**1**). Podaje się go doustnie, zazwyczaj raz w miesiącu. Leczenie trwa od 6 miesięcy do 2 lat, w zależności od postaci klinicznej choroby. Ryfampicyna (**26**) dobrze wchłania się z przewodu pokarmowego osiągając duże stężenie w krwi. Wykazuje jednak znaczne działanie hepatotoksyczne, szczególnie u osób niedożywionych [75].

Ryfampicyna (**26**) unieczynnia polimerazę RNA, łącząc się z polipeptydowym łańcuchem enzymu, w wyniku czego zostaje zahamowana synteza białka bakteryjnego, co prowadzi do obumarcia bakterii [73, 76, 77].

Półsyntetyczne ryfamycyny, zmodyfikowane przy atomie węgla C-3 chromoforu ryfamycynowego, wykazują działanie przeciw *Mycobacterium leprae*, niekiedy przewyższając aktywnością ryfampicynę (**26**) (Tabela 2) [31, 72].

Tabela 2. Syntetyczne pochodne ryfamycyny stosowane w leczeniu trądu
 Table 2. Synthetic derivatives of rifamicin applied in treatment of leprosy

Nazwa	Wzór	Literatura dotycząca syntezy
Ryfapentyna (27)		[78, 79]
Ryfabutyna (28)		[80–83]

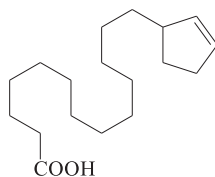
6. LEKI WSPOMAGAJĄCE LECZENIE TRĄDU

W przebiegu trądu i w trakcie leczenia często występują dwie główne reakcje organizmu – neuropatia oraz zmiany skórne. W celu ich złagodzenia wykorzystuje się całą gamę leków.

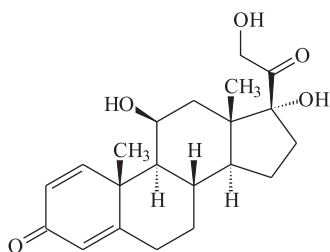
Podczas ustalania struktury chemicznej kwasu czolmugrowego (29) – naturalnego preparatu przeciwtrądowego – zwrócono uwagę na jego podobieństwo z budową steranu [84]. Obecnie w leczeniu trądu powszechnie stosuje się steroidy, takie jak prednizolon (30) oraz prednizon (31), które zapobiegają uszkodzeniu nerwów oraz zmniejszają występowanie i nasilenie inwalidztwa. Leki te podaje się łącznie z kłofazyminą (1) [2, 85, 86].

Prednizolon (30) i prednizon (31) otrzymuje się przez biochemiczne odwodornienie odpowiednio: hydrokortyzonu lub kortyzonu. Reakcję prowadzi się z zastosowaniem *Corynebacterium simplex* lub *Corynebacterium hoagii* [87–89].

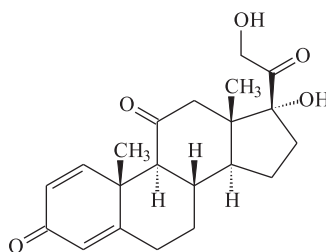
Również dobre rezultaty w leczeniu trądu otrzymywano stosując deksametazon (32) (syntetyczną pochodną prednizolonu). Związek ten wykazuje kilkukrotnie silniejsze działanie przeciwzapalne, w porównaniu z prednizolonem, i jest szczególnie skuteczny w połączeniu z działającą immunosupresyjnie azatiopryną (33) [90].



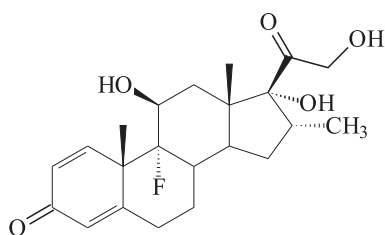
29



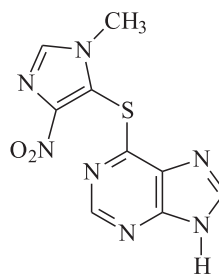
30



31

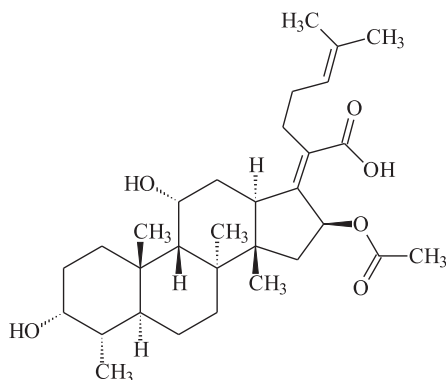


32



33

Kwas fusydowy (**34**) jest antybiotykiem posiadającym układ sterydowy, który stereochemicznie różni się od biologicznie czynnych steroidów. W związku z tym, nie wykazuje właściwości przeciwzapalnych i hormonalnych, ale wykazuje właściwości bakteriostatyczne względem bakterii Gram (+), w tym również *Mycobacterium tuberculosis* [7, 26]. W wyniku badań *in vitro* stwierdzono także jego aktywność przeciw *Mycobacterium leprae* [92]. W latach 90. XX wieku przeprowadzono badania kliniczne nad skutecznością leczenia trądu z zastosowaniem kwasu fusydowego (**34**). Obiecujące wyniki uzyskano przy podawaniu soli sodowej **34** w dużych dziennych dawkach, rzędu 500–750 mg, przez okres 4–12 tygodni. Zgodnie z zaleceniami WHO dotyczącymi terapii multilekowej, sugeruje się stosowanie kwasu fusydowego (**34**) łącznie z makrolidami i ryfampicyną (**26**) [93].



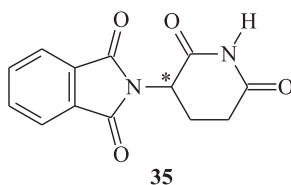
34

Kwas fusydowy (**34**) otrzymuje się metodami fermentacyjnymi z udziałem wyselekcjonowanych szczepów *Fusidium coccineum*. Najpierw prowadzi się proces namnażania grzybni w temperaturze 26°C, przy pH = 7,0, w ciągu 72 godzin, na podłożu złożonym z glukozy, mięsa z mączką kostną, gliceryny, namoku kukurydzianego oraz siarczanu(VI) magnezu i chlorku sodu. Właściwa biosynteza kwasu fusydowego przebiega w temperaturze 25°C, przy pH = 6,7, w ciągu 120 godzin, na podłożu złożonym z sacharozy, namoku kukurydzianego oraz diwodorofosforanu(V) potasu i siarczanu(VI) magnezu. Z przesączu pochodowlanego produkt **34** wydziela się metodami ekstrakcyjnymi przy zmiennych wartościach pH, z zastosowaniem m.in. takich rozpuszczalników, jak aceton, octan butylu oraz wodnych roztworów wodorowęglanu sodu, chlorku wapnia i kwasu siarkowego(VI). Ostatnim etapem produkcji kwasu fusydowego (**34**) jest krystalizacja z wodnych roztworów metanolu [94-99]. Na skalę przemysłową wykorzystuje się również metody chemicznej syntezy kwasu fusydowego (**34**) [31, 100, 101]

Antybiotyczne działanie kwasu fusydowego jest podobne do działania tetracyklin i polega na zahamowaniu syntezy białka bakterii [82].

7. TALIDOMID – LEK O ZŁEJ SŁAWIE

Stosowanie leków bakteriobójczych lub bakteriostatycznych w dużych dawkach, szczególnie w początkowym okresie leczenia trądu może doprowadzić do masywnego rozpadu prątków, a w efekcie do groźnych dla życia objawów ubocznych, z wstrząsem włącznie. W tłumieniu tych objawów szczególnie cennym okazał się talidomid – α -N-ftalimido-3-glutarimid (THA) (**35**) [82]. Lek ten, wycofany z lecznictwa w latach 60. XX wieku, ze względu na jego działanie teratogenne, obecnie znalazł zastosowanie w leczeniu guzowatej postaci trądu u chorych mężczyzn oraz kobiet chirurgicznie ubezpłodnionych lub w wieku postmenopauzalnym [102–105].



Talidomid otrzymuje się przez ogrzewanie kwasu *N*-ftalimido-3-glutaiminowego lub jego bezwodnika z amoniakiem, mocznikiem lub tiomocznikiem, w temperaturze ok. 150°C [106].

8. TERAPIA WIELOLEKOWA (MDT)

Grupa leków wykorzystywanych w leczeniu trądu praktycznie ogranicza się do dwóch zasadniczych specyfików – dapsonu i klofazyminy (**1**). Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) opracowała programy leczenia trądu zalecając odstępianie od terapii monolekowej na korzyść terapii skojarzonej (wielolekowej, MDT) (Tabela 3). Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, iż skądinąd niezwykle skuteczna MDT ogranicza się wyłącznie do niszczenia prątków, nie zapobiegając ich transmisji. Ponieważ problem trądu dotyczy zwłaszcza krajów ubogich, MDT daje zarówno korzyści ekonomiczne, jak również skraca czas kuracji. Ponadto leczenie skojarzone zapobiega rozwojowi oporności prątków trądu na poszczególne leki [7, 11, 107–109].

Tabela 3. Przykładowe zestawy leków stosowanych w terapii wielolekowej (MDT)
Table 3. Examples of medicine sets used for multidrug therapy (MDT)

Terapia wielolekowa	Literatura
Dapsdon + Klofazymina	[109–111]
Dapsdon + Ryfampicyna	[7, 112]
Dapsdon + Ryfampicyna + Klofazymina	[7]
Klofazymina + Ryfampicyna	[108, 113]
Ryfampicyna + Tioacetazon	[114]
Ryfampicyna + Isoniazyd + Biseptol	[115]
Ryfampicyna + Isoniazyd + Protionamid + Dapson	[116]
Klaritromycyna + Minocyklina	[109]
Minocyklina + Ofloksacyna	[111, 113]
Klaritromycyna + Minocyklina + Ofloksacyna	[109]
Ryfampicyna + Minocyklina + Ofloksacyna	[108, 109, 111, 113, 117]
Ryfapentyna + Minocyklina + Moksofloksacyna	[109]
Ryfampicyna + Klaritromycyna + Minocyklina + Ofloksacyna	[113]

ZAKOŃCZENIE

Trąd jest chorobą całkowicie wyleczalną, pomimo niewielkiej ilości skutecznych leków. Ciągłe pojawiają się informacje o zastosowaniu w leczeniu tej choroby znanych leków przeciwbakteryjnych, jak choćby antybiotyków β -laktamowych. Duże nadzieje wiąże się z wprowadzeniem do terapii fluorochinolonów, opracowaniem jednolitego leczenia skojarzonego stosowanymi obecnie lekami, jak również z otrzymaniem nowych preparatów dapsonu o przedłużonym działaniu [7, 26, 118].

Ze względu na obszar występowania trądu, terapia w znaczącej mierze nie jest już problemem medycznym, ale społecznym, ekonomicznym i psychologicznym. Należy pamiętać, że leczenie trądu to nie tylko leczenie przyczyny, ale głównie skutków tej choroby. Kuracja w większości przypadków trwa wiele miesięcy, a dostęp chorych do skutecznego leczenia jest ograniczony. Ocenia się, że tylko ok. 25% chorych podlega systematycznemu leczeniu.

Na zakończenie warto zacytować słowa Jana Pawła II, dotyczące problemów chorych na trąd: *Liczbowe wskaźniki rozprzestrzeniania się trądu, wobec stosunkowo niewielkich środków potrzebnych do jego ostatecznego zwalczania, przynoszą wstyd całej międzynarodowej społeczności.*

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K. Nowak, P. Suryło, *Wiad. Chem.*, 2006, **60**, 257.
- [2] *Chemia leków*, pod red. A. Zejca i M. Gorczyca, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 1998.
- [3] S.J. Yawalkar, *Leprosy for medical practitioners and paramedical workers*, wyd. VII, Novartis Foundation for Sustainable Development, Basle, Switzerland, 2002.
- [4] V.M. Reddy, J.F. O'Sullivan, P.R.J. Gangadharam, *J. Antimicrob. Chemother.*, 1999, **43**, 615.
- [5] R.C. Kamboj, N. Raghav, A. Mittal, S. Khurana, R. Sadana, H. Singh, *Ind. J. Clin. Biochem.*, 2003, **18**, 39.
- [6] E.G. Stenger, L. Aeppli, E. Peheim, P.E. Thomann, *Arzneim.-Forsch. (Drug Res.)*, 1970, **20**, 784.
- [7] H.P. Lambert, F.W. O'Grady, *Antybiotyki i chemioterapia*, Wydawnictwo Medyczne Warszawa 1994.
- [8] J.K. Podleski, A. Chwalibogowska-Podleska, *Leki współczesnej terapii 2001/2002*, praca zbiorowa, Wydawnictwo Fundacji Büchnera, Warszawa 2001.
- [9] V.C. Barry, J.G. Belton, M.L. Conaly, J.M. Denney, D.W. Edward, J.F. O'Sullivan, D. Twomey, F. Winder, *Nature*, 1957, **179**, 1013.
- [10] Patent USA 2 948 726 (1960).
- [11] W. Januszek, *Przegl. Epidemiol.*, 2002, **56**, 577.
- [12] S.N. Bhattacharya, V.N. Sehgal, *Int. J. Dermatol.*, 2002, **41**, 321.
- [13] V.M. Katoch, *Expert Reviews in Molecular Medicine*, www.expertreviews.org (2002).
- [14] Patent GB 900 762 (1962).
- [15] Patent GB 925 282 (1963).
- [16] Patent US 3 172 822 (1965).
- [17] Patent IE 23734L (1958).
- [18] Patent GB 855 170 (1960).
- [19] J.J. Beereboom, J.J. Ursprung, H.H. Rennhard, C.R. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 1003.

- [20] J.H. Boothe, J.J. Hlavka, J.P. Petisi, J.L. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 1253.
- [21] R.F.R. Church, R.E. Schaub, M.J. Weiss, *J. Org. Chem.*, 1971, **36**, 723.
- [22] Patent US 3 148 212 (1964).
- [23] Patent US 3 226 436 (1965).
- [24] Patent GB 1 003 474 (1965).
- [25] M.J. Martell, J.H. Boothe, *J. Med. Chem.*, 1967, **10**, 44.
- [26] J.H. Grosset, S.T. Cole, *Lepr. Rev.*, 2001, **72**, 429.
- [27] Patent US 3 403 179 (1968).
- [28] Patent US 3 043 875 (1962).
- [29] Patent JP 63 313 764 (1988).
- [30] Patent US 5 202 449 (1993).
- [31] A. Chmiel, S. Grudziński, *Biotechnologia i chemia antybiotyków*, PWN, Warszawa 1998.
- [32] K.K. Sharma, H. Sangraula, P.K. Mediratta, *Indian J. Pharmacol.*, 2002, **34**, 390.
- [33] B. Ji, P. Jamet, E.G. Perani, S. Sow, Ch. Lienhardt, C. Petinon, J.H. Grosset, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 1996, **40**, 2137.
- [34] Patent US 2 653 899 (1953).
- [35] Patent US 2 823 203 (1958).
- [36] Patent US 4 331 803 (1982).
- [37] Patent US 4 328 334 (1982).
- [38] Patent US 4 517 359 (1985).
- [39] A. Raja, J. Lebbos, P. Kirkpatrick, *Natural Reviews / Drug Discovery*, 2004, **3**, 733.
- [40] J. Jalava, J. Kataja, H. Seppälä, P. Huovinen, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 2001, **45**, 789.
- [41] O.A. Kair, J.M. Andrews, D. Honeybourne, G. Jevons, F. Vacheron, R. Wise, *J. Antimicrob. Chemother.*, 2001, **47**, 837.
- [42] G. Ackertmann, A.C. Rodloff, *J. Antimicrob. Chemother.*, 2003, **51**, 497.
- [43] R. Bhardwaj, D.C. Dhasmana, *Ind. J. Pharmacol.*, 2003, **35**, 189.
- [44] Y.S. Or, R.F. Clark, S. Wang, D.T.W. Chu, A.M. Nilius, R.K. Flamm, M. Mitten, P. Ewing, J. Alder, Z. Ma, *J. Med. Chem.*, 2000, **43**, 1045.
- [45] T. File, *Pharmacy and Therapeutic Community*, 2002, **27**, 14.
- [46] *Antybiotyki współczesny stan wiedzy*, red. Z. Kowszyk-Gindifer, W. Sobiczewski, Przedsiębiorstwo Wydawnictw i Wystaw Przemysłu Chemicznego i Lekkiego „Chemil”, Warszawa 1990.
- [47] K. Nowak, P. Suryło, P. Kowalski, *Farm. Pol.*, 2002, **58**, 336.
- [48] K. Nowak, P. Suryło, P. Kowalski, *Wiad. Chem.*, 2003, **57**, 877.
- [49] S.G. Franzblau, K.E. White, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 1990, **34**, 229.
- [50] B. Ji, S. Sow, E. Perani, Ch. Lienhardt, V. Diderot, J. Grosset, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 1998, **42**, 1115.
- [51] S. Consigny, A. Bentouha, P. Bonnafous, J. Grosset, B. Ji, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 2000, **44**, 2919.
- [52] Patent US 4 292 317 (1981).
- [53] N. Ishii, *Dermatology Online Journal*, 2003, **9**, 5
<http://dermatology.cdlib.org/92/index.html>;
<http://dermatology.cdlib.org/92/reviews/leprosy/ishii.html>
- [54] S. Tsutsumi, M. Gidoh, *Nippon Rai Gakkai Zasshi.*, 1989, **58**, 250 – Abstr. PubMed.
- [55] K. Sato, K. Hoshino, M. Tanaka, I. Hayakawa, Y. Osada, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 1992, **36**, 1491.
- [56] G.P. Chan, B.Y. Garcia-Ignacio, V.E. Chavez, J.B. Livelo, C.L. Jimenez, M.L. Parrilla, S.G. Franzblau, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 1994, **38**, 61.
- [57] N. Ishii, Y. Sugita, I. Sato, H. Nakajima, *International Journal of Dermatology*, 1997, **36**, 619.

- [58] Patent US 4 730 000 (1988).
- [59] M.A. Cohen, M.D. Huband, J.W. Gage, S.L. Yoder, G.E. Roland, S.J. Gracheck, J. Antimicrob. Chemother., 1997, **40**, 205.
- [60] Patent EP 0 195 316 (1986).
- [61] P. Remuzon, B. Bouzard, P. Di Cesare, M. Essiz, J.P. Jacquet, J.R. Kiechel, B. Ledoussal, R.E. Kessler, J. Fung-Tomc, J. Med. Chem., 1991, **34**, 29.
- [62] Y. Kimura, S. Atarashi, K. Kawakami, K. Sato, I. Hayakawa, J. Med. Chem., 1994, **37**, 334.
- [63] Patent US 5 696 132 (1997).
- [64] R.H. Gelber, P&T, 2006, **31**, 680.
- [65] T. Akasaka, S. Kurosaka, Y. Uchida, M. Tanaka, K. Sato, I. Hayakawa, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 1998, **42**, 1284.
- [66] T. Suzuki, H. Kitaoka, Y. Miwa, T. Taga, Analytical Sciences, 2000, **16**, 343.
- [67] Patent PL 168831 (1991).
- [68] Patent PL 180163 (1994).
- [69] B. Ji, P. Jamet, E.G. Perani, S. Sow, Ch. Lienhardt, C. Petinon, J.H. Grosset, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 1996, **40**, 2137.
- [70] E. Cambau, E. Perani, Lancet, 1997, **34**, 103.
- [71] B. Gitanjali, C. Adithan, Ind. J. Pharmacology, 2000, **32**, 33.
- [72] H. Bojarska-Dahlig, K. Bujnowski, Wiad. Chem., 1988, **42**, 221.
- [73] K. Bujnowski, Wiad. Chem., 1995, **49**, 40.
- [74] A. Chmiel, *Biotechnologia – podstawy mikrobiologiczne i biochemiczne*, wyd. II, PWN Warszawa 1999.
- [75] *Farmakologia*, red. A. Danysz i R. Gryglewski, wyd. II, PZWL Warszawa 1982.
- [76] Patent US 3 342 810 (1967).
- [77] Patent US 4 002 752 (1977).
- [78] Patent US 4 086 225 (1978).
- [79] Patent US 4 164 499 (1979).
- [80] Patent US 4 219 478 (1980).
- [81] Patent GB 1 603 127 (1981).
- [82] H. Werner, *Mikrobiologia lekarska i chemioterapia*, PZWL, Warszawa 1976.
- [83] W. Lüllmann, K. Mohr, A. Ziegler, D. Bieger, *Kieszonkowy atlas farmakologii*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1995.
- [84] Patent FR 2 518 402 (1983).
- [85] R. Arenas, J. Ruiz-Esmenjaud, Dermatologia Kliniczna, 2002, **4**, 11.
- [86] S. Rolski, *Chemia środków leczniczych*, PZWL, Warszawa 1964.
- [87] Patent USA 2 837 464 (1958).
- [88] Patent GB 843 217 (1960).
- [89] Patent US 3 134 718 (1964).
- [90] V.K. Mahajan, N.L. Sharma, R.C. Sharma, Ashok Sharma, Lepr. Rev., 2003, **74**, 171.
- [91] J. A. Belkova, KMAC, 2001, **3**, 324.
- [92] S.G. Franzblau, A.N. Biswas, E.B. Harris, Antimicrob. Agents Chemother., 1992, **36**, 92.
- [93] S.G. Franzblau, G.P. Chan, B.G. Garcia-Ignacio, V.E. Chavez, J.B. Livelio, C.L. Jimenez, M.L. Parrilla, R.F. Calvo, D.L. Williams, T.P. Gillis, Antimicrob. Agents Chemother., 1994, **38**, 1651.
- [94] Patent GB 930 786 (1963).
- [95] Patent US 3 072 531 (1963).
- [96] Patent US 3 230 240 (1966).
- [97] Patent DK 107 349 (1967).

- [98] Patent RU 1 499 922 (1995).
- [99] Patent RU 2 192 470 (2002).
- [100] W.G. Dauben, G. Ahlgren, T.J. Leitereg, W.C. Schwarzel, M. Yoshioko, J. Am. Chem. Soc., 1972, **94**, 8593.
- [101] W.G. Dauben, C.R. Kessel, M. Kishi, M. Somei, M. Tada, D. Guillerme, J. Am. Chem. Soc., 1982, **104**, 303.
- [102] T. Rutter, BMJ, 1997, **315**, 697.
- [103] R. Arenas, J. Ruiz-Esmenjaud, Dermatologia Kliniczna, 2002, 11.
- [104] J. Terencio de las Aguas, Leprologia, 2001, **4**, 117.
- [105] V. Pannikar, Lepr. Rev., 2003, **74**, 286.
- [106] Patent GB 768 821 (1957).
- [107] W. Błęńska, Medicus Mundi Polonia, 2002, **II**, 5.
- [108] N.K. Ganguly, N. Medappa, V.K. Srivastava, P. Singh, L. Kant, B. Shah, V. Muthuswamy, N.C. Saxena, ICMR Bulletin, 2002, **32**, 2.
- [109] Chemotherapy. Report of the international leprosy association technical forum. Lepr. Rev., 2002, **73**, S27.
- [110] B. Ji, P. Jamet, E.G. Perani, S. Sow, Ch. Lienhardt, C. Petinon, J.H. Grosset, Antimicrob. Agents Chemother., 1996, **40**, 2137.
- [111] a) R.H. Gelber, Antimicrob. Agents Chemother., 1998, **42**, 3334; b) B. Ji, J.H. Grosset, *ibid.*, 3335
- [112] K. Kalaiselvi, P. Rajaguru, M. Palanivel, M.V. Usharani, G. Ramu, Mutagenesis, 2002, **17**, 309.
- [113] B. Ji, S. Sow, E. Perani, Ch. Lienhardt, V. Diderot, J. Grosset, Antimicrob. Agents Chemother., 1998, **42**, 1115.
- [114] Patent US 5 104 875 (1992).
- [115] E. Bäumlér, *Wielkie leki – Twórcy, odkrycia, nadzieje*, Warszawa Iskry 1995.
- [116] E. Freerksen, M. Rosenfeld, G. Depasquale, E. Bonnici, Chemotherapy, 2001, **47**, 309.
- [117] J.H. Grosset, Int. J. Other Mycobact. Dis., 2001, **69**, 14.
- [118] B. Randhawa, E.B. Harris, K. Prabhakaran, J. Antimicrob. Chemother., 1999, **44**, 279.

Praca wpłynęła do Redakcji 5 grudnia 2007 r.

**ŚMIERĆ PIĘKNEJ TEORII,
WEDŁUG KTÓREJ DWUTLENEK WĘGLA
DECYDUJE O ZIEMSKIM KLIMACIE**

DEATH OF THE BEAUTIFUL THEORY
WHICH SAYS THAT CARBON DIOXIDE
GOVERNS THE EARTH CLIMATE

Przemysław Mastalerz

(em. profesor Politechniki Wrocławskiej)

ul. Gliniana 23/17, 50-525 Wrocław

Abstract

1. Efekt cieplarniany
2. Wybitni uczeni ostrzegają ONZ: próby kontrolowania klimatu są daremne
3. Dawne klimaty Ziemi
4. Skąd wiemy, jaka była temperatura w ubiegłych wiekach
5. Przyczyny zmian klimatu
6. Niezależne od dwutlenku węgla zjawiska klimatyczne i geologiczne
7. Początki politycznej kariery globalnego ocieplenia
8. Przykłady straszenia społeczeństw katastrofami klimatycznymi
9. Partie „zielonych”

Piśmiennictwo cytowane



Przemysław Mastalerz urodził się w 1925 r. W latach 1947–1951 studiował chemię na Uniwersytecie Wrocławskim. Doktorat z biochemii uzyskał w Instytucie Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN w 1959 r. Habilitował się w zakresie chemii na Politechnice Wrocławskiej, w 1967 r. Tytuł profesora nauk chemicznych otrzymał w 1977 r., a od 1991 r. jest na emeryturze.

Zainteresowania naukowe: chemia i biochemia kwasów aminoalkanofosfonowych oraz biogenne związki halogenoorganiczne, propagowanie wiedzy ekologicznej.

Wypromował 10 doktorów, z których 3 jest profesorami. Jest autorem 5 podręczników akademickich z dziedziny chemii, 2 monografii książkowych i 5 artykułów przeglądowych oraz ok. 100 oryginalnych prac naukowych. W roku akademickim 1980/81 był wykładowcą chemii organicznej na Southern Illinois University w Carbondale w USA.

ABSTRACT

The theory that carbon dioxide rules the Earth's climate is so well established that any attempts to tell that it is false and harmful to world's economy are met with very fierce opposition. The opponents have not much to support their claims but are strongly backed up financially by those who are not able to abandon the wrong idea that our climate depends on the concentration of CO₂ in the atmosphere. This old idea is disproved by the unquestionable fact that in the past there was no correlation of CO₂ concentration with temperature.

The claims that there is a consensus concerning carbon dioxide and global warming were disproved by a letter of scientists to the Secretary General of United Nations. The letter warns against the politics of fighting global warming and against the acceptance of the „precautionary principle”.

This article provides a very brief overview of past climates and of the effects of Sun on the climate on Earth. The role of cosmic rays is considered and explained. A quick excursion into deep space gives an idea of how the climate depends on the wandering of the Sun with its planets across the spiral arms of our Galactic.

Separate chapters include examples of attempts to scare the humanity with climatic disasters and of the role of left-wing politicians in climate science.

Keywords: carbon dioxide, climate, temperature, global warming effect, world's economy

Słowa kluczowe: dwutlenek węgla, klimat, temperatura, efekt cieplarniany, gospodarka światowa

1. EFEKT CIEPLARNIANY

Teoria, według której zmiany ziemskiego klimatu są spowodowane zmianami stężenia dwutlenku węgla w wyniku przemysłowej działalności człowieka, jest niewątpliwie atrakcyjna, bo w prostych słowach tłumaczy obserwowany od pewnego czasu wzrost temperatury na powierzchni Ziemi, a ponadto dodaje tak pożądaną wiarygodności politycznym przekonaniom znacznej części ludzkości. Jest to teoria efektu cieplarnianego.

W potocznym rozumieniu, efektem cieplarnianym jest nazywany wzrost temperatury w przyziemnej warstwie atmosfery, spowodowany emisją dwutlenku węgla i innych „gazów cieplarnianych” (metan, NO_2 , freony), które są produktami przemysłowej działalności ludzi. Obserwacje klimatu podczas ostatnich stu lat pokazują, że w ciągu tego czasu nastąpił wzrost średniej temperatury naszego globu szacowany na 0,5 do 1,0°C. Według teorii efektu cieplarnianego, ten wzrost temperatury jest skutkiem zwiększającego się stężenia gazów cieplarnianych w powietrzu [1].

Ziemia jest nieustannie ogrzewana promieniami słonecznymi, a jednocześnie ochładza się, ponieważ jej powierzchnia traci energię w postaci promieniowania podczerwonego, wysyłanego w przestrzeń kosmiczną. Wszyscy wiemy, że w nocy powietrze ochładza się, a w dzień, zwłaszcza słoneczny, szybko się ogrzewa. Nocne ochładzanie jest wynikiem straty energii przez emisję promieniowania w zakresie podczerwieni. Gdyby nie było żadnych czynników, utrudniających wydostawanie się promieniowania w kosmos, to nawet przy świecącym słońcu nasz glob szybko zamieniłby się w pokrytą lodem kulę. Przeciwdziałają temu wymienione wyżej „gazy cieplarniane”.

Ten obraz trzeba uzupełnić o bardzo istotny szczegół, jakim jest obecność pary wodnej w powietrzu. Jest to ważny szczegół, bo para wodna absorbuje podczerwień o wiele silniej niż wszystkie wymienione wyżej „gazy cieplarniane”, a jej stężenie, nawet w suchym powietrzu, znacznie przewyższa stężenie dwutlenku węgla. Zwolennicy teorii efektu cieplarnianego nie wspominają o wodzie w powietrzu, ponieważ z reguły pomijają wszystko, co mogłoby w najmniejszym nawet stopniu osłabić ich przekonanie, że najważniejszą a wręcz jedyną przyczyną efektu cieplarnianego jest obecność dwutlenku węgla w powietrzu.

Efekt cieplarniany rozważali uczeni już w XIX wieku, wśród nich Jean de Fourier we Francji, w roku 1827, i John Tyndall w Irlandii, w roku 1861. Znany z podręczników chemii szwedzki uczonec Svante Arrhenius był pierwszym, który zastanawiał się nad rolą dwutlenku węgla, i w roku 1896 próbował oszacować wpływ wzrastającego stężenia tego gazu na klimat. Według obliczeń Arrheniusa, podwojenie istniejącego wtedy stężenia CO_2 w powietrzu spowodowałoby wzrost temperatury o kilka stopni. Warto w tym miejscu zauważyć, że współczesne obliczenia, wsparte najpotężniejszymi komputerami, potwierdzają wynik, Arrheniusa posługującego się tylko ołówkiem i kartką papieru!

W XIX wieku badania wpływu CO_2 na klimat nie spotkały się z żadnym zainteresowaniem świata nauki, a do zwyczajnych ludzi te sprawy jeszcze nie docierały,

bo przecież nie było wtedy telewizji ani radia, a gazety mało kto czytał. Dopiero w latach 70. XX w. problem CO₂ w powietrzu stał się przedmiotem dużego zainteresowania uczonych, a niektóre naukowe przepowiednie przyszłego klimatu dziennikarze potraktowali jako pierwszorzędny materiał publicystyczny o dużym ładunku sensacji. Od tego czasu uczeni klimatolodzy ciągle dyskutują o przyszłym klimacie naszego globu, a efekt cieplarniany stał się niewyczerpalnym tematem dla dziennikarzy i popularyzatorów nauki, a nawet dla polityków.

W roku 1988 efekt cieplarniany wkroczył na międzynarodową arenę przez utworzenie w ramach ONZ Międzynarodowej Komisji do Zmiany Klimatu (ang. *International Panel for Climate Change*, IPCC). IPCC jest potężną organizacją, której roczny budżet sięga miliardów dolarów. Naczelnym zadaniem tej organizacji jest badanie wpływu atmosferycznego CO₂ na ziemski klimat. IPCC urosła do swej obecnej wielkości dzięki bardzo hojnemu finansowaniu przez ONZ oraz w wyniku propagandy, głoszącej, że wzrost stężenia CO₂ grozi zmianą klimatu, niebezpieczną dla całej ludzkości [1].

Wydarzeniem potencjalnie bardziej doniosłym od utworzenia IPCC było podpisanie tzw. protokołu z Kyoto. Jest to międzynarodowa umowa, która została wstępnie podpisana w grudniu 1997 na konferencji w japońskim mieście Kyoto i ostatecznie ratyfikowana w lutym 2005. Umowa ta ma poważne konsekwencje finansowe, bo pod groźbą dotkliwych kar finansowych zobowiązuje sygnatariuszy do redukcji emisji dwutlenku węgla. Szczegóły nie są warte omawiania, bo protokół z Kyoto wygasa w najbliższych latach i prawdopodobnie nie będzie odnowiony, a więc przestanie straszyć ludzkość.

Obecnie efekt cieplarniany jest międzynarodowym problemem i tematem dyskusji w parlamentach oraz przedmiotem międzynarodowych umów i niezliczonych publikacji. I nagle ta piękna, światowa kariera, owocująca licznymi konferencjami w najbardziej atrakcyjnych zakątkach naszego globu, zapada się w nicość z powodu śmierci teorii, według której to dwutlenek węgla decyduje o światowym klimacie.

Każda teoria umiera w chwili, gdy pojawia się nowy fakt, którego owa teoria nie może wytłumaczyć. W przypadku efektu cieplarnianego są co najmniej dwa takie druzgocące fakty:

1. W ubiegłych wiekach, w czasie odległym o wiele milionów lat, wielokrotnie powtarzały się okresy ocieplenia i podwyższonego stężenia CO₂ w powietrzu, ale ocieplenie pojawiało się zawsze o kilka lub kilkanaście wieków wcześniej niż wzrost stężenia CO₂.
2. Długotrwałe i rozległe zlodowacenia, obejmujące cały glob, wystąpiły kilka razy w ciągu historii Ziemi. W czasach globalnych zlodowaceń oziębieniu klimatu nie przeszkadzało to, że powietrze zawierało wtedy od kilku do kilkunastu razy więcej CO₂ niż obecnie.

W roku 2007 Kurt Bluechel wydał książkę [2], w której powołując się na entomologów, podaje do wiadomości, że owady żyjące obecnie na Ziemi wytwarzają 100 razy więcej CO₂ niż ludzie z ich przemysłem. Wiadomość ta, jeśli się potwier-

dzi, będzie jeszcze jednym śmiertelnym ciosem dla panującej obecnie teorii globalnego ocieplenia.

Brak korelacji między stężeniem CO₂ w atmosferze i temperaturą dowodzi w sposób bezdyskusyjny, że dwutlenek węgla nie jest czynnikiem decydującym o temperaturze, czyli o klimacie na Ziemi. Pozostaje zatem do wyjaśnienia, od czego zależy klimat na naszej planecie.

2. WYBITNI UCZENI OSTRZEGAJĄ ONZ: PRÓBY KONTROLOWANIA KLIMATU SĄ DAREMNE

Organizowana i finansowana przez ONZ konferencja klimatyczna na indonezyjskiej wyspie Bali, w dniach 3–14 grudnia 2007, spotkała się z silną opozycją ze strony dużej grupy uczonych, uczestniczących w tej konferencji. Niespotykanym w historii ONZ wyrazem oporu jest opublikowany 13 grudnia 2007, czyli pod koniec konferencji, list do sekretarza generalnego ONZ. Profesorowi Zbigniewowi Jaworowskiemu, który jest jednym z sygnatariuszy tego listu, dziękuję za udostępnienie jego tekstu [3].

*His Excellency
Ban Ki-Moon, Secretary-General,
United Nations, New York, N. Y.*

*Dear Mr. Secretary-General,
Re: UN climate conference taking the world in entirely wrong direction*

It is not possible to stop climate change, a natural phenomenon that has affected humanity through the ages. Geological, archeological, oral and written histories all attest to the dramatic challenges posed to past societies from unanticipated changes of climate. We therefore need to equip nations to become resilient to the full range of natural phenomena by promoting economic development and wealth generation.

IPCC has issued increasingly alarming conclusions about the climatic influences of human-produced CO₂, a non-polluting gas that is essential to plant photosynthesis. While we understand the evidence that has led them to view CO₂ emissions as harmful, the IPCC's conclusions are quite inadequate as justification for implementing policies that will markedly diminish future prosperity. In particular, it is not established that it is possible to significantly alter global climate through cuts in human greenhouse gas emissions. On top of which, because attempts to cut emissions will slow development, current UN approach of CO₂ to reduction is likely to increase human suffering from future climate change than rather to decrease it.

The IPCC Summaries for Policy Makers are the most widely read IPCC reports among politicians and non-scientists and are the basis for most climate

change policy formulation. Yet these Summaries are prepared by a relatively small core writing team with the final drafts approved line-by-line by government representatives. The great majority of IPCC contributors and reviewers, and the tens of thousands of other scientists who are qualified to comment on these matters, are not involved in the preparation of these documents. The summaries therefore cannot properly be represented as consensus view among experts.

Contrary to the impression left by the IPCC summary reports:

Recent observations of phenomena such as glacial retreats, sea-level rise and the migration of temperature-sensitive species are not evidence for abnormal climate change, for none of these changes has been shown to lie outside the bounds of known natural variability.

The average rate of warming of 0.1 to 0.2 degrees Celsius per decade recorded by satellites during the late 20th century falls within rates of warming and cooling over the last 10,000 years.

Leading scientists, including some senior IPCC representatives, acknowledge that today's computer models cannot predict climate. Consistent with this, and despite computer projections of temperature rises, there has been no net global warming since 1998. That the current temperature plateau follows a late 20th century period of warming is consistent with the continuation today of natural multi-decadal or millennial climate cycling.

In stark contrast to the often repeated assertion that the science of climate change is „settled” significant new peer-reviewed research has cast even more doubt on the hypothesis of dangerous human-caused global warming. But because IPCC working groups were generally instructed (http://ipcc-wgl.ucar.edu/wgl/docs/wgl_timetable_2006-08-14.pdf) to consider work published only through May, 2005, these important findings are not included in their reports; i.e. the IPCC assessment reports are already materially outdated.

The UN climate conference in Bali has been planned to take the world along a path of severe CO₂ restrictions, ignoring the lessons apparent from the failure of the Kyoto Protocol, the chaotic nature of the European CO₂ trading market and the ineffectiveness of other costly initiatives to curb greenhouse gas emissions. Balanced cost/benefit analyses provide no support for the introduction of global measures to cap and reduce energy consumption for the purpose of restricting CO₂ emissions. Furthermore, it is irrational to apply the „precautionary principle” because many scientists recognize that both climatic coolings and warmings are realistic possibilities over the medium-term future.

The current UN focus on „fighting climate change”, as illustrated in the November 27 UN Development Programme's Human Development Report, is distracting governments from adapting to the threat of inevitable natural climate changes, whatever forms they may take. National and international planning for such changes is needed, with a focus on helping our most vulnerable citizens to adapt to conditions that lie ahead. Attempts to prevent global climate change are ultimately

futile, and constitute a tragic miscalculation of resources that would be better spent on humanity's real and pressing problems.

/Następuje lista 91 podpisów/

A oto polskie tłumaczenie tego listu do Generalnego Sekretarza ONZ:

...Dotyczy: zorganizowanej przez ONZ konferencji klimatycznej, która prowadzi świat w całkowicie złym kierunku.

Nie jest możliwe powstrzymanie zmiany klimatu, bo jest to naturalne zjawisko, które miało wpływ na ludzkość przez wieki. Geologia, archeologia, ustne przekazy i pisana historia zgodnie świadczą o dramatycznych wyzwaniach, jakie w przeszłości stawały przed ludzkością z powodu nieoczekiwanych zmian temperatury i innych zmian klimatycznych. Dlatego musimy tak uzbroić narody, żeby stały się odporne na wszystkie zjawiska naturalne. Drogą do tego jest wzrost ekonomiczny i pomnażanie bogactwa.

Przez IPCC ogłaszane były coraz bardziej alarmujące wnioski o klimatycznych skutkach wytwarzanego przez człowieka CO₂. Gaz ten jest niezbędnym dla fotosyntezy składnikiem powietrza. Rozumiemy powody, które skłoniły IPCC do przekonania, że emisja CO₂ jest szkodliwa, ale wnioski IPCC nie są wystarczającym uzasadnieniem działań, jakie znacznie zmniejszyłyby zamożność społeczeństw w przyszłości. W szczególności brak jest dowodów, że można w istotny sposób zmienić klimat przez zmniejszenie emisji produkowanych przez człowieka gazów cieplarnianych. Jest rzeczą prawdopodobną, że obecne podejście ONZ do redukcji CO₂ opóźni rozwój i dlatego nie zmniejszy ludzkich cierpień w razie zmiany klimatu, a raczej je zwiększy.

Przygotowywane przez IPCC Streszczenia dla Polityków są najwięcej czytanyymi przez polityków i zwykłych ludzi raportami IPCC i są podstawą większości działań w sprawach polityki klimatycznej. Streszczenia te są przygotowywane przez relatywnie małe zespoły, a ich końcowe wersje są zatwierdzane, wiersz po wierszu, przez przedstawicieli rządów. Duża większość współpracowników IPCC i opiniodawców oraz dziesiątki tysięcy uczonych, mających kwalifikacje do zabierania głosu w tych sprawach, nie biorą udziału w przygotowywaniu tych dokumentów. Dlatego nie można sądzić, że te raporty są wyrazem zgodnej opinii uczonych.

Wbrew wrażeniu, jakie zostawiają streszczenia raportów IPCC:

Najnowsze obserwacje zjawisk, takich jak cofanie się lodowców, wzrost poziomu morza i wędrówki gatunków wrażliwych na temperaturę, nie są dowodem nienormalnej zmiany klimatu, bo żadne z tych zjawisk nie leży poza granicami normalnej zmienności.

Przeciętna szybkość wzrostu temperatury, wynosząca 0,1 do 0,2 stopni Celsjusza na dziesięć lat, według satelitarnych obserwacji pod koniec XX wieku, leży w zakresie szybkości normalnych ociepleń i oziębień w ciągu ostatnich 10 000 lat.

Czołowi uczeni, a wśród nich niektórzy wybitni przedstawiciele IPCC przyznają, że obecne komputery nie potrafią przewidywać klimatu. Zgodnie z tym i wbrew komputerowym przewidywaniom, nie było ocieplenia od roku 1998. Ta niezmiennosc temperatury następująca po ogrzaniu, jakie miało miejsce w XX wieku, jest wyrazem obecnej kontynuacji cyklicznych zmian temperatury w skali dziesięcio- lub tysiącleci.

W silnym kontraście do często powtarzanych twierdzeń, że wiedza o zmianach klimatu jest dobrze ustalona, nowe badania ogłoszone w publikacjach opiniowanych przez niezależnych opiniodawców nasuwają coraz więcej wątpliwości na temat hipotezy o niebezpiecznym ociepleniu globalnym spowodowanym przez człowieka. Nowe i ważne odkrycia nie znalazły się jeszcze w raportach IPCC, bo obowiązywała instrukcja, żeby w ostatnim raporcie nie uwzględniać materiałów opublikowanych później niż w maju 2005. Wynika stąd, że raporty IPCC mogą być w istotnym stopniu nieaktualne.

Konferencja ONZ na Bali miała poprowadzić świat drogą surowych ograniczeń CO₂ przez ignorowanie lekcji wynikających z niepowodzenia Protokołu z Kyoto, z chaotycznej natury europejskiego rynku handlu emisjami CO₂ i z nieskuteczności innych inicjatyw mających na celu redukcję emisji gazów cieplarnianych. Analizy kosztów i korzyści nie popierają ograniczenia konsumpcji energii w celu zmniejszenia emisji CO₂. Nieracjonalne jest również stosowanie „zasady przezorności”, ponieważ wielu uczonych jest zdania, że w bliskiej przyszłości może nastąpić zarówno oziębienie, jak ocieplenie klimatu.

Obecny nacisk ONZ na walkę ze zmianą klimatu odwraca uwagę rządów od adaptacji do naturalnych i nieuchronnych zmian klimatu, jakie by one nie były. Potrzebne są narodowe i międzynarodowe plany odnośnie przyszłych zmian, z naciskiem na pomaganie najłabszym. Usiłowania zapobieżenia globalnym zmianom klimatu są skazane na niepowodzenie i byłyby tragicznie złym wykorzystaniem zasobów, które mogłyby być lepiej wykorzystane na rozwiązywanie prawdziwych i pilnych problemów ludzkości. (...)

3. DAWNE KLIMATY ZIEMI

Pobieżny chociażby rzut oka na zmienność klimatu w przeszłości jest niezbędny dla wyrobienia właściwego spojrzenia na sprawy klimatu. Przede wszystkim trzeba mieć świadomość, że duże zmiany klimatu odbywają się w ciągu wielu lat, a nie w mgnieniu oka, jak sobie wyobrażają ekowojownicy. Oczekują oni szybkich lub wręcz gwałtownych zmian o charakterze katastrof i nawet już używają terminu „katastrofa klimatyczna” (Wprost, 25 stycznia 1998).

O klimacie młodej Ziemi wiemy tylko tyle, że jej powierzchnia była gorąca i sucha. Około jednego miliarda lat musiało upłynąć, żeby powierzchnia kuli ziemskiej ostygła do temperatury umożliwiającej istnienie ciekłej wody, a jeszcze więcej czasu trzeba było, zanim temperatura obniżyła się do poziomu umożliwiającego

istnienie żywych organizmów. Ewolucja życia opóźniła się o kilkaset milionów lat z powodu wydarzenia klimatycznego, jakim było pierwsze oziębienie, obejmujące cały glob. Oziębienie to, nazywane oziębieniem hurońskim, trwało około 300 milionów lat, od roku 2 400 000 000 do 2 100 000 000.

Pierwszy miliard lat po zakończeniu hurońskiego oziębienia upłynął spokojnie, bez dramatycznych wydarzeń klimatycznych, ale nie można tego powiedzieć o ostatnim miliardzie lat historii Ziemi. Mniej więcej 950 milionów lat temu zaczęła się seria pięciu zlodowaceń, niekiedy obejmujących cały glob. Zlodowacenia te występowały dość regularnie, trwały po 100–200 milionów lat i były rozdzielone długimi okresami ciepłymi. Podczas cieplejszych okresów miał miejsce bujny rozwój życia. Ta seria zlodowaceń i ociepleń skończyła się około 200 milionów lat temu. Nastąpił długi kres ciepły, zakończony około trzy miliony lat temu nadejściem epoki lodowej, w której obecnie żyjemy.

Epokami lodowymi nazywamy okresy, podczas których na Ziemi znajdują się obszary pokryte lodem przez cały rok. W chwili obecnej lody pokrywają ok. 14 milionów km² wokół geograficznych biegunów Ziemi. Dla naszej epoki lodowej charakterystyczne jest naprzemienne występowanie oziębień (glacjalów) i ociepleń (interglacjalów). W czasie ociepleń lody cofają się w stronę biegunów, a w czasie oziębień obszary pokryte lodem powiększają się w stronę równika. Glacjaly trwają 100 tysięcy lat lub dłużej, a interglacjaly są znacznie krótsze, bo czas ich trwania wynosi zwykle tylko kilkanaście tysięcy lat. W czasie obecnej epoki lodowej glacjaly i interglacjaly powtarzały się kilkadziesiąt razy.

Ostatni glacjal zakończył się 10,5 tysiąca lat temu. Klimat ocieplił się wtedy do tego stopnia, że pokrywa lodowa, mająca miejscami grubość do trzech kilometrów, utrzymała się do naszych czasów tylko na Grenlandii i na kontynencie antarktycznym. Wielkie masy lodu pokrywające północną Europę, Amerykę i część północnej Azji stopiły się, co spowodowało podniesienie poziomu oceanów o ponad sto metrów.

O klimatach w ubiegłych wiekach wiemy zdumiewająco dużo, bo każda epoka klimatyczna zostawiła po sobie ślady na powierzchni Ziemi, na przykład w postaci skamieniałych form życia, jakie dawniej kwitło w różnych okresach. Rozumne odczytywanie tych śladów wymaga rozległej wiedzy, ale na szczęście nie jest potrzebne dla dostrzeżenia podstawowych faktów.

W tym miejscu Czytelnik powinien sobie uświadomić, że na ziemskim globie działają potężne czynniki, które powodują okresowe zamarzanie i odmarzanie wielkich połaci Ziemi, a nawet całego globu. Klimatolodzy skupieni wokół IPCC uparcie obstają przy twierdzeniu, że najważniejszą przyczyną wahań temperatury są zmiany stężenia dwutlenku węgla w powietrzu. Twierdzenie to jest podstawowym kanonem ekologicznej wiary. Podobnie jak inne kanony wiary, jest to twierdzenie antynaukowe, fałszywe i trudne do wyplewienia z ludzkiej świadomości.

4. SKĄD WIEMY, JAKA BYŁA TEMPERATURA W UBIEGŁYCH WIEKACH

Badania klimatów dawnych epok geologicznych stwarzają liczne i trudne problemy i dlatego nie mogą być opisywane w popularnych i krótkich artykułach. Trzeba jednak przynajmniej w kilku słowach powiedzieć o zjawiskach, będących źródłem informacji o klimatach w przeszłości.

Do zjawisk, których interpretacja jest w miarę oczywista, należą głady narzutowe (kamienie polne) rozrzucone na polach Europy i Azji. Kamienie te są zbudowane ze skandynawskich granitów i skał osadowych, tworzących dno Bałtyku, a więc zostały do nas przyniesione przez lodowce wędrujące z północy. Miejsca znajdowania tych kamieni na polach świadczą o maksymalnym zasięgu lodowców. Sprawa ta została znacznie skomplikowana przez to, że na naszych ziemiach miały miejsce wielokrotne zlodowacenia, bo lodowce przychodziły i odchodziły wiele razy w ciągu ostatnich dwóch milionów lat.

Do nośników informacji klimatycznych należą też pierścienie widoczne w poprzecznych przekrojach pni drzewnych. Liczba tych pierścieni oznacza wiek drzewa w chwili śmierci, a szerokość pierścieni świadczy o warunkach klimatycznych: w warunkach niesprzyjających, np. w latach suszy lub niskich temperatur, drzewa rosną wolniej, a więc pierścienie są gęściej ułożone. Najdłużej żyjące drzewa, sosny ościste z Gór Skalistych, pozwalają odczytać informację do ośmiu tysięcy lat wstecz.

Różne metody badań paleoklimatycznych pozwalają na ocenę temperatur nawet w bardzo odległych epokach. Metody te są nazywane termometrami zastępczymi (*proxy thermometers*). Zastępcze termometry wykorzystują zjawiska, których przebieg zależy od temperatury. Jednym z takich zjawisk jest zawartość izotopu tlenu ^{18}O w skałach węglanowych w porównaniu z wodą, w której tworzyły się te skały. Na przykład temperaturę T w czasie tworzenia się skały można określić na podstawie równania:

$$\delta^{18}\text{O} = aT + b$$

Wielkości stałe a i b wyznacza się w porównaniu ze skałami o znanym wieku.

Do zbierania informacji o klimacie w odległych epokach geologicznych wykorzystano też fakt, że stosunek zawartości magnezu i wapnia w skałach osadowych zależy od temperatury, jaka panowała podczas tworzenia się tych skał. Cennych informacji o klimacie w dawnych wiekach dostarcza też pyłek roślin gromadzący się na dnie zbiorników wodnych.

Badania rdzeni lodowych dostarczyły informacji o fundamentalnym znaczeniu dla zrozumienia roli dwutlenku węgla w kształtowaniu się klimatu. Rdzenie lodowe wydobywane z odwiertów w lodowych płaszczach Grenlandii i Antarktydy mówią o wahaniach temperatur i stężenia dwutlenku węgla w czasach odległych nawet o kilkaset tysięcy lat [4].

5. PRZYCZYNY ZMIAN KLIMATU

Dziecinni, ale jak zawsze dzielni chłopcy z organizacji Greenpeace, na początku lipca 2007 wdrapali się na olbrzymi komin instalacji chłodniczej elektrowni w Bełchatowie i namalowali z daleka widoczny i wielce buntowniczy napis:

STOP CO₂.

Wyrazili w ten sposób swój protest przeciwko wszelkiej działalności przemysłowej, która przyczynia się do wzrostu stężenia dwutlenku węgla w powietrzu. Donosząca o tym wydarzeniu Gazeta Wyborcza skorzystała z okazji i zamieściła notkę informującą o skutkach zanieczyszczania atmosfery dwutlenkiem węgla:

Będzie katastrofa

Według ekologów, jeśli utrzymają się obecne trendy, to do końca wieku temperatura na Ziemi będzie wyższa niż kiedykolwiek w ciągu ostatnich dwóch milionów lat. Konsekwencje tych drastycznych wzrostów temperatury, spowodowanych przez spalanie paliw kopalnych, będą katastrofalne: wyginie wiele gatunków roślin i zwierząt, czekają nas susze, podniesie się poziom mórz, a do bogatych krajów napłyną setki milionów uchodźców z obszarów, które znajdują się pod wodą.

/Gazeta Wyborcza, 4 lipca 2007/

Według Gazety Wyborczej zagrożenie wygląda poważnie i groźnie, tym bardziej, że w tym samym duchu wypowiadają się liczne źródła przekazu i prestiżowe instytucje międzynarodowe, a wśród nich IPCC, ONZ i akademie nauk w różnych krajach. Powszechność wiary w efekt cieplarniany wywołany przez CO₂ nie będzie tu omawiana, bo nie może być wytłumaczona racjonalnymi przyczynami, podobnie jak inne wierzenia.

Nie ulega wątpliwości, że Ziemia znów się ogrzewa. Ogrzanie nie jest duże, wynosi zaledwie 1,0°C od roku 1850. Podobny wzrost temperatury nie jest niczym nowym, bo wielokrotnie miał miejsce podczas poprzednich ociepleń. Według najnowszych badań Ziemia ogrzewa się i oziębia w cyklach trwających około 1500 lat, a maksymalne wahania temperatury względem wartości średniej wynoszą ok. 3°C [4].

Przyczyną zmian temperatury jest Słońce. Przypuszczenie takie pierwszy wyraził kilkadziesiąt lat temu jugosłowiański matematyk M. Milanković, który analizował ruch Ziemi i stwierdził, że odległość Ziemi od Słońca ulega okresowym zmianom, co powoduje zmiany intensywności słonecznego promieniowania docierającego do Ziemi. Klimatolodzy uznali, że efekty orbitalne są zbyt małe i nie mogą być przyczyną zmian ziemskiego klimatu.

Okazało się jednak, że Słońce decyduje o naszym klimacie, ale jest to bardzo złożone i trudne do interpretacji zjawisko. Najbardziej wyraźnym objawem wpływu Słońca na klimat jest zależność temperatury na powierzchni Ziemi od liczby plam

na Słońcu. W czasach nowożytnych zależność ta najwyraźniej wystąpiła w latach 1640–1710, kiedy nastąpił prawie zupełny zanik ciemnych plam, jakie normalnie są widoczne na Słońcu. W astronomii zanik plam na przełomie wieków XVII i XVIII jest znany pod nazwą minimum Maundera. Wówczas nikt zaniku plam słonecznych nie kojarzył z faktem, że zaczął się najzimniejszy okres w tzw. małej epoce lodowej, kiedy na środku Bałtyku budowano na lodzie karczmy, w których odpoczywali strudzeni i zmarznięci wędrowcy.

W latach 1790–1820 wystąpiło minimum Daltona. Zanik plam słonecznych nie był tak duży jak podczas minimum Maundera, ale też dało się zauważyć obniżenie temperatury.

Zależność temperatury na powierzchni ziemi od liczby plam słonecznych (mało plam – niska temperatura, dużo plam – wysoka temperatura) uwidoczniła się także w latach 1420–1570 (minimum Spoerera), a więc można przypuszczać, że nie jest to zależność przypadkowa. Obecnie mamy okres zwiększonej liczby plam na Słońcu, a zatem temperatura na powierzchni naszego globu jest wyższa od przeciętnej.

W okresach nasilonego występowania plam słońce świeci nieco jaśniej, ponieważ obszary otaczające plamy są jaśniejsze niż pozostałe części tarczy słonecznej. Efekt ten nie jest duży, bo nie przekracza 0,1%. Z tego powodu ekolodzy nigdy nie brali pod uwagę, że aktywność słoneczna może wpływać na ziemski klimat.

Ścisłe powiązanie aktywności słońca ze zjawiskami klimatycznymi stało się możliwe dopiero wtedy, gdy satelitarne obserwacje wykazały, że powstawanie chmur zależy od intensywności promieniowania kosmicznego, docierającego do nas od Słońca i z przestrzeni międzygwiazdnej. Ziemia jest częściowo chroniona przed promieniami kosmicznymi przez pole magnetyczne Słońca. Wyjaśnia to, dlaczego intensywność kosmicznego promieniowania w pobliżu Ziemi zależy od wahań pola magnetycznego Słońca.

Przy słabej aktywności słonecznej (mniejsza od przeciętnej liczba plam na słońcu) więcej promieniowania kosmicznego dociera do Ziemi, gdzie promieniowanie to jonizuje cząsteczki wody, tlenu i azotu w powietrzu, a powstające jony są zarodkami tworzenia się chmur. Powstawanie chmur w wyniku jonizacji składników powietrza jest dobrze znanym zjawiskiem, a powiązanie tego zjawiska z aktywnością Słońca objaśnia, w jaki sposób wpływa ono na ziemski klimat [5].

Wywoływanie chmur przez naładowane cząstki trudno jest wytłumaczyć uczniom, ale można to zjawisko pokazać w szkolnych laboratoriach, jeśli nauczyciel miałby czas i ochotę na zbudowanie komory Wilsona. Jest to po prostu akwarium z wodą na dnie, przykryte płytką szklaną, żeby woda nie parowała zbyt szybko. Po wytworzeniu małego podciśnienia w komorze Wilsona zaczynają się pojawiać utworzone z mgły smugi, znaczące tory cząstek promieniowania kosmicznego. Jest to bardzo ładne i pouczające doświadczenie. Dla niecierpliwych można obok komory położyć kryształki soli uranu. Wtedy smugi mgły bez przerwy pojawiają się i giną, bo uran emituje dużo cząstek jonizujących.

Teoria oparta na wpływie promieniowania kosmicznego na ziemski klimat ma silne podstawy teoretyczne i jest oparta na obserwacjach doświadczalnych w dużo większym stopniu, niż teoria oparta na stężeniu gazów cieplarnianych w atmosferze. Teoretyczne podstawy działania promieni kosmicznych są jednak o wiele trudniejsze do objaśnienia, niż ogrzewanie Ziemi wywołane obecnością dwutlenku węgla. Dlatego dużo jeszcze czasu upłynie, zanim uczeni przekonają się, że to nie spalanie węgla a słoneczna aktywność leży u podstaw zjawisk klimatycznych. Jeszcze dłużej będzie trwało przekonywanie o tym całego społeczeństwa [6].

Skoro ziemski klimat zależy od zjawisk rozgrywających się w kosmosie, to trzeba zgodzić się z faktem, że ludzkie próby wpływania na klimat są skazane na niepowodzenie. Gdyby ten fakt został zaakceptowany przez tzw. czynniki miarodajne, to ludzkość mogłaby zaoszczędzić wiele miliardów dolarów rezygnując z działań, które nie mają sensu, choć są bardzo kosztowne.

6. NIEZALEŻNE OD DWUTLENKU WĘGLA ZJAWISKA KLIMATYCZNE I GEOLOGICZNE

U schyłku ostatniej epoki lodowej, kilkanaście tysięcy lat temu, ocieplenie klimatu spowodowało stopienie pokrywy lodowej zalegającej przez około sto tysięcy lat północne części Europy, Azji i Ameryki. Nie znamy przyczyny tego ocieplenia, ale na pewno nie było ono spowodowane wzrostem zawartości CO_2 w atmosferze. Jest faktem potwierdzonym licznymi obserwacjami, że nie ma korelacji między temperaturą a CO_2 . Na przykład, podczas najbardziej zimnego okresu w historii naszej planety 450 milionów lat temu, powietrze zawierało ponad 10 razy więcej CO_2 niż obecnie.

Jednym ze skutków ustąpienia lodowca jest zmiana linii brzegowej Europy i Ameryki, spowodowana przez podniesienie poziomu wody w morzach i oceanach. Są to duże zmiany, bo poziom wód wzrósł o kilkadziesiąt metrów. Szczegóły można znaleźć w podręcznikach geografii.

Zapatrzeni w dramatyczne zmiany poziomu wód w przeszłości, ekowojownicy są przekonani, że powodziowe kataklizmy wystąpią również w przyszłości, a ich przyczyną będzie ocieplenie spowodowane działalnością przemysłową. Swoje przekonanie opierają na założeniu, że temperatura będzie ciągle wzrastała, a wokół ziemskich biegunów jest jeszcze tyle lodu, że jego stopienie może podnieść poziom wody o kilkadziesiąt metrów.

Wiara w rychłe i groźne w skutkach ocieplenie klimatu ogarnęła cały świat i nie ominęła nawet najpoważniejszych organizacji międzynarodowych. Przykładem jest raport ONZ, który ostrzega, że do roku 2050 może zostać zatopiony archipelag Tuwalu na południowym Pacyfiku. Mieszkańcy tego archipelagu, w sumie kilkanaście tysięcy osób, wystąpiło do ONZ z apelem o przesiedlenie do Australii i Nowej Zelandii. Apel pozostał bez echa, bo istnieje podejrzenie, że Tuwalczycy chcą wyko-

rzystać efekt cieplarniany do ucieczki od biedy, a nie od wody, z którą współżyją od tysięcy lat.

Klimatolodzy, którzy nie dali się otumanić ekologiczną propagandą, nie widzą powodu do obaw. W ciągu ostatnich 150 lat poziom oceanicznych wód podniósł się o kilkanaście centymetrów i nie widać oznak przyspieszenia tego procesu. IPCC i inne organizacje ekologiczne podają zawyżone prognozy wzrostu poziomu mórz. Ponadto przewidywania IPCC są niegodne zaufania z powodu ogromnego rozrzutu prognozowanych wartości. Na przykład, jedna z urzędowych prognoz IPCC przewiduje, że do roku 2100 poziom mórz może wzrosnąć od 9 do 88 cm. Tak duży przedział wartości nie może być podstawą żadnych działań zaradczych, gdyby ktoś chciał takie działania podjąć. Trzeba podkreślić, że w sprawie poziomu mórz i oceanów IPCC ignoruje opinie wybitnych klimatologów i w swoich prognozach opiera się tylko na wynikach dostarczanych przez modele komputerowe. Rozsądne przewidywania wzrostu poziomu oceanów w obecnym stuleciu zamykają się w granicach kilku centymetrów.

Innym procesem, który ekolodzy kojarzą z globalnym ociepleniem, jest cofanie się górskich lodowców. Lodowce na kuli ziemskiej zawsze kurczyły się w okresach ociepleń i powiększały w okresach oziębień. Są to naturalne i oczywiste zjawiska, nie zasługujące na komentarze, między innymi ze względu na element nieprzewidywalności w zachowaniu się lodowców. W czasie obecnego ocieplenia lodowce zaczęły się kurczyć około roku 1750, pod koniec małej epoki lodowej, ale niektóre z nich zaczęły się powiększać około roku 1940. Zmienne zachowanie się lodowców wynika stąd, że ich wielkość zależy nie tylko od temperatury, ale także od ilości opadów i od innych warunków atmosferycznych. Ekolodzy, którzy martwią się o przetrwanie lodowców w przyszłości, niech pamiętają, że najbliższa epoka lodowa nieuchronnie nadejdzie i znów spowoduje powiększenie wszystkich lodowców na świecie.

Ekologów szczególnie podnieca perspektywa stopnienia lodów na Antarktydzie i na Grenlandii. Nie ma jednak żadnych podstaw do obaw, że obecne niewielkie ocieplenie może do tego stopnia się zintensyfikować i przedłużyć, że nastąpi topnienie lodów zalegających nasz glob w strefach okołobiegunowych. Gdyby nawet tak się miało stać, to nie trzeba się tym martwić, bo ogromne masy polarnych lodów będą potrzebować wielu tysięcy lat na całkowite stopnienie. Łądolody topiły się już w przeszłości, ale klimatologia nie dysponuje informacjami pozwalającymi na przewidywanie, kiedy może nastąpić zauważalne topnienie wielkich łądolodów.

Politycy i uczeni, nawet dużego kalibru, bałamuca społeczeństwo nieodpowiedzialnymi wypowiedziami. Reprezentatywną próbką takich wypowiedzi jest wystąpienie senatora George'a J. Mitchella w senacie USA, w roku 1991:

Ekstremalne zjawiska klimatyczne mogą spowodować meteorologiczny chaos, na przykład szalejące huragany, jakich dotychczas nie było, zabijające miliony ludzi; niezwykle długie, rekordowe fale upałów, niosące śmierć w Indiach i w Afryce.

Nawet gdybyśmy mogli już dziś powstrzymać emisję wszystkich gazów cieplarnianych, to i tak bylibyśmy skazani na wzrost temperatury o kilka °C do połowy wieku XXI.

Byłoby wtedy cieplej niż kiedykolwiek w ciągu ostatnich dwóch milionów lat. Jeśli nie zahamujemy tego, to skutki będą porównywalne ze skutkami wojny atomowej.

Podobnych wypowiedzi w środkach przekazu są niezliczone tysiące. Dają one wyobrażenie o sile nacisku, jakiemu jesteśmy poddawani. Mimo rażących błędów występujących w wypowiedzi Mitchella i w innych podobnych enuncjacjach, ich siła oddziaływania jest ogromna. Nie zamierzam polemizować z takimi wypowiedziami, bo są one w oczywisty sposób fałszywe, ale przytoczyć muszę jeszcze jeden przykład pokazujący, jak bardzo trudno przeciwdziałać „ekologicznej” propagandzie. Jest trudno, bo głoszą ją nawet tak szanowane czasopisma jak *National Geographic*. W majowym zeszytcie polskiej wersji tego miesięcznika zamieszczono ogłoszenie o konkursie wzywającym młodzież do walki ze zmianami klimatu. Na dwóch stronach tego ogłoszenia słowa „zmiana klimatu” są wymienione aż siedem razy [7].

7. POCZĄTKI POLITYCZNEJ KARIERY GLOBALNEGO OCIEPLENIA

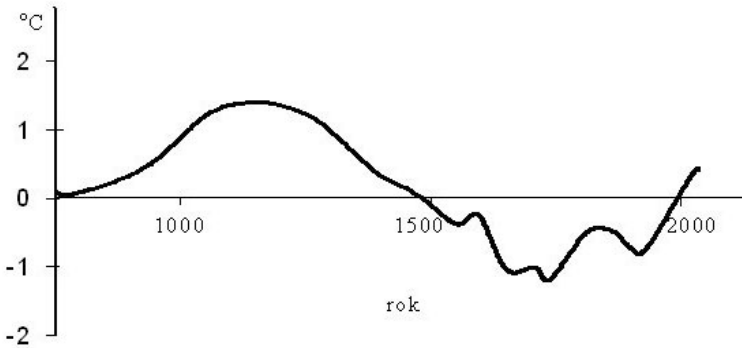
Skutki obecności „gazów cieplarnianych” w ziemskiej atmosferze były omawiane już w XIX wieku, ale krąg czytelników zainteresowanych tym problemem był początkowo bardzo niewielki. Duże zainteresowanie pojawiło się dopiero 23 czerwca 1988, gdy na salony światowej nauki i polityki zostało wprowadzone globalne ocieplenie. Nastąpiło to na posiedzeniu senatu USA, gdzie prof. James Hansen wygłosił przemówienie, w którym stanowczo oświadczył, że fala upałów, jaka wtedy gnębiła Stany Zjednoczone, została spowodowana przez zanieczyszczenie powietrza produktami spalania węgla i benzyny. Przemówienie to przyjęto entuzjastycznie, bo właśnie wtedy w USA panowała fala nieznośnie dużych upałów. Wniosek wydawał się oczywisty: skoro upały są dziełem człowieka, to przeciwdziałanie wzrostowi temperatury powinno leżeć w zasięgu ludzkich możliwości. I tak się zaczęło. Otworzyły się państwowe kasy, z których wypłynęły strumienie pieniędzy przeznaczonych na badania klimatyczne i na walkę z globalnym ociepleniem, a Hansena okrzyknięto ojcem zmiany klimatu.

Pieniądze wydane na badania klimatyczne są nieprawdopodobnie duże: dotychczas tylko w USA pochłonęły ponad 20 miliardów dolarów, a do tego należy dodać jeszcze wydatki w Kanadzie, Japonii i w Europie. Głównym odbiorcą tych pieniędzy był IPCC. Nie wdając się w szczegóły należy powiedzieć, że był to wydatek w dużej mierze zmarnowany. IPCC wyprodukował wiele tysięcy stron raportów o bardzo miernej wartości naukowej i nie rozwiązał żadnego problemu.

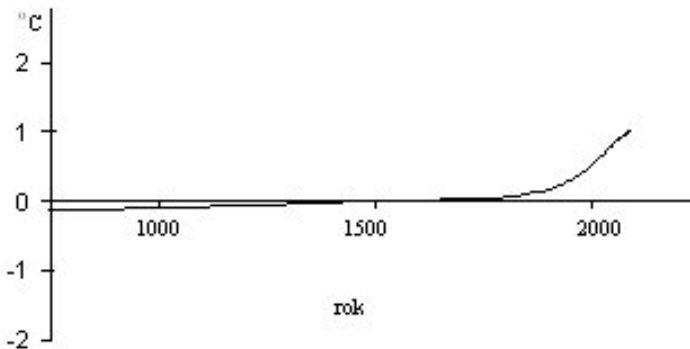
Krytykę IPCC można zapisać wiele stron, ale moim zdaniem najbardziej dotkliwa krytyka nie wymaga naukowego przygotowania ani zagłębiania się w zawi-

łości klimatu. Wystarczy powiedzieć, że IPCC nie dopuszcza do swojego grona astrofizyków zajmujących się badaniami słońca, geologów, oceanologów, biologów i paleontologów, bo uczeni z tych specjalności najczęściej krytykują teorie lansowane przez IPCC. Z powodu ograniczenia specjalności uczonych, raporty IPCC często zawierają błędy świadczące o niedostatecznej wiedzy autorów. Największym błędem tej organizacji jest pomijanie roli Słońca w kształtowaniu klimatu.

Zmiany temperatury na północnej półkuli są bardzo dobrze udokumentowane przez historyczne zapisy i paleontologiczne obserwacje, z których wynika, że w ostatnim tysiącleciu w Europie, Azji i Północnej Ameryce były okresy zimna i ciepła. Tysiąclecie to zaczęło się średniowiecznym ociepleniem, które w latach 900–1300 umożliwiło kolonizację wybrzeży Grenlandii przez Wikingów i uprawę winorośli na Wyspach Brytyjskich, w południowej Szwecji i w Polsce. W czter nastym wieku nastąpiło oziębienie trwające do początku dziewiętnastego wieku. Zostało ono nazwane małą epoką lodową. Obecnie przeżywamy kolejne ocieplenie. Przebieg zmian temperatur w ostatnim tysiącleciu obrazuje (Rys.1).



Rysunek 1. Zmiany temperatury w ostatnim tysiącleciu
Figure 1. Temperature changes within the last millennium



Rysunek 2. Zmiany temperatury wg Manna
Figure 2. Temperature changes by Mann

Ciepły okres na początku tysiąclecia i zimny w jego połowie są dobrze znanymi faktami, których nikt nie kwestionuje. Tymczasem w roku 1999 Michael Mann, wybitny członek IPCC, ogłosił w jednym z geologicznych czasopism pracę, w której podał do wiadomości, że w minionym tysiącleciu nie było żadnych ociepleń ani ochłodzeń, temperatura nie ulegała zmianom przez całe tysiąc lat i dopiero po roku 1980 nastąpiło ocieplenie, które Mann określił jako bezprecedensowe (Rys. 2)

Pracę Manna trzeba uznać za wprowadzającą czytelników w błąd, ale to nie przeszkodziło w jej entuzjastycznym przyjęciu przez IPCC i cały poczet ekowojowników na świecie. W IPCC praca Manna nie jest kwestionowana. Pojawiały się co prawda głosy krytyczne, ale były wyciszane, bo organizacja tak potężna jak IPCC, z łatwością radzi sobie z wypowiedziami sprzecznymi z jej polityką. Warto wiedzieć, że na przykład redaktorzy czasopisma *Climate Research* musieli odejść z pracy, bo odważyli się na opublikowanie artykułów krytycznych wobec publikacji Manna [3]. Jednak w ostatnim raporcie IPCC „hokejowa” krzywa Manna znikła „jak sen, jaki złoty”.

Praca Manna jest dramatycznym przykładem nieuczciwości uczonych z IPCC i świadectwem zagrożeń, jakie się pojawiają, gdy nauka jest poplątana z polityką.

8. PRZYKŁADY STRASZENIA SPOŁECZEŃSTW KATASTROFAMI KLIMATYCZNYMI

Dziennikarze, politycy i uczeni klimatolodzy od lat przepowiadają różne klimatyczne nieszczęścia, ale ich głosy pozostają bez konsekwencji, bo klimat nie zależy od ludzkich dyskusji. Jedynym skutkiem ponurych klimatycznych prognoz jest straszenie społeczeństwa nieuchronnością groźnych następstw efektu cieplarnianego wywołanego przez człowieka. Przekonanie to stało się tak powszechne, że dotarło do szkolnych podręczników i często występuje w artykułach publikowanych w poważnych czasopismach naukowych. W jednym z artykułów ostrzeżenie przed efektem cieplarnianym brzmi jak wyjątek z Księgi Apokalipsy:

Jeśli spalanie paliw kopalnych będzie rosło o 4% rocznie, to za 30–50 lat nastąpi stopienie lodów zachodniej Antarktydy i podniesienie oceanu światowego o około 6 m. Maksymalnie poziom wód może się podnieść nawet o 70 m. Woda zalalaby wtedy ogromne, gęsto zaludnione obszary, co byłoby katastrofą o niewyobrażalnych konsekwencjach.

/Postępy Techniki Jądrowej, 38/1995/

Dziennikarz z tygodnika „Wprost” ujmuje sprawę bardziej lapidarnie, bez rozdrabniania na niepotrzebne szczegóły. Straszy nas jednak dogłębnie przypominając, że to wprawdzie jeszcze nie my, ale już nasze dzieci ucierpią od tego strasznego globalnego ocieplenia.

Już nasze dzieci doświadczą katastrofy klimatycznej, która jest dla nas niewyobrażalna.

/Wprost, 25 stycznia 1998/

Pełna szczegółów jest za to inna przepowiednia tygodnika „Wprost”, gdzie na tle wielu innych nieszczęść pojawia się budzący grozę obraz skorpionów i jadowitych węży, którym globalne ocieplenie umożliwi wędrówkę na północ, do Europy:

Fale upałów mogą stać się jedną z głównych przyczyn zgonów. Przybędzie też chorych na alergię, bo wzrost temperatury spowoduje zwiększenie stężenia pyłków roślin i grzybów. Zmiany klimatyczne mogą spowodować wzrost liczby i siły sztormów, huraganów oraz powodzi. Szerzyć się będą choroby zakaźne: cholera, dur brzuszny, zapalenie wątroby i salmonelloza. Nawet nieznaczny wzrost temperatury może skłonić skorpiony i jadowite węże do wędrówki na północ. Do Europy mogą też dotrzeć komary przenoszące malarię i inne choroby.

/Wprost, 4 lipca 1999/

Dziennikarze, ekologiczni fanatycy i politycy mogą sobie mówić i pisać, co tylko chcą, bo demokracja zapewnia im wolność słowa. Nie wolno jednak nauczycielom kłamać w szkole i dlatego nie można pobłażać tym autorom szkolnych podręczników, którzy w swoich dziełach propagują fałszywą teorię globalnego ocieplenia, rzekomo zawinionego przez człowieka. Przykładem mącenia w dziecięcych umysłach jest następujący fragment jednego z podręczników chemii dla gimnazjum:

Badacze klimatu nie mają wątpliwości, że temperatura na naszej planecie rośnie. Człowiek w ostatnich dziesięcioleciach uruchomił w naturze mechanizmy, które doprowadzą do dramatycznej zmiany obrazu świata. Ogromne ilości spalanych przez człowieka paliw spowodowały wzrost zawartości dwutlenku węgla w powietrzu. Klimat ociepla się i powoduje topnienie lodów Antarktydy, co może spowodować wzrost poziomu mórz. Za 200–500 lat wody oceanu mogą się podnieść nawet o 6 metrów.

/J. Kulawik, T. Kulawik, M. Litwin, Chemia dla gimnazjum, 2006/

Straszenie w nieco innym stylu przedstawia wybitny ekonomista Nicholas Stern, który w roku 2006 opublikował obszerny raport, malujący potworne skutki wzrostu temperatury z powodu nagromadzenia się gazów cieplarnianych w atmosferze. Zwięzłe streszczenie tego raportu znajduje się w tygodniku Forum. Stern nie wie o tym, że temperatura na Ziemi nie zależy od dwutlenku węgla ale wyczerpująco opisuje, jakie będą skutki wzrostu temperatury. Oto fragment tekstu zamieszczonego w Forum:

Jeden stopień więcej i już znikają małe lodowce w Andach co ograniczy zasoby wody dostępne dla 50 milionów ludzi. Co roku dodatkowe 300 tysięcy osób umrze z powodu chorób układu pokarmowego, malarii albo niedożywienia. Zniknie też dziesięć procent gatunków żyjących na Ziemi i ucierpi 80 procent koralowców,

w tym australijska Wielka Rafa Koralowca. Odwilż zniszczy drogi i domy na północy Kanady oraz Rosji.

/Forum, 15 stycznia 2007/

Darujmy sobie opisy skutków ocieplenia o więcej niż jeden stopień, bo przedstawiona wyżej próbka dostatecznie pokazuje, że Nicholas Stern nie ma elementarnego wykształcenia, bez którego nie można pisać o sprawach związanych z klimatem. Ten wybitny ekonomista powinien wiedzieć, że wzrost temperatury o jeden lub więcej stopni już wielokrotnie miał miejsce, i to bez żadnych złych skutków dla liczebności gatunków żyjących na Ziemi. Nie poniosły też żadnego uszczerbku koralowce. Pisząc o nich, autor powinien wiedzieć, że koralowce odbarwiają się za każdym razem, gdy zmieniają garnitur współżyjących z nimi mikroorganizmów. Nie znający się na rzeczy ekolodzy zmianę barwy utożsamiają z obumieraniem koralowców, za co oczywiście obwiniają globalne ocieplenie. Tymczasem polscy paleontologowie stwierdzili niedawno [8], że koralce są niezwykle odporne na zmiany zachodzące w biosferze. W okresie kredowym (około 100 milionów lat temu) wody oceanów stały się kwaśne, zawierały mniej magnezu, a w atmosferze poziom CO₂ sięgał 2000 ppmv. Koralce niemal błyskawicznie dostosowały się do zmienionych warunków, niektóre nawet zmieniały swe szkielety z aragonitowych na węglanowe i przeżyły kwitnąco do naszych czasów udowodniając, że biosfera nie jest kruchym – jak twierdzą zieloni – lecz niezwykle trwałym układem.

9. PARTIE „ZIELONYCH”

W poszukiwaniu zastępnika słowa „ekowojownik”, uważanego przez niektórych za zbyt agresywne, przyszło mi do głowy słowo „environmentalista”, które według mnie powinno oznaczać osobę wyznającą „environmentalizm” jako kierunek filozofii i polityki, obejmujący wszystkie elementy tego, co nazywamy ochroną środowiska. W języku polskim słowo „environmentalizm” dopiero zaczyna zdobywać prawo obywatelstwa, chociaż już są filozoficzne książki z tym słowem w tytule. W internetowej encyklopedii Wikipedia do słowa „environmentalista” znalazłem tylko jedno odniesienie, malutko wobec czterech milionów odniesień do słowa „environmentalist” w angielskiej wersji tej encyklopedii.

Wprowadzenie kolejnych angielskich słów do polskiego języka (już i tak jest ich za dużo!), uznałem za niestosowne i dlatego pozostanę przy używanym już słowie „ekowojownik”. Rozważałem zastąpienie go słowem „zieloni”, ale musiałem zrezygnować, bo w polityce Zieloni bezpośrednio kojarzą się z Czerwonymi. Jest w USA takie powiedzenie, że partie Zielonych są jak arbuzy: z wierzchu zielone, a w środku czerwone.

Na politycznych scenach całego świata partie Zielonych plasują się wyraźnie po lewej stronie i tworzą sojusze z partiami komunistycznymi. Dzięki temu Zieloni

mogą walkę o czystość środowiska przenosić do parlamentów. Nie ulega wątpliwości, że skompromitowane w polityce i ekonomii partie lewicowe usiłują odzyskiwać stracone pozycje przez wykorzystywanie w wyborczej propagandzie naturalnego ludzkiego dążenia do czystego środowiska. Polityczne zaangażowanie Zielonych w niektórych krajach europejskich przyniosło złe skutki. Mam na myśli rezygnację z energii atomowej w Niemczech, Polsce i Szwecji. Wierzenia i dążenia Zielonych stały się zmorą normalnie myślących ludzi, którzy są zwolennikami wolnego rynku, własności prywatnej, kontroli władz rządowych i postępu nauki i techniki. W Polsce Partia Zielonych została oficjalnie zarejestrowana w lutym 2004, ale nie odgrywa znaczącej roli w życiu politycznym.

Wzmocnieni zastępami komunistów, ekowojownicy prowadzą bardzo skuteczną propagandę, której ulegają nie tylko ludzie o niewielkim wykształceniu. Trochę lepiej wykształceni, były prezydent Clinton powiedział kiedyś, że nowoczesne źródła energii są większym zagrożeniem, niż terroryzm.

Czytając wypowiedzi przedstawicieli ruchu Zielonych można zrozumieć, jak wielkim zagrożeniem dla całego świata jest ich ideologia, nienawistna i lekceważąca ludzkie życie. Dlatego cytuję kilka przykładów, zaczerpniętych z wywiadu udzielonego przez prof. Zbigniewa Jaworowskiego dla *Res Humana* w roku 2005 i z innych źródeł.

Książę Filip, Anglia: *Gdybym mógł być reinkarnowany, chciałbym powrócić jako morderczy wirus po to, by zmniejszyć ludzką populację.*

Steward Brand: *Zażyczyliśmy, my ekoentuzjaści, aby nadeszła jakaś katastrofa albo społeczna zmiana, która jak wybuchem bomby przeniosłaby nas do epoki kamiennej.*

Dr Van den Bosch, University of California: *wysztychał tych, którzy przejmowali się „wszystkimi tymi brązowymi ludzikami w biednych krajach”, których można by ocalić, gdyby używano DDT.*

David Graber, biolog: *Szczęście ludzkie, a z pewnością ludzka płodność, nie są tak istotne, jak dzika i zdrowa planeta. Niektórzy z nas mogą tylko mieć nadzieję, że pojawi się odpowiedni wirus.*

Charles Wurster, Environmental Defense Fund: *Jest za dużo ludzi i zakaz użycia DDT jest równie dobrym sposobem pozbycia się ich jak każdy inny.*

Pentti Linkola: *Wszystko, co rozwinęliśmy przez ostatnie sto lat, powinno być zniszczone.*

Maurice Strong, multimilioner wzbogacony przez działalność dla ochrony środowiska, generalny sekretarz konferencji Środowisko i Rozwój, Rio de Janeiro, 1992: *Czyż nie jest jedyną nadzieją dla planety upadek krajów uprzemysłowionych? Czyż nie jest naszym obowiązkiem doprowadzić do tego.*

Na tej samej konferencji Strong powiedział: *Możemy dojść do punktu, w którym jedyną drogą ocalenia świata będzie doprowadzenie do zagłady cywilizacji.*

Tacy to ludzie stoją na czele ruchów ekologicznych. Tych kilka przykładów wystarczy, żeby się przestraszyć ludzi i ruchów głoszących te brednie.

PODZIĘKOWANIE

Panu Profesorowi Zbigniewowi Jaworowskiemu dziękuję za poprawki i uzupełnienia, dzięki którym informacyjny ładunek tego artykułu poprawił się w istotny sposób.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Z. Jaworowski, *Czy człowiek zmienia klimat?* Wiedza i Życie, maj 1996.
- [2] K.G. Bluehel, *Der Klima Schwindel (Oszustwo klimatyczne)*, 2007 Muenchen.
- [3] Z. Jaworowski, *CO₂: The Greatest Scientific Scandal of Our Time, (CO₂: Największy skandal naukowy naszych czasów)*, EIRScience, March 16, 2007.
- [4] S.F. Singer, D.T. Avery, *Unstoppable Global Warming*, Rowman Littlefield Publishers, Inc., 2007.
- [5] H. Svensmark, N. Calder, *The Chilling Stars, A New Theory of Climate Change, (Gwiazdy przynoszące chłód, nowa teoria zmiany klimatu)*, Icon Books Ltd, 2007.
- [6] H. Svensmark, *Cosmoclimatology: a New Theory Emerges (Kosmoklimatologia: pojawia się nowa teoria)*, Astronomy and Geophysics, 2007, **48**, 19.
- [7] National Geographic (Polska), Ogłoszenie o konkursie wzywającym do walki ze zmianą klimatu, Maj 2007.
- [8] Stolarski J., A. Meibom, P.R. and M. Mazur, *A cretaceous Scleractinian Coral with a calcitic skeleton*, Science, 2007, **318**, 92–94.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 kwietnia 2008

FELIETON NAUKOWY



OKRUCHY. V. O OGNIU CZYŚCOWYM

Ignacy Z. Siemion

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

*„Wprzód was ukąsić musi żar ognisty,
Duszycki święte, chcące do tej bramy...”
(Dante, XXVII, 10–11)*



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.

Jednym z przewodnich założeń, jakie towarzyszy mi w pracy nad tekstami tych felietonów, jest poszukiwanie wpływów chemii i technologii chemicznych w innych obszarach ludzkiej kultury. Dosadnym przykładem takich wpływów jest historia powstania i umocnienia mitu czyścowego. W wydanym przez biskupa Regensburga M. Buchbergera, „Leksykonie teologii i kościoła” czytamy: „Nauka wiary katolickiej o czyścucu zawiera dwa stwierdzenia: 1) że istnieje ogień czyścowy (w sensie niewyjaśnionym), 2) że duszom cierpiącym może pomóc wstawienictwo wiernych” [1]. I otóż, zdaje się być oczywistym twierdzenie, że mit ognia oczyszczającego (*ignis emendatorius*, *ignis purgatorius*) ukształtował się pod wpływem praktyk metalurgicznych dawnych ludów.

Myśl taka przyszła mi do głowy dość już dawno. W roku 1970 przebywałem na stażu badawczym w Monachium. Wolne chwile lubiłem spędzać w doskonale zaopatrzonej w dzieła dotyczące historii nauki i technologii czytelnym Muzeum Przyrodniczego na Wyspie. Studiowałem tam *pro domo sua* problemy starożytnej metalurgii. Pozostała mi do dziś z tego czasu spora wiązka notatek. I wtedy właśnie zafrapowała mnie myśl o widocznych już na pierwszy rzut oka powiązaniach pomiędzy koncepcją ognia czyścowego i praktykami metalurgicznymi. Te dawne myśli obudziła teraz lektura wydanego u nas niedawno źródłowego dzieła J. Le Goffa, pt. „Narodziny czyścica” [2].

Zaprezentowana tu myśl sugeruje, że początków mitu czyścowego trzeba szukać w tych krajach i u tych ludów, gdzie zrodziły się techniki metalurgiczne. Znacząca starożytnej metalurgii, R.J. Forbes, tak pisze o jej początkach: „Jak się wydaje, powojenna archeologia Wschodu zdaje się potwierdzać hipotezę, że miejsca powstania metalurgii Starego Świata należy szukać w regionie górskim, rozciągającym się od Anatolii, przez góry Armenii, na wschód aż do Afganistanu (...). Lud górski, zamieszkujący tereny wzdłuż Elbrusu i gór Taurus, rozciągające się w stronę Morza Kaspijskiego, powoli, w latach 6000–3700, zaczął zajmować doliny rzeczne. Około roku 5000 zaczął on gromadzić rodzime złoto i miedź. Użycie stopionej miedzi przeniknęło, około roku 4000, do Azji Zachodniej, a około roku 3500 metalurgię poznała cywilizacja Mezopotamii” [3].

Przypuszczać można, że właśnie tam doszło do wynalezienia brązu. Znany historyk alchemii, E. Lippmann, zwracał uwagę na fakt, iż źródła sumeryjskie obok słowa oznaczającego miedź (*urudu*) zawierają też słowo oznaczające brąz (*zabar*) [4]. Forbes przypuszcza, że to w Mezopotamii wynaleziono też sposoby rafinowania złota [5]. Początkowo polegały one na działaniu silnym, utleniającym płomieniem, na próbkę, umieszczoną w glinianym tyglu. Powstające wówczas tlenki towarzyszących złotu metali wsiąkały w porowate ścianki tygla. Proces taki nazywano w Mezopotamii *tuburu* (próbować ogniem) [6]. Sumeryjczycy zdawali sobie sprawę z tego, że takiemu procesowi towarzyszy ubytek wagi próbki.

Ogień był przez ludy Sumeru ubóstwiany jako bóg Gibil (akkadyjski termin – Girru). Gibil – utożsamiany niekiedy z legendarnym Gilgameszem – był synem boga Nusku. Obydwaj są często wymieniani w tekstach zaklęć, mających spowodować

spalenie wiedzń i czarowników. Do Gibila właśnie udawał się bóg Marduk, aby oczyścić skalane w walce insygnia władzy [7]. Miał więc Gibil wyraźną moc oczyszczania, niczym ogień czyścowy właśnie.

Jako przypuszczalną ojczyznę metalurgii srebra Partington wymienia kraj Hetytów [8]. Rozwijała się ona w ścisłym związku z metalurgią ołowiu. Według cytowanego wyżej Lippmanna, znajomość ołowiu w Sumerze była też prastara. Na gruncie metalurgii srebra i ołowiu został wynaleziony zapewne proces kupelacji. Polega on, jak wiadomo, na tym, że szlachetny kruszec oczyszcza się od domieszek stapiając go z ołowiem. Tlenki metali, obecnych w próbce jako zanieczyszczenia, wraz z tlenkami ołowiu, wsiąkają w ścianki tygla i pozostaje czyste srebro bądź odpowiednio, czyste złoto.

Srebro od złota oddzielano w procesie cementacji. Poznano kilka sposobów tego procesu. Najczęściej polegał on na stapianiu stopu srebra i złota z solą kamienną (chlorkiem sodu). Tworzący się chlorek srebra wsiąkał w ścianki tygla, a w nim pozostawało czyste złoto. Obydwa te procesy – kupelacji i cementacji – były zresztą często przeprowadzane łącznie. Świadczy o tym choćby taki fragment z „Dziejów” Agatarchidesa, dzieła, które zrekonstruował z zachowanych u innych pisarzy fragmentów i niedawno wydał młody filolog wrocławski, Gościwit Malinowski:

„...płukacz, oczyściwszy zupełnie złoty piasek przekazuje go wytapiaczom. Ci wzięwszy do zmierzenia i zważenia to, co zostało zebrane, wkładają do glinianego naczynia i domieszawszy odpowiednią bryłkę ołowiu, kryształki soli, trochę cyny i jęczmień otręby, nałożywszy następnie wieko dobrze spojone i zewsząd posmarowawszy, wytapiają w piecu równo przez pięć dni i nocy, nie robiąc żadnej przerwy. Następnego dnia, stosując schłodzenie proporcjonalne do rozpalonego pieca, spuszcza ją do naczynia i nie znajdując niczego z włożonych tam razem rzeczy, a jedynie sam złoty wytop, który wykazuje nieznaczny niedobór z powodu piasku” [9].

Jak podaje Forbes, w Egipcie, począwszy od XVIII dynastii, stosowano w procesie kupelacji zamiast ołowiu miedź. To rzecz godna uwagi. Bo z kolei u Lippmanna znaleźć można informację, że według przepowiedni Zaratustry zmartwychwstali przy końcu świata ludzie w swojej wędrówce do niebios przechodząc będą przez strumień stopionej miedzi. Sprawiedliwi przejdą ten strumień bez trudu, a grzeszni doświadczą niebывалych cierpień [10]. To przecież nic innego, jak pradawny mit czyścowy!

Tego rodzaju wierzenia były w starożytnym świecie dość powszechne. Religia Partów kazała zmarłym dokonać, podczas 12-stopniowej wędrówki w strumieniu ognia, oczyszczenia [11]. O wierze Orfików w istnienie miejsca oczyszczenia mówi Platon. Wergiliusz zaś tak pisał w swojej „Eneidzie”:

dusze więc kaźnią
ćwiczą się, męka spłacając swe dawne
czyny. Jedne wiszą rozciągnięte

na pustym wietrze. Innym wielka topiel
plamę win zmywa lub ogień ją spala”
(tłumaczenie Z. Kubiaka)

Podobnie, Plutarch w „Moralich” tak opisuje wizję Tespazjosa, który miał podróżować w zaświatach: miały tam być jeziora z płynnego złota, złodowaciałego ołowiu i stopionego żelaza. Demony przenosiły dusze zmarłych z jednego jeziora do drugiego, zaś kowale przekuwali je w nowe kształty [12].

Lud Izraela był ludem rolniczym i pasterskim. Swoje wiadomości metalurgiczne zawdzięczał sąsiadom. A przecież liczba odniesień w Starym Testamencie do wiedzy metalurgicznej może nawet zdumiewać. Opowieści o „doświadczaniu ogniem” grzeszników znaleźć można u Malachiasza, Izajasza, Ezechiela i Zachariasza, a także w Księdze Przysłów. Przytoczmy tylko jeden przykład takiego stanu rzeczy:

„Oto ja – czytamy u Malachiasza – posyłam anioła mojego (...) kto się ostoja na widzenie jego? Bo on jako ogień zlewający, i jako ziele farbiarskie: a usiądzie wypalając i wycyszczając srebro, a wyczyści syny Lewi, i przecedzi je jako złoto i jako srebro, i będą Panu ofiarowywać ofiary w sprawiedliwości” (Malachiae, III, 1–3) [13].

Podobne metalurgiczne metafory znaleźć można w późniejszych tekstach z Qumran. „On jest – mówi się np. tam – jak mąż przetopiony w piecu”. Albo też: „Przeprowadziłem go przez oczyszczający tygiel, podobnie jak złoto przez działanie ognia i jak srebro siedmiokrotnie oczyszczone w piecu złotników” [14]. Stąd już doprawdy niedaleko do chrześcijańskiego mitu czyścowego. „W żydowskich pismach apokaliptycznych, a u progu ery chrześcijańskiej w naukach rabinów, odnajdziemy – pisze Le Goff – pierwszy zaczątek przyszłego czyścica chrześcijańskiego” [15].

Za początek chrześcijańskiej nauki o czyścucu uważa się wypowiedź św. Pawła w liście do Koryntian: „Człowiek występny sam będzie zbawiony, wszakże jako przez ogień” (Paweł, 1Kor.3,15). W cytowanym wyżej dziele Le Goff śledzi proces stopniowego przerastania mitu w dogmat Kościoła, od jego początków aż po ugruntowanie w wiekach XII–XIII. Dla przedstawionych tu wywodów szczególnie ciekawa jest wypowiedź Ambrożego, biskupa Mediolanu (IV wiek). Według Ambrożego, nie tylko zwykli ludzie, ale nawet sam Jezus, apostołowie i święci muszą przejść przez oczyszczający ogień. Sprawiedliwi, którzy są jak czyste srebro, przejdą przez ogień bez wszelkiego szwanku, bezbożników, którzy są ołowiem, ogień ten spopieli, ludzi grzesznych, zaś oczyści, bo ci są mieszaniną srebra i ołowiu [16]. Prawda, że to piękna metafora metalurgiczna?

Według XII-wiecznej wizji Alberyka mordercy cierpią męki w jeziorze ognia, biskupi zaś w basenie wypełnionym stopionym spiżem, cyną, ołowiem, wrzącą siarką i żywicą [17]. Stopione metale występują także w XIII-wiecznej wizji „czyścica św. Patryka”.

Istotną kwestią dla średniowiecznych teologów była natura ognia czyścowego. Piotr Comestor (XIII wiek) uważał, że jest to ogień materialny, ale ani ogień żywiołu

ogniowego, ani ten co spala płonące drewno, lecz ogień istniejący w świecie podksiężycowym, który zniknie w dniu sądu [18]. Za materialnością ognia czyścowego optowali też Bonawentura i Tomasz z Akwinu.

Niepokój, co do istoty ognia czyścowego przebija jeszcze w takim wierszyku, wziętym z polskiego kalendarza na rok 1750:

„Że ogień ciało trawi, już to nie dziwota,
Ale że dusze pali, skądże taka cnota?
Ogień nad swą naturę wyniesion od Boga
Ażeby dusze palił. O, jak męka sroga!” [19]

Trudno oczywiście wyrokować, czy ludy starożytne traktowały opowieści o ogniu czyścowym jako rzeczywistości, istniejącej w zaświatach, czy też jako metaforę, urealnijają te opowieści. Zapewne u ich zarania nadawano im cechy realnego istnienia. Z czasem nabierały one znaczenia metaforycznego. Ale tak czy owak, jest wielce interesujące, że taka chemiczna, co do swej istoty, metafora zawojowała wyobraźnię dawnych ludów i przetrwała aż do naszych czasów pod postacią czyścowego ognia.

Filiacje pomiędzy dawną metalurgią i mitami czyścowymi sięgają zresztą nawet sfery ikonograficznej. Wystarczy porównać ze sobą średniowieczne wyobrażenie czyścica (Rys. 1A) oraz wizerunek pieca do topienia metali, wzięty z dzieła Agricoli *De re metallica* (Rys. 1B).



A



B

Rysunek 1A. Obraz czyścica według miniatury średniowiecznej (XV w.)
Rysunek 1B. Piec do topienia metali według Agricoli *De re metallica* (1556 r.)

PODZIĘKOWANIE

Pani Dr Alicji Kluczyk jestem ogromnie wdzięczny za pomoc w przygotowaniu materiału ilustracyjnego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] *Lexicon für Theologie und Kirche*, wyd. 2, wydał M. Buchberger, biskup Regensburga, Freiberg 1931, Bd. 3, s. 979–982.
- [2] J. Le Goff, *Narodziny czystości*, PIW, Warszawa 1997.
- [3] R.J. Forbes, *Studies in ancient technology*, Vol. 8, Leiden 1964, s. 19.
- [4] E.O. von Lippmann, *Entstehung und Ausbreitung d. Alchemie*, Berlin 1919, s. 553.
- [5] R.J. Forbes, dz. cyt., s. 169.
- [6] M. Levy, *Chemistry and chemical technology in Ancient Mesopotamia*, Amsterdam 1959, s. 192.
- [7] D.O. Edzard, *Mesopotamien. Die Mythologie der Sumerer und Akkader*, [w:] *Wörterbuch der Mythologie*, Bd. I, Stuttgart 1965, ss. 63, 68, 118.
- [8] J.R. Partington, *Origins and development of applied chemistry*, London 1935, s. 377.
- [9] Agatarchides z Knidos, *Dzieje*, Przełożył, wstępem i komentarzem opatrzył G. Malinowski, Wyd. UWr, Wrocław 2007, s. 434–435.
- [10] E.C. v. Lippmann, dz. cyt., s. 5 47.
- [11] Patrz: *Die Religion in Geschichte u. Gegenwart. Handwörterbuch für Theologie u. Religionswissenschaft*, Tübingen 1958, Bd. 2, s. 892–894.
- [12] J. Le Goff, dz. cyt. s. 114.
- [13] Biblia Łacińsko-Polska czyli Pismo Święte Starego i Nowego Testamentu podług łacińskiego tekstu Wulgaty i przekładu polskiego X. Jakuba Wujka T.J., Wilno 1861.
- [14] Patrz: W. Tyloch, *Rękopisy z Qumran nad Morzem Martwym*, PWN, Warszawa 1953.
- [15] J. Le Goff, dz. cyt., s. 29.
- [16] J. Le Goff, dz. cyt., s. 16.
- [17] J. Le Goff, dz. cyt., s. 191.
- [18] J. Le Goff, dz. cyt., s. 161.
- [19] Patrz: *Rok niebieski, to jest kalendarz na dni całego roku służący*, Lwów 1750.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 kwietnia 2008

NOWE WYDAWNICTWA



Food colorants - Chemical and Functional Properties. Edited by Carmen Socaciu; – CRC Press 2007. 633 pp. \$ 179.95, oprawa twarda.

Jest to dziewiąta pozycja w serii „Chemical and Functional Properties of Food Components”, edytor serii – prof. Zdzisław E. Sikorski.

W wieloautorskiej książce pod redakcją Z.E. Sikorskiego przedstawiono szeroki wachlarz zagadnień dotyczących barwników występujących w żywności: ich biosyntezę, zależność pomiędzy strukturą a właściwościami chemicznymi i biologicznymi. Dużo uwagi poświęcono sprawom budzącym ostatnio duże zainteresowanie – biodostępnością barwników naturalnych i ich wpływem na zdrowie człowieka, a szczególnie aktywnością antyoksydacyjną i antynowotworową. Opisano także przemiany w środowisku naturalnym i w żywności w czasie procesów technologicznych i składowania oraz sposoby otrzymywania różnych form handlowych barwników, odpowiadających potrzebom producentów żywności. Osobny obszerny dział zawiera informacje o metodach analizy barwników, z uwzględnieniem nowoczesnych technik wydzielenia, oczyszczania, rozdziału i identyfikacji, co jest szczególnie ważne przy badaniu karotenoidów i antocyjanów, o bardzo zróżnicowanej strukturze poszczególnych związków.

Materiał został podzielony na 6 sekcji: 1. Fizyka barwy; 2. Biochemia barwy – barwniki; 3. Stabilność i biodostępność barwników oraz ich wpływ na zdrowie człowieka; 4. Główne źródła barwników spożywczych, ich stabilność w czasie przechowywania i przetwarzania; 5. Metody otrzymywania z surowców naturalnych oraz na drodze biosyntezy; 6. Analiza barwników; 7. Jakość i bezpieczeństwo dla zdrowia barwników spożywczych.

W poszczególnych sekcjach, w oparciu o najnowsze źródła, przedstawiono stan wiedzy na temat najważniejszych grup barwników: karotenoidów, chlorofili, antocyjanów i betalain. Podano również podstawowe informacje o innych barwnikach, od dawna znanych i stosowanych, ale obecnie mających niewielkie znaczenie jako barwniki spożywcze, takich jak kurkumina czy czerwień koszenilowa, oraz o barwnikach syntetycznych dopuszczonych jako dodatki do żywności.

Tak szeroki zakres zagadnień związanych z barwnikami występującymi w żywności wymagał zaangażowania specjalistów z różnych dziedzin. Redaktor tej monografii, prof. Carmen Socaciu, zaprosiła do współpracy 22 autorów z 8 krajów. Koordynacja działań tak dużej grupy autorów na pewno nie była łatwa i stąd pewne niekonsekwencje w podziale materiału, powtórzenia i inne usterki. Jednak ogromny materiał, zebrany w oparciu o najnowsze źródła literaturowe (każdy rozdział kończy się wykazem piśmiennictwa obejmującym ponad 100 pozycji), powoduje, że jest to bardzo wartościowy podręcznik, przydatny nie tylko dla pracowników naukowych i studentów, ale także dla technologów żywności oraz dla laboratoriów zajmujących się kontrolą jakości produktów spożywczych.

Skład żywności, a szczególnie zawartość związków mających istotny wpływ na nasze zdrowie i mechanizm ich działania, jest przedmiotem zainteresowania wielu naukowców na całym świecie, głównie chemików i biochemików. Odpowiadając na to zapotrzebowanie, pod kierunkiem prof. Zdzisława Sikorskiego, z Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, powstała seria książek przedstawiających aktualny stan wiedzy na ten temat, wydanych przez CRC Press.

Chemical and Functional Properties of Food Components - III Edition (2007)
Mineral Components in Foods (2007)
Carcinogenic and Anticarcinogenic Food Components (2006)
Methods of Analysis of Food Components and Additives (2005)
Toxins in Food (2005)
Chemical and Functional properties of Food Saccharides (2004)
Chemical and Functional Properties of Food Lipids (2002)
Chemical and Functional Properties of Food Proteins (2001)

Jadwiga Wilska-Jeszka

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 przesyłać także w języku angielskim.



Politechnika Wroclawska

Studia Doktoranckie na Wydziale Chemicznym

Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej ogłasza nabór na czteroletnie stacjonarne **STUDIA DOKTORANCKIE** w roku akademickim 2008/2009, w następujących dyscyplinach:

- **BIOTECHNOLOGIA**
- **CHEMIA**
- **INŻYNIERIA CHEMICZNA**
- **TECHNOLOGIA CHEMICZNA**, w tym **INŻYNIERIA MATERIAŁOWA**

Warunkami przyjęcia na studia są ukończenie studia wyższe II stopnia i pozytywny wynik postępowania kwalifikacyjnego.

Zgłoszenia wraz z wymaganymi dokumentami należy składać w Dziale Nauczania Politechniki Wrocławskiej (Wybrzeże Wyspiańskiego 27, budynek A1, pokój 153) w dniach od 5 do 29 maja bieżącego roku.

Przewidywany termin rozmów kwalifikacyjnych: 18 - 20 czerwca.

Kandydaci zakwalifikowani na studia, którzy uzyskają wysoką lokatę w postępowaniu rekrutacyjnym, mogą otrzymać stypendium doktoranckie. Ponadto, zgodnie z Regulaminem Studiów Doktoranckich, doktoranci mogą ubiegać się o stypendia socjalne i naukowe.

Dodatkowe informacje, w tym o potencjalnych promotorach, znajdują się na stronach internetowych Studium Doktoranckiego Politechniki Wrocławskiej (<http://www.doktoranci.pwr.wroc.pl>) i Wydziału Chemicznego (<http://www.ch.pwr.wroc.pl>).

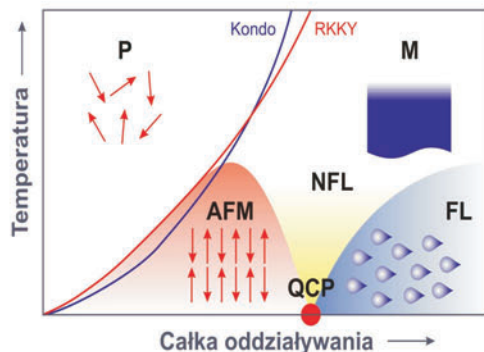
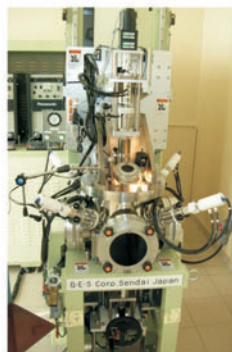


Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
we Wrocławiu

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.

