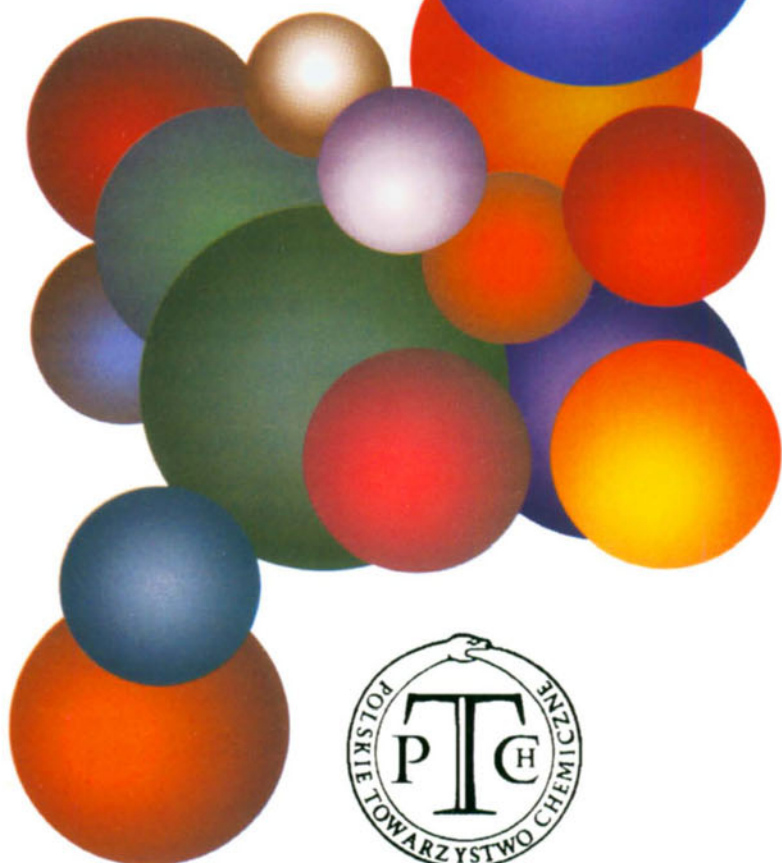


WIADOMOŚCI *chemiczne*



DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE WINYLOSILANÓW I ETYNYLOSILANÓW W SEKWENCJACH REAKCJI W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

APPLICATION OF DESILYLATIVE COUPLING OF VINYLSILANES AND ETHYNYLSILANES IN SEQUENTIAL REACTIONS IN ORGANIC SYNTHESIS

Wiesław Pukała

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

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Mechanizm reakcji desililującego sprzęgania (reakcja Hiyamy)
2. Międzycząsteczkowe hydrosililowanie/desililujące sprzęganie
3. Wewnątrzcząsteczkowe hydrosililowanie/desililujące sprzęganie
4. Sililoformylowanie/desililujące sprzęganie
5. Sekwencja reakcji cyjanosililowanie/desililujące sprzęganie
6. Metateza z zamknięciem pierścienia (RCM)/desililujące sprzęganie
7. Reakcja Stilla/desililujące sprzęganie
8. Reakcja Sonogashiry/desililujące sprzęganie
9. Reakcja Aldera en/desililujące sprzęganie
10. Sekwencja [3+2] cykloaddycja/desililujące sprzęganie
11. Desililujące sprzęganie/desililujące sprzęganie (reakcja tandemowa)
12. Reakcja Hecka/desililujące sprzęganie (reakcja tandemowa)
13. Desililujące sprzęganie/reakcja Hecka (reakcja tandemowa)
14. Desililujące sprzęganie/utlenianie (ibuprofen)
15. Międzycząsteczkowa metateza krzyżowa/desililujące sprzęganie
16. Sililujące sprzęganie/desililujące sprzęganie

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr Wiesław Prukała jest adiunktem na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Uzyskał stopień magistra (1986), a następnie doktora nauk chemicznych (1993) w zakresie chemii organicznej, prowadząc badania nad syntezą i właściwościami fizykochemicznymi stilbenów, stilbazoli oraz siarkowych pochodnych uracylu. W latach 2000–2001 odbył długoterminowy staż naukowy w zespole prof. H. Seligera na Uniwersytecie w Ulm, pracując nad przygotowaniem nowego podłoża stałego do syntezy oligonukleotydów (stypendium z firmy Merck). Od 2002 roku prowadzi badania nad

zastosowaniem sililującego oraz desililującego sprzęgania w syntezie organicznej pod kierunkiem prof. Bogdana Marcińca. Jego zainteresowania naukowe obejmują chemię metaloorganiczną, zastosowanie katalizy kompleksami metali w syntezie organicznej oraz spektrometrię masową.

ABSTRACT

An efficient formation of carbon-carbon bonds belongs to one of the most important transformations in synthetic chemistry. The reaction is predominantly catalyzed by the late transition metals [1, 2]. Traditional methods that have been employed, to accomplish this transformation include Stille and Suzuki reactions. However, due to a number of drawbacks inherent to the substrates used in these reactions, organosilicon reagents have emerged as competitive alternatives (the facility of preparation and purification of silanes, their high stability, and low-molecular weight). Because of the low polarizability of the C-Si bond, the silicon function must undergo nucleophilic activation to induce migration of a transferable group onto the organopalladium species (transmetallation) [3–8]. The family of palladium-based catalysts, used in the desilylative coupling reaction (DC), tolerates the presence of the majority of functional groups.

The paper gives a review of literature focused on the application of desilylative coupling in sequential reactions published till the end of 2007. The activity of different catalytic systems based on palladium compounds in desilylative coupling reactions has been characterized. The influence of some substituents and activators on the reaction as well as their mechanisms has been presented [36, 41, 94–104]. It is remarkable, that the two entirely different mechanisms can be operative for both fluoride and fluoride-free silanolate couplings [104–110], and that both are highly efficient room temperature reactions.

Alkenylsilanes, used in sequential reactions, can be efficiently prepared by several stereo- and regioselective methodologies involving classical stoichiometric routes from organometallic reagents and, more recently, transition-metal-catalyzed transformations of alkynes and silylalkynes (*via* the hydrosilylation, Sonogashira reaction), alkenes (the dehydrogenative silylation [10, 12, 13], *cross*-metathesis [9–11], Heck reaction), and other silicon derivatives.

Moreover, the paper provides a characterization of the desilylative coupling reaction (DC) conditions. Several independent sequential reactions (one-pot, tandem reaction), e.g. RCM/DC, Stille/DC, Heck/DC, Sonogashira/DC, *cross*-metathesis/DC, silylative coupling/DC etc., and their applications to the synthesis of biologically active compounds have been presented. The paper is completed with a list of the most important, in the author's opinion, monographs and review works on the application of the desilylative coupling catalysed by palladium compounds in organic synthesis.

Keywords: desilylative coupling, sequential reactions, palladium catalysts, organic synthesis

Słowa kluczowe: delililujące sprzężenie, reakcje sekwencyjne, katalizatory palladowe, synteza organiczna

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

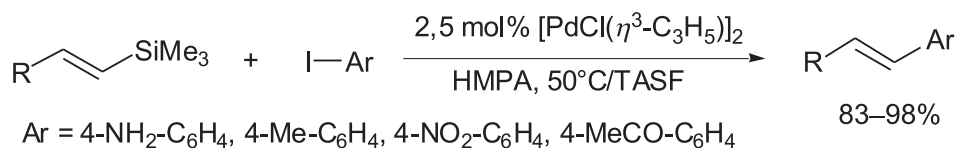
[allilPdCl] ₂	–	dimer chlorku allilowopalladowego(II) (APC)
BDMS	–	benzylodimetylosilyl
Bn	–	benzyl
COD	–	1,5-cyklooktadien
Cp	–	cyklopentadien
Cy	–	cykloheksyl
dba	–	dibenzylidenoaceton
DME	–	dimetoksyetan
DMF	–	dimetyloformamid
DMSO	–	dimetylosulfotlenek
DVDS	–	1,3-diwinyl-1,1,3,3-tetrametylodisiloksan
IMes	–	<i>izo</i> -mezytylen
<i>i</i> -Pr (lub Pr ⁱ)	–	<i>izo</i> -propyl
MS4A	–	sita molekularne 4Å
Me	–	metyl
NMI	–	<i>N</i> -metyloimidazol
<i>o</i> -tol	–	2-metylofenyl
PAV	–	poli(arylenowinylen)
PEG	–	glikol polietylenowy
Ph	–	fenyl
PPV	–	poli(<i>p</i> -fenylenowinylen)
RCM	–	metateza z zamknięciem pierścienia
r.t.	–	temperatura pokojowa
TASF	–	<i>tris</i> (dietyloamino)sulfonian difluoro(trimetylo)-krzemu
TBAF	–	fluorek tetrabutylamoniowy
<i>t</i> -Bu	–	<i>tert</i> -butyl
Tf	–	trifluorometanosulfonyl
TFP	–	tri(2-furylo)fosfina
Th	–	2-tiofenyl
THF	–	tetrahydrofuran
TMDS	–	tetrametylodisilazan
TMSOK	–	trimetylosilanolan potasu ((CH ₃) ₃ SiOK)

WPROWADZENIE

Związki metalorganiczne o ogólnym wzorze R-M znajdują szerokie zastosowanie w syntezie organicznej. Do najbardziej znanych reakcji należą reakcje sprzężania (M = Li (Murahashi), Mg (Kumada-Tamao, Corriu), Zn (Negishi, Normant), B (Suzuki-Miyaura), Al (Nozaki-Oshima), Zr (Negishi), Cu (Normant), Sn (Stille), zachodzące w obecności kompleksów metali przejściowych, takich jak nikiel czy pallad [1, 2].

Pomimo korzystnych właściwości związków krzemooorganicznych (R-Si), takich jak niska toksyczność, wysoka stabilność chemiczna czy niska masa cząsteczkowa podstawnika krzemooorganicznego, zastosowanie ich w analogicznych reakcjach do końca lat 80. ubiegłego wieku nie było znane.

Dopiero prace Hallberga nad sprzężaniem trimetylowinylosilanu z jodkami aryłowymi [3] oraz Kikukawy nad podobnym zastosowaniem 2-fenylotenylotrimetylosilanu [4–6], a także badania Kumady i Tamao nad pięciokoordynacyjnym atomem krzemu [7] pozwoliły Hiyamie na wstępne opracowanie warunków reakcji desililującego sprzężania (Schemat 1) [8].



Schemat 1. Otrzymywanie stilbenów w reakcji desililującego sprzężania
Scheme 1. Synthesis of the stilbenes by desilylative coupling reaction

Reakcja ta, oprócz związków palladu jako katalizatorów, wymaga użycia aktywatora, którym początkowo były sole zawierające fluorokrzemiany, np.: TASF ((Et₂N)₃S⁺(Me₃SiF₂)⁻). Przebiega ona w łagodnych warunkach z bardzo wysoką wydajnością i stereoselektywnością.

Szeroko prowadzone prace badawcze nad mechanizmem tej reakcji oraz jej zastosowanie w syntezie organicznej oraz optymalizacja stosowanych w niej procesów katalitycznych ujawniły wysoką tolerancję reakcji sililującego sprzężania na wilgoć i szereg różnorodnych grup funkcyjnych, takich jak: estrowa, ketonowa, aldehydowa, czy hydroksylowa. Również wielkość stosowanych podstawników (zawada przestrzenna) wywiera tylko nieznaczny wpływ na jej przebieg.

Intensywny rozwój chemii krzemu w ostatnim trzydziestoleciu znacznie zwiększył atrakcyjność tej reakcji w syntezie organicznej. Nowe katalityczne reakcje, takie jak metateza [9–11] czy sililujące sprzężanie [10, 12, 13] olefin z winylosilanami, znacznie zwiększają spektrum zastosowania desililującego sprzężania w syntezie chemicznej.

Reakcja desililującego sprzężania Hiyamy, polegająca na rozerwaniu wiązania C-Si i wytworzeniu nowego wiązania C-C łączącego atomy węgla o różnej hybrydy-

zacji, pozwala na otrzymywanie związków organicznych posiadających różnorodne nienasycone grupy funkcyjne podatne na dalsze modyfikacje chemiczne. Oprócz sprzęgania pomiędzy atomami węgla o hybrydyzacji sp i sp^3 , łatwego do przeprowadzenia w reakcji substytucji nukleofilowej pomiędzy odpowiednimi acetylenkami metali i halogenkami alkilowymi oraz atomami węgla o hybrydyzacji sp i sp , zachodzącymi w obecności $CuCl$ [14], do najciekawszych należą reakcje prowadzące do powstania wiązania pomiędzy atomami węgla o hybrydyzacji $sp-sp^2$ [8, 15–18], sp^2-sp^3 [19–27], sp^3-sp^3 [20, 28, 29], a szczególnie sp^2-sp^2 [30–92].

Najczęściej stosowanymi katalizatorami tej reakcji są kompleksy palladu $Pd(0)$ lub $Pd(II)$ np.: $[Pd(PPh_3)_4]$, $[Pd(dba)_2]$, $[Pd_2(dba)_3]$, $[Pd_2(dba)_3]_xCHCl_3$, $[PdCl(\eta^3-C_3H_5)]_2$, $[PdCl_2(PhCN)_2]$, $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ [47, 69, 86]. Ze względu na aktywność katalityczną w reakcji sprzęgania prowadzącej do wytworzenia wiązania sp^2-sp^2 , można je ogólnie uszeregować następująco: $Pd(dba)_2 \approx Pd_2(dba)_3 > Pd(CH_3COO)_2 \approx Pd(OTf)_2 > (COD)PdBr_2 > [allilPdCl]_2 \gg (PhCN)_2PdCl_2 \approx PdCl_2(PPh_3)_2 \approx (PPh_3)_2BnPdCl$ [47]. Znane są też reakcje przebiegające z użyciem soli palladu(II), np.: $PdCl_2$, $PdBr_2$, $Pd(CH_3COO)_2$ [26, 74, 76, 82, 86, 90, 91]. Wysoką aktywnością katalityczną charakteryzują się szczególnie kompleksy i sole palladu(II) w obecności odpowiedniej ilości takiego liganda, jak np.: *tris*(2-metylofenylo)fosfina ($P(o-tol)_3$), Ph_3PO , 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO) czy trifenylofosfina (PPh_3). W tych warunkach zachodzi generowanie *in situ* kompleksu $Pd(0)$ [26, 43, 69, 74, 76, 81, 87, 89, 92].

Ze względu na niewielką różnicę w elektroujemności pomiędzy atomami węgla ($C = 2,5$) i krzemu ($Si = 1,9$, wg Paulinga), tak jak i znacznej energii dysocjacji wiązania węgiel-krzem ($(CH_3)_3Si-CH_3 = 89,4$ kcal/mol, $(CH_3)_3C-CH_3 = 82$ kcal/mol, $(CH_3)_3Si-OH = 128$ kcal/mol) [93], związki krzemo-organiczne są stosunkowo trwałe i mało podatne na reakcje związane z homolitycznym rozerwaniem wiązania $Si-C$. Jednakże w warunkach reakcji jonowych dość łatwo zachodzi nukleofilowy atak na atom krzemu, a także elektrofilowy atak na atom węgla. W warunkach reakcji sprzęgania nukleofilowość atomu węgla jest jednak zbyt mała i wymagana jest obecność aktywatora. Ze względu na wysokie powinowactwo i tworzenie bardzo silnego wiązania z atomem krzemu, do najwcześniej poznanych i najczęściej stosowanych należą sole fluoroalkilokrzemianowe zawierające kationy organiczne ($F_3Si-F = 160$ kcal/mol) [93]. Anion fluorkowy posiada odpowiednią reaktywność wobec atomu krzemu, podczas gdy organiczny kation zapewnia odpowiednią rozpuszczalność we wszystkich popularnych rozpuszczalnikach. Wśród organicznych soli fluorkowych do najpopularniejszych należą: TASF [8, 30] i TBAF [17, 26, 32, 56, 61, 66, 76]. Natomiast spośród nieorganicznych soli fluorkowych stosowano: CsF [24] czy KF [31, 45, 63, 81]. Dalsze badania prowadzone nad reakcją desililującego sprzęgania zaowocowały odkryciem tzw. „niefluorkowych” aktywatorów, takich jak: Ag_2O [54], Cs_2CO_3 [68, 88], CuI [77, 78, 81], K_2CO_3 [74, 83, 88], i innych, pochodzących z rodziny silnych zasad. W tej ostatniej grupie na szczególną uwagę zasługują następujące związki: $NaOH$ [71, 80, 82, 83, 88, 90, 91], KOH [80, 83, 91], NaH [79],

trimetylosilanolan potasu (CH_3)₃SiOK [18, 94] lub sodu [63]. Aktywatory te wymagają jednak stosunkowo dużych nadmiarów i ze względu na rozpuszczalność – bardzo polarnych rozpuszczalników (DMF, DMF-H₂O, DMSO, NMI, H₂O), często o znacznej zawartości wody.

Badania przeprowadzone przez Hiyamę a następnie przez Ito i Denmarka wykazały, że obecność nawet jednego atomu fluoru lub grupy OH lub OR przy atomie krzemu znacząco zwiększa aktywność alkenylo(lub arylo-)silanów w reakcji desililującego sprzęgania, w porównaniu ze związkami podstawionymi tylko grupami alkiłowymi. Dalsze badania Denmarka pozwoliły na uporządkowanie reaktywności silanów przy aktywacji „fluorkowej” (TBAF) następująco: $(\text{Me})\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiOH} \geq \text{Me}_2\text{SiOEt} \approx \text{Me}_2\text{SiOH} \geq \text{Ph}_2\text{SiOH} \geq \text{Et}_2\text{SiOH} > \text{MeSi}(\text{OEt})_2 > i\text{-Pr}_2\text{SiOH} > \text{Si}(\text{OH})_3 \gg t\text{-Bu}_2\text{SiOH}$ [94]. Czynniki steryczne ma również wpływ na zmniejszenie szybkości reakcji w porządku: $\text{Me}_2\text{Si} > \text{Ph}_2\text{Si} > \text{Et}_2\text{Si} > i\text{-Pr}_2\text{Si} \gg t\text{-Bu}_2\text{Si}$ [94]. Natomiast w przypadku aktywacji „niefluorkowej”, np.: trimetylosilanolanem potasu (TMSOK), badania reaktywności silanoli dały zupełnie odmienne wyniki i można ją uszeregować następująco: $\text{Ph}_2\text{SiOH} > (\text{Me})\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiOH} > \text{MeSi}(\text{OEt})_2 \geq \text{Me}_2\text{SiOH} \approx \text{Si}(\text{OH})_3 \approx \text{Me}_2\text{SiOEt} \gg i\text{-Pr}_2\text{SiOH}$ [94]. Podczas aktywacji za pomocą TMSOK obserwuje się bardzo silny wpływ zawady przestrzennej, natomiast liczba heteroatomów przy atomie krzemu nie ma wpływu na wydajność reakcji sprzęgania [94].

Na uwagę zasługują również tzw. silatryny o ogólnym wzorze $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$. Ze względu na wewnątrzcząsteczkowe wiązanie koordynacyjne pomiędzy wolną parą elektronową na atomie azotu a pustym orbitalem d atomu krzemu, związki te charakteryzują się zwiększoną odpornością na hydrolizę i alkoholizę i również wymagają aktywatora w reakcjach desililującego sprzęgania [62]. Bardzo wysoką reaktywnością, pozwalającą niekiedy nawet na syntezę związków heterocyklicznych, charakteryzują się natomiast pochodne arylo-(lub heteroarylo)*bis*(katecholo)silanolanu trietyloamoniowego, zawierającego pięciokoordynacyjny atom krzemu [63, 66], oraz cykliczne pochodne alkenylo- i arylo(2-(hydroksymetylo)fenylo)dimetylosilanu [74, 77, 78, 88] i kwasu (*Z*)- β -(trialkilosililo)akrylowego [68].

Najczęściej stosowanymi związkami nukleofilowymi w tych reakcjach są chloroaceny oraz chloroalkeny. Ich reaktywność maleje w szeregu następująco: $\text{C-I} > \text{C-Br} \gg \text{C-Cl}$. Reakcje z jodoarenami oraz jodoalkenami zachodzą już w temperaturze pokojowej, podczas gdy bromki wymagają przynajmniej 60–80°C, natomiast odpowiednie chlorki nawet 100–120°C. Jest to związane z łatwością zachodzenia utleniającej addycji kompleksu palladu do wiązania C-X. W przypadku zastosowania trifluorometylosulfonylowej (OTf) lub węglanowej grupy odchodzącej, użycie aktywatora nie jest konieczne [17, 46, 54, 62]. Przeprowadzone badania wykazały również znaczne skrócenie czasu reakcji desililującego sprzęgania w przypadku zastosowania promieniowania mikrofalowego (MW) [66, 80, 82, 86, 91].

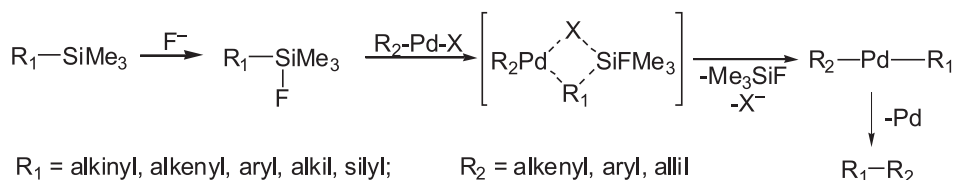
Reakcje desililującego sprzęgania są najczęściej przeprowadzane, zależnie od rozpuszczalności substratów i temperatury reakcji, w następujących rozpuszczalni-

kach: THF, dioksan, acetonitryl, DMF, DME, DMSO, benzen, toluen [79, 86, 89, 90] lub nawet ksylen [90]. Znane są też reakcje desililującego sprzężenia zachodzące w roztworach wodnych [71, 80, 82, 83, 91] lub przy użyciu niewielkiej ilości rozpuszczalnika [80].

W niniejszym opracowaniu omówione zostały aspekty mechanizmu zarówno „fluorkowego”, jak i „niefluorkowego” desililującego sprzężenia i jego wpływ na stereochemię tej reakcji. Przedstawiono również zastosowanie desililującego sprzężenia w sekwencjach reakcji prowadzących do otrzymania związków organicznych.

1. MECHANIZM REAKCJI DESILILUJĄCEGO SPRZĘGANIA (REAKCJA HIYAMY)

Przedstawiony przez Hiyamę [36, 41, 95–99] ogólny mechanizm desililującego sprzężenia polega na zwiększeniu nukleofilowości atomu węgla związanego z atomem krzemu poprzez przyłączenie do atomu krzemu jonu fluorkowego i wytworzenie w ten sposób pięciokoordynacyjnego związku przejściowego (Schemat 2) [95–101].



R₁ = alkynyl, alkenyl, aryl, alkil, silyl;

R₂ = alkenyl, aryl, allil

X = I, Br, Cl, OSO₂CF₃, OCO₂Et

Pd kat.: [PdCl(η³-C₃H₅)₂], Pd(PPh₃)₄, Pd(dba)₂, Pd(OAc)₂

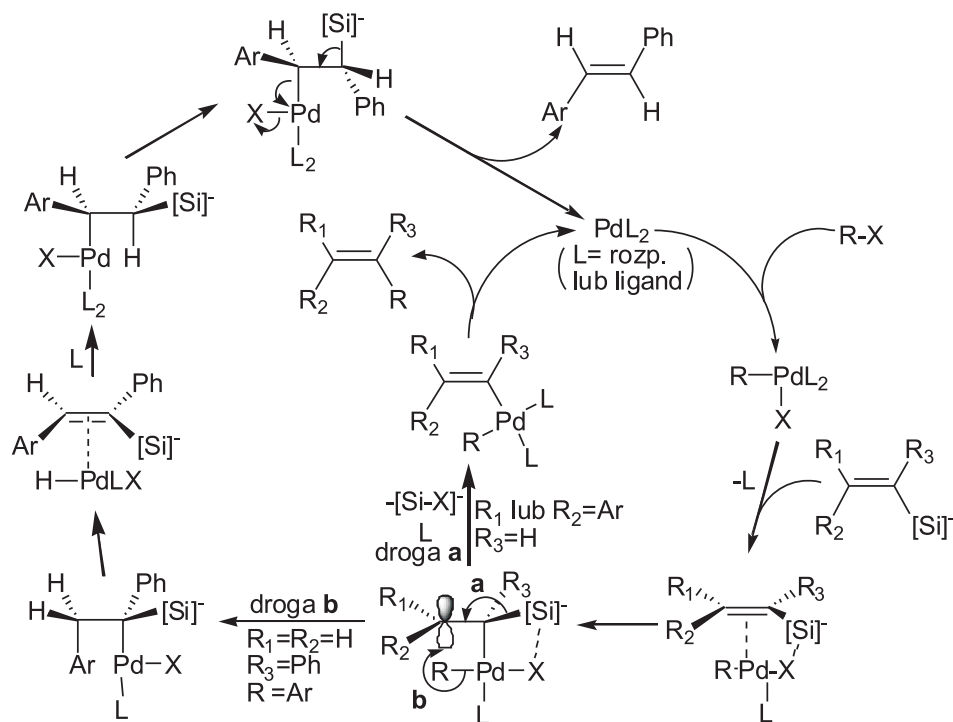
Aktywator = TBAF, TASF, KF, ⁻OH, RO⁻

Schemat 2. Ogólny mechanizm desililującego sprzężenia
Scheme 2. General mechanism of the desilylative coupling reaction

Tak zaaktywowany atom węgla jest wystarczająco nukleofilowy, ażeby ulec skoordynowaniu z atomem palladu użytego kompleksu, który uprzednio powstał w wyniku utleniającej addycji odpowiedniego halogenku związku organicznego. Następnie, poprzez etap międzycząsteczkowej transmetalacji oraz eliminacji kompleksu palladu(0), powstaje nowe wiązanie C-C.

Ogólnie zaakceptowany mechanizm zawiera więc trój etapowy cykl katalityczny, składający się z następujących procesów: 1) utleniająca addycja halogenków organicznych do kompleksu palladu(0), 2) transmetalacja poprzez czterocentrowy stan przejściowy, połączona z eliminacją grupy krzemoorganicznej, oraz 3) redukująca eliminacja kompleksu palladu(0), połączona z powstaniem produktu z nowym wiązaniem C-C.

Pierwszy etap „fluorkowego” mechanizmu desililującego sprzęgania obejmuje zatem utleniającą addycję halogenku organicznego do kompleksu palladu(0) z wytworzeniem odpowiedniego kompleksu z atomem palladu na +2 stopniu utlenienia (Schemat 3) [35, 95, 102]. Do tak wytworzonego kompleksu następuje później insercja alkenylosilanu z pięciokoordynacyjnym atomem krzemu (Schemat 3) [95].



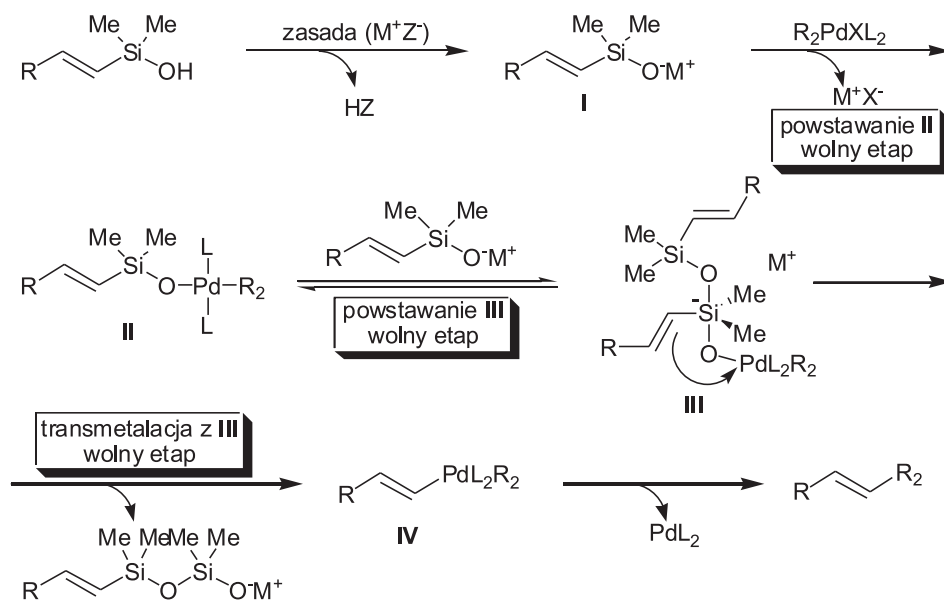
Ta insercja jest możliwa dzięki wcześniejszemu przyłączeniu jonu fluorkowego do atomu krzemu (wysokie powinowactwo), co znacznie zwiększa gęstość elektro-nową zarówno na sąsiadującym z nim atomie węgla, jak i w całej grupie alkenylowej. Tak skoordynowana z kompleksem palladu grupa alkenylosilanowa o dużej gęstości elektronowej może ulegać dalszym przemianom. Następnym etapem jest międzycząsteczkowa transmetalacja, polegająca na eliminacji grupy silanowej i usytuowaniu się w jej miejscu kompleksu palladu, połączona z odtworzeniem podwójnego wiązania (droga a). Ostatnim etapem desililującego sprzęgania jest eliminacja kompleksu palladu(0) z miejsca uprzednio zajmowanego przez grupę krzemoorganiczną, połączona z przegrupowaniem podstawnika R do tegoż atomu węgla, co daje w efekcie końcowym zastąpienie grupy krzemoorganicznej podstawnikiem organicznym (Schemat 3). W przypadku 1,1-dipodstawionych alkenylosilanów, w któ-

rych „wicynalny” atom węgla wiązania podwójnego jest tylko związany z atomami wodoru, obserwuje się produkty przegrupowania (droga **b**) (Schemat 3). W stanie przejściowym najpierw następuje przegrupowanie podstawnika R od atomu palladu do „wicynalnego” atomu węgla, a następnie przeniesienie atomu wodoru do atomu węgla usytuowanego przy grupie krzemooorganicznej, połączone z migracją kompleksu palladu do „wicynalnego” atomu węgla. W ostatnim etapie następuje jednoczesna eliminacja grupy krzemooorganicznej i kompleksu palladu, co powoduje powstanie produktu przegrupowania. Wydajność tego procesu w znacznej mierze zależy od warunków reakcji oraz wielkości zawady przestrzennej [95].

Badania spektroskopowe i kinetyczne przeprowadzone przez Danmarkska i współpracowników nad desililującym sprzęganiem silanoli aktywowanych jonami fluorkowymi pozwoliły na odkrycie odmiennego mechanizmu, a także na określenie rzędowości poszczególnych etapów tej reakcji [103]. Wykazały one ponadto znaczący wpływ nadmiaru jonów fluorkowych na równowagę silanol \leftrightarrow disiloksan, a tym samym na powstawanie istotnego dla następnego etapu – transmetalacji, aktywowanego jodem fluorkowym disiloksanu. Znaczący wpływ na równowagę silanol \leftrightarrow disiloksan ma również zawada przestrzenna, związana z podstawnikami przy atomie krzemu [103].

Reakcje desililującego sprzęgania mogą być również przeprowadzane bez użycia soli fluorkowych. Rolę aktywatora mogą spełniać zasady wystarczająco silne do deprotonacji silanolu ($pK_a = 9-11$), ale nie wywołujące reakcji ubocznych (redukcja, inhibicja katalizatora itp.). Reakcje te przebiegają również poprzez w/w trzy etapy, tj.: 1) utleniającą addycję, 2) transmetalację oraz 3) redukującą eliminację kompleksu palladu(0). Jednakże, ze względu na użyte substraty, mogą przebiegać według dwóch odmiennych mechanizmów. Badania przeprowadzone przez Danmarkska i współpracowników nad desililującym sprzęganiem silanoli, w obecności silnych zasad jako aktywatorów (MeLi, NaH, KH), pozwoliły na zaproponowanie „niefluorkowego” mechanizmu desililującego sprzęgania (Schemat 4) [104–110].

Dalsze badania kinetyczne, w których w reakcji sprzęgania poddano silanolan potasu (generowany *in situ* za pomocą $KOSiMe_3$) z 2-jodotiofenem w DME, wykazały, iż reakcja ta nie musi przebiegać poprzez etap powstawania aktywowanego disiloksanu **III** (Schemat 4) [94, 104, 105, 110].



Schemat 4. Mechanizm desililującego sprzężenia – „niefluorkowy”
 Scheme 4. „Non-fluoride” mechanism of the desilylative coupling

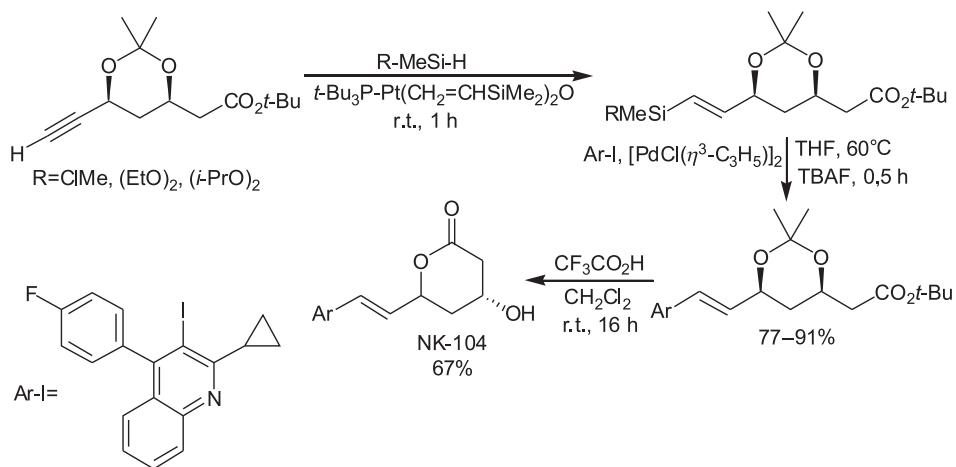
Z przeprowadzonych badań wynika, że następuje wewnątrzcząsteczkowa transmetalacja na produkcie pośrednim **II** w wyniku czego powstaje produkt pośredni **IV**, ulegający następnie redukującej eliminacji połączonej z powstaniem produktu z nowym wiązaniem C-C. Brak produktu pośredniego **III** z pięciokoordynacyjnym atomem krzemu i zachodzenie wewnątrzcząsteczkowej transmetalacji na czterokoordynacyjnym atomie krzemu w **II** świadczą o nowym typie mechanizmu oraz roli, jaką w tych reakcjach odgrywa wiązanie Si-O-Pd [94]. Natomiast zespół Hiyamy w reakcjach desililującego sprzężenia arylo((2-hydroksymetylo)fenylo)dimetylosilanów z jodkami aryłowymi i alkenyłowymi, w obecności węgla potasu jako aktywatora w DMSO, w sposób jednoznaczny wykazał przebieg tych reakcji poprzez związek pośredni z pięciokoordynacyjnym atomem krzemu [74, 77, 78]. Związek ten został z powodzeniem użyty w syntezie π -sprzężonych, dobrze zdefiniowanych oligoarenylosilanów o długości łańcucha do czterech jednostek i zawierających w swojej strukturze karbazol lub tiofen oraz terminalny podstawnik krzemooorganiczny [111]. Zastosowana metoda syntezy pozwoliła na kontrolę długości łańcucha tak syntezowanego oligomeru.

Zatem reakcja desililującego sprzężenia, zależnie od użytych substratów i warunków jej prowadzenia, może zachodzić według jednego z czterech różnych typów mechanizmów.

Jest ona nadal przedmiotem intensywnych badań i znajduje coraz szersze zastosowanie w syntezie organicznej, zwłaszcza w syntezie związków biologicznie aktywnych. Na szczególną uwagę zasługuje jej zastosowanie w reakcjach następczych, przebiegających najczęściej bez izolacji produktów pośrednich.

2. MIĘDZYCZĄSTECZKOWE HYDROSILILOWANIE/DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE

Jedną z pierwszych sekwencji reakcji w syntezie organicznej, w której zastosowano desililujące sprzężenie, była sekwencja: międzycząsteczkowe hydrosyloilowanie/desililujące sprzężenie, zastosowana w zespole Hiyamy w celu otrzymania 1,5-laktonu kwasu (3*R*, 5*S*, 6*E*)-7-[2-cyklopropylo-4-(4-fluorofenylo)-chinolino-3-yl]-3,5-dihydroksy-6-heptenowego (+) (NK-104) (Schemat 5) [34, 112, 113].

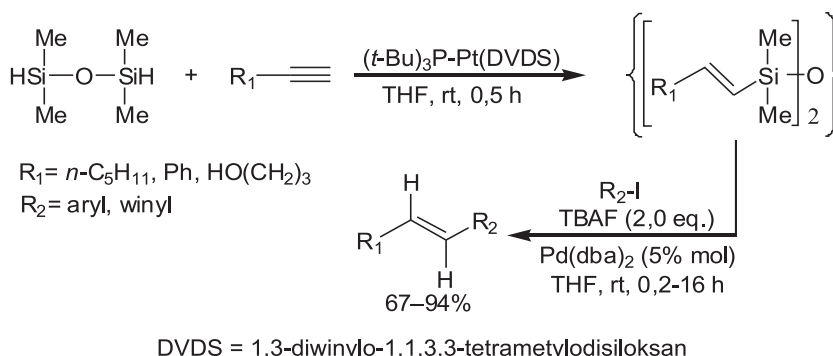


Schemat 5. Sekwencja reakcji: międzycząsteczkowe hydrosyloilowanie/desililujące sprzężenie w syntezie NK-104

Scheme 5. Sequential intermolecular hydrosilylation/desilylative coupling in NK-104 synthesis

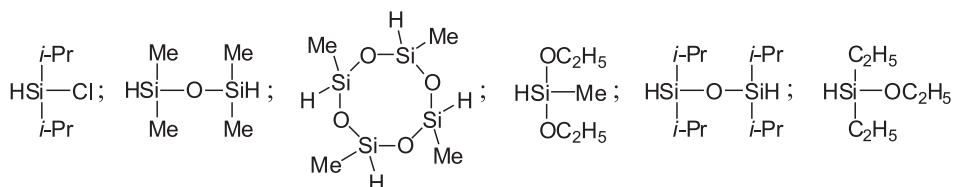
Związek ten (NK-104), jako potencjalny inhibitor 3-hydroksy-3-metyloglutarylowego koenzymu A (HMG-CoA), może znaleźć zastosowanie w hamowaniu biosyntezy cholesterolu, a tym samym w obniżaniu jego poziomu w surowicy. Zastosowana w syntezie NK-104, jako jeden z pośrednich etapów, sekwencja: międzycząsteczkowe hydrosyloilowanie/desililujące sprzężenie zachodziła, w zależności od użytych substratów, katalizatora platynowego i warunków reakcji, z wydajnością 77–91% i regioselektywnością 70–96%, pozwalając na otrzymanie końcowego produktu (NK-104) z wydajnością 67% (98% ee) (Schemat 5) [34, 112, 113].

Reakcje hydrosyloilowania alkinów za pomocą silanów, w obecności katalizatora platynowego w postaci kwasu heksachloroplatynowego (katalizator Speiera) lub kompleksów platyny, mogą stać się użytecznym źródłem alkenylosilanów stosowanych następnie w reakcji desililującego sprzężenia [49, 51, 114]. Szczególnie w przypadku hydrosyloilowania terminalnych alkinów silanami z małą zawadą przestrzenną reakcja ta zachodzi z bardzo wysoką wydajnością (~100%), w stosunkowo niskiej temperaturze i w krótkim czasie (0,5 h) (Schemat 6) [115].



Schemat 6. Sekwencja reakcji: międzycząsteczkowe hydrosylilowanie/ desililujące sprzężenie
 Scheme 6. Sequential intermolecular hydrosilylation/desilylative coupling

Spośród użytych silanów najlepszy rezultat otrzymano dla tetrametylodisiloksanu i nieco gorszy dla tetrametylocyklotetrasiloksanu (Schemat 7) [115]. Natomiast, w przypadku użycia silanów z dużą zawadą przestrzenną – np. z grupami izopropylowymi, obserwuje się drastyczny spadek wydajności reakcji.



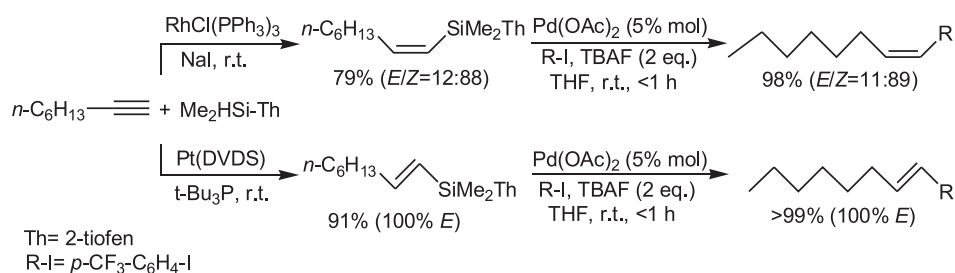
Schemat 7. Silany zastosowane w sekwencji: hydrosylilowanie/desililujące sprzężenie
 Scheme 7. Silanes applied in hydrosilylation/desilylative coupling

Z zastosowanych w reakcji hydrosylilowania katalizatorów platynowych, kompleks $\text{Pt}(0)$ z 1,3-dietenilo-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanem ($\text{Pt}(\text{DVDS})$) oraz katalizator Speiera (H_2PtCl_6) dają podobne wyniki. Najbardziej skutecznym okazał się modyfikowany za pomocą $t\text{-Bu}_3\text{P}$ kompleks $\text{Pt}(\text{DVDS})$ [115]. Reakcja zachodziła całkowicie już w temperaturze pokojowej, w czasie poniżej 30 minut [115]. Jednocześnie dla tetrametylodisiloksanu jako substratu obserwowano znaczną poprawę regioselektywności ($E/1,1\text{-gem} = 98:2\%$).

Przeprowadzona sekwencja reakcji: międzycząsteczkowe hydrosylilowanie alkinów za pomocą silanów – desililujące sprzężenie z jodkami aryłowymi lub winylowymi pozwoliła na otrzymanie odpowiednio podstawionych *trans*-alkenów z wydajnością 67–94% i wysoką stereo- i regioselektywnością (nawet do 99%) (Schemat 6) [115].

Na reakcję desililowania może również wywierać znaczący wpływ podstawnik bezpośrednio związany z atomem krzemu. Hydrosylilowanie oktynu-1 za pomocą uprzednio otrzymanego dimetylo(tiofen-2-yl)silanu wobec katalizatora platynowego

(*t*-Bu₃P-Pt(DVDS)) prowadzi do (*E*)-dimetylo(okt-1-enylo)(tiofen-2-ylo)silanu z wydajnością 91% (100% *E*), natomiast użycie katalizatora Wilkinsona (RhCl(PPh₃)₃) wobec jodku sodu pozwala na otrzymanie mieszaniny izomerów (*E*)+(*Z*) z wydajnością 79% (*E/Z*=12:88%) (Schemat 8) [58].



Schemat 8. Synteza pochodnych alkenylobenzenu poprzez alkenyldimetylo(tiofen-2-ylo)silan
Scheme 8. Synthesis of alkenylbenzene derivatives *via* alkenyldimethyl(2-thienyl)silane

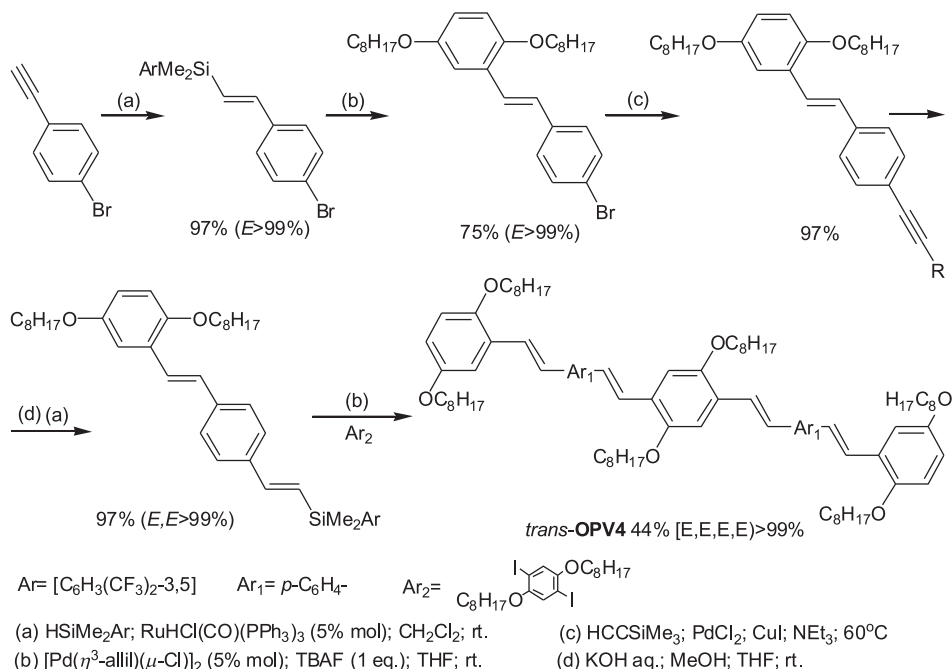
Tak otrzymane (*E*)- oraz (*Z*)-dimetylo(okt-1-enylo)(tiofen-2-ylo)silany ulegają desililującemu sprzęganiu z bardzo wysoką wydajnością (>99%) oraz stereoselektywnością (89–100%) w łagodnych warunkach, już w temperaturze pokojowej (Schemat 8) [58]. Grupa 2-tiofenylowa, jako podstawnik przy atomie krzemu, okazała się grupą aktywującą, prawdopodobnie poprzez ułatwianie nukleofilowego ataku jonu fluorkowego na atom krzemu jak i samego procesu transmetalacji [58]. Związki tego typu mogą być łatwo otrzymany, przechowywane bez dodatkowych zabezpieczeń i wykazują wysoką tolerancję wobec różnych grup funkcyjnych. Jednocześnie desililującemu sprzęganiu ulegają również di- i tri-podstawione alkenylosilany, zawierające w swojej budowie grupę 2-tiofenylową [58].

Interesujące jest użycie w reakcji desililującego sprzęgania, otrzymanych w wyniku hydrosililowania alkinów wobec katalizatora Pt lub Ru, podstawionych pochodnych alkenylo((2-hydroksymetylo)fenylo)dimetylosilanu. Związki tego typu są stabilne, a jednocześnie ulegają reakcji sprzęgania w znacząco łagodniejszych warunkach niż zazwyczaj stosowane silany [88]. Reakcje te zachodzą w 35–50°C, wobec tak słabej zasady jak K₂CO₃, w DMSO, z wysoką wydajnością (80–99%) i z bardzo wysoką regio- i stereoselektywnością (94–100%) [88]. Możliwe jest również otrzymywanie w tych warunkach z wysoką wydajnością pochodnych pirydyny (80%) i tiofenu (99%) [88]. Użycie w/w substratu w sekwencji reakcji: międzycząsteczkowe hydrosililowanie/desililujące sprzęganie wymaga jednak przed procesem hydrosililowania zablokowania grupy hydroksylowej i jej odblokowania przed kolejnym etapem. Ponadto etap hydrosililowania zachodzi z niską wydajnością w przypadku obecności w substratach grupy hydroksylowej (43%) bądź acetylowej (27%) [88]. Drugi etap tej reakcji wykazuje bardzo wysoką tolerancję zarówno wobec grup elektrono-donorowych, jak i elektrono-akceptorowych [88].

Zastosowanie w drugim etapie sekwencji reakcji, tj. w desililującym sprzęganiu wodnego roztworu NaOH, jako aktywatora, oraz naświetlania reakcji mikrofalami w 120°C pozwoliło na znaczne skrócenie czasu reakcji – nawet do 10 minut. Jednakże, pomimo bardzo wysokich wydajności (do 99%) oraz możliwości stosowania jodków, bromków i chlorków organicznych, reakcja ta cechuje się niską regioselektywnością (56–100%) [91]. Sekwencja reakcji: międzycząsteczkowe hydrosililowanie/desililujące sprzęganie znalazła m.in. zastosowanie w syntezie stilbenów i ich pochodnych.

Międzycząsteczkowe hydrosililowanie terminalnych alkinów, wobec kationowego kompleksu rutenu $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3^+\text{PF}_6^-]$ jako katalizatora, pozwala na przedstawienie alkinów zgodnie z regułą Markownikowa i otrzymanie *gem*-podstawionych alkenylosilanów [116]. Natomiast hydrosililowanie terminalnych alkinów dime-tyloarylosilanami, w obecności katalitycznych ilości kompleksu $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, prowadzi do otrzymania (*E*)-alkenylosilanu z wydajnością 80–100% (najczęściej >99%) (*E* = 95 – >99%), natomiast zastosowanie jako katalizatora $\text{Ru}(\text{SiMe}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPri}_3)_2$ pozwala na otrzymanie odpowiedniego (*Z*)-alkenylosilanu z wydajnością rzędu 91–99% (*Z* = 81–99%) [117]. Reakcja ta, przebiegająca w łagodnych warunkach (temp. pok.; krótki czas reakcji) pozwala często na wręcz precyzyjną syntezę alkenylosilanów o określonej konfiguracji. Natomiast drugi etap tej sekwencji reakcji – desililujące sprzęganie tak otrzymanych związków z odpowiednimi halogenkami aryłowymi prowadzi do otrzymania pochodnych stilbenów o ściśle określonej konfiguracji (*E*) lub (*Z*) z wydajnością 74–89% (stereoselektywność = 97–99%) [117].

Procedura ta została z powodzeniem zastosowana również w syntezie (*E,E*)-1,4-bis(styrylo)-podstawionych pochodnych benzenu oraz (*E,E*)-2,7-bis(styrylo)-podstawionych pochodnych fluorenu [118]. Sekwencję reakcji: międzycząsteczkowe hydrosililowanie/desililujące sprzęganie zastosowano także w stereokontrolowanej syntezie pochodnych (*E*) i (*Z*)-poli(*p*-fenylenowinylenowych) (PPV) [119], zawierających π sprzężony układ wiązań podwójnych, oraz ich krótkołańcuchowych analogów o interesujących optoelektronicznych właściwościach (Schemat 9) [120].



Schemat 9. Synteza *trans*-OPV4 poprzez sekwencję reakcji: międzycząsteczkowe hydrosylilowanie/desilylujące sprzężanie
 Scheme 9. Synthesis of *trans*-OPV4 by sequential intermolecular hydrosilylation/desilylative coupling

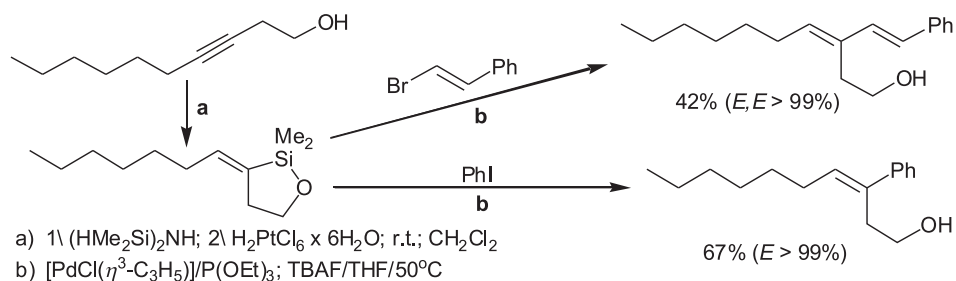
Synteza pochodnych (*E*)-poli(*p*-fenylenowinylenowych) (PPV) według przedstawionej procedury pozwala na otrzymanie polimerów z wydajnością często >99% (stereoselektywność >99%) o masach cząsteczkowych ok. 6300, natomiast analog (*Z*) jest otrzymywany z wydajnością 83–98% (niższe masy cząsteczkowe) i o stosunkowo niskiej stereoselektywności (54–66% *Z*) [119].

Zatem ta sekwencja reakcji szczególnie dobrze spełnia swoje zadanie w stereo-kontrolowanej syntezie pochodnych PPV o konfiguracji (*E*) oraz ich krótkołańcuchowych analogów (Schemat 9) [119, 120].

Międzcząsteczkowe hydrosylilowanie/desilylujące sprzężanie zostało również z powodzeniem przeprowadzone przy użyciu jako katalizatora bimetalicznego żelu jonowego [Rh-Pd] (równomolowe ilości [Rh(PPh₃)₃] i Pd(OAc)₂) [121]. Otrzymane z wysoką wydajnością (50–100%) podstawione alkeny wykazywały konfigurację *trans*- (selektywność >99%). Okazało się, iż heterogeniczny bimetaliczny katalizator [Rh-Pd] wykazuje wyższą chemoselektywność aniżeli odpowiedni katalizator homogeniczny ([Rh-Pd]) [121].

3. WEWNĄTRCZĄSTECZKOWE HYDROSILILOWANIE/DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE

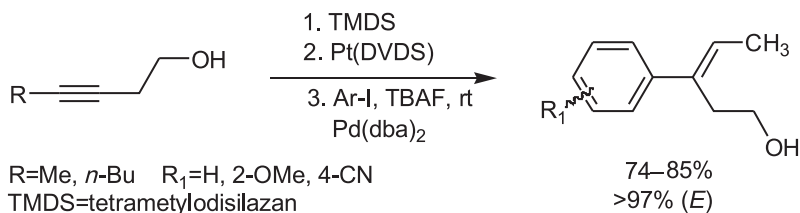
Sekwencja reakcji wewnątrzcząsteczkowe hydrosylilowanie/desililujące sprzężenie umożliwia z wysoką regio- i stereoselektywnością transformację alkoholu homopropargilowego w trójpodstawione pochodne alkoholu homoallilowego ((*E*)-3-((*E*)-styrylo)dek-3-en-1-ol i (*E*)-3-fenylodek-3-en-1-ol) (Schemat 10) [32]. Taka struktura połączeń często występuje w produktach naturalnych i, z tego względu, tego typu związki mogą być użyteczne jako półprodukty w syntezie organicznej.



Schemat 10. Wewnątrzcząsteczkowe hydrosylilowanie/desililujące sprzężenie
Scheme 10. Intramolecular hydrosilylation/desilylative coupling

Wysoka regio- i stereoselektywność tej reakcji (>99%) jest związana głównie z pierwszym etapem sekwencji, tj. wewnątrzcząsteczkowym hydrosylilowaniem w obecności katalizatora Speiera (H₂PtCl₆), prowadzącym do powstania pięcioczłonowego pierścienia. Stosunkowo niska wydajność reakcji, w przypadku użycia bromoalkenów, jest związana ze zbyt niską temperaturą prowadzonej reakcji (Schemat 10) [32].

Przeprowadzone badania wykazały, iż w reakcji wewnątrzcząsteczkowego hydrosylilowania eterów dimetylosililowych lepszy jest kompleks platyny(0) z 1,3-dietenyl-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanem (Pt(DVDS)), dający wyłącznie oczekiwany produkt i pozwalający na łatwe zwiększenie skali procesu. Zastąpienie grup metylowych przy atomie krzemu grupami izopropylowymi nieznacznie zmniejsza szybkość oraz wydajność reakcji, a jednocześnie powoduje prawie idealny stereochemiczny jej przebieg (Schemat 11) [55].

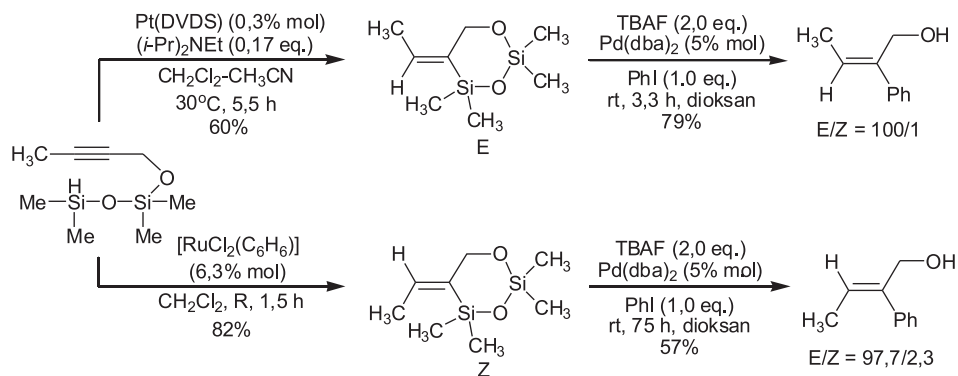


Schemat 11. Synteza trójpodstawionych pochodnych alkoholu homoallilowego ((E)-3-arylpent-3-en-1-ol)

Scheme 11. Synthesis of trisubstituted homoallyl alcohol derivatives ((E)-3-arylpent-3-en-1-ol)

Obecność grup metylowych przy atomie krzemu powoduje powstawanie ok. 1,7–2,3% izomeru (Z) [55]. W procesie bez izolacji produktu pośredniego tej sekwencji reakcji, ze względu na obecność użytego w pierwszym etapie tetrametylo-disilazanu (TMDS), w drugim etapie do uzyskania zadowalającej wydajności wymagana jest znacznie większa ilość katalizatora palladowego Pd(dba)_2 (ok. 10% mol.) [55]. Całkowite usunięcie z układu reakcyjnego TMDS-u po pierwszym etapie pozwala na znaczną redukcję ilości Pd(dba)_2 w drugim etapie.

Zastosowanie eteru tetrametylo-disiloksylowego oraz katalizatora platynowego w reakcji wewnątrzcząsteczkowego hydrosylilowania prowadzi do podstawienia *syn*-, dającego w efekcie z bardzo wysoką regio- i stereoselektywnością cykliczny eter siloksylowy o konfiguracji (E) (100%) (Schemat 12) [122].



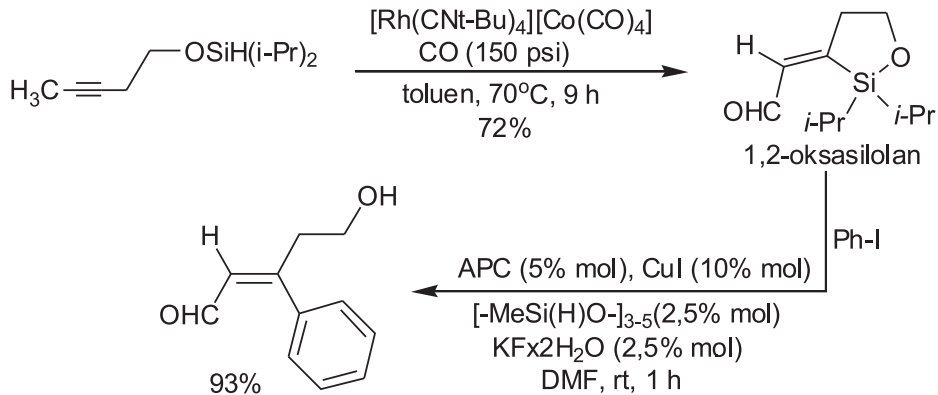
Schemat 12. Sekwencja reakcji: wewnątrzcząsteczkowe hydrosylilowanie/desilylujące sprzężenie
 Scheme 12. Sequential intramolecular hydrosilylation/desilylative coupling

Reakcja ta, prowadzona w obecności kompleksu arenowego rutenu $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$, w temperaturze wrzenia chlorku metylenu, nieoczekiwanie przebiega poprzez podstawienie *anti*-i, w efekcie, uzyskujemy z wydajnością 82% (Z)-alkyldenodisilacyklopentany (Schemat 12) [122, 123]. Spośród wszystkich testowanych kompleksów rutenu tylko arenowe kompleksy rutenu dają produkty *egzo-anti*-hydrosylilowania (zamiast *exo-syn* lub *endo*) [123]. Drugi etap sekwencji reakcji,

tj. desililujące sprzężenie, dla cyklicznego eteru siloksyłowego o konfiguracji (*Z*) przebiega ze znacznie mniejszą wydajnością i stereoselektywnością niż dla jego izomeru (*E*) (Schemat 12) [122, 123]. Uwidacznia się tutaj wpływ zawady przestrzennej przy podwójnym wiązaniu, natomiast wpływ podstawników zarówno elektrono-donorowych, jak i akceptorowych przy stosowanych jodkach aryłowych w drugim etapie reakcji jest nieznaczny [123]. Zastosowanie w hydrosililowaniu terminalnych alkinów kationowego kompleksu rutenu $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3^+\text{PF}_6^-]$ jako katalizatora powoduje addycję silanu typu „Endo-Dig”, w wyniku czego następuje przyłączenie atomu krzemu do skrajnego atomu węgla w terminalnym alkinie i powstanie produktu cyklicznego [124]. Jest to ciekawy przykład sterowania regio- i stereoselektywnością reakcji w katalizie heterogenicznej, a jednocześnie możliwości, jakie daje funkcjonalizowanie alkoholu propargilowego i homopropargilowego prowadzące do trójpodstawionych alkoholi allilowych.

4. SILILOFORMYLOWANIE/DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE

W przedstawionych poprzednio sekwencjach reakcji, hydrosililowanie prowadziło do powstania nowego wiązania C-Si. Natomiast silyloformylowanie powoduje jednoczesne powstanie dwóch nowych wicynalnych wiązań – C-C oraz C-Si, w efekcie czego otrzymujemy alkenylosilan z grupą aldehydową (Schemat 13) [125].



Schemat 13. Silyloformylowanie/desililujące sprzężenie
Scheme 13. Silyloformylation/desilylative coupling („one-pot”)

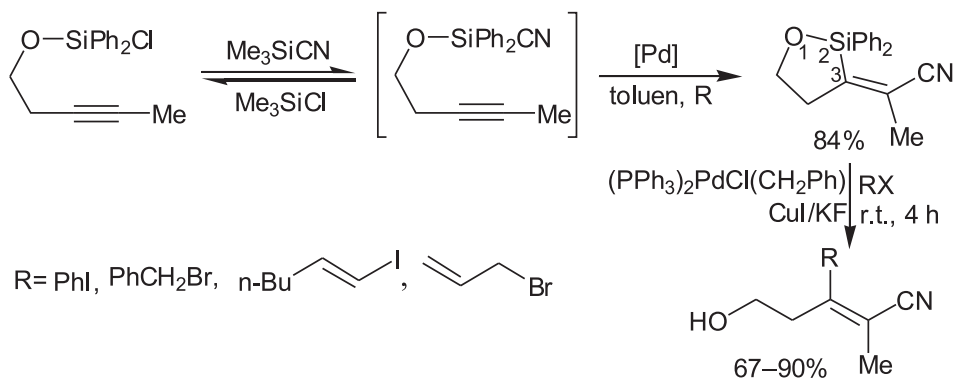
Taki związek poddany desililującemu sprzężeniu prowadzi do otrzymania α,β -nienasyconych aldehydów [125]. Pierwszy etap tej sekwencji reakcji, czyli wewnątrzcząsteczkowe silyloformylowanie homopropargilowego eteru silylowego, przebiega wobec bimetalicznego kompleksu rodu i kobaltu $[\text{Rh}(\text{CN}t\text{-Bu})_4][\text{Co}(\text{CO})_4]$ w atmosferze tlenku węgla (150 psi), w temperaturze 70°C . Nowopowstały, cykliczny eter silylowy z grupą aldehydową, poddany reakcji desililującego sprzężenia z jod-

kami aryłowymi w obecności katalizatora palladowego, KF_x2H_2O oraz jodku miedzi(I) w DMF-ie, prowadzi do powstania pochodnych aldehydów z wysokimi wydajnościami (do 93%) (Schemat 13) [125]. Użycie jodku miedzi jako kokatalizatora okazało się w tej reakcji konieczne i postulowane jest zachodzenie transmetalacji podczas desililującego sprzęgania [125]. Użyty KF_x2H_2O jako aktywator prawdopodobnie stabilizuje powstający aldehyd (w formie hemiacetalowej), podczas gdy użycie bardziej zasadowego TBAF-u powoduje rozkład niestabilnego eteru silylowego. Inne testowane sole oraz kompleksy miedzi nie przyniosły pożądanych efektów. Natomiast zastosowanie innego niż APC ($[(allilo)PdCl]_2$) kompleksu palladu oraz innego aniżeli KF_x2H_2O aktywatora powodowało drastyczny wzrost produktów homosprzęgania jodków arylowych. Istotne dla wydajności reakcji jest również użycie określonej ilości silanu ($[-MeSi(H)O-]_{3-5}$). Prawdopodobnie powoduje on *in situ* redukcję kompleksu palladu i wytworzenie aktywnego palladu(0) (Schemat 13) [125].

Przeprowadzenie silylokarbonylacji podstawionych 1,6-enynów w atmosferze tlenku węgla (1 atm.) w obecności karbonylkowych kompleksów rodu $(Rh_4(CO)_{12})$ powoduje powstanie w łagodnych warunkach, z wysoką wydajnością (53–95%) pięcioczłonowych pierścieni podstawionych grupą (*Z*)-alkyldenobenzylsilylową [126]. Przeprowadzona w drugim etapie reakcja desililującego sprzęgania prowadzi do otrzymania podstawionych pochodnych 3-(*Z*)-benzylidenocyklopentanu [126].

5. SEKWENCJA REAKCJI CYJANOSILILOWANIE/DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE

Pierwszy etap sekwencji reakcji: cyjanosilylowanie/desililujące sprzęganie obejmuje reakcję eteru chlorodifenyłowego alkoholu homopropargilowego z cyjanotrimetylosilanem w obecności katalizatora palladowego (Schemat 14) [127]. Z bardzo wysoką regio- oraz stereoselektywnością otrzymano pochodne (*Z*)-3-(1-cyanoalkylden)-2-silatetrahydrofuranów (57–84%), które następnie w reakcji desililującego sprzęgania wobec kompleksu palladu, w obecności jodku miedzi, przeprowadzono w odpowiednie alkeny z grupą cyjanową przy podwójnym wiązaniu (67–90%) (Schemat 14) [127].

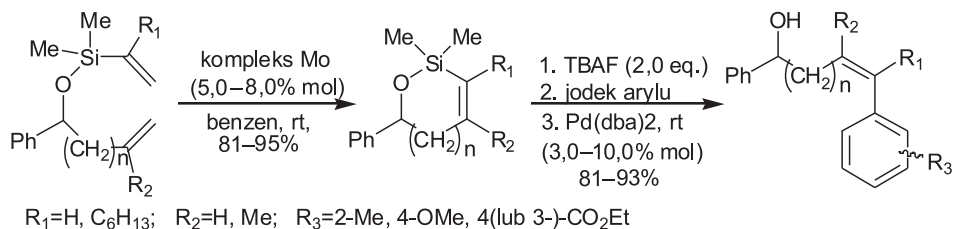


Schemat 14. Sekwencja reakcji: cyjanosylilowanie/desililujące sprzężenie
Scheme 14. Sequential cyanosilylation/desilylative coupling

Tego typu α,β -nienasycone nityle są substratami w różnych syntezach organicznych. Charakterystyczną w tej reakcji jest możliwość tworzenia w pierwszym etapie związku wyłącznie 5-cio członowego. Stosunkowo wysoka reaktywność wiązania Si-C w desililującym sprzężeniu jest związana z silnym efektem elektron-akceptorowym grupy cyjanowej w pozycji β [127].

6. METATEZA Z ZAMKNIĘCIEM PIERŚCIENIA (RCM)/DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE

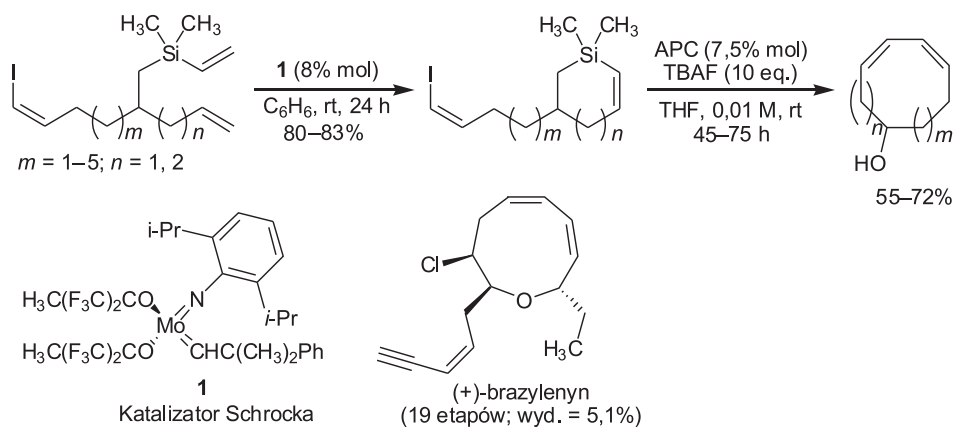
Metateza z zamknięciem pierścienia (ang. *Ring Closing Metathesis*, RCM) eterów alkenyldimetylosililowych ω -nienasyconych alkoholi w obecności katalizatora Schrocka ($[(\text{CF}_3)_2\text{MeCO}]_2\text{Mo}(\text{=CHCMe}_2\text{Ph})(\text{=NC}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{-Pr}_2)$) prowadzi do pięcio-, sześćo- lub siedmioczłonowych pierścieni alkenylocyklosiloksanów, również z podstawnikami usytuowanymi na jednym z dwu alkenylowych atomów węgla (Schemat 15) [128].



Schemat 15. Sekwencja reakcji: metateza z zamknięciem pierścienia (RCM)/desililujące sprzężenie
Scheme 15. Sequential ring closing metathesis/desilylative coupling

Reakcje te nie zachodzą na kompleksach karbenowych bardziej czułych na steryczne zatłoczenie w alkenylosililowych eterach (np. katalizator Grubbsa I-wszej generacji) [128]. Również związki zawierające podstawione obydwa atomy węgla przy wiązaniach podwójnych ($R_1 = R_2 \neq H$, Schemat 15) nie ulegają metatezie z zamknięciem pierścienia, nawet w obecności katalizatora Schrocka. Przeprowadzone w drugim etapie desililujące sprzężenie prowadzi do otrzymania z wysoką wydajnością (81–93%) i stereoselektywnością odpowiednio podstawionych *cis*-alkenów (Schemat 15) [128]. W przypadku podstawienia w pozycji α ($R_1 = C_6H_{13}$), reakcja przebiega znacznie wolniej (zawada przestrzenna) i wymaga użycia dużo większej ilości kompleksu palladu(0) (Schemat 15) [128].

Sekwencja reakcji: metateza z zamknięciem pierścienia (RCM)/desililujące sprzężenie pozwala również na stereokontrolowaną syntezę 9-, 10-, 11- oraz 12-członowych pierścieni alifatycznych (Schemat 16) [129].



Schemat 16. Metateza z zamknięciem pierścienia/desililujące sprzężenie
 Scheme 16. The ring closing metathesis/desilylative coupling („one-pot”)

Odpowiedni dobór substratów i metateza z zamknięciem pierścienia wobec molibdenowego kompleksu Schrocka, a następnie wewnątrzcząsteczkowe desililujące sprzężenie prowadzi do oczekiwanych cyklicznych alkenów z wydajnością 55–72% (Schemat 16) [129]. Przy użyciu kompleksu Grubbsa otrzymano jedynie pierścienie 6- i 7-członowe [129]. Ważną zaletą tej sekwencji reakcji jest możliwość otrzymywania średniej wielkości pierścieni cykloalkenów, zawierających w swej budowie jednostkę 1,3-*cis-cis*-dienu oraz grupę hydroksylową, z zadowalającą wydajnością i wysoką stereoselektywnością (Schemat 16) [129]. Związki z tego typu budową wzbudzają zainteresowanie ze względu na strukturalne podobieństwo do związków biologicznie aktywnych, występujących w morskich produktach naturalnych.

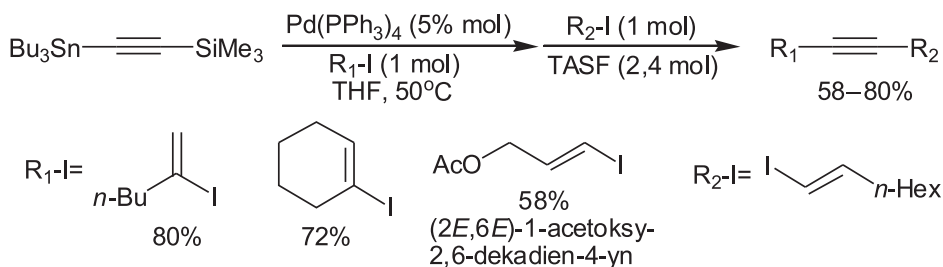
Jednym z przykładów zastosowania tej sekwencji reakcji: metateza z zamknięciem pierścienia (RCM)/desililujące sprzężenie, jest całkowita synteza (+)-brazyle-

ny (Schemat 16) [129, 130]. Po syntezie obejmującej 19 etapów otrzymano produkt (izolowany także z *Aplysia brasiliana*) z wydajnością 5,1% [130].

Zastosowanie w drugim etapie sekwencji reakcji, tj. w desililującym sprzęganiu (*E*)-2-bromostyrenu, powoduje otwarcie pierścienia cyklosiloksanu i prowadzi do otrzymania 1,3-*cis-trans*-podstawionego dienu (78%) [131]. Reakcja ta, przeprowadzona z jodkami aryłowymi, wskutek międzycząsteczkowego desililującego sprzęgania, prowadzi do otrzymania szeregu podstawionych *cis*-alkenów [131].

7. REAKCJA STILLA/DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE

Trimetylosililo(trimetylostannylo)etyń, poddany sekwencji: reakcja Stilla/desililujące sprzęganie z odpowiednimi jodkami alkenyłowymi, w obecności katalizatora palladowego ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), pozwala na otrzymanie niesymetrycznie podstawionych pochodnych acetylenu. Jest to związane z zachodzeniem w pierwszym etapie z bardzo wysoką regio- oraz stereoselektywnością tylko reakcji Stilla, podczas gdy drugi etap – tj. desililujące sprzęganie charakteryzujące się podobnymi cechami, bezwzględnie wymaga obecności aktywatora (Schemat 17) [15].



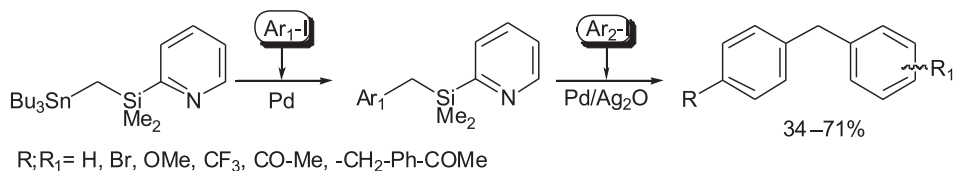
Schemat 17. Reakcja Stilla/desililujące sprzęganie
Scheme 17. Stille reaction/desilylative coupling (“one-pot”)

Ta sekwencja reakcji, charakteryzująca się wysoką wydajnością (58–80%), pozwala na uzyskanie szeregu dienów z wiązaniem *trans*- i *cis*-((*E,E*)-, (*E,Z*)-, a nawet (*Z,Z*)-1,5-dien-3-ynes), zawierających wewnątrz cząsteczki wiązanie potrójne (Schemat 17) [15]. Związki tego typu, należące do polienynów, wykazują często aktywność biologiczną i są izolowane z produktów naturalnych [15].

Izolowany z *Grindelia humilis* (*2E,6E*)-1-acetoksy-2,6-dekadien-4-yn, jest inhibitorem fotosyntezy i może być otrzymany syntetycznie przy wykorzystaniu w/w sekwencji z wydajnością 58% (Schemat 17) [15].

Natomiast zastosowanie dimetylo(2-pirydylo)sililometylenotri(*n*-butylo)-stananu w reakcji Stilla/desililujące sprzęganie, pozwoliło na otrzymanie szeregu podstawionych pochodnych diarylometanu. Pierwszy etap, przebiegający w obecności kompleksów palladu(II), pozwala na podstawienie grupy tri(*n*-butylo)stannylowej

grupą arylową. Związek ten ulega dalszej reakcji z następną cząsteczką jodku arylo-
wego, w podwyższonej temperaturze (60°C), prowadząc do symetrycznie lub niesy-
metrycznie podstawionych pochodnych diarylometanu (Schemat 18) [132].



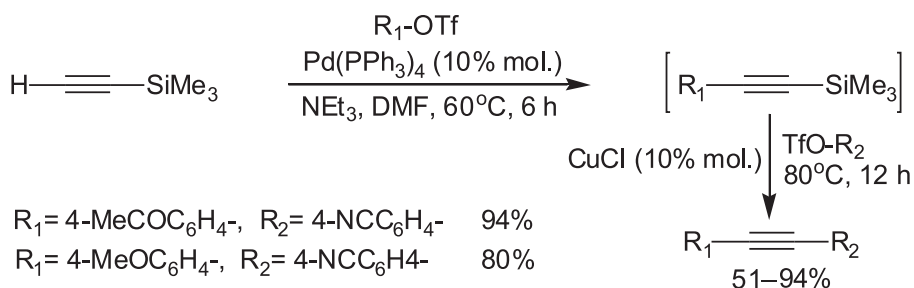
Schemat 18. Otrzymywanie pochodnych diarylometanu
Scheme 18. Synthesis of diarylmethane derivatives

Drugi etap reakcji wymaga obecności tlenku srebra(I) lub (II), jako kataliza-
tora. W obecności TBAF-u lub innych soli fluorkowych jako kokatalizatora zachodzi
tylko protodesililowanie [132]. Podobny rezultat reakcji desililującego sprzęgania
obserwowano w przypadku zastosowania allilodimetylo(2-pirydylo)silanu, jako
substratu [133]. W tym przypadku również wymagane było użycie tlenku srebra(I)
i tłumaczy się to kompleksowaniem atomu srebra w Ag₂O poprzez atom azotu,
a zarazem silnym wpływem aktywującym grupy pirydylowej.

Pochodne diarylometanu występują często w strukturach związków biologicz-
nie aktywnych oraz stanowią elementy budowy struktur supramolekularnych,
takich jak np.: makrocykle, katenany czy rotaksany [134].

8. REAKCJA SONOGASHIRY/DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE

Sekwencja tych reakcji, podobnie jak w/w r. Stilla/desililujące sprzęganie, może
prowadzić do otrzymania niesymetrycznie podstawionych pochodnych acetylenu
(Schemat 19) [16].

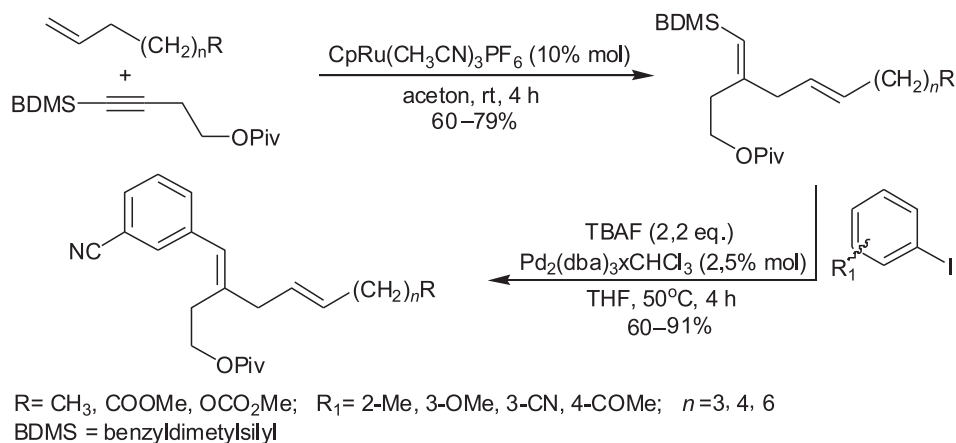


Schemat 19. Reakcja Sonogashiry/desililujące sprzęganie
Scheme 19. Sonogashira reaction/desilylative coupling

W pierwszym etapie tej sekwencji reakcji trimetylosililoacetylen reaguje z trifluorometanosulfonianami aromatycznymi ((R_1-OTf)) wobec zasady (NEt_3), w obecności katalizatora palladowego ($Pd(PPh_3)_4$), prowadząc do otrzymania niesymetrycznie podstawionych acetylenów. Związki te w następnym etapie ulegają desililującemu sprzęganiu z kolejną cząsteczką trifluorometanosulfonianu aromatycznego (R_2-OTf) wobec tego samego katalizatora oraz katalitycznych ilości $CuCl$, prowadząc do niesymetrycznie podstawionych acetylenów organicznych z wysoką wydajnością (51-94%) (Schemat 19) [16]. Przeprowadzone badania wykazały, iż związki z grupą odchodzącą OTf w tych reakcjach desililującego sprzęgania nie wymagają użycia aktywatora fluorkowego. Natomiast niezbędne jest zastosowanie katalizatora palladowego w obu etapach oraz kokatalizatora $CuCl$ w drugim etapie [16]. Postulowany jest zarazem udział związku $CuCl$ w procesie transmetalacji [16].

9. REAKCJA ALDERA EN/DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE

Międzycząsteczkowa reakcja Aldera en, katalizowana kompleksem rutenu ($CpRu(CH_3CN)_3PF_6$) pomiędzy benzyldimetylosililoalkinami oraz alkenami z terminalnym wiązaniem podwójnym, prowadzi z dobrą wydajnością (62%) i regioselektywnością do trójpodstawionych winylosilanów (Schemat 20) [135].



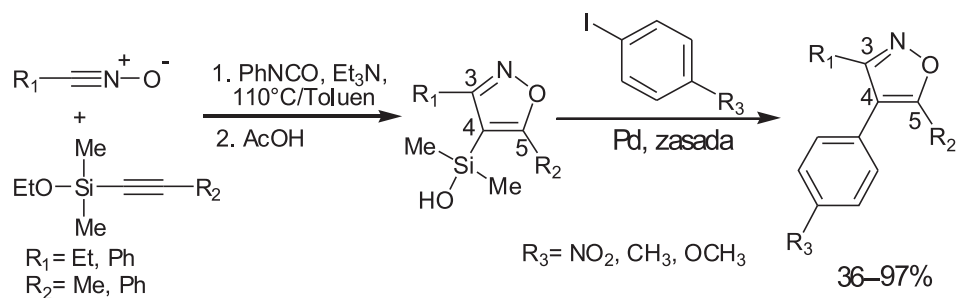
Schemat 20. Reakcja Aldera en/desililujące sprzęganie
Scheme 20. Alder ene reaction/desilylative coupling ("one-pot")

Tak modyfikowany winyloalken z grupą benzyldimetylosililową w drugim etapie sekwencji reakcji jest funkcjonalizowany w podwyższonej temperaturze (50°C) w katalizowanym kompleksami palladu desililującym sprzęganiu z jodkami (lub bromkami) aryłowymi, w obecności TBAF-u jako aktywatora [135]. Obydwa etapy sekwencji reakcji przebiegają wydajnie i prowadzą do wysokofunkcjonalizowanych

izolowanych alkadienów (Schemat 20) [135]. Interesująca jest również wysoka odporność grupy benzylodimetylosililowej w temperaturze pokojowej na czynniki usuwające w tych warunkach inne grupy blokujące (tak słabe kwasy, jak i silne zasady) [135].

10. SEKWENCJA [3 + 2] CYKLOADDYCJA/DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE

Izoksazole stanowią ważną rodzinę pięciociozłonowych związków heterocyklicznych, używanych często w syntezie niektórych produktów naturalnych. Wykazują również aktywność biologiczną (np. inhibitor COX-2) [136]. Jedną z bardziej interesujących metod syntezy 3,4,5-trójpodstawionych pochodnych izoksazoli jest sekwencja reakcji: [3 + 2] cykloaddycja/desililujące sprzęganie (Schemat 21) [136].



Schemat 21. Synteza 3,4,5-trójpodstawionych pochodnych izoksazoli
 Scheme 21. Synthesis of 3,4,5-trisubstituted isoxazole derivatives

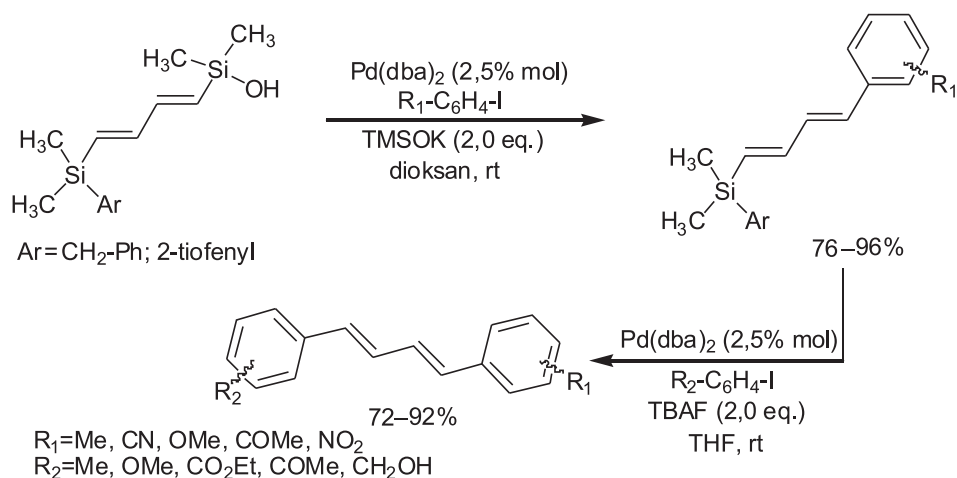
Pierwszy etap reakcji, czyli regioselektywna cykloaddycja, pozwala na syntezę podstawionych pięciociozłonowych heterocyklicznych pierścieni z podstawnikiem sililowym z acyklicznych prekursorów. Ze względu na niestabilność, tlenek etylonitrylowy (otrzymywany z 1-nitropropanu), a także niekiedy stosowany tlenek benzonitrylu (otrzymywany z odpowiedniego chlorooksymu) były generowane *in situ* (Schemat 21) [136].

Reakcje te przebiegają ze średnią wydajnością (42–91%) i często zawierają znaczne ilości izomeru z grupą sililową w pozycji 5 (Schemat 21) [136]. Drugi etap sekwencji reakcji, tj. desililujące sprzęganie, przeprowadzano w środowisku zasadowym, w obecności równomolowej ilości soli miedzi(II), wobec katalizatora palladowego (desililacja „niefluorkowa”). Oczekiwany produkt (obok produktu protodesililowania) otrzymywano z wydajnością 36–97%, w zależności od podstawników i warunków reakcji (Schemat 21). Desililujące sprzęganie prowadzone w toluenie w 80°C, przy niewielkiej zawartości octanu miedzi(II), daje głównie produkt protodesililowania, podczas gdy ta sama reakcja prowadzona przy równomolowej ilości

soli miedzi(II) lub bez niej, ale w dioksanie, dają oczekiwany produkt sprzęgania z jodkami aryłowymi (Schemat 21) [136].

11. DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE/DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE (REAKCJA TANDEMOWA)

Sekwencja reakcji: desililujące sprzęganie/desililujące sprzęganie stanowi ciekawy przykład selektywnego usuwania grup silylowych, połączonego z jednoczesnym sprzęganiem z halogenkami organicznymi. Prowadzi to do syntezy polienów lub pochodnych polifenylowinylenowych. Reaktywność poszczególnych grup silylowych silnie zależy od znajdujących się przy nich podstawników (Schemat 22) [137].



Schemat 22. Sekwencja desililującego sprzęgania 1,4-bis(sililo)butadienów: synteza niesymetrycznych 1,4-dipodstawionych 1,3-butadienów

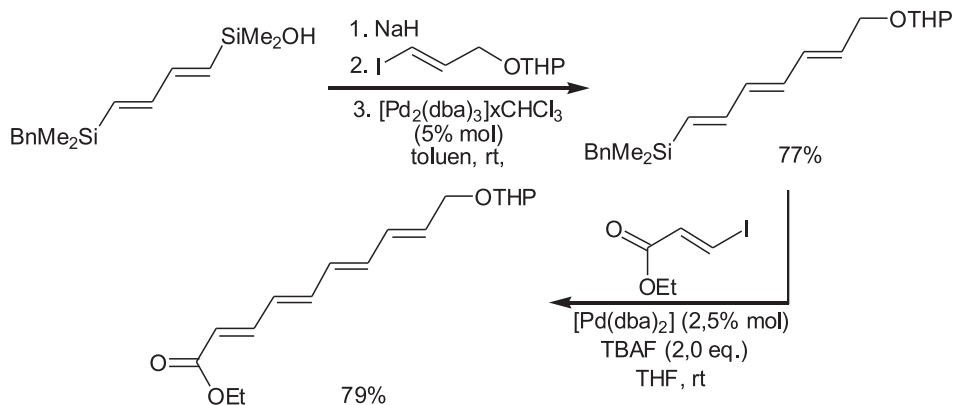
Scheme 22. Sequential desilylative coupling of 1,4-bis(silyl)butadienes in the synthesis of unsymmetrical 1,4-disubstituted 1,3-butadienes

Grupa silylowa z podstawnikiem zawierającym atom tlenu ulega desililującemu sprzęganiu („niefluorkowemu”) z jodkami aryłowymi w łagodnych warunkach, w temperaturze pokojowej, już w obecności trimetylosilanolanu potasu (TMSOK) (Schemat 22). Natomiast grupa silylowa z podstawnikiem benzylovym (lub 2-tiofenylovym) wymaga aktywatora fluorkowego dla przeprowadzenia w/w reakcji sprzęgania. Pozwala to na otrzymanie niesymetrycznie podstawionych pochodnych butadienu (Schemat 22) [137].

Obecność w jodku arylovym podstawników elektrono-donorowych i akceptorowych ma niewielki wpływ na szybkość reakcji. Znacznie wolniej ulegają reakcji sprzęgania jodki arylove z podstawnikiem w pozycji *ortho*- [137]. Dalsze badania nad niesymetrycznie podstawionymi 1,4-bissililobutadienami pozwoliły na zasto-

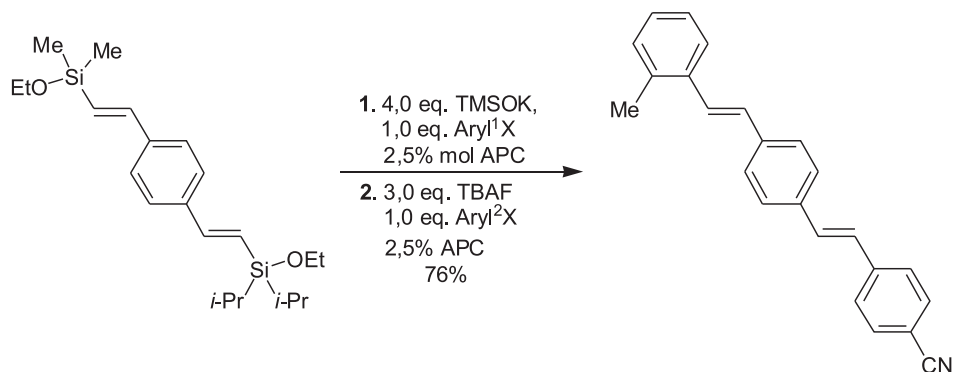
sowanie ich w sekwencji reakcji: desililujące sprzężanie/ desililujące sprzężanie w syntezie podstawionych tetraenów, które następnie zostały wykorzystane w totalnej syntezie RK-397 (Schemat 23) [138].

Związek RK-397 należy do rodziny makrolidów polienowych, do których należą również amfoterycyny, nystatyna, mykotycyny oraz roksatycyny i są stosowane w medycynie jako silne środki grzybobójcze [138].



Schemat 23. Zastosowanie sekwencji desililującego sprzężenia 1,4-bis(sililo)butadienów w syntezie RK-397
Scheme 23. Sequential desilylative coupling of 1,4-bis(silyl)butadienes in the synthesis of RK-397

Przeprowadzone przez zespół Danmarkska badania wykazały, iż grupa silylowa podstawiona grupami izopropylowymi około 20 razy wolniej ulega silylującemu sprzężaniu, w porównaniu z podstawnikami metylowymi przy atomie krzemu [94].



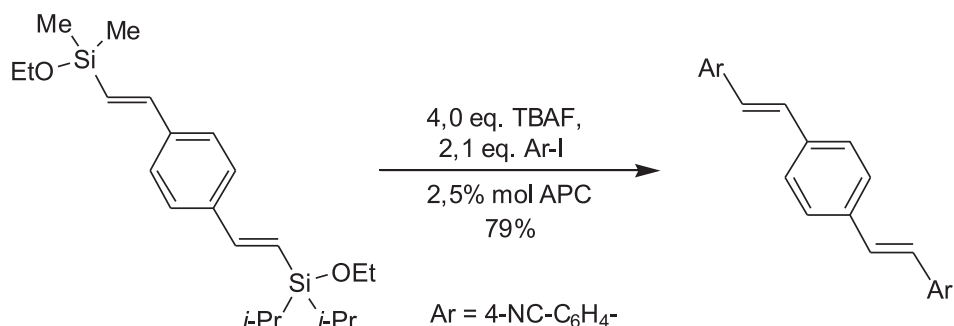
Schemat 24. Sekwencja desililującego sprzężenia w obecności TMSOK oraz TBAF
Scheme 24. Sequential desilylative coupling in the presence of TMSOK and TBAF

To spostrzeżenie stało się podstawą przeprowadzenia sekwencji reakcji: desililujące sprzężanie/desililujące sprzężanie (*one-pot*) (Schemat 24). W pierwszym

etapie, w łagodnych warunkach desililującemu sprzęganiu wobec TMSOK jako aktywatora, ulega grupa dimetyloetoksylilowa, podczas gdy w obecności TBAF-u, w drugim etapie podstawieniu ulega również grupa diizopropylotoksylilowa, dając w konsekwencji niesymetrycznie podstawioną pochodną (*E,E*)-1,4-bis(styrylo)benzenu (Schemat 24) [94].

Natomiast reakcja ta, przeprowadzona tylko w obecności TBAF-u jako aktywatora, daje wyłącznie symetrycznie podstawioną pochodną (*E,E*)-1,4-bis(styrylo)benzenu, co świadczy o możliwościach, jakie daje zmiana podstawników przy atomie krzemu oraz zmiana aktywatora stosowanego w tej reakcji (Schemat 25) [94].

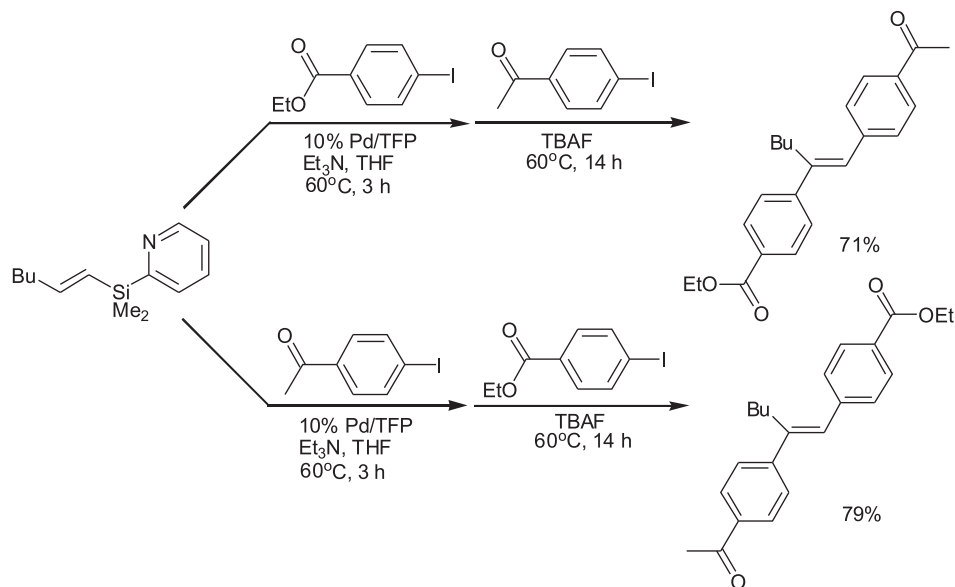
Jest to również przykład na zastosowanie desililującego sprzęgania w syntezie związków zawierających układ sprzężonych wiązań podwójnych [94].



Schemat 25. Sekwencja desililującego sprzęgania w obecności TBAF
 Scheme 25. Sequential desilylative coupling in the presence of TBAF

12. REAKCJA HECKA/DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE (REAKCJA TANDEMOWA)

Jednym z bardziej interesujących, ze względu na szerokie możliwości syntetyczne, wydaje się być sekwencja: reakcja Hecka/desililujące sprzęganie oraz sekwencja trzech reakcji: podwójna reakcja Hecka/desililujące sprzęganie. Są to typowe reakcje tandemowe, w których wszystkie etapy przebiegają przy użyciu tego samego katalizatora i w tym samym naczyniu reakcyjnym. Trudności z zastosowaniem winylosilanów jako substratów w reakcji Hecka [139] mogą być łatwo pokonane poprzez zastosowanie podstawionych lub niepodstawionych 2-pirydylo(winylo)silanów (Schemat 26) [140]. Grupa pirydyłowa usytuowana przy atomie krzemu w reakcji Hecka, tj. w reakcji zachodzącej poprzez karbometalację, koordynuje z atomem palladu użytego kompleksu i powoduje jego stabilizację. Posiada ona również silny wpływ skierowujący. Te dwa czynniki (wpływ skierowujący oraz stabilizacja stanu przejściowego) są odpowiedzialne za wysokie wydajności tej reakcji (60–99%) oraz za jej bardzo wysoką stereo- oraz regioselektywność (97–99%) [140].

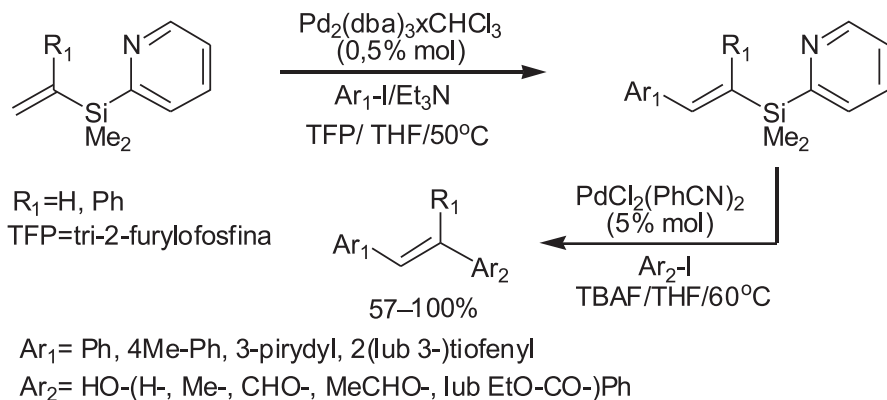


Schemat 26. Sekwencja: reakcja Hecka/desililujące sprzężenie
 Scheme 26. Sequential Heck reaction/desilylative coupling

W przypadku już podstawionej jednym podstawnikiem pozycji β w winylosilanach z podstawnikiem pirydylowym przy atomie krzemu, obserwuje się w reakcji Hecka prawie ilościowe podstawienie atomu wodoru w pozycji β drugim podstawnikiem organicznym, natomiast nie obserwuje się podstawienia atomu wodoru w pozycji α (Schemat 26) [140]. Jest to związane z silnym wpływem skierującym podstawnika pirydylowego.

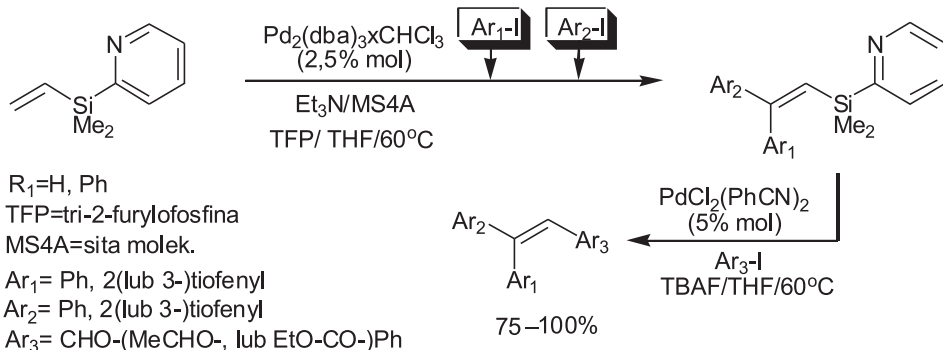
Drugi etap, czyli desililujące sprzężenie (poprzez transmetalację), również zachodzi z bardzo wysoką wydajnością (75–98%) oraz regio- i stereoselektywnością (>99%) i postuluje się odejście, pod wpływem wody zawartej w TBAF-ie, pirydyny i powstanie reaktywnego dimetylostyrylosilanolu, który następnie ulega w obecności TBAF-u sprzężeniu z halogenkami organicznymi [140]. Wskutek zastosowanej sekwencji reakcji: reakcja Hecka/desililujące sprzężenie, sterując kolejnością dodawanych substratów jak i aktywatorem można uzyskać z wysoką wydajnością (71–79%) stereochemicznie prawie czyste pochodne trójpodstawionych alkenów (Schemat 26) [140].

Zastosowanie 1,1-*gem*- podstawionego dimetylo(2-pirydylo)winylosilanu pozwala na wprowadzenie w reakcji Hecka podstawnika organicznego w pozycję β i otrzymanie trójpodstawionego alkenylosilanu (Schemat 27) [141].



Schemat 27. Reakcja Hecca/desililujące sprzężenie
 Scheme 27. Heck reaction/desilylative coupling („one-pot”)

Związek ten poddany desililującemu sprzężeniu w obecności halogenków organicznych prowadzi do trójpodstawionych pochodnych alkeny zawierających wyłącznie grupy organiczne (arenowe). Również sekwencja: podwójna reakcja Hecca/desililujące sprzężenie (trój etapowa) przy użyciu dimetylo(2-pirydylo)winylosilanu jako substratu prowadzi do trójpodstawionego grupami organicznymi alkeny z wysoką końcową wydajnością (75–100%) oraz stereoselektywnością (Schemat 28) [141].

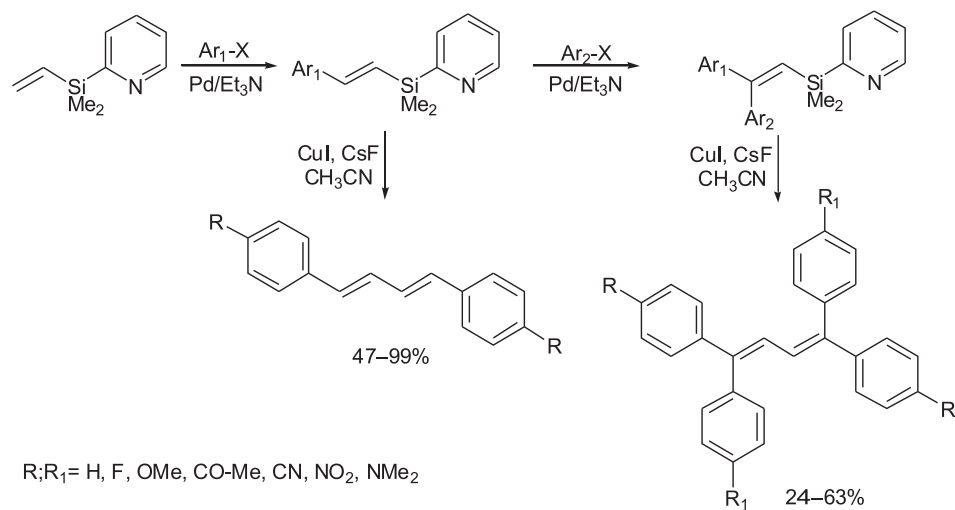


Schemat 28. Sekwencja reakcji: podwójna reakcja Hecca/desililujące sprzężenie
 Scheme 28. Sequential double Heck reaction/desilylative coupling („one-pot”)

O budowie przestrzennej produktu (wzajemnym usytuowaniu podstawników) decyduje wyłącznie kolejność dodawanych reagentów (halogenków organicznych) [141]. Natomiast zastosowanie 1,1-*gem*-podstawionego dimetylo(2-pirydylo)winylosilanu w trój etapowej sekwencji: podwójna reakcja Hecca/desililujące sprzężenie pozwala na wprowadzenie dwóch podstawników organicznych w pozycję β i otrzymanie czteropodstawionego alkenylosilanu, jednakże zamiast ostatniego etapu tj., desililującego sprzężenia, zachodzi protodesililacja (wobec TBAF-u) i w konsekwen-

cji otrzymujemy tylko trójpodstawiony alken [141]. Niemniej jednak kombinacja tych dwóch metod (r. Hecka, desililujące sprzęganie) daje ogromne możliwości w zakresie syntezy mono-, di- jak i tripodstawionych alkenów, a przede wszystkim łatwość manipulacji prowadzącą do otrzymania produktów o ściśle określonej konfiguracji z wysoką wydajnością (75–100%). Próby otrzymania tetra-podstawionych alkenów zmierzały do zastosowania tej sekwencji reakcji w syntezie pochodnych tamoxifenu – związków powszechnie stosowanych w leczeniu raka piersi. Przeprowadzona przez zespół Yoshidy [142] czteroetapowa synteza pochodnych tamoxifenu zakończyła się sukcesem, jednakże wymaga ona karbometalacji jodkiem fenylomagnezowym 1-butynylo(2-pirydylo)diwinylosilanu w pierwszym etapie oraz reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura w ostatnim etapie, po uprzednim borodesililowaniu [142]. Borodesililowanie zostało przeprowadzone ze względu na wydajne zachodzenie protodesililowania podczas prób desililującego sprzęgania tetra-podstawionych alkenylosilanów. Pomimo wysokiej stereoselektywności poszczególnych etapów (88–99%), sumaryczne końcowe wydajności tej czteroetapowej syntezy nie są wysokie [142]. Pochodne di- (stilbeny) i tripodstawionych alkenów występują w różnych produktach naturalnych i mają szereg zastosowań w medycynie. Niektóre z nich, w zależności od podstawników, wykazują aktywność bakterio- oraz grzybobójczą, estrogeną lub antyestrogeną i są stosowane w leczeniu raka piersi lub osteoporozy [141, 143].

Dalsze badania prowadzone w zespole Yoshidy pozwoliły na zastosowanie dime-tylo(2-pirydylo)winylosilanu w syntezie terminalnie di-(i tetra-)podstawionych pochodnych butadienu (Schemat 29) [144].



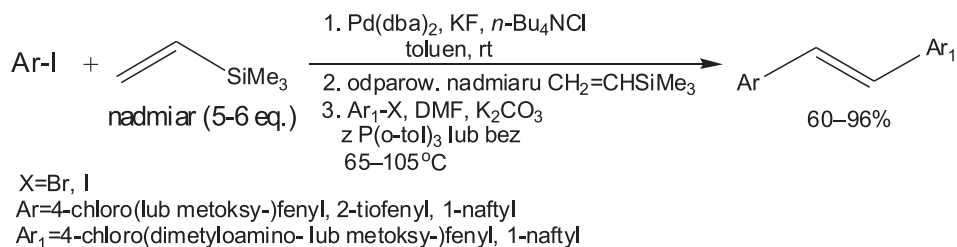
Schemat 29. Synteza di-(i tetra-)podstawionych pochodnych butadienu
 Scheme 29. The synthesis of di-(and tetra-)substituted butadiene derivatives

Wpływ aktywujący grupy pirydynowej pozwala na zastosowanie w ostatnim etapie, tj. w desililującym homo-sprzęganiu dwóch cząsteczek alkenylosilanów, mieszaniny fluorku cezu i jodku miedzi(I) jako aktywatora [144]. Wydajności otrzymanych tetrapodstawionych pochodnych butadienu są stosunkowo niskie (24–63%) [144]. Związki te wykazują silną fluorescencję w zakresie fal widzialnych (λ_{em} (nm) = 381–593).

Zastosowanie dimetylo(2-pirydylo)winylosilanu w sekwencjach: reakcja Hecka/desililujące sprzęganie oraz podwójna reakcja Hecka /desililujące sprzęganie, a także zastosowanie odpowiednich jodków lub diiodków arylowych umożliwiło w/w zespołowi na otrzymanie szeregu pochodnych distyrylo-arylowych i odpowiednich krótkołańcuchowych polimerów zawierających rozszerzony układ π -sprzężonych wiązań podwójnych (aryl = fenylen-, bifenylen-, fluorenylen-) [145]. Związki te charakteryzują się ciekawymi właściwościami fotofizycznymi (λ_{em} (nm) = 415–508) [145].

13. DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE/REAKCJA HECKA (REAKCJA TANDEMOWA)

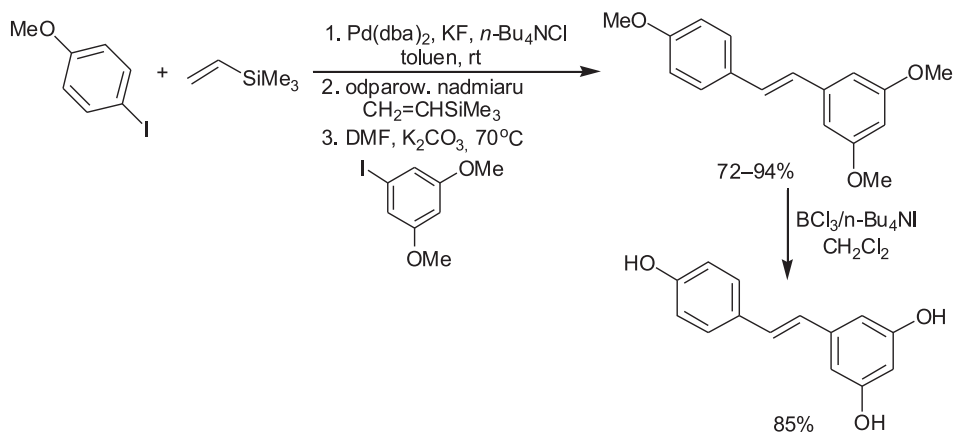
Synteza podstawionych alkenów możliwa jest również poprzez odwróconą, w porównaniu do uprzednio opisanej, sekwencję reakcji, tj. desililujące sprzęganie/reakcja Hecka, z użyciem trimetylowinylosilanu jako substratu w obecności katalizatora palladowego (Schemat 30) [146]. Pierwszy etap sekwencji reakcji – desililujące sprzęganie zachodzi w toluenie, wobec fluorku potasu przy 5–6-cio krotnym nadmiarze trimetylowinylosilanu, i powoduje powstanie z halogenku aryłowego, jego winylowej pochodnej.



Schemat 30. Synteza (*E*)-stilbenów poprzez sekwencję: desililujące sprzęganie/reakcja Hecka
 Scheme 30. Synthesis of (*E*)-stilbenes via desilylative coupling/Heck reaction

W drugim etapie pochodna winylowa związku aromatycznego, po usunięciu nadmiaru winylosilanu poprzez odparowanie, jest poddawana reakcji Hecka z odpowiednim halogenkiem organicznym wobec zasady (K_2CO_3), co prowadzi do podstawienia atomu w pozycji β w grupie winylowej i powstania z wysoką wydajnością (60–96%) dipodstawionego alkenu (Schemat 30) [146]. Ta sekwencja reakcji

pozwala na otrzymanie symetrycznie i niesymetrycznie podstawionych alkenów. Została z powodzeniem zastosowana w syntezie występującego w produktach naturalnych resweratrolu (Schemat 31) [146].

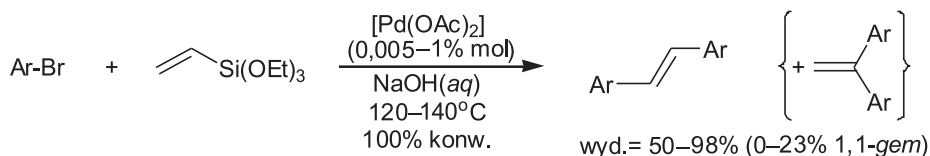


Schemat 31. Synteza resweratrolu poprzez sekwencję: desilylujące sprzężenie/reakcja Hecka
 Scheme 31. Synthesis of resveratrol *via* desilylative coupling/Heck reaction

Związek ten, występujący m.in. w skórze winogron, czarnej porzeczki i morwy, jest bardzo skutecznym przeciwutleniaczem, nietoksycznym fungicydem i posiada właściwości przeciwdziałania zawałowi serca. Ta metoda pozwala na jego syntezę z wydajnością 85% (Schemat 31) [146].

Wydajność reakcji zależy przede wszystkim od całkowitego przereagowania halogenku arylowego w pierwszym etapie (duży nadmiar winylosilanu) i dokładnego usunięcia nadmiaru winylosilanu przed następnym etapem sekwencji reakcji. Natomiast wysoka regio- oraz stereoselektywność zależy w dużej mierze od zawady przestrzennej występującej w użytych substratach (Schemat 30) [146]. Pewne niedogodności tego procesu to konieczność usuwania nadmiaru winylosilanu po pierwszym etapie i przebieg reakcji w układzie heterogenicznym (KF nie rozpuszcza się w toluenie).

Przedstawiona sekwencja reakcji: desilylujące sprzężenie/reakcja Hecka, może być również przeprowadzana w roztworze wodnym [147]. Przebiega ona w obecności octanu palladu(II), jako katalizatora, oraz wodorotlenku sodu, jako aktywatora, i pozwala na syntezę (*E*)-1,2-diaryloetenów nawet w dużej skali z wysoką wydajnością (50–98%), przy zastosowaniu stosunkowo tanich odczynników (Schemat 32, 33) [147].



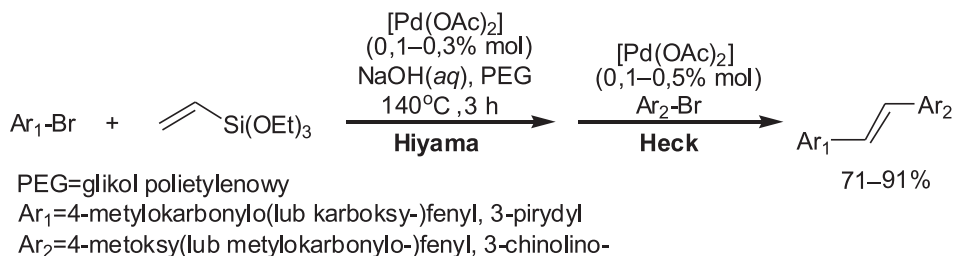
Ar=4-metoksy(dimetyloamino-, karboksy- lub metylokarbonylo-)fenyl, 3-chinolino-, 3-pirydyl

Schemat 32. Synteza symetrycznych (*E*)-1,2-diaryloetylenów poprzez sekwencję:
desililujące sprzęganie/reakcja Hecka

Scheme 32. Synthesis of symmetrical (*E*)-1,2-diarylethenes by desilylative coupling/Heck reaction sequence

Powstawanie w syntezie symetrycznych (*E*)-1,2-diaryloetenów pewnych ilości 1,1-*gem*-dipodstawionych alkenów można znacznie ograniczyć poprzez dodanie do środowiska reakcji glikolu polietylenowego (PEG, Mw = 2000), dobrze poprawiającego selektywność reakcji (Schemat 32) [147].

Ta sekwencja reakcji, poprzez kolejne dodawanie halogenków organicznych, pozwala również na syntezę niesymetrycznych (*E*)-1,2-diaryloetenów z wysokimi wydajnościami (71–91%) (Schemat 33) [147].



Schemat 33. Synteza niesymetrycznych (*E*)-1,2-diaryloetylenów poprzez sekwencję:
desililujące sprzęganie/reakcja Hecka (reakcja tandemowa)

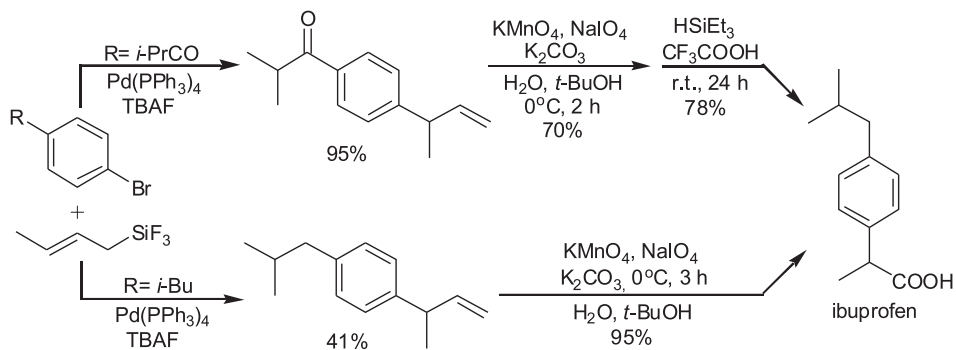
Scheme 33. Synthesis of unsymmetrical (*E*)-1,2-diarylethenes by desilylative coupling/Heck reaction sequence (tandem reaction)

Pomimo stosunkowo wysokiej temperatury reakcji, jej niewątpliwą zaletą jest stosowanie nietoksycznego środowiska wodnego, NaOH jako „niefluorkowego” aktywatora oraz możliwość stosowania bromków arylowych lub heteroarylowych, a nawet związków zawierających jako podstawnik grupę karboksylową (Schemat 33) [147].

14. DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE/UTLENIANIE (IBUPROFEN)

Zastosowanie w reakcji desililującego sprzęgania allilo(trifluoro)silanów pozwala na γ -selektywne allilowanie halogenków organicznych, w obecności kompleksów palladu(0), oraz TBAF-u jako źródła jonów fluorkowych. Bardzo wysoka

γ -selektywność allilo(trifluoro)silanów może być wytłumaczona zmianą nukleofilowości na atomie γ -węgla produktu pośredniego z pięciokoordynacyjnym atomem krzemu w allilosilanie, powstałym po nukleofilowym ataku jonu fluorkowego. Dzięki wysokiej chemoselektywności tej reakcji, sekwencja: γ -selektywne allilowanie halogenu arylowych (desililujące sprzężenie)/utlenianie znalazła zastosowanie w syntezie związku o właściwościach przeciwzapalnych – ibuprofenu (Schemat 34) [20, 148].

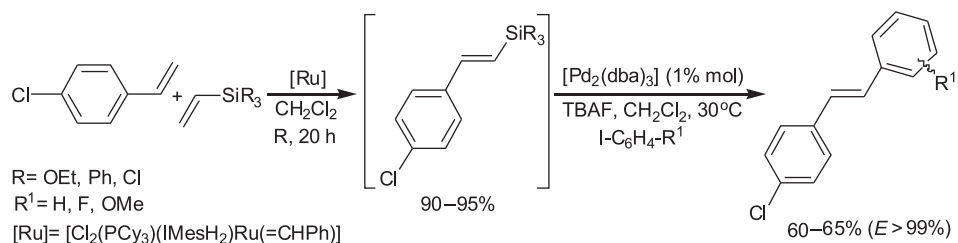


Schemat 34. Synteza ibuprofenu
Scheme 34. Synthesis of ibuprofene

Ta sekwencja reakcji cechuje się również bardzo wysoką wydajnością, nieznacznie zależną od wybranej drogi syntezy, związanej z rodzajem użytych substratów (78–95%) (Schemat 34) [20, 148].

15. MIĘDZYCZĄSTECZKOWA METATEZA KRZYŻOWA/DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE

Metateza krzyżowa 4-chlorostyrenu z winylosilanami, w obecności katalizatora Grubbsa II generacji ($\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)(\text{IMesH}_2)\text{Ru}(\text{=CHPh})$), prowadzi z wysoką wydajnością (90–95%) i stereoselektywnością (>99%) do otrzymania podstawionych (*E*)-styrylosilanów. Zaletą tej reakcji jest bardzo wysoka preferencja do sprzężenia krzyżowego (*cross*-) oraz prawie ilościowe powstawanie izomeru (*E*). W przypadku użycia równomolowych ilości substratów obserwuje się tylko śladowe ilości produktów homosprzęgania styrenów (Schemat 35) [149].

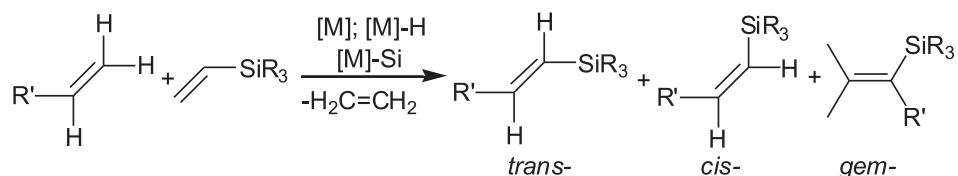


Schemat 35. Międzycząsteczkowa krzyżowa metateza/desililujące sprzężenie
Scheme 35. Intermolecular cross-metathesis/desilylative coupling

Tak powstałe (*E*)-styrylosilany, poddane reakcji desililującego sprzężenia z jodkami aryłowymi, w obecności kompleksów palladu, prowadzą do otrzymania niesymetrycznie podstawionych pochodnych (*E*)-stilbenu z wysoką wydajnością (60-65% i stereoselektywnością (>99% *E*) [149]. Wadą tej sekwencji reakcji są problemy z syntezą pochodnych alkenów o innej konfiguracji podwójnego wiązania oraz problemy z użyciem silanów zawierających grupy metylowe przy atomie krzemu. Wydajność drugiego etapu reakcji i jej szybkość można znacznie podwyższyć poprzez dodanie lepiej rozpuszczającego substraty THF-u lub poprzez przeprowadzenie w nim reakcji po uprzednim usunięciu rozpuszczalnika z pierwszego etapu [149].

16. SILILUJĄCE SPRZĘGANIE/DESILILUJĄCE SPRZĘGANIE

Jedną z bardziej interesujących sekwencji reakcji, stosowanych w syntezie podstawionych alkenów, jest silylujące sprzężenie/desililujące sprzężenie. Pierwszy jej etap, czyli reakcja silylującego sprzężenia (zwana też „Metatezą Marcinića”), przebiega najczęściej w obecności wodorkowego kompleksu rutenu (np.: [RuH(Cl)-(CO)(PPh₃)₃]) z wydzieleniem etylenu i prowadzi do powstania podstawionych alkenylosilanów (Schemat 36) [10, 13, 150].

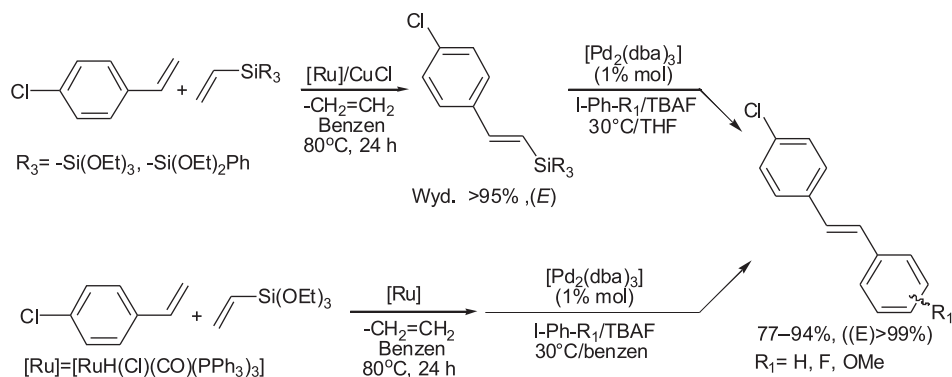


gdzie: [M] = Ru, Rh, Ir; R' = SiR₃, OR, OCOR, alkil, fenyl

Schemat 36. Reakcja silylującego sprzężenia alkenów z winylosilanami
Scheme 36. Silylative coupling reaction of alkenes with vinylsilanes

W reakcji tej następuje rozerwanie wiązania =C-H w alkenie oraz =C-Si w winylosilanie i wytworzenie nowego *cis*-, *trans*- lub *gem*-alkenylosilanu [12, 150]. Przebieg tej reakcji w dużej mierze zależy od rodzaju użytego katalizatora, podstaw-

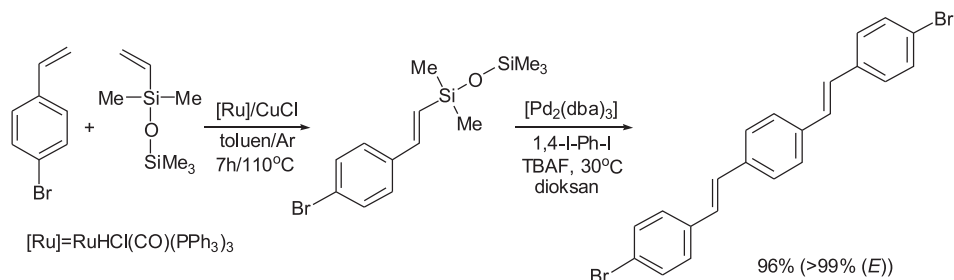
ników w stosowanych substratach oraz temperatury reakcji i często prowadzi do otrzymania oczekiwanego produktu z bardzo wysoką wydajnością i regio- lub stereoselektywnością [12, 150]. Zastosowanie jej w sprzęganiu styrenów z winylosilanami jest przeprowadzane w obecności wodorkowego kompleksu rutenu ($[\text{RuH}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$) i charakteryzuje się bardzo wysoką regio- oraz stereoselektywnością (>99%) (Schemat 37) [149].



Schemat 37. Sekwencja reakcji: silylujące sprzężenie/desilylujące sprzężenie w syntezie stilbenów
 Scheme 37. Sequential silylative coupling/desilylative coupling in the stilbene synthesis

W zależności od ilości użytego katalizatora i ewentualnie kokatalizatora (CuCl) reakcja ta często przebiega prawie ilościowo, dając izomer (*E*) (Schemat 37) [149]. Odpowiedni dobór ilości reagentów ogranicza konkurencyjną reakcję homosprzężania. Drugi etap, czyli desilylujące sprzężenie, pozwala na transformację tak otrzymanych styrylosilanów w reakcji z halogenkami aryłowymi w symetryczne lub niesymetryczne *trans*-stilbeny. Reakcja ta, w obecności kompleksu palladu(0) oraz TBAF-u, przebiega z bardzo wysoką wydajnością (77–94%) oraz stereoselektywnością (>99%) już w temperaturze pokojowej. Reakcje te mogą być przeprowadzane bez izolacji produktów pośrednich (ang. „one-pot”) (Schemat 37) [149]. Dodanie do mieszniny reakcyjnej przed drugim etapem THF-u (lub zastąpienie nim benzenem) znacznie przyspiesza desilylujące sprzężenie, ze względu na lepszą rozpuszczalność substratów. Podwyższenie temperatury reakcji i zwiększenie ilości katalizatora zwiększa szybkość pierwszego i drugiego etapu. Zatem obydwa wzajemnie uzupełniające się procesy katalityczne prowadzą do wydajnej syntezy podstawowych alkenów.

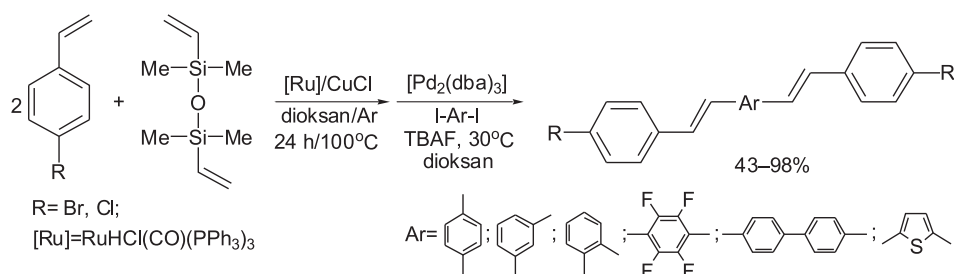
Zastosowanie reakcji silylującego sprzężenia pentametylowinyloksanu z *p*-bromostyrenem w pierwszym etapie, a następnie desilylującego sprzężenia tak otrzymanego produktu z 1,4-dijodobenzenem w drugim etapie prowadzi do otrzymania 1,4-bis((*E*)-4-bromostyrylo)benzeny (Schemat 38) [151].



Schemat 38. Otrzymywanie 1,4-bis((*E*)-4-bromostyrylo)benzenu
Scheme 38. Synthesis of 1,4-bis((*E*)-4-bromostyryl)benzene

Drugi etap tej sekwencji reakcji zachodzi z bardzo wysoką stereoselektywnością (>99% (*E*)) i wydajnością (>96%), nawet przy niewielkiej ilości użytego katalizatora palladowego (0,2%) (Schemat 38) [151].

Podobne rezultaty uzyskano przy zastosowaniu 1,3-diwinylotetrametylodisiloksanu w pierwszym etapie w/w sekwencji reakcji i odpowiednich diodoarenów w drugim etapie. Przeprowadzona sekwencja reakcji pozwoliła na otrzymanie szeregu *p*-bromo-(lub chloro)podstawionych pochodnych distyryloarenów z niemal 100% stereoselektywnością i często z bardzo wysoką wydajnością (82–98%) (Schemat 39) [151].



Schemat 39. Synteza bis((*E*)-4-bromo(lub chloro)styrylo)arenów
Scheme 39. Synthesis of bis((*E*)-4-bromo(or chloro)styryl)arenes

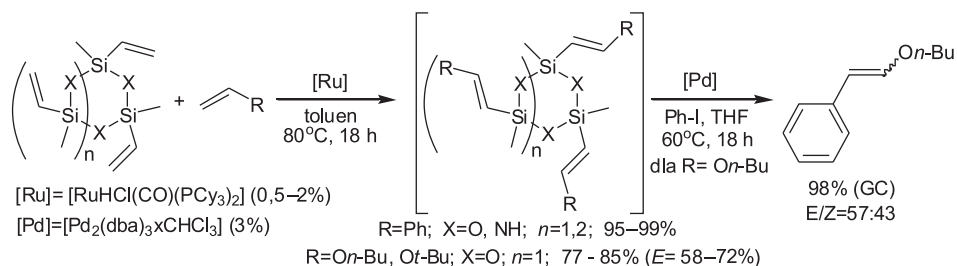
Stosunkowo niskie wydajności obserwowano jedynie w przypadku użycia 1,4-dijodotetrafluorobenzenu (43–51%) [151].

Niektóre związki tego typu były otrzymywane na drodze reakcji Wittiga i Wittiga-Hornera – z niską jednak wydajnością i bardzo niską stereoselektywnością. Natomiast zastosowanie reakcji katalitycznych, takich jak np. Hecka czy też Suzuki, prowadzi do otrzymania produktów z wysoką stereoselektywnością i wydajnością, jednakże poważną wadą tych metod jest bardzo wysoki koszt stosowanych substratów.

Produkty tych reakcji są często mało rozpuszczalne w medium reakcyjnym i wypadają z niego ilościowo (np. 1,4-(*p*-halostyrylo)benzen, 4,4'-bis(*p*-halostyrylo)bifenyl), co dodatkowo znacznie ułatwia ich izolację (Schemat 39) [151].

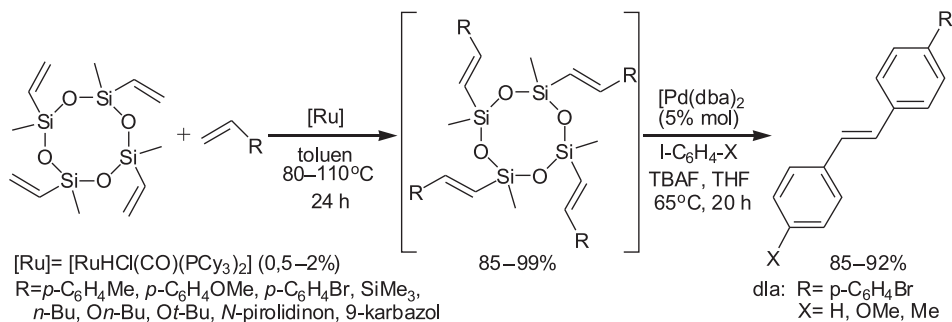
Związki tego typu mogą służyć jako bloki budulcowe w syntezie różnych polimerów zawierających układ sprzężonych wiązań podwójnych (PPV). Ponadto układ takich wiązań wykazuje ciekawe właściwości fotofizyczne (fotochemiczna izomerizacja *trans-cis*, fotoaddycja itd.).

Zamiast prostołańcuchowych winylosilanów w reakcji sililującego sprzężenia, można użyć również 1,3,5-trimetylo-1,3,5-triwinylocyklotrisiloksanu lub 1,3,5,7-tetrametylo-1,3,5,7-tetrawinylocyklotetrasiloksanu (Schemat 40) [152].



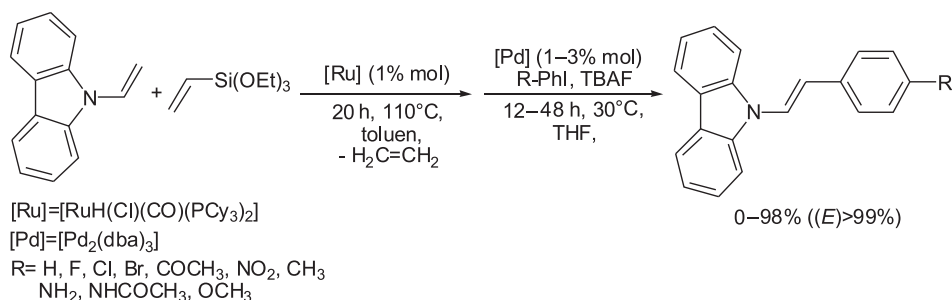
Schemat 40. Sekwencja reakcji: sililujące sprzężenie/desililujące sprzężenie w syntezie pochodnych alkenów
 Scheme 40. Sequential silylative coupling/desilylative coupling in the synthesis of alkene derivatives

Zastosowane winylocyklosiloksany jak i winylocyklosilazany wykazują wyjątkowo korzystny stosunek ilości, mogących ulegać sprzężeniu, grup winylowych do masy odchodzącej w drugim etapie części sililowej. Ponadto funkcjonalizowane winylocyklosiloksany można łatwo oczyścić przy użyciu chromatografii kolumnowej. Winylocyklosiloksany i winylocyklosilazany ulegają sililującemu sprzężeniu ze styrenami z bardzo wysoką wydajnością (95–99%) i mogą być wykorzystane w desililującym sprzężeniu z halogenkami alkilowymi (Schemat 40) [152] bądź aryłowymi (85–92%) (Schemat 41) [153]. Ze względu na zawadę przestrzenną, w przypadku użycia halogenków arylowych, reakcja ta przebiega z bardzo wysoką regio- oraz stereoselektywnością i prowadzi do symetrycznie lub niesymetrycznie podstawionych stilbenów (Schemat 41) [153]. Przeprowadzenie tych sekwencji reakcji bez izolacji produktów pośrednich (ang. „one-pot”) znacznie skraca czas syntezy i nie wpływa znacząco na ich wydajność (Schemat 39, 41).



Schemat 41. Sekwencja reakcji: sililujące sprzężenie/desililujące sprzężenie w syntezie stilbenów
 Scheme 41. Sequential silylative coupling/desilylative coupling in the stilbenes synthesis

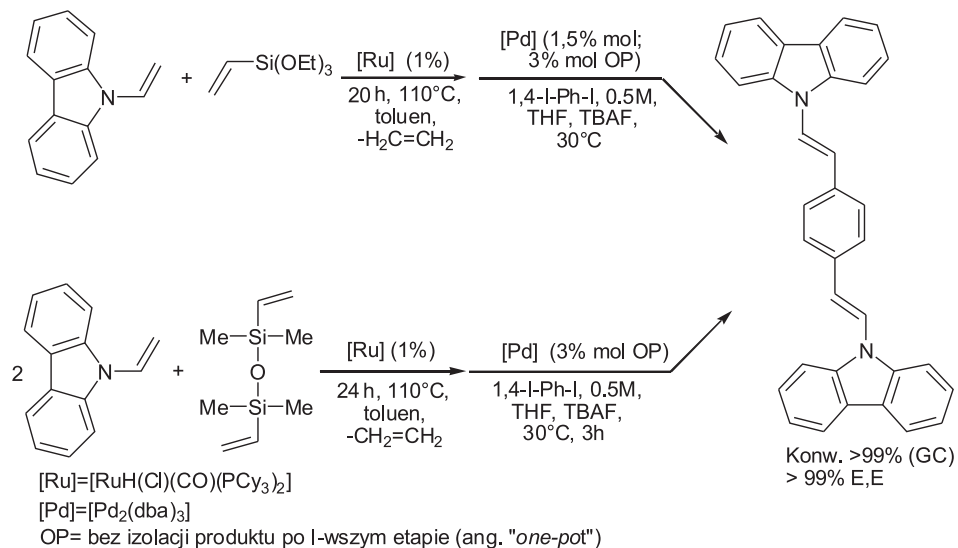
Zastosowany w pierwszym etapie sekwencji wodorkowy kompleks rutenu ([RuHCl(CO)(PCy₃)₂]) okazał się bardzo efektywny w reakcji sililującego sprzężenia. Jako jedyny okazał się efektywny również w reakcji sililującego sprzężenia 9-winylokarbazolu z trietoksywinylosilanem (Schemat 42) [154].



Schemat 42. Sekwencja reakcji: sililujące sprzężenie/desililujące sprzężenie w syntezie (*E*)-9-styrylokarbazolu
 Scheme 42. Sequential silylative coupling/desilylative coupling in the (*E*)-9-styrylcarbazole synthesis

Tak powstały (*E*)-*N*-9-(2-trietoksywinylo)winylokarbazol w reakcji desililującego sprzężenia wobec kompleksu palladu(0) prowadzi do powstania szeregu *para*-podstawionych pochodnych (*E*)-9-styrylokarbazolu o interesujących właściwościach optoelektronowych (np. izomeryzacja *cis-trans*) [154, 155]. W reakcjach sililującego sprzężenia karbazoli z winylosilanami wodorkowy kompleks rutenu z tryfenylofosfiną jako ligandem ([RuH(Cl)(CO)(PPh₃)₃]), okazał się mało aktywny [154]. Natomiast reakcja metatezy krzyżowej karbazoli z winylosilanami, wobec kompleksu karbenowego Grubbsa I-wszej generacji, nie zachodziła w ogóle, a wobec kompleksu Grubbsa II-giej generacji obserwowano tylko niewielkie ilości produktu [154]. Zatem reakcja sililującego sprzężenia w tym układzie okazała się najbardziej użyteczna. Pochodne styrylokarbazoli zostały również otrzymane w sekwencji reakcji, sililujące sprzężenie/desililujące sprzężenie bez izolacji produktów pośrednich. Prze-

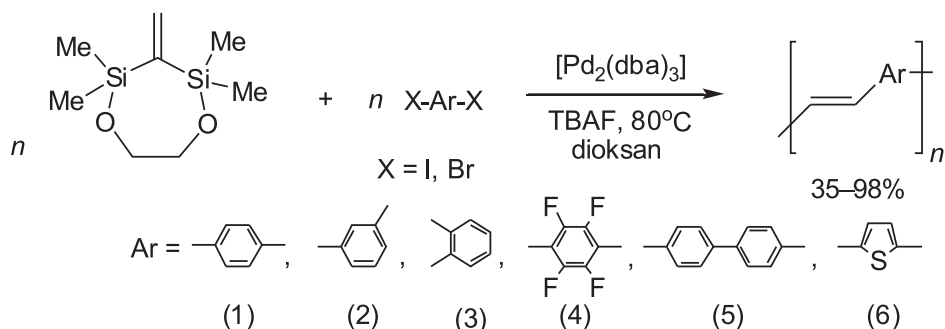
prorowadzone badania pozwoliły na zastosowanie w/w sekwencji w dwuetapowej i jednoetapowej („one-pot”) syntezie 1,4-bis[(*E*)-(9*H*-karbazolo-9-yl)winylo]benzenu (Schemat 43) [155].



Schemat 43. Sekwencja reakcji: silylujące sprzężenie/desilylujące sprzężenie w syntezie 1,4-bis[(*E*)-(9*H*-karbazolo-9-yl)winylo]benzenu
 Scheme 43. Sequential silylative coupling/desilylative coupling in the 1,4-bis[(*E*)-(9*H*-carbazol-9-yl)vinyl]benzene synthesis

Związek ten o niemal płaskiej strukturze posiada wysoko sprzężony układ wiązań podwójnych i wykazuje wysoką fluorescencję [155].

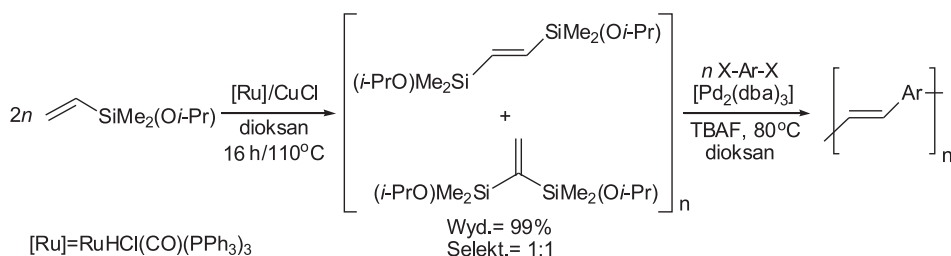
Jednym z ciekawszych zastosowań sekwencji: silylujące sprzężenie/desilylujące sprzężenie jest jej użycie w syntezie pochodnych poli(aryleno-winylenowych) (PAV). Związki tego typu mają szereg zastosowań, jako składniki chociażby diod emitujących światło, plastikowych laserów, baterii słonecznych czy też tranzystorów organicznych. Związki te można otrzymać poprzez desilylujące sprzężenie 1,1-bis(silylo)etenu (2,2,4,4-tetrametylo-1,5-dioksa-3-metyleno-2,4-disilacykloheptanu; [156]), otrzymanego na drodze silylującego sprzężenia wobec kompleksu wodorkowego rutenu ([RuH(Cl)(CO)(PPh₃)₃]), z odpowiednimi dihalogenoarenami (Schemat 44) [157].



Schemat 44. Sekwencja reakcji: sililujące sprzężenie/desililujące sprzężenie w syntezie polimerów aryleno-winylenowych (PAV)

Scheme 44. Sequential silylative coupling/desilylative coupling in the poly(arylenevinylene)s synthesis (PAV)

Reakcje desililującego sprzężenia, w przypadku użycia *para*-dijodoarenów, przebiegają prawie ilościowo już w temperaturze pokojowej (wypadają z roztworu w postaci nierozpuszczalnych osadów). Reakcje te przebiegają efektywnie także z bromkami aryłowymi, jednakże ze względu na ich jak i 1,1-bis(sililo)etenu (reakcja zachodzi poprzez przegrupowanie) niższą reaktywność w temperaturze pokojowej, wymagane jest prowadzenie ich w wyższej temperaturze (Schemat 44). Zastosowanie dimetyloizopropoksywinylosilanu, jako substratu w tej sekwencji reakcji, również prowadzi do otrzymania odpowiednich pochodnych poli(arylenowinylenowych) (Schemat 45) [157].



Schemat 45. Sekwencja reakcji: sililujące sprzężenie/desililujące sprzężenie w syntezie PAV
 Scheme 45. Sequential silylative coupling/desilylative coupling in the PAV synthesis (“one-pot”)

Reakcje sililującego homosprzężania dimetyloizopropoksywinylosilanu prowadzą do mieszaniny produktów *trans*-1,2- oraz *gem*-1,1-bis(sililo)alkenu (1:1) z wysoką wydajnością (99%). Ze względu na obecność w mieszaninie reakcyjnej znacznej ilości *gem*-1,1-bis(sililo)alkenu, drugi etap sekwencji reakcji, tj. desililujące sprzężenie z dihaloarenami wobec kompleksów palladu(0), wymaga również podwyższonej temperatury. Te sekwencje reakcji zarówno dwuetapowe (z izolacją produktów pośrednich) jak i jednoetapowe (bez izolacji produktów pośrednich), prowadzące do syntezy pochodnych PAV, przebiegają z porównywalną wydajnością (43–98%) i regio- oraz stereoselektywnością (Schemat 45) [157].

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania nad reakcją desililującego sprzęgania pozwoliły na opracowanie szeregu sekwencji reakcji, w tym reakcji następczych, „tandemowych” oraz „one-pot”. Reakcje te pozwalają w sposób bardzo prosty i efektywny na otrzymywanie ze związków krzemoorganicznych, związków organicznych, nierzadko o skomplikowanej budowie przestrzennej. Ze względu na niską masę cząsteczkową, łatwość otrzymywania, stabilność (podczas chromatograficznego oczyszczania), łatwość aktywacji i reakcji z halogenkami organicznymi, przekształcanie grup odchodzących w mało szkodliwe produkty uboczne, związki krzemoorganiczne stanowią atrakcyjne substraty w syntezie organicznej, w tym związków biologicznie aktywnych. Na szczególną uwagę zasługuje wysoka wydajność i bardzo wysoka stereoselektywność reakcji desililującego sprzęgania umożliwiająca otrzymywanie związków o ściśle określonej konfiguracji absolutnej.

PODZIĘKOWANIE

W przygotowaniu pracy wykorzystano pomoc finansową KBN: grant PBZ-KBN 118/T09/17 z Ministerstwa Edukacji i Nauki. Szczególne podziękowania pragnę przekazać Panu Prof. dr hab. B. Marcińcowi za cenne uwagi w trakcie prowadzonych prac doświadczalnych i podczas przygotowywania manuskryptu.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts. Innovations in Organic Synthesis*, John Wiley, Chichester, 1995.
- [2] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457.
- [3] A. Hallberg, C. Westerlund, *Chem. Lett.*, 1982, 1993.
- [4] K. Kikukawa, K. Ikenaga, F. Wada, T. Matsuda, *Chem. Lett.*, 1983, 1337.
- [5] K. Ikenaga, K. Kikukawa, T. Matsuda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1986, 1959.
- [6] K. Ikenaga, S. Matsumoto, K. Kikukawa, T. Matsuda, *Chem. Lett.*, 1988, 873.
- [7] J. Yoshida, K. Tamao, H. Yamamoto, T. Kakui, T. Uchida, M. Kumada, *Organometallics*, 1982, **1**, 542.
- [8] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 918.
- [9] R.H. Grubbs (Ed.), *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [10] B. Marciniec, C. Pietraszuk, *Curr. Org. Chem.*, 2003, **7**, 691.
- [11] B. Marciniec, C. Pietraszuk, [w:] R.H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley/VCH, 2003, p. 13 (Chapter 2).
- [12] B. Marciniec, M. Zaidlewicz, C. Pietraszuk, I. Kownacki. *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II*, A.R. Katritzky, R.J.K. Taylor, Elsevier Science, Amsterdam, 2005.
- [13] B. Marciniec, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 943.
- [14] Y. Nishihara, K. Ikegashira, A. Mori, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 4075.
- [15] Y. Hatanaka, K. Matsui, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 2403.

- [16] Y. Nishihara, K. Ikegashira, A. Mori, T. Hiyama, *Chem. Lett.*, 1997, 1233.
- [17] P. Bertus, U. Halbes, P. Pale, *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, 4391.
- [18] S.E. Denmark, S.A. Tymonko, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 9151.
- [19] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, 1988, **29**, 97.
- [20] Y. Hatanaka, Y. Ebina, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 7075.
- [21] Y. Hatanaka, K. Goda, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 1279.
- [22] Y. Hatanaka, K. Goda, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 6511.
- [23] H. Matsuhashi, Y. Hatanaka, M. Kuroboshi, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 1539.
- [24] T. Hiyama, H. Matsuhashi, A. Fujita, M. Tanaka, K. Hirabayashi, M. Shimizu, A. Mori, *Organometallics*, 1996, **15**, 5792.
- [25] H. Matsuhashi, S. Asai, K. Hirabayashi, Y. Hatanaka, A. Mori, T. Hiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, **70**, 1943.
- [26] J.-Y. Lee, G.C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 5616.
- [27] K.H. Shukla, D.J. Boehmler, S. Bogaczyk, B.R. Duvall, W.A. Peterson, W.T. McElroy, P. DeShong, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 4183.
- [28] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Chem. Lett.*, 1989, 2049.
- [29] Y. Hatanaka, S. Fukushima, T. Hiyama, *Tetrahedron*, 1992, **48**, 2113.
- [30] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 268.
- [31] Y. Hatanaka, S. Fukushima, T. Hiyama, *Chem. Lett.*, 1989, 1711.
- [32] K. Tamao, K. Kobayashi, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 6051.
- [33] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 2719.
- [34] K. Takahashi, T. Minami, Y. Ohara, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 8263.
- [35] Y. Hatanaka, K. Goda, Y. Okahara, T. Hiyama, *Tetrahedron*, 1994, **50**, 8301.
- [36] Y. Hatanaka, K. Goda, T. Hiyama, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **465**, 97.
- [37] K. Takahashi, T. Minami, Y. Ohara, T. Hiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **68**, 2649.
- [38] T. Minami, A. Nishimoto, M. Hanaoka, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 9505.
- [39] H. Matsuhashi, Y. Hatanaka, M. Kuroboshi, T. Hiyama, *Heterocycles*, 1996, **42**, 375.
- [40] K. Gouda, E. Hagiwara, Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 7232.
- [41] E. Hagiwara, K. Gouda, Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 439.
- [42] K. Shibata, K. Miyazawa, Y. Goto, *Chem. Commun.*, 1997, 1309.
- [43] M.E. Mowery, P. DeShong, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 1684.
- [44] M.E. Mowery, P. DeShong, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 2137.
- [45] T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 1673.
- [46] M.E. Mowery, P. DeShong, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 3266.
- [47] S.E. Denmark, J.Y. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5821.
- [48] K. Hirabayashi, J. Kawashima, Y. Nishihara, A. Mori, T. Hiyama, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 299.
- [49] S.E. Denmark, D. Wehrli, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 565.
- [50] H.M. Lee, S.P. Nolan, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 2053.
- [51] S.E. Denmark, D. Wehrli, J.Y. Choi, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 2491.
- [52] S.E. Denmark, L. Neuville, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 3221.
- [53] H.M. Lee, S.P. Nolan, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 2053.
- [54] K. Hirabayashi, A. Mori, J. Kawashima, M. Suguro, Y. Nishihara, T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 5342.
- [55] S.E. Denmark, W. Pan, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 61.
- [56] S.E. Denmark, Z. Wang, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **624**, 372.
- [57] A. Mori, M. Suguro, *Synlett.*, 2001, 845.
- [58] K. Hoosoi, K. Nozaki, T. Hiyama, *Chem. Lett.*, 2002, 138.
- [59] Y. Nakao, T. Oda, A.K. Sahoo, T. Hiyama, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **687**, 570.

- [60] T. Koike, A. Mori, *Synlett.*, 2003, 1850.
- [61] W.T. McElroy, P. DeShong, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 4779.
- [62] S. Riggleman, P. DeShong, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 8106.
- [63] W.M. Seganish, P. DeShong, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 1137.
- [64] C. Wolf, R. Lerebours, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 1147.
- [65] A.K. Sahoo, T. Oda, Y. Nakao, T. Hiyama, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 1715.
- [66] W.M. Seganish, P. DeShong, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 4379.
- [67] W.M. Seganish, P. DeShong, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 6790.
- [68] M. Shindo, K. Matsumoto, K. Shishido, *Synlett.*, 2005, 176.
- [69] P. Pierrat, P. Gros, Y. Fort, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 697.
- [70] W.M. Seganish, M.E. Mowery, S. Riggleman, P. DeShong, *Tetrahedron* 2005, **61**, 2117.
- [71] R. Lerebours, C. Wolf, *Synthesis*, 2005, 2287.
- [72] T.T. Jayanth, M. Jeganmohan, C.-H. Cheng, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 2921.
- [73] D. Domin, D. Benito-Garagorri, K. Mereiter, J. Frohlich, K. Kirchner, *Organometallics*, 2005, **24**, 3957.
- [74] Y. Nakao, H. Imanaka, A.K. Sahoo, A. Yada, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6952.
- [75] W.M. Seganish, C.J. Handy, P. DeShong, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 8948.
- [76] S.E. Denmark, C.R. Butler, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 63.
- [77] E.-C. Son, H. Tsuji, T. Saeki, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2006, **79**, 492.
- [78] Y. Nakao, A.K. Sahoo, A. Yada, J. Chen, T. Hiyama, *Science & Techn. of Adv. Materials*, 2006, **7**, 536.
- [79] S.E. Denmark, J.D. Baird, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 793.
- [80] E. Alacid, C. Najera, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 945.
- [81] J.-H. Li, C.-L. Deng, Y.-X. Xie, *Synthesis* 2006, 969.
- [82] E. Alacid, C. Najera, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 2085.
- [83] A. Gordillo, E. de Jesus, C. Lopez-Mardomingo, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 3517.
- [84] W.M. Seganish, P. DeShong, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 3951.
- [85] W.T. McElroy, P. DeShong, *Tetrahedron*, 2006, **62**, 6945.
- [86] A.S.-Y. Lee, Y.-T. Chang, S.-F. Chu, K.-W. Tsao, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 7085.
- [87] S.E. Denmark, J.M. Kallemeyn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15958.
- [88] Y. Nakao, H. Imanaka, J. Chen, A. Yada, T. Hiyama, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 585.
- [89] S.E. Denmark, R.C. Smith, S.A. Tymonko, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 5730.
- [90] C. Pan, M. Liu, L. Zhao, H. Wu, J. Ding, J. Cheng, *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 1685.
- [91] E. Alacid, C. Najera, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 2315.
- [92] S.E. Denmark, Z. Wu, *Org. Lett.*, 1999, **9**, 1495.
- [93] R. Walsh, *Acc. Chem. Res.*, 1981, **14**, 246.
- [94] S.E. Denmark, L. Neuville, M.E.L. Christy, S.A. Tymonko, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 8500.
- [95] T. Hiyama, Y. Hatanaka, *Pure & Appl. Chem.*, 1994, **66**, 1471.
- [96] T. Hiyama, *Organosilicon Compounds in Cross-coupling Reaction*, [w:] *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*, F. Diederich, P.J. Stang (eds) Wiley-VCH: Weinheim, 1998, str. 421.
- [97] T. Hiyama, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **653**, 58.
- [98] T. Hiyama, *Overview of Other Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Protocols*, [w:] *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, E. Negishi (eds) Wiley&Sons, Inc., 2002, 285.
- [99] T. Hiyama, E. Shirakawa, *Topics in Curr. Chem.*, 2002, **219**, 61.
- [100] C.J. Handy, A.S. Manoso, W.T. McElroy, W.M. Seganish, P. DeShong, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 12201.
- [101] C. Chuit, R.J.P. Corriu, C. Reye, J.C. Young, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1371.

- [102] H. Matsubashi, M. Kuroboshi, Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 6507.
- [103] S.E. Denmark, R.F. Sweis, D. Wehrl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 4865.
- [104] S.E. Denmark, R.F. Sweis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6439.
- [105] S.E. Denmark, R.F. Sweis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 4876.
- [106] S.E. Denmark, R.F. Sweis, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 835.
- [107] S.E. Denmark, R.F. Sweis, *Chem. Pharm. Bull.*, 2002, **50**, 1531.
- [108] S.E. Denmark, M.H. Ober, *Aldrichimica Acta* 2003, **36**, 75.
- [109] S.E. Denmark, R.F. Sweis, *Organosilicon Compounds in Cross-coupling Reaction*, [w:] *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, 2nd Ed.*, F. Diederich, (eds) Wiley-VCH: Weinheim, 2004, str. 163.
- [110] S.E. Denmark, J.D. Baird, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 4954.
- [111] Y. Nakao, J. Chen, M. Tanaka, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 11694.
- [112] K. Takahashi, T. Minami, Y. Ohara, T. Hiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **68**, 2649.
- [113] T. Hiyama, *Pure & Appl. Chem.*, 1996, **68**, 609.
- [114] K.A. Horn, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 1317.
- [115] S.E. Denmark, Z. Wang, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 1073.
- [116] B.M. Trost, Z.T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 12726.
- [117] H. Katayama, K. Taniguchi, M. Kobayashi, T. Sagawa, T. Minami, F. Ozawa, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **645**, 192.
- [118] H. Katayama, M. Nagao, T. Nishimura, Y. Matsui, Y. Fukuse, M. Wakioka, F. Ozawa, *Macromolecules*, 2006, **39**, 2039.
- [119] H. Katayama, M. Nagao, R. Moriguchi, F. Ozawa, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **676**, 49.
- [120] H. Katayama, M. Nagao, F. Ozawa, M. Ikegami, T. Arai, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 2699.
- [121] C. Thiot, M. Schmutz, A. Wagner, C. Mioskowski, *Chem. Eur. J.* 2007, **13**, 8971.
- [122] S.E. Denmark, W. Pan, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 1119.
- [123] S.E. Denmark, W. Pan, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 4163.
- [124] B.M. Trost, Z.T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 30.
- [125] S.E. Denmark, T. Kobayashi, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 5153.
- [126] S.E. Denmark, H.-C. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3737.
- [127] M. Suginome, H. Kinugasa, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 8635.
- [128] S.E. Denmark, S.-M. Yang, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 1749.
- [129] S.E. Denmark, S.-M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 2102.
- [130] S.E. Denmark, S.-M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 15196.
- [131] S.E. Denmark, S.-M. Yang, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 9695.
- [132] K. Itami, M. Mineno, T. Kamei, J. Yoshida, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 3635.
- [133] T. Nokami, Y. Tomida, T. Kamei, K. Itami, J. Yoshida, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 729.
- [134] J.C. Ma, D.A. Dougherty, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 1303.
- [135] B.M. Trost, M.R. Machacek, Z.T. Ball, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 1895.
- [136] S.E. Denmark, J.M. Kallemeyn, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 2839.
- [137] S.E. Denmark, S.A. Tymotko, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 8004.
- [138] S.E. Denmark, S. Fujimori, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 8971.
- [139] G.D. Daves, A. Hallberg, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 1433.
- [140] K. Itami, T. Nokami, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5600.
- [141] K. Itami, T. Nokami, Y. Ishimura, K. Mtsudo, T. Kamei, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11577.
- [142] K. Itami, T. Kamei, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14670.
- [143] H. Gao, J.A. Katzenellenbogen, R. Garg, C. Hansch, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 723.
- [144] K. Itami, Y. Ushiogi, T. Nokami, Y. Ohashi, J. Yoshida, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 3695.

- [145] K. Itami, Y. Ohashi, J. Yoshida, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 2778.
- [146] T. Jeffery, B. Ferber, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 193.
- [147] A. Gordillo, E. de Jesus, C. Lopez-Mardomingo, *Chem. Commun.*, 2007, 4056.
- [148] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Synlett.*, 1991, 845.
- [149] W. Prukała, M. Majchrzak, C. Pietraszuk, B. Marciniak, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **254**, 58.
- [150] B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2374.
- [151] W. Prukała, M. Majchrzak, K. Posala, B. Marciniak, *Synthesis*, 2008, 3047.
- [152] Y. Itami, B. Marciniak, M. Kubicki, *Organometallics*, 2003, **22**, 3717.
- [153] B. Marciniak, J. Waehner, P. Pawluć, M. Kubicki, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **265**, 25.
- [154] B. Marciniak, M. Majchrzak, W. Prukała, M. Kubicki, D. Chadyniak, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 8550.
- [155] W. Prukała, B. Marciniak, M. Majchrzak, M. Kubicki, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 1107.
- [156] P. Pawluć, B. Marciniak, G. Hreczycho, B. Gaczewska, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 370.
- [157] W. Prukała, P. Pawluć, K. Posala, B. Marciniak, *Synlett.*, 2008, **1**, 41.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 czerwca 2008

**ROZWÓJ STRUKTURY POROWATEJ WĘGLI
AKTYWNYCH NA DRODZE AKTYWACJI
FIZYCZNEJ I CHEMICZNEJ WĘGLI KOPALNYCH**

DEVELOPMENT OF THE POROUS STRUCTURE OF
ACTIVE CARBONS OBTAINED BY PHYSICAL
AND CHEMICAL ACTIVATION OF FOSSIL COALS

Piotr Nowicki*, Helena Wachowska

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
Zakład Chemii i Technologii Węgla
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
e-mail: piotrnow@amu.edu.pl

Abstract

Wprowadzenie

1. Prekursory węgla aktywnych
2. Proces karbonizacji
3. Proces aktywacji
 - 3.1. Aktywacja fizyczna
 - 3.2. Aktywacja chemiczna

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr Piotr Nowicki jest adiunktem w Zakładzie Chemii i Technologii Węgla na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Stopień magistra uzyskał w 2004 r., a tytuł doktora w 2008 r. na Wydziale Chemii UAM.

Jego tematyka badawcza koncentruje się wokół wytwarzania i badania właściwości fizyko-chemicznych nowych rodzajów sorbentów węglowych, ze szczególnym uwzględnieniem węgla aktywnych modyfikowanych azotem.

Jest współautorem 18 publikacji w czasopismach o zasięgu krajowym i międzynarodowym oraz 25 prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych.



Prof. dr hab. Helena Wachowska jest kierownikiem Zakładu Chemii i Technologii Węgla na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Stopień magistra uzyskała w 1963 r., doktora – 1970, dr hab. – 1981, tytuł naukowy profesora – 1996, od 2003 profesor zwyczajny.

Główne zainteresowania naukowe to: chemia i technologia węgla, technologia chemiczna oraz preparatyka węgla aktywnych, ich modyfikacja, charakterystyka i zastosowanie (m.in. w ochronie środowiska i elektrochemii).

Jest autorką i współautorką ponad 110 artykułów naukowych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz ponad 100 komunikatów i referatów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

ABSTRACT

Increasing interest in sorption materials is stimulated by the development of new industrial technologies and the necessity to meet the increasingly restrictive standards aimed at the environment protection. From among the available range of sorption products, of the greatest importance are adsorbents obtained from coal, in particular active carbons.

The growing use of active carbons is a consequence of the readily available resources, their high mechanical and chemical resistance and easy degradability. Certain applications of active carbon require high adsorption capacity or high selectivity, therefore, many attempts have been undertaken to obtain sorbents showing well-developed surface area and enhanced sorption capacity towards certain adsorbates. These properties can be achieved by physical and chemical activation.

This paper presents the review of literature on the methods of chemical and physical activation of coal and the effects of particular parameters of these processes on the textural properties of the active carbon obtained. Much attention has been paid to the process of chemical activation.

Keywords: active carbons, carbonization, activation

Słowa kluczowe: węgle aktywne, karbonizacja, aktywacja

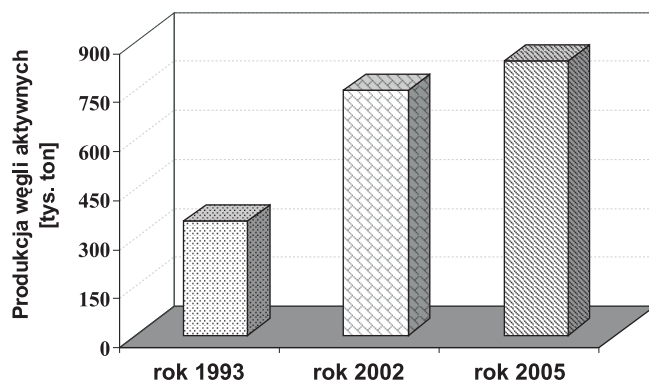
WPROWADZENIE

Adsorbenty węglowe, ze względu na swoje wyjątkowe właściwości strukturalne i powierzchniowe, są stosowane w wielu nowoczesnych technologiach przemysłowych. Sorbenty te tworzą szeroką gamę produktów o różnym stopniu rozwinięcia powierzchni, do których zaliczamy m.in. nanorurki węglowe, sadze, syntetyczne adsorbenty węglowe oraz aktywowane włókna węglowe [1–4]. Jednak największym zainteresowaniem spośród sorbentów węglowych cieszą się obecnie węgle aktywne. Gwałtowny rozwój przemysłu w drugiej połowie XX wieku, jak również rosnące wymagania odnośnie ochrony środowiska naturalnego spowodowały, iż zapotrzebowanie na węgle aktywne wzrastało z roku na rok. W krajach przodujących gospodarczo węgle aktywne są stosowane na szeroką skalę i trudno dziś znaleźć jakąkolwiek gałąź przemysłu, w której nie byłyby one używane. Stosuje się je między innymi jako adsorbenty do usuwania zanieczyszczeń z fazy gazowej i ciekłej, jako katalizatory, nośniki katalizatorów, wymiennicze jonowe oraz jako materiały elektrodowe dla kondensatorów elektrochemicznych [5–13].

Tak szerokie spektrum wykorzystania węgla aktywnych wynika z ich unikalnych właściwości fizykochemicznych, będących pochodną dwóch czynników: silnie rozwiniętej powierzchni właściwej oraz heteroatomów wbudowanych w ich strukturę, głównie tlenu, azotu i siarki. Dlatego też węgle aktywne poddaje się różnego rodzaju modyfikacjom, mającym na celu poprawę ich właściwości kwasowo-zasadowych, katalitycznych lub adsorpcyjnych [14–17].

1. PREKURSORY WĘGLI AKTYWNYCH

Stale zwiększający się popyt na węgle aktywne spowodował gwałtowny wzrost ich produkcji. W okresie obejmującym lata 1993–2002 nastąpiło podwojenie światowej produkcji węgla aktywnych (Rys. 1) [18]. Według raportu przygotowanego przez Roskill Consulting Group Ltd [19], zużycie węgla aktywnych będzie się nadal zwiększać, średnio o 30 tysięcy ton rocznie. Wzrost zapotrzebowania na sorbenty węglowe stymuluje rozwój badań nad poszukiwaniem nowych surowców do ich produkcji, a także nad udoskonaleniem dotychczasowych i opracowaniem nowoczesnych technologii wytwarzania węgla aktywnych.



Rysunek 1. Światowa produkcja węgla aktywnych w latach 1993–2005
 Figure 1. The world production of activated carbons, 1993–2005

Prekursorami węgla aktywnych mogą być dowolne materiały zawierające węgiel w połączeniach organicznych, takie jak: drewno, torf, węgle kopalne, osłony nasienne lub tworzywa sztuczne [20–26]. Spośród wymienionych powyżej surowców, znaczenie przemysłowe miały do tej pory jedynie drewno, torf, węgle brunatne i kamienne oraz łupiny kokosów [18]. Wzrastające zapotrzebowanie na węgle aktywne, kurczenie się zasobów surowców nieodnawialnych, a także aspekty ekologiczne sprawiły, iż coraz częściej rozpatruje się możliwość wykorzystania do produkcji sorbentów wszelkiego rodzaju odpadów roślinnych i przemysłowych. Są to między innymi: trociny, słoma, kolby kukurydzy, zużyte opony oraz żywice syntetyczne [27–31].

Właściwości fizykochemiczne, a tym samym przeznaczenie produktu końcowego, w dużej mierze zależą od rodzaju surowca użytego do jego produkcji. „Dobry” prekursor powinien charakteryzować się przede wszystkim [32]:

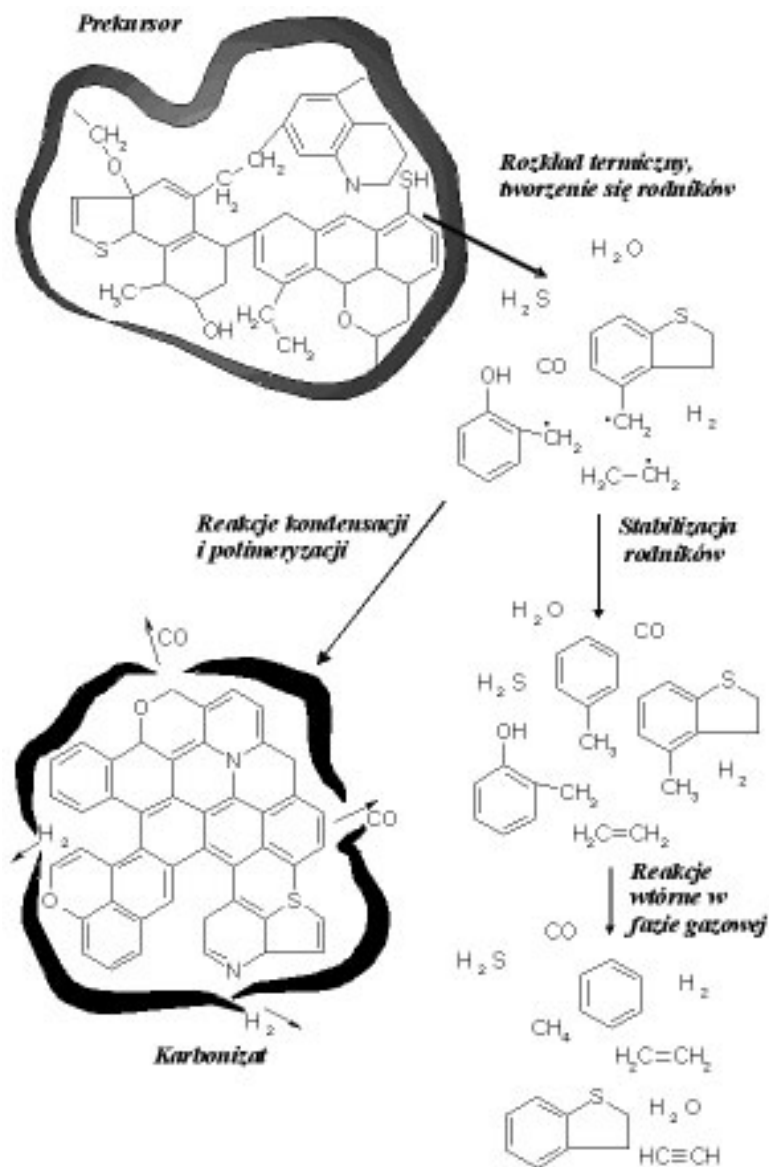
- wysoką zawartością węgla pierwiastkowego,
- niską zawartością części lotnych oraz substancji mineralnej,
- wysoką wytrzymałością mechaniczną i termiczną,
- łatwą dostępnością oraz niską ceną.

Niestety, większość z prekursorów jednocześnie wszystkich powyższych wymagań nie spełnia, dlatego też poddaje się je obróbce wstępnej – karbonizacji.

2. PROCES KARBONIZACJI

Podczas karbonizacji, nazywanej również pirolizą, prekursor poddaje się rozkładowi w podwyższonej temperaturze, w atmosferze gazu obojętnego [18]. Działanie energii cieplnej prowadzi do rozerwania najmniej trwałych wiązań chemicznych oraz generowania wolnych rodników (Rys. 2). Część z wytworzonych rodników rekombinuje z wodorem występującym w układzie, ulegając tym samym stabiliza-

cji. Prowadzi to do powstania bogatych w wodór, lotnych i ciekłych produktów karbonizacji. W czasie pirolizy zachodzą także reakcje polimeryzacji i polikondensacji, w wyniku czego powstaje jednolita masa karbonizatu, o wysokiej zawartości węgla pierwiastkowego. Gazy i pary wydzielające się podczas karbonizacji przyczyniają się do wytworzenia systemu porów w tworzącym się karbonizacie [33].



Rysunek 2. Schemat procesów zachodzących podczas pirolizy
Figure 2. Scheme of processes occurring during pyrolysis

Właściwości fizykochemiczne uzyskanego karbonizatu zależą od kilku istotnych czynników, przede wszystkim od rodzaju surowca wyjściowego, szybkości wzrostu temperatury, temperatury końcowej procesu karbonizacji, czasu karbonizacji, a także atmosfery i ciśnienia w jakich prowadzony jest proces karbonizacji [18, 32, 34].

Celem procesu karbonizacji jest uporządkowanie materiału węglowego oraz wytworzenie tzw. pierwotnej struktury porowatej, która będzie dalej rozwijana podczas aktywacji. Uporządkowanie to może nastąpić tylko wtedy, gdy prekursor zostanie ogrzany do temperatury umożliwiającej zerwanie nietrwałych wiązań chemicznych oraz oddestylowanie lotnych produktów jego rozkładu. Znaczący wpływ na strukturę porowatą karbonizatu ma też szybkość osiągania temperatury końcowej [18]. Szybki wzrost temperatury powoduje intensywne wydzielanie się składników lotnych, w wyniku czego otrzymujemy karbonizat, charakteryzujący się małym uporządkowaniem, wysokim udziałem dużych mezoporów i makroporów, niską gęstością oraz małą wytrzymałością mechaniczną.

Istotny wpływ na strukturę porowatą produktów karbonizacji ma również czas ich wygrzewania w końcowej temperaturze karbonizacji [18, 34]. Powinien on być tak długi, aby mogły zakończyć się podstawowe reakcje rozkładu termicznego oraz powstała wstępna struktura porowata.

Na właściwości teksturalne karbonizatu znaczny wpływ mają również atmosfera i ciśnienie, w jakich prowadzi się proces pirolizy [34]. Mają one bowiem wpływ na rozkład termiczny materiału, a także na przebieg reakcji wtórnych pomiędzy produktami pirolizy. Przepływ gazu przez reaktor umożliwia usuwanie wydzielających się produktów gazowych, dzięki czemu znacznie wzrasta reaktywność karbonizatu. Efekt ten można spotęgować, wprowadzając do układu niewielkie ilości H_2O i CO_2 [34].

Proces karbonizacji prowadzi się zazwyczaj w atmosferze gazu obojętnego, ale można go również przeprowadzić w warunkach próżniowych lub pod zwiększonym ciśnieniem. Struktura porowata karbonizatu uzyskanego w próżni jest jednak znacznie słabiej rozwinięta, w porównaniu z karbonizatem uzyskanym pod ciśnieniem atmosferycznym [35]. Badania Rodrigueza-Valero [36] wykazały natomiast, że podczas procesu prowadzonego pod zwiększonym ciśnieniem uzyskuje się lepszą wydajność oraz większą gęstość karbonizatu, w porównaniu z materiałem otrzymanym w klasycznych warunkach karbonizacji. Różnice te nie są jednak wystarczająco duże, aby zrekompensować dodatkowy koszt, jakim jest cena instalacji wysokociśnieniowej.

Struktura porowata karbonizatów, niezależnie od zastosowanego wariantu karbonizacji, nie jest na tyle dobrze rozwinięta, aby można było stosować je jako adsorbenty. Jest to spowodowane między innymi zablokowaniem części porów przez węgiel amorficzny lub niecałkowicie usunięte produkty rozkładu termicznego substancji węglowej. Dlatego też, w celu odblokowania istniejących oraz wytworzenia nowych porów, produkty karbonizacji poddaje się procesowi aktywacji [34].

3. PROCES AKTYWACJI

Obecnie znanych jest wiele sposobów otrzymywania węgla aktywnych, jednak wszystkie opierają się na jednym z dwóch podstawowych mechanizmów, tj. aktywacji fizycznej (nazywanej również termiczną) lub aktywacji chemicznej. Metody te znacznie różnią się między sobą, dlatego też uzyskiwane węgle aktywne prezentują zgoła odmienne właściwości strukturalne i powierzchniowe.

3.1 AKTYWACJA FIZYCZNA

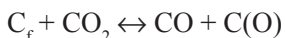
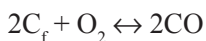
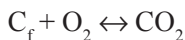
Aktywacja fizyczna jest procesem dwuetapowym, obejmującym karbonizację prekursora, a następnie aktywację uzyskanego karbonizatu za pomocą gazowego utleniacza. W przypadku gdy obydwa etapy odbywają się jednocześnie, aktywację nazywamy „bezpośrednią” (ang. *direct activation*) [18].

Proces aktywacji fizycznej prowadzi się w wysokiej temperaturze (około 800–1000°C), za pomocą takich utleniaczy, jak: O₂, H₂O, CO₂ lub mieszaniny tych reagentów [37–38]. Aktywacja materiału węglowego odbywa się przez częściowe utlenianie jego powierzchni za pomocą cząsteczek aktywatora oraz usuwanie atomów węgla w formie tlenku i ditlenku węgla. Gazyfikacja materiału prowadzi do odblokowania istniejących porów, które były dotąd niedostępne dla cząsteczek adsorbentu, jak również generowania nowych mikroporów oraz ich poszerzania do mezoporów. Dzięki temu, uzyskane węgle aktywne posiadają dobrze rozwiniętą strukturę porowatą.

Właściwości teksturalne produktów aktywacji zależą przede wszystkim od rodzaju surowca i aktywności czynnika aktywującego użytych do aktywacji. Duży wpływ ma również temperatura procesu. Spośród wymienionych aktywatorów najbardziej reaktywnym wobec substancji węglowej jest tlen, najmniej zaś ditlenek węgla.

Aktywacja za pomocą tlenu jest procesem drogim, silnie egzotermicznym i trudnym do kontrolowania, dlatego też nie znajduje większego zastosowania w przemyśle. Jest ona jednak często stosowana w skali laboratoryjnej, w celu uzyskania węglowych sit molekularnych o bardzo dobrych zdolnościach sorpcyjnych, jak również sorbentów o wąskim i ściśle zdefiniowanym rozkładzie porów [18].

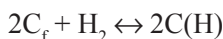
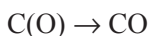
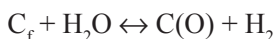
Mechanizm aktywacji za pomocą tlenu jest bardzo skomplikowany i nie do końca poznany. Przyjmuje się jednak, że opiera się on na trzech podstawowych reakcjach:



gdzie C(O) to tzw. „*surface oxygen complexes*”, które pełnią rolę inhibitora procesu aktywacji, ponieważ blokują centra reakcyjne C_f , występujące na powierzchni węgla, (tzw. „*free carbon site*”, czyli wolne, niezrównoważone energetycznie atomy węgla) [39].

Znacznie większe znaczenie przemysłowe ma aktywacja za pomocą pary wodnej i ditlenku węgla. Jest to proces endotermiczny, a tym samym łatwiejszy do kontrolowania. Mimo znacznych podobieństw, mechanizm reakcji obu czynników z substancją węglową jest nieco inny.

Przyjmuje się, że podczas aktywacji parą wodną zachodzą następujące reakcje [40]:

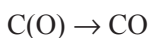
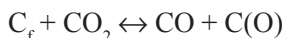


Wydzielający się podczas procesu gazyfikacji wodór pełni rolę inhibitora reakcji pomiędzy parą wodną i substancją węglową, ponieważ przyczynia się do usuwania powierzchniowych kompleksów tlenowych C(O), a ponadto ulega dysocjacyjnej chemisorpcji na powierzchni węgla, tworząc kompleksy C(H) i blokując tym samym dostęp kolejnym cząsteczkom pary wodnej do centrów aktywnych C_f .

Właściwości teksturalne węgla aktywnych otrzymanych w wyniku aktywacji parą wodną, są w bardzo dużym stopniu uwarunkowane pochodzeniem i strukturą chemiczną surowca wyjściowego, jak również zawartością substancji mineralnej, której to przypisuje się rolę katalizatora procesu gazyfikacji. Szczególnie efektywnymi katalizatorami są tlenki metali alkalicznych i przejściowych, a także tlenki metali ziem rzadkich [41]. Jednak niektóre substancje mineralne, na przykład fosfor, dają efekt przeciwny [39].

Znaczny wpływ na rozwój struktury porowatej węgla ma także stopień wypału materiału węglowego (tzw. „*burn-off*”) podczas aktywacji. Jego zwiększanie sprzyja bowiem lepszemu rozwinięciu powierzchni właściwej i struktury mikroporowatej węgla, jak również przyczynia się do poszerzania średnicy mikroporów, które przy wysokich wartościach „*burn-off*” (około 70–80%) ulegają przekształceniu w mezopory [18].

Podczas aktywacji za pomocą ditlenku węgla zachodzą głównie reakcje:



Tlenek węgla, wydzielający się podczas aktywacji, jest czynnikiem inhibującym proces, ponieważ przyczynia się on do usuwania kompleksów tlenowych C(O)

z powierzchni węgla. Proces zgazowania materiału węglowego podczas aktywacji ditlenkiem węgla zachodzi z intensywnością o 30% niższą niż w przypadku pary wodnej. Istotne różnice pomiędzy tymi aktywatorami przejawiają się również w parametrach fizykochemicznych produktów aktywacji. Aktywacja za pomocą CO₂ pozwala uzyskać sorbenty charakteryzujące się wyższą zawartością ugrupowań tlenowych na powierzchni niż materiały aktywowane parą wodną [42]. Grupy tlenowe wytworzone podczas aktywacji CO₂ wykazują ponadto wyższą stabilność termiczną. Badania Rodrigueza-Reinoso [43] oraz Linaresa-Solano [44] wykazały, iż aktywacja ditlenkiem węgla prowadzi głównie do powstawania mikroporów o małej średnicy, natomiast aktywacja parą wodną sprzyja generowaniu supermikroporów i mezoporów, a przy wyższych wartościach stopnia wypału, nawet makroporów. Z badań Linaresa-Solano [44] wynika ponadto, iż substancja mineralna zawarta w materiale węglowym, nie zawsze wywiera korzystny wpływ na kształtowanie się struktury porowatej. Czasami stanowi ona jedynie bierny chemicznie balast, pogarszający zdolności sorpcyjne uzyskanych węgli aktywnych.

3.2 AKTYWACJA CHEMICZNA

Drugim powszechnie znanym sposobem otrzymywania węgli aktywnych jest aktywacja chemiczna. W przeciwieństwie do aktywacji fizycznej, jest ona procesem jednoetapowym, podczas którego prekursor zaimpregnowany lub wymieszany fizycznie z czynnikiem aktywującym poddawany jest obróbce termicznej w atmosferze gazu obojętnego. Najczęściej używanymi czynnikami aktywującymi, a zarazem jedynymi stosowanymi dotąd na skalę przemysłową, są chlorek cynku, kwas fosforowy(V) oraz wodorotlenek potasu [18]. W warunkach laboratoryjnych stosuje się również NaOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, AlCl₃, FeCl₃, CuCl₂ i NH₄Cl [45–48].

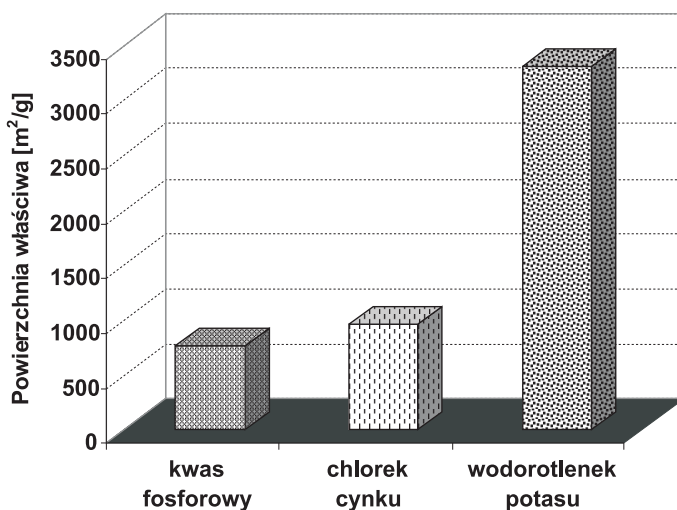
Zdecydowanie większa reaktywność czynników aktywujących, stosowanych podczas aktywacji chemicznej, pozwala na pominięcie etapu karbonizacji, obniżenie temperatury oraz skrócenie czasu aktywacji. Inne zalety tej metody to przede wszystkim możliwość uzyskania węgli aktywnych z dużą wydajnością, charakteryzujących się silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą i ściśle zdefiniowaną strukturą porowatą oraz bardzo niską zawartością popiołu.

Jedyną wadą aktywacji chemicznej jest jej wysoki koszt, wynikający z użycia drogich i korozyjnych czynników aktywujących oraz z konieczności wprowadzenia dodatkowego etapu obróbki węgla, jakim jest usunięcie nadmiaru czynnika aktywującego i produktów ubocznych poprzez odmywanie.

Na właściwości teksturalne i powierzchniowe węgli aktywnych uzyskanych w wyniku aktywacji chemicznej wpływa kilka parametrów, m.in. rodzaj surowca i czynnika aktywującego, stosunek wagowy prekursor/aktywator, temperatura i czas aktywacji.

Wybór prekursora jest dość istotnym zagadnieniem, ponieważ warunkuje on dobór pozostałych parametrów procesu aktywacji. Dlatego, przed wyborem mate-

riału wyjściowego, należy zastanowić się nad oczekiwanymi właściwościami fizykochemicznymi produktu końcowego oraz jego potencjalnym zastosowaniem. Równie ważną kwestią jest wybór czynnika aktywującego. Każdy z wymienionych powyżej aktywatorów reaguje z danym prekursorem w inny sposób, prowadząc do uzyskania węgla aktywnych o odmiennych właściwościach teksturalnych i powierzchniowych (Rys. 3) [49].



Rysunek 3. Wpływ rodzaju czynnika aktywującego na wielkość powierzchni właściwej węgla aktywnych otrzymanych z węgla kamiennego [49]

Figure 3. The effect of the kind of activating agent on surface areas of activated carbons obtained from bituminous coal [49]

Zróżnicowanie to wynika z odmiennego charakteru chemicznego czynników aktywujących. H_3PO_4 czy też $ZnCl_2$, które zgodnie z teorią Lewisa są kwasami, reagują z tlenowymi grupami funkcyjnymi obecnymi w aktywowanym materiale, katalizując w ten sposób procesy jego dehydratacji i dehydrogenacji. Efektem tego jest postępująca karbonizacja i aromatyzacja szkieletu węglowego oraz wytwarzanie struktury porowatej. Efektywność aktywacji za pomocą tego typu aktywatorów spada wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia prekursora, dlatego też stosuje się je głównie do aktywacji ligniny, torfu, drewna oraz niskouwęglonych węgla kopalnych [50].

Wodorotlenki sodu lub potasu, jako zasady, reagują bezpośrednio z atomami węgla, katalizując w ten sposób procesy odwodornienia i utleniania, prowadzące do formowania się struktury porowatej. Dlatego mogą one być z powodzeniem wykorzystane do otrzymywania węgla aktywnych o bardzo dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej i strukturze porowatej, z materiałów o mocno uporządkowanej strukturze i wysokiej zawartości węgla pierwiastkowego, takich jak antracyty [51].

Pierwszym czynnikiem aktywującym, wykorzystywanym do produkcji węgla aktywnych metodą aktywacji chemicznej, był chlorek cynku. Była to metoda wysoce

efektywna i wydajna, dlatego też wykorzystywano ją na skalę przemysłową do lat siedemdziesiątych XX wieku. Jednak, ze względu na zbyt dużą uciążliwość dla środowiska naturalnego, została ona stopniowo wycofana z użycia. Obecnie stosuje się ją tylko w krajach azjatyckich, głównie w Chinach [18]. Mechanizm aktywacji za pomocą $ZnCl_2$ jest o wiele mniej skomplikowany niż procesy zachodzące podczas aktywacji fizycznej. W początkowym stadium aktywacji $ZnCl_2$ zachodzi reakcja hydrolizy, prowadząca do zwiększenia elastyczności oraz pęcznienia ziaren prekursora, przy czym intensywność tych zmian jest wprost proporcjonalna do ilości dodanego aktywatora. Chlorek cynku ogranicza tworzenie się smół podczas obróbki termicznej, zapobiegając tym samym kurczeniu się ziaren prekursora i obniżeniu wydajności produktu końcowego. W ten sposób uzyskuje się węgle aktywne charakteryzujące się wyższą pojemnością sorpcyjną oraz większą średnicą porów, w porównaniu z materiałami otrzymywanymi podczas aktywacji fizycznej. Wykazują one jednak niższą odporność mechaniczną.

Znacznie bardziej przyjazną środowisku i równie skuteczną metodą produkcji węgla aktywnych jest aktywacja za pomocą H_3PO_4 . W początkowej fazie aktywacji, kiedy mieszanina niskouwęglonego prekursora i H_3PO_4 jest ogrzewana do temperatury około $200^\circ C$, kwas fosforowy powoduje hydrolizę wiązań glikozydowych hemicelulozy oraz rozerwanie wiązań eterowych ligniny, występujących w prekursorze. Ponadto zachodzą procesy dehydratacji, degradacji i kondensacji materiału wyjściowego, a także intensywne wydzielanie się tlenków węgla i metanu [18]. W temperaturze około $150^\circ C$ rozpoczyna się proces tworzenia struktury mikroporowatej, osiągający maksimum w temperaturze około $350^\circ C$. Podczas dalszej obróbki termicznej, w wyniku reakcji kwasu fosforowego i celulozy, powstają estry fosforanowe, katalizujące proces sieciowania cząsteczek celulozy, powodując tym samym rozszerzanie się struktury prekursora i generowanie nowych porów. W temperaturze około $250^\circ C$, na skutek poszerzania mikroporów, zaczyna się rozwijać struktura mezoporowata, osiągając wartość maksymalną w temperaturze około $500\text{--}550^\circ C$ [39]. Dalszy wzrost temperatury prowadzi do zrywania wiązań poprzecznych utworzonych przez estry fosforanowe i aromatyzacji aktywowanego materiału, w efekcie czego następuje kurczenie się ziaren materiału oraz degradacja struktury porowatej [52].

Bardzo duży wpływ na właściwości teksturalne oraz wydajność węgla aktywowanych kwasem fosforowym, ma rodzaj gazu przepływającego przez reaktor podczas aktywacji. Aktywacja drewna za pomocą kwasu fosforowego(V), prowadzona w atmosferze powietrza lub azotu, pozwala uzyskać węgle aktywne o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej, przekraczającej $2100\text{ m}^2/\text{g}$, podczas gdy atmosfera CO_2 lub pary wodnej pozwala na osiągnięcie powierzchni rzędu $1500\text{--}1700\text{ m}^2/\text{g}$ [53]. Rodzaj gazu przepływającego przez reaktor determinuje również rozwój porowatości w aktywowanym materiale. Węgale aktywowane w atmosferze ditlenku węgla lub pary wodnej posiadają zrównoważoną ilość mikro- i mezoporów, w przeciwieństwie do materiałów wygrzewanych w powietrzu i azocie, w przypadku których dominują mikropory.

Stopień rozwinięcia struktury porowatej podczas aktywacji za pomocą kwasu fosforowego jest w bardzo dużym stopniu uzależniony od rodzaju surowca wyjściowego [54]. Efektywność aktywacji wyraźnie maleje wraz ze wzrostem uwęglania prekursora, np. aktywacja drewna dębowego pozwala osiągnąć powierzchnię właściwą około 1800 m²/g, podczas gdy w przypadku węgla kamiennego, w analogicznych warunkach uzyskuje się zaledwie 800 m²/g. Dlatego też H₃PO₄ stosuje się głównie do aktywacji materiałów o niskim stopniu uporządkowania i uwęglania, takich jak torf i drewno.

Zdecydowanie inny mechanizm reakcji z substancją węglową obserwuje się w przypadku kolejnego czynnika aktywującego, a właściwie grupy czynników, jaką stanowią wodorotlenki i węglany metali alkalicznych. Proces aktywacji za pomocą związków metali alkalicznych został opracowany i wprowadzony do produkcji przemysłowej już w roku 1970 przez naukowców z AMOCO Corporation (USA) [18]. Jednak dokładny mechanizm reakcji oraz wpływ poszczególnych parametrów procesu aktywacji na właściwości fizykochemiczne węgla aktywnych jest nadal obiektem badań naukowych, prowadzonych w wielu ośrodkach na świecie.

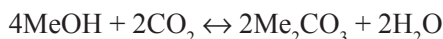
Szczegółowe badania dotyczące aktywacji węgla za pomocą związków metali alkalicznych przeprowadziła grupa hiszpańskich naukowców kierowana przez A. Linaresa-Solano [55–58]. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowali oni mechanizm aktywacji, który ogólnie można przedstawić następującym sumarycznym równaniem reakcji:



Szczegółowy przebieg procesu aktywacji jest jednak bardziej skomplikowany i obejmuje kilka następujących po sobie etapów. W pierwszej kolejności, na skutek reakcji pomiędzy wodorotlenkiem i materiałem węglowym, tworzą się kompleksy powierzchniowe, które stanowią potem centra aktywne podczas procesu gazyfikacji [49]. Wraz ze wzrostem temperatury, wodorotlenek jest redukowany przez węgiel do wolnego metalu:



Następnie metal wnika pomiędzy płaszczyzny grafenowe aktywowanego materiału, powodując przy tym ich rozszerzanie. Wzrost temperatury przyczynia się do gwałtownego, wybuchowego usuwania interkalowanego metalu spośród płaszczyzn grafenowych, co powoduje rozwój mikroporowatości. Intensywność tego procesu zależy od szybkości ogrzewania materiału węglowego oraz zawartości alkaliów. Dytlenek węgla wydzielający się podczas powyższej reakcji może reagować z pozostałością czynnika aktywującego według równania:

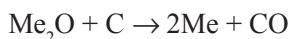


prowadząc tym samym do powstawania węglanu [57].

Jeśli surowiec użyty do aktywacji zawiera znaczne ilości wodoru w połączeniach alifatycznych lub aromatycznych, to mogą zachodzić dodatkowe reakcje opisane równaniami [59]:



Powstający w wyniku tych reakcji tlenek ulega redukcji do wolnego metalu wg równania:



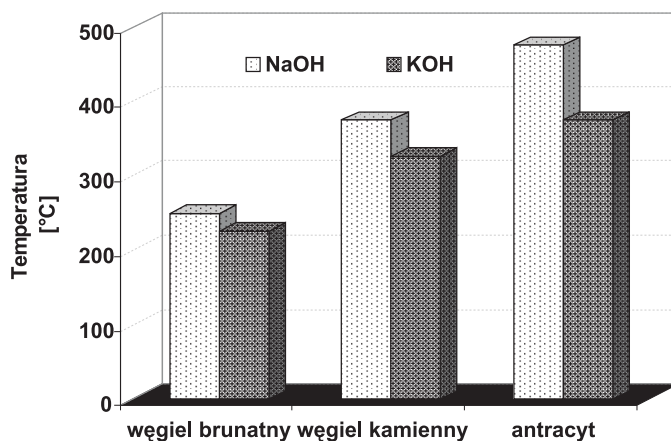
Nie można również wykluczyć, iż znaczny wpływ na kształtowanie struktury porowatej w procesie aktywacji mogą mieć katalityczne właściwości potasu i sodu. Metale alkaliczne są bowiem katalizatorami procesu gazyfikacji i mogą przyspieszać usuwanie kompleksów tlenowych z powierzchni węgla. Reakcje te mogą zachodzić w pobliżu atomów interkalowanego metalu lub jego klastrów, prowadząc do tworzenia się kanałów i zagłębień w aktywowanym materiale oraz do poszerzania średnicy istniejących już mikroporów. W ten sposób mogą powstawać mezopory, których średnica uzależniona jest od rozmiaru klastrów metali. Uważa się również, iż wodór, tlenki węgla oraz węglany powstające w trakcie aktywacji, są jedynie produktami reakcji wtórnych i dlatego nie przypisuje się im żadnej roli w procesie kształtowania struktury porowatej [39].

Właściwości fizykochemiczne węgla aktywnych, uzyskanych przez aktywację alkaliem, zależą od kilku istotnych parametrów. Do najważniejszych z nich zaliczamy: rodzaj prekursora i czynnika aktywującego, stosunek reagentów, temperaturę, czas trwania oraz atmosferę procesu, a także wielkość ziaren prekursora i zawartość substancji mineralnej [55–56].

Aktywacja za pomocą wodorotlenków i węglianów sodu i potasu, pozwala na uzyskanie węgla aktywnych o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej i dużej objętości porów, praktycznie z dowolnego materiału węglowego. Warunki procesu dobiera się jednak indywidualnie dla danego surowca, uwzględniając jego reaktywność i stopień uporządkowania struktury. Dla surowców bardziej reaktywnych, np. ligniny, polimerów, stosuje się odpowiednio łagodniejsze warunki procesu aktywacji (temp. 500–800°C) [47], niż dla materiałów o małej reaktywności, takich jak antracyt czy nanorurki (temp. 700–950°C) [51].

Bardzo duży wpływ na dobór pozostałych parametrów procesu aktywacji ma również wybór czynnika aktywującego. Z badań przeprowadzonych między innymi przez Linaresa-Solano i współpracowników [58] wynika, iż poszczególne związki metali alkalicznych różnią się między sobą reaktywnością wobec materiałów węglowych. Wyniki przez nich uzyskane wskazują, że wodorotlenek potasu jest znacznie bardziej reaktywnym czynnikiem aktywującym niż NaOH. Niezależnie od rodzaju

zastosowanego materiału wyjściowego, do zainicjowania reakcji pomiędzy NaOH i prekursorem, wymagana jest wyższa temperatura niż w przypadku KOH (Rys. 4). Różnica ta zwiększa się wraz ze wzrostem stopnia uporządkowania struktury prekursora, osiągając maksymalnie ok. 100°C, w przypadku aktywacji antracytu.



Rysunek 4. Zmiany temperatury inicjacji reakcji pomiędzy prekursorem i aktywatorem, w zależności od rodzaju surowca wyjściowego i czynnika aktywującego [58]
 Figure 4. Changing in the starting temperature of the reaction between precursor and activating agent depending on the kind of starting material and the kind of activating agent [58]

Badania grupy kierowanej przez Linaresa-Solano [57] wykazały, iż reaktywność aktywatora wobec substancji węglowej zależy zarówno od rodzaju metalu alkalicznego, jak również od postaci, w jakiej jest on używany podczas aktywacji. Aktywacja antracytu za pomocą wodorotlenku sodu w temperaturze 760°C pozwala uzyskać mikroporowate węgle aktywne o bardzo dobrze rozwiniętej strukturze porowatej, podczas gdy w przypadku Na_2CO_3 nie obserwuje się praktycznie żadnego działania aktywującego. Podobne wyniki dla Na_2CO_3 uzyskała grupa badawcza Hayashiego, która zajmowała się aktywacją różnego rodzaju osłon nasiennych oraz ligniny [46, 47, 60]. Dopiero aktywacja w temperaturze 900°C pozwala uzyskać materiały o powierzchni właściwej zbliżonej do 1000 m²/g. Świadczy to o konieczności zastosowania znacznie bardziej drastycznych warunków termicznych podczas aktywacji antracytu za pomocą węgla sodu, które pozwolą na redukcję Na_2CO_3 do wolnego metalu i umożliwią wytworzenie struktury porowatej.

Badania Hayashiego i współpracowników [47] wykazały ponadto, że podobnie jak w przypadku wodorotlenków, znacznie większą reaktywność i efektywność wykazuje czynnik aktywujący zawierający atomy potasu. Węgla aktywowane K_2CO_3 posiadają powierzchnię właściwą o około 1000 m²/g większą niż analogiczne materiały aktywowane węglanem sodu.

Kolejnym parametrem wpływającym na właściwości teksturalne węgli aktywnych jest stosunek wagowy prekursora do czynnika aktywującego. Albinia i Szczurek

[61] stosowali w procesie aktywacji mieszaninę KOH i antracytu w stosunku wagowym od 1:3 do 5:1. Wyniki ich badań wskazują na liniową zależność pomiędzy stopniem rozwinięcia powierzchni i wartością stosunku wagowego reagentów, w całym badanym przedziale. Aktywacja przy niskich stosunkach KOH/antracyt, tj. od 1:3 do 1:1, nie prowadzi jednak do otrzymania węgla o zadowalających parametrach teksturalnych. Dopiero stosunek KOH/prekursor powyżej 2:1 pozwala uzyskać materiały o powierzchni przekraczającej 1000 m²/g, osiągając maksymalnie 3681 m²/g przy stosunku wynoszącym 5:1.

Z kolei Otowa i współpracownicy [62], podczas badań aktywacji koksu naftowego stosowali mieszaninę reagentów KOH/koks w przedziale od 1:1 do 10:1. Powierzchnia właściwa oraz objętość porów dla uzyskanych węgla aktywnych zwiększały się wraz ze wzrostem stosunku wagowego reagentów, osiągając maksimum przy stosunku 4:1. Dalszy wzrost stosunku KOH/koks prowadził do pogorszenia się właściwości teksturalnych węgla.

Teng i Hsu [63] badając aktywację węgla bitumicznych za pomocą KOH wykazali, że optymalna wartość stosunku aktywator/prekursor zależy w dużym stopniu od temperatury procesu. Podczas aktywacji w temperaturze 700°C parametry strukturalne ulegały poprawie wraz ze wzrostem stosunku KOH/węgiel w przedziale od 1:1 do 6:1, po czym ulegały stopniowo pogorszeniu przy stosunku 7:1. Podczas aktywacji w temperaturze 800°C, optymalna wartość stosunku aktywator/prekursor wynosiła zaledwie 4,25.

Badania Lozano-Castello [55] wykazały, iż wzrost stosunku KOH/antracyt podczas aktywacji antracytu w temperaturze 700°C, powoduje nie tylko silniejszy rozwój powierzchni właściwej oraz objętości porów, ale wpływa również na rozkład objętości porów w funkcji ich średnicy. Węgla uzyskane przy niskich stosunkach KOH/antracyt (1:1, 2:1) charakteryzują się bowiem bardzo wąskim rozkładem porów i znacznym udziałem mikroporów w strukturze porowatej (około 93%), podczas gdy aktywacja przy wyższych stosunkach wagowych (np. 5:1), prowadzi do uzyskania materiałów o większej średnicy porów, w przypadku których mikropory stanowią jedynie 77% wszystkich porów.

Badaniem wpływu stosunku reagentów na właściwości teksturalne węgla aktywnych uzyskanych z antracytu zajmowali się również Nowicki i współpracownicy [64]. Badali oni aktywację antracytu za pomocą KOH i NaOH, przy stosunku wagowym od 1:1 do 6:1, w temperaturze 700 i 800°C (Tab. 1). Wielkość powierzchni właściwej oraz objętość porów, podobnie jak w przypadku badań Albiniaka [61], ulegała poprawie wraz ze wzrostem stosunku aktywator/antracyt, w całym badanym zakresie. Co ciekawe, inaczej niż w przypadku badań Tenga i Hsu [63], optymalny stosunek KOH/antracyt miał taką samą wartość – 6:1, niezależnie od temperatury aktywacji. Jedynie podczas aktywacji za pomocą NaOH w temperaturze 800°C, zaobserwowano obniżenie optymalnego stosunku reagentów do wartości 5:1. Z badań tych wynika również, że oba wodorotlenki wywierają nieco inny wpływ na kształtowanie się struktury porowatej węgla. Wraz ze wzrostem stosunku KOH/antracyt,

niezależnie od temperatury aktywacji, średnia średnica porów ulega zmniejszeniu, podczas gdy w przypadku węgla aktywowanych NaOH obserwuje się tendencję przeciwną. Węgle aktywowane KOH charakteryzują się ponadto mniejszym udziałem mikroporów niż analogiczne węgle uzyskane podczas aktywacji za pomocą NaOH. Zaobserwowano również, że w danej temperaturze, dla danego czynnika aktywującego, udział mikroporów kształtuje się na takim samym poziomie, niezależnie od wartości stosunku aktywator/prekursor.

Tabela 1. Zmiany powierzchni właściwej węgla aktywnych w zależności od stosunku wagowego czynnik aktywujący:węgiel [64]

Table 1. Changes in the surface area of activated carbons as a function of the weight ratio of activating agent to coal [64]

Stosunek wagowy KOH/antracyt	Temperatura aktywacji [°C]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Objętość całkowita porów [cm ³ /g]
1:1	700	588	0,29
2:1	700	1120	0,55
3:1	700	1457	0,71
4:1	700	1627	0,80
5:1	700	1876	0,91
6:1	700	2035	1,00
1:1	800	1122	0,57
2:1	800	1198	0,61
3:1	800	1855	0,94
4:1	800	1863	0,93
5:1	800	2067	1,02
6:1	800	2260	1,11

Z przedstawionych powyżej danych wynika, że optymalna wartość stosunku czynnik aktywujący/prekursor powinna być dobierana indywidualnie dla danego materiału i czynnika aktywującego, przy uwzględnieniu pozostałych parametrów procesu aktywacji.

Kolejnym parametrem wywierającym znaczny wpływ na właściwości fizykochemiczne węgla aktywnych jest temperatura aktywacji. Wpływem temperatury zajmowali się między innymi Hsu i Teng, którzy badali aktywację węgla kamiennego o różnym uziarnieniu za pomocą KOH, w przedziale temperatury od 500 do 900°C [49]. Badania te wykazały, że wzrost temperatury sprzyja lepszemu rozwinięciu powierzchni właściwej oraz kształtowaniu struktury porowatej, jak również powoduje obniżenie wydajności produktu końcowego. Podczas aktywacji materiałów o uziarnieniu od 0,4 mm do 1,0 mm, parametry teksturalne uzyskanych węgla

aktywnych ulegały znacznej poprawie w zakresie temperatury od 500 do 800°C. Próbką aktywowana w 800°C posiadała ponad trzykrotnie większą powierzchnię właściwą oraz objętość porów niż węgiel uzyskany podczas aktywacji w temperaturze 500°C. W przypadku, gdy do badań użyto prekursora o mniejszym uziarnieniu (0,2–0,3 mm), najlepsze parametry strukturalne uzyskano podczas aktywacji w temperaturze 700°C. Dalszy wzrost temperatury aktywacji do 900°C, w przypadku węgla o większym uziarnieniu, spowodował gwałtowne pogorszenie parametrów teksturalnych do tego stopnia, iż były one zbliżone do wartości uzyskanych podczas aktywacji w temp. 500°C. Znacznie mniejszy spadek powierzchni właściwej i objętości porów zaobserwowano w przypadku węgla o mniejszym uziarnieniu. Z badań Hsu i Tenga wynika zatem, że rozmiar ziaren prekursora ma także istotny wpływ na parametry teksturalne węgla aktywnych.

Właściwości fizykochemiczne węgla aktywnych, zależą w pewnym stopniu także od szybkości ogrzewania materiału węglowego podczas aktywacji. Z badań Linaresa-Solano [55] wynika, iż węgle ogrzewane z małym przyrostem temperatury (5°/min), charakteryzują się większą zawartością mikroporów, w porównaniu z węglami ogrzewanymi z szybkością 20°/min. Jest to spowodowane większą intensywnością procesu gazyfikacji, występującą w trakcie szybkiego ogrzewania próbki, co prowadzi do powstawania porów o większej średnicy. Badania te wykazały również, iż duży wpływ na parametry strukturalne węgla aktywnych ma czas aktywacji. Próbki aktywowane przez okres dwóch godzin posiadają lepiej rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz większą objętość porów, aniżeli węgle wygrzewane przez pół godziny lub godzinę. Jednak, im dłuższy jest czas aktywacji, tym obserwuje się szerszy rozkład objętości porów w funkcji ich średnicy porów.

Znaczny wpływ na kształtowanie się struktury porowatej węgla aktywnych ma również natężenie przepływu i rodzaj gazu przepływającego przez reaktor podczas aktywacji. Badania przeprowadzone przez Linaresa-Solano i współpracowników [57] (Tab. 2) wykazały, iż najlepsze parametry teksturalne ($S_{\text{BET}} = 2193 \text{ m}^2/\text{g}$) uzyskuje się podczas aktywacji w atmosferze azotu, natomiast najgorsze ($S_{\text{BET}} = 36 \text{ m}^2/\text{g}$) podczas aktywacji w strumieniu CO_2 . W przypadku ditlenku węgla nie zaobserwowano praktycznie rozwoju struktury porowatej, ponieważ reagował on z czynnikiem aktywującym, powodując wytworzenie węglanu sodu. Dlatego też podczas aktywacji wodorotlenkami należy unikać jego obecności. Aktywacja w strumieniu pary wodnej prowadzi do uzyskania węgla aktywnych o powierzchni właściwej rzędu $1200 \text{ m}^2/\text{g}$, co pozwala traktować ją jako dobrą alternatywę dla dość drogiego azotu, przy zastosowaniu na skalę przemysłową.

Tabela 2. Wpływ rodzaju gazu stosowanego podczas aktywacji chemicznej na parametry teksturalne węgla aktywnych [57]
 Table 2. The effect of gas used during the activation process on textural parameters of activated carbons [57]

Rodzaj przepływającego gazu	Natężenie przepływu gazu [cm ³ /min]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Objętość całkowita porów [cm ³ /g]
N ₂	500	2193	0,86
H ₂ O	40	1234	0,49
CO ₂	500	36	0,01

Parametry teksturalne węgla aktywnych zależą w dużej mierze również od szybkości przepływu gazu podczas procesu aktywacji (Tab. 3). Wzrost natężenia przepływu gazu obojętnego sprzyja lepszemu rozwinięciu struktury porowatej. Węgla aktywowane przy natężeniu przepływu azotu wynoszącym 800 cm³/min, posiadają ponad dwukrotnie większą powierzchnię właściwą i objętość mikroporów niż próbki aktywowane przy przepływie gazu równym 80 cm³/min. Z danych tych wynika więc, że szybkie usuwanie gazów wydzielających się podczas procesu aktywacji sprzyja kształtowaniu się struktury mikroporowatej.

Tabela 3. Wpływ natężenia przepływu gazu obojętnego na wielkość powierzchni właściwej oraz całkowitej objętości porów [57]
 Table 3. The effect of inert gas flow rate on surface area and total pore volume [57]

Natężenie przepływu gazu [cm ³ /min]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Objętość całkowita porów [cm ³ /g]
80	945	0,43
200	1305	0,61
400	1580	0,73
800	2021	0,86

Istotny wpływ na strukturę porowatą węgla aktywnych ma również sposób wymieszania ze sobą reagentów [56]. W wyniku aktywacji węgla impregnowanych roztworem wodorotlenku sodu, uzyskuje się znacznie niższą objętość mikroporów niż w przypadku fizycznego wymieszania prekursora z rozdrobnionym NaOH. Odwrotną tendencję obserwuje się podczas aktywacji wodorotlenkiem potasu, w przypadku którego lepsze wyniki uzyskuje się poprzez impregnację. Metoda oparta na fizycznym wymieszaniu reagentów jest jednak szybsza, prostsza i tańsza, przez co jest ona odpowiedniejsza do stosowania na skalę przemysłową.

Kolejnym parametrem odgrywającym istotną rolę w kształtowaniu struktury porowatej węgla aktywnych jest zawartość substancji mineralnej w materiale wyjściowym. Wpływ substancji mineralnej podczas aktywacji chemicznej jest nadal

kwestią dyskusyjną. Grupa kierowana przez Linaresa-Solano na podstawie swych badań stwierdziła [56], iż wyższa zawartość popiołu wpływa korzystnie na kształtowanie struktury porowatej (Tab. 4). Węgłe aktywne uzyskane z prekursora o większej zawartości substancji nieorganicznej posiadały lepiej rozwiniętą powierzchnię właściwą (ok. 500 m²/g) oraz większą objętość mikroporów, niż analogiczne materiały otrzymane z węgla o niższej zawartości popiołu. Z kolei Illan-Gomez i współpracownicy [65] stwierdzili, iż zbyt duża zawartość substancji mineralnej wpływa niekorzystnie na parametry strukturalne węgla aktywnych. W wyniku aktywacji węgla pozbawionych substancji mineralnej uzyskuje się węgle o większej powierzchni właściwej i znacznym udziale supermikroporów i mezoporów, w porównaniu z węglami surowymi. Węgłe demineralizowane charakteryzują się ponadto większą reaktywnością wobec czynnika aktywującego, o czym świadczy wyraźnie niższa wydajność procesu aktywacji.

Tabela 4. Wpływ substancji mineralnej występującej w prekursorze na parametry teksturalne węgla aktywnych [56]

Table 4. The effect of mineral matter present in precursors on textural parameters of activated carbons [56]

Zawartość substancji mineralnej w prekursorze [% wag.]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Objętość całkowita porów [cm ³ /g]
12,5	2208	0,84
5,7	1740	0,66

Według Pająka i współpracowników [66], substancja mineralna występująca w materiale węglowym ma negatywny wpływ na proces aktywacji. Podczas badań dwóch antracytów znacznie różniących się zawartością popiołu, wykazali oni, że próbka o większej zawartości substancji nieorganicznej musi być aktywowana przy wyższym stosunku wagowym czynnika aktywującego do prekursora, aby uzyskać takie same parametry teksturalne, jak węgiel o niższej zawartości popiołu. Według autorów, jest to spowodowane zużyciem części aktywatora na uboczne reakcje z substancją mineralną, występującą w aktywowanym materiale.

Zasadniczą wadą chemicznej metody aktywacji jest jej wysoki koszt, wynikający między innymi z konieczności wprowadzenia dodatkowego etapu obróbki węgla aktywnych, jakim jest ich przemywanie po aktywacji. Z badań Linaresa-Solano [55] oraz Ahmadpoura [67] wynika jednak, że węgle aktywne nie pozbawione nadmiaru czynnika aktywującego oraz stałych, ubocznych produktów aktywacji, nie wykazują praktycznie żadnej zdolności sorpcyjnej. Wyraźną poprawę zdolności sorpcyjnej uzyskuje się po przemyciu produktów aktywacji za pomocą wody destylowanej. Znacznie lepsze rezultaty obserwuje się jednak w przypadku zastosowania roztworu kwasu solnego, a następnie wody. Uzyskuje się w ten sposób materiały charakteryzujące się dobrymi zdolnościami sorpcyjnymi oraz znacznie niższą zawartością substancji mineralnej, w porównaniu do węgla przemywanych samą wodą.

PODSUMOWANIE

Z przytoczonych powyżej danych literaturowych wynika, że aktywacja metodą chemiczną jest wysoce efektywnym procesem otrzymywania węgla aktywnych, pozwalającym na uzyskanie z dowolnego prekursora węglowego, sorbentów o znacznie lepszych właściwościach teksturalnych i powierzchniowych, aniżeli w przypadku aktywacji fizycznej. Ponadto poprzez odpowiednie sterowanie parametrami procesu aktywacji, można uzyskać węgle aktywne o ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Qium, Y. Li, Y. Wang, W. Li, *Fuel Process. Technol.*, 2004, **85**, 1663.
- [2] E. Papier, R. Lacroix, J.B. Donnet, *Carbon*, 1996, **34**, 1521.
- [3] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J.M.D. Tascon, *Carbon*, 2002, **40**, 1493.
- [4] K. Babel, K. Jurewicz, *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65**, 275.
- [5] Y.V. Pokonova, *Carbon*, 1996, **34**, 411.
- [6] F. Rodriguez-Reinoso, *Carbon*, 1998, **36**, 159.
- [7] A. Valente, C. Palma, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, *Carbon*, 2003, **41**, 2793.
- [8] A. Bagreev, J.A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko, T.J. Bandoz, *Carbon*, 2004, **42**, 469.
- [9] M.-C. Huang, H. Teng, *Carbon*, 2003, **41**, 951.
- [10] S. Biniak, M. Pakula, G. Szymański, A. Świątkowski, A. Langmuir, 1999, **15**, 6117.
- [12] K. Jurewicz, K. Babel, A. Ziółkowski, H. Wachowska, *Electrochim. Acta*, 2003, **48**, 1491.
- [13] E. Frackowiak, G. Lota, J. Machnikowski, C. Vix-Guterl, F. Beguin, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 2209.
- [14] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, *Carbon*, 1999, **37**, 1379.
- [15] B.K. Pradhan, N.K. Sandle, *Carbon*, 1999, **37**, 1323.
- [16] R. Pietrzak, K. Jurewicz, P. Nowicki, K. Babel, H. Wachowska, *Fuel*, 2007, **86**, 1086.
- [17] R. Pietrzak, H. Wachowska, P. Nowicki, *Energ. Fuel*, 2006, **20**, 1275.
- [18] J.A. Menendez-Diaz, I. Martin-Gullon, [w:] T.J. Bandoz, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier Ltd. 2006.
- [19] Roskill Consulting Group Ltd, Roskill Metals and Minerals Report, <http://www.roskill.com/reports/activated>.
- [20] R. Torregrosa-Macia, J.M. Martin-Martinez, M.C. Mittelmeijer-Hazleger, *Carbon*, 1997, **35**, 447.
- [21] W.H. Lee, P.J. Reucroft, *Carbon* 1999, **37**, 15.
- [22] H. Teng, T.S. Yeh, L.Y. Hsu, *Carbon*, 1998, **36**, 1387.
- [23] M.L. Martinez, M.M. Torres, C.A. Guzman, D.M. Maestri, *Ind. Crop Prod.*, 2006, **23**, 23.
- [24] C.A. Toles, W.E. Marshall, M.M. Johns, *Carbon*, 1999, **37**, 1207.
- [25] Z. Hu, M.P. Srinivasan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, **27**, 11.
- [26] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J.M.D. Tascon, *Carbon*, 2002, **40**, 1493.
- [27] C. Srinivasakannan, M.Z. Abu Bakar, *Biomass. Bioenerg.*, 2004, **27**, 89.
- [28] M.M. Johns, W.E. Marshall, C.A. Tolec, *J. Chem. Technol. Biot.*, 1998, **71**, 131.
- [29] A.-N.A. El-Hendawy, *Carbon* 2003, **41**, 713.
- [30] P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, S.R. Mukai, H. Tamon, *Carbon*, 2003, **41**, 157.

- [31] J. Hayashi, M. Uchibayashi, T. Horikawa, K. Muroyama, V.G. Gomes, *Carbon*, 2002, **40**, 2747.
- [32] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker INC, Nowy Jork 1988.
- [33] A. Kozłowski, I. Gerus-Piasecka, M. Jasiński-Hałat, U. Świetlik, R. Diduszko, E. Broniek, A. Matuszewska, L. Róg, *Właściwości, budowa i wykorzystanie węgla koksujących*, S. Jasiński (Ed.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2003.
- [34] H. Jankowska, A. Świątkowski, J. Choma, *Węgiel aktywny*, WNT Warszawa 1985.
- [35] J. Su, A.C. Lua, *J. Membr. Sci.*, 2007, **305**, 263.
- [36] M.A. Rodriguez-Valero, M. Martinez-Escandell, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, *Carbon*, 2001, **39**, 320.
- [37] J. Pastor-Villegas, C.J. Duran-Valle, *Carbon* 2002, **40**, 397.
- [38] H. Teng, J.A. Ho, Y.F. Hsu, *Carbon* 1997, **35**, 275.
- [39] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier Ltd, 2006.
- [40] P.L. Walker, *Carbon*, 1996, **34**, 1297.
- [41] D.P. Ye, J.B. Agnew, D.K. Zhang, *Fuel*, 1998, **77**, 1209.
- [42] M. Molina-Sabio, M.T. Gonzalez, F. Rodriguez-Reinoso, A. Sepulveda-Escribano, *Carbon*, 1996, **34**, 505.
- [43] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.T. Gonzalez, *Carbon*, 1995, **33**, 15.
- [44] A. Linares-Solano, I. Martin-Gullon, C. Salinas-Martinez de Lecea, B. Serrano-Talavera, *Fuel*, 2000, **79**, 635.
- [45] A. Perrin, A. Celzard, A. Albiñak, J. Kaczmarczyk, J.F. Mareche, G. Furdin, *Carbon*, 2004, **42**, 2855.
- [46] J. Hayashi, T. Horikawa, K. Muroyama, V.G. Gomes, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2002, **55**, 63.
- [47] J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A.P. Watkinson, *Carbon*, 2000, **38**, 1873.
- [48] A. Huidobro, A.C. Pastor, F. Rodriguez-Reinoso, *Carbon*, 2001, **39**, 389.
- [49] L.Y. Hsu, H. Teng, *Fuel Process. Technol.*, 2000, **64**, 155.
- [50] C. Toles, S. Rimmer, J.C. Hover, *Carbon*, 1996, **34**, 1419.
- [51] D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, D.F. Quinn, *Carbon*, 2002, **40**, 989.
- [52] M. Yagtoyen, F. Derbyshire, *Carbon*, 1998, **36**, 1085.
- [53] H. Benaddi, D. Legras, J.R. Rouzaud, F. Beguin, *Carbon*, 1998, **36**, 306.
- [54] M. Jagtoyen, M. Thwaites, J. Stencel, B. McEnaney, F. Derbyshire, *Carbon*, 1992, **30**, 1089.
- [55] D. Lozano-Castello, M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon*, 2001, **39**, 741.
- [56] M.A. Lillo-Rodenas, D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon*, 2001, **39**, 751.
- [57] M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon*, 2003, **41**, 267.
- [58] M.A. Lillo-Rodenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon*, 2004, **42**, 1365.
- [59] K. Kierzek, G. Gryglewicz, J. Machnikowski, *Karbo*, 2004, **1**, 47.
- [60] J. Hayashi, T. Horikawa, I. Takeda, K. Muroyama, F. Nasir Ani, *Carbon*, 2002, **40**, 2381.
- [61] A. Albiñak, A. Szczurek, *Materiały konferencyjne „The 2nd International Conference CESEP'07”*, 133.
- [62] T. Otowa, Y. Nojima, T. Miyazaki, *Carbon*, 1997, **35**, 1315.
- [63] H. Teng, L.Y. Hsu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, **38**, 2947.
- [64] P. Nowicki, R. Pietrzak, H. Wachowska, *Fuel*, 2008, **87**, 2037.
- [65] M.J. Illan-Gomez, A. Garcia-Garcia, C. Salinas-Martinez de Lecea, A. Linares-Solano, *Energ Fuel*, 1996, **10**, 1108.
- [66] J. Pająk, S. Kozak, A. Lachowski, *Karbo*, 2006, **1**, 35.
- [67] A. Ahmadpour, D.D. Do, *Carbon*, 1996, **34**, 471.

POLIMERYZACJA ANIONOWA INICJOWANA REAGENTAMI PRZENOSZĄCYMI ELEKTRONY

ANIONIC POLYMERIZATION WITH ELECTRON- TRANSFER REAGENTS

**Zbigniew Grobelny,* Andrzej Stolarzewicz,
Marcin Szczepański, Beata Piekarnik**

*Instytut Nauki o Materialach, Uniwersytet Śląski,
ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice
e-mail: ansto@us.edu.pl

Abstract

Wstęp

1. Polimeryzacja dienów i związków winylowych inicjowana metalami alkalicznymi
2. Polimeryzacja związków winylowych inicjowana solami rodniko-anionów węglowodorów aromatycznych.
3. Polimeryzacja w obecności alkalidów
 - 3.1. Monomery winylowe i dieny
 - 3.2. Oksirany
 - 3.3. Laktony

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. inż. Andrzej Stolarzewicz urodził się w Żywcu, w 1941 roku. Dyplom magistra inżyniera uzyskał na Politechnice Wrocławskiej (1962), a stopień naukowy doktora (1974) i doktora habilitowanego nauk chemicznych (1987) na Politechnice Śląskiej w Gliwicach. W roku 2001 z rąk prezydenta RP otrzymał tytuł naukowy profesora. Od 1968 do 2003 pracował w Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrze. Obecnie jest kierownikiem Zakładu Polimerów i Technologii Materiałów na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. Specjalizuje się w badaniach polimeryzacji związków heterocyklicznych, jak również w syntezie gwiazdzistych polieterów i poliestrów.



Dr hab. inż. Zbigniew Grobelny urodził się w Katowicach w 1951 roku. Dyplom magistra inżyniera (1976), a następnie stopień naukowy doktora (1989) i doktora habilitowanego nauk chemicznych (2004) uzyskał na Politechnice Śląskiej w Gliwicach. W latach 1976–2002 pracował w Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrze. Od roku 2002 zatrudniony jest w Zakładzie Polimerów i Technologii Materiałów na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. Przedmiotem jego zainteresowań jest zastosowanie alkalidów i innych układów reagujących z przeniesieniem elektronu w selektywnej homogenicznej redukcji związków organicznych oraz w polimeryzacji monomerów heterocyklicznych.



Mgr Beata Piekarnik urodziła się w Rudzie Śląskiej w 1981 roku. Dyplom magistra uzyskała w 2005 roku na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. Obecnie kontynuuje naukę na studiach doktoranckich, prowadząc badania nad syntezą nowych polieterów o budowie gwiazdzistej i poszukuje możliwości ich zastosowania w praktyce.



Mgr Marcin Szczepański urodził się w 1980 roku w Siemianowicach Śląskich. Po uzyskaniu dyplomu magistra w 2005 roku na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach podjął dalszą naukę na studiach doktoranckich. Tematyka jego pracy obejmuje badania nad otrzymaniem polimerów tlenu propylenu i innych oksiranów o zwiększonej masie cząsteczkowej.

ABSTRACT

This work describes the polymerization processes with electron-transfer reagents. Alkali metals, salts of aromatic hydrocarbons radical anions, and solutions of alkalides, i.e. salts containing alkali metal anions and complexed alkali metal cations, belong to such species [33–39].

The alkali metals transfer one electron to vinyl and diene monomers in the heterogeneous systems [54–73]. The radical anions are also able to transfer one electron [74, 77–82], however, in some cases they behave as nucleophiles [82–85] or bases [86]. These initiators are applied for the polymerization of vinyl and oxacyclic monomers in homogeneous systems. Both of them are named single-electron-transfer (SET) reagents.

The alkalides are two-electron-transfer (TET) reagents. Among them potassium potassides K^- , $K^+(18\text{-crown-6})$ and K^- , $K^+(15\text{-crown-5})_2$ in tetrahydrofuran solution are mostly used for the polymerization of various monomers [53]. The initiation with these salts is usually a multistage process. An organopotassium compound is formed as the intermediate product which after the protonation by crown ether becomes the real initiator of the polymerization of vinyl monomers [92, 93, 97, 100]. The organometallic intermediate can be also protonated by the monomer or can decompose with the elimination in the systems containing oxiranes [107, 110–113] or lactones [127]. Potassium alkoxides or potassium salts of carboxylic acids, respectively, are the genuine initiators in this case.

Crown ethers, known as the stable activators of chemical reactions, can participate in these processes as the reagents [107, 110, 116]. In the ring-opening reaction they form unsaturated potassium alkoxides which serve as the additional initiating agents [53, 97].

Keywords: electron-transfer, alkali metals, radical anions, alkalides, anionic polymerization, diene and vinyl monomers, oxiranes, lactones

Słowa kluczowe: przeniesienie elektronu, metale alkaliczne, rodnikoaniony, alkalidy, polimeryzacja anionowa, monomery dienowe i winylowe, oksirany, laktony

WSTĘP

Procesy zachodzące z przeniesieniem elektronu odgrywają znaczącą rolę w syntezie organicznej, a także biochemii i biologii [1–4]. Prowadzone są zwykle w obecności metali alkalicznych [5–16] lub związków metali przejściowych, w których atom metalu ma niesparowany elektron, np. TiCpCl_2 (Cp: cyklopentadienyl) [17–22], względnie przy użyciu metod elektrochemicznych [23–28] lub fotochemicznych [23, 29–32].

Metale alkaliczne najczęściej stosowane są w postaci lustra lub dyspersji [5–12], względnie jako roztwory soli rodnikoanionów węglowodorów aromatycznych [13–16]. Układy te są zdolne do przeniesienia jednego elektronu na cząsteczkę akceptora i dlatego nazywane są reagentami SET (ang. *single-electron-transfer*) [33].

Do innego rodzaju reagentów należą alkalidy [34–39]. Są to sole zbudowane z anionów metali alkalicznych (z wyjątkiem litu), M^- i kationów metali kompleksowanych ligandem, M^+L_n ($n = 1$ lub 2), którym najczęściej jest eter koronowy względnie kryptand [40]. Anion metalu jest najsilniejszym po elektronie reduktorem wielu związków organicznych [41–47] i nieorganicznych [48–52], zdolnym do stopniowego przeniesienia dwóch elektronów na cząsteczkę akceptora [44, 45] i z tego względu nazwano go reagentem TET (ang. *two-electron-transfer*) [53]. W temperaturze pokojowej reakcje z jego udziałem zachodzą zwykle natychmiastowo i – co ważne – w układach homogenicznych.

W niniejszym artykule prezentujemy prace dotyczące polimeryzacji monomerów winylowych, dienowych, oksiranów i β -laktonów inicjowanych układami przenoszącymi zarówno jeden, jak i dwa elektrony, zwracając przy tym uwagę na korektę błędnych mechanizmów reakcji publikowanych wcześniej w literaturze.

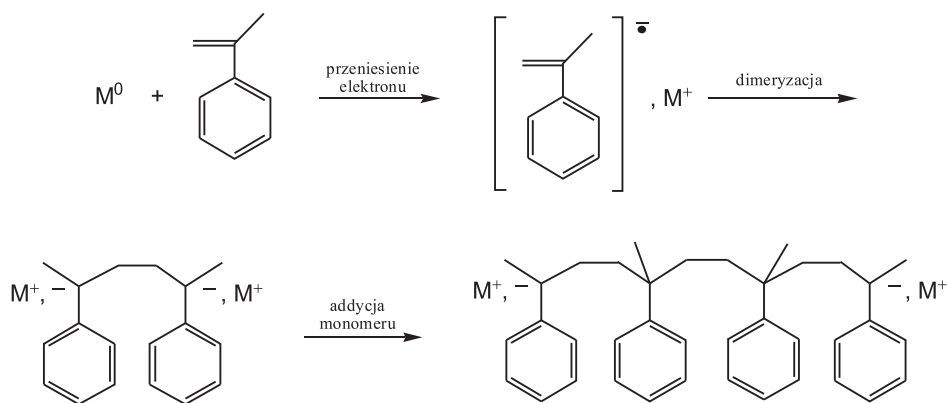
1. POLIMERYZACJA DIENÓW I ZWIĄZKÓW WINYLOWYCH INICJOWANA METALAMI ALKALICZNYMI

W latach 1910–1914 ukazało się szereg prac opisujących polimeryzację dienów w obecności sodu [54–57]. Ziegler [58–61] przyjął, że w tym procesie atomy sodu przyłączają się do obydwu nienasyconych wiązań podwójnych, tworząc dwa wiązania węgiel-metal, i na nich rozpoczyna się wzrost łańcucha. Natura wiązania węgiel-metal nie była w tamtym czasie dobrze poznana, jednak przypuszczano, że jest to wiązanie kowalencyjne [62–64]. Alternatywny mechanizm inicjowania z udziałem przejściowego rodnikoanionu podał Schlenk [65, 66].

W 1932 roku Tschunkur i Bock [67, 68] uzyskali patent na syntetyczne produkty podobne do gumy, otrzymywane w polimeryzacji butadienu lub izoprenu w obecności sodu i eterów. Produkt ten został nazwany Buna (od nazw reagentów), a podczas II wojny światowej zyskał duże znaczenie w Niemczech jako materiał zastępujący gumę z naturalnego kauczuku. Procesy polimeryzacji z udziałem sodu badano również w byłym ZSRR [69].

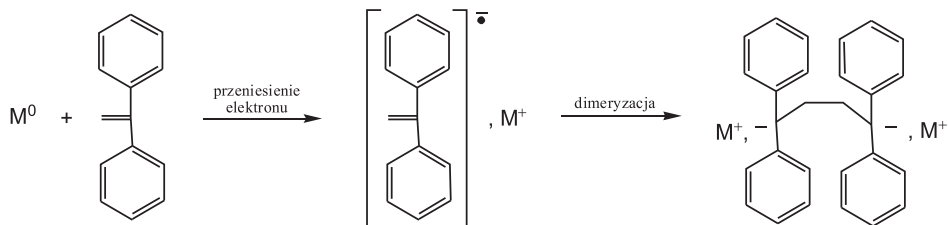
W latach 50. XX wieku Stavely [70] odkrył, że użycie litu i rozpuszczalnika węglowodorowego daje lepsze rezultaty, gdyż prowadzi do struktury *cis*-1,4. Od tego czasu anionowa homo- i kopolimeryzacja dienów nabrała jeszcze większego znaczenia i jest do dzisiaj wykorzystywana do produkcji opon samochodowych i innych wyrobów gumowych.

Metale alkaliczne znalazły również zastosowanie do inicjowania polimeryzacji monomerów winylowych. Na przykład dimery i tetramery, otrzymane w reakcji α -metylstyrenu z metalem alkalicznym w tetrahydrofuranie (Schemat 1), były przez wiele lat stosowane jako inicjatory polimeryzacji styrenu i jego pochodnych [71, 72]. Podobnie dianiony tworzące się w reakcji metalu z 1,1-difenyloetylenem (Schemat 2) użyto do inicjowania anionowej polimeryzacji α -olefin [73].



Schemat 1. Oligomeryzacja α -metylstyrenu w obecności metali alkalicznych
(M^0 : Li, Na, K, Rb, Cs) [71, 72]

Scheme 1. Oligomerization of α -methylstyrene with alkali metals
(M^0 : Li, Na, K, Rb, Cs) [71, 72]

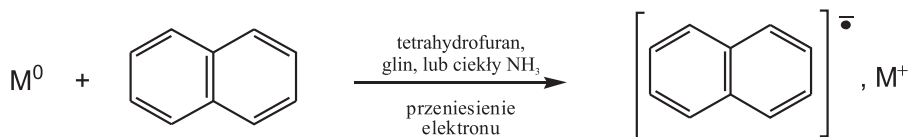


Schemat 2. Tworzenie się dianionów w reakcji metalu alkalicznego z 1,1-difenyloetylenem [73]

Scheme 2. Formation of dianions in the reaction of alkali metal with 1,1-diphenylethylene [73]

2. POLIMERYZACJA ZWIĄZKÓW WINYLOWYCH INICJOWANA SOLAMI RODNIKOANIONÓW WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH

Na początku XX wieku Schlenk i Thal [56, 57] podjęli badania reakcji metali alkalicznych z aromatycznymi węglowodorami, tworząc w ten sposób podwaliny chemii rodnikoanionów. W latach 30. Schlenk [66] i Scott [74] zaobserwowali, że w reakcjach aromatycznych węglowodorów z metalicznym sodem w roztworach polarnych eterów powstają rozpuszczalne, barwne kompleksy o stechiometrii 1:1. Kompleksy te zostały następnie zidentyfikowane jako rodnikoaniony z kationem metalu w roli przeciwjonu [75, 76]. Przyjęto, że tworzą się w wyniku przeniesienia elektronu z atomu metalu na cząsteczkę węglowodoru i zastosowano je do inicjowania anionowej polimeryzacji α -olefin [74, 77]. Na Schemacie 3 przedstawiono przykładowo reakcję prowadzącą do rodnikoanionów naftalenu, zwanych również naftalenidkami.

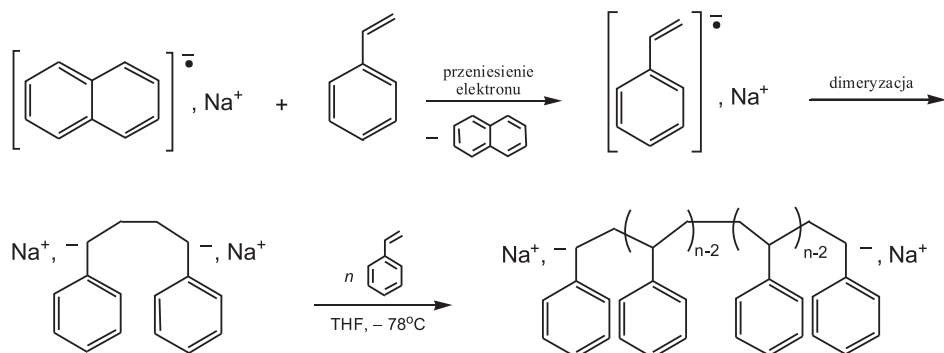


Schemat 3. Otrzymywanie naftalenidków metali alkalicznych [75, 76]

Scheme 3. Preparation of alkali metal naphthalenides [75, 76]

Szwarc [78, 79], w roku 1956, po raz pierwszy szczegółowo opisał anionową polimeryzację styrenu wobec naftalenidku sodu w tetrahydrofuranie i zaproponował jej mechanizm. Zgodnie z nim, inicjowanie zachodziło w wyniku przeniesienia elektronu z rodnikoanionu naftalenu na cząsteczkę monomeru, prowadzącego do rodnikoanionu styrylowego (Schemat 4). W następnym etapie, w wyniku szybkiej dimeryzacji rodnikoanionów, tworzył się dimeryczny dikarboanion, który rozpoczynał wzrost łańcucha. Przebieg procesu badano przy użyciu metod spektroskopowych i z wykorzystaniem pomiarów kinetycznych. Dzięki temu można było wykazać, że po wyczerpaniu styrenu i wprowadzeniu następnej porcji monomeru polimeryzacja rozpoczyna się ponownie i przebiega z taką samą szybkością jak pierwotna. Stężenie aktywnych centrów zatem nie zmieniało się, a reakcja zakończenia łańcucha nie występowała. Szwarc [79] określił po raz pierwszy badany proces terminem „polimeryzacja żyjąca”, a otrzymany produkt nazwał „polimerem żyjącym”.

Podobne założenia przyjęto dla polimeryzacji α -metylostyrenu. W tym jednak układzie rosnący łańcuch polimeru pozostawał w równowadze z monomerem, przynajmniej w temperaturze powyżej -40°C [80].



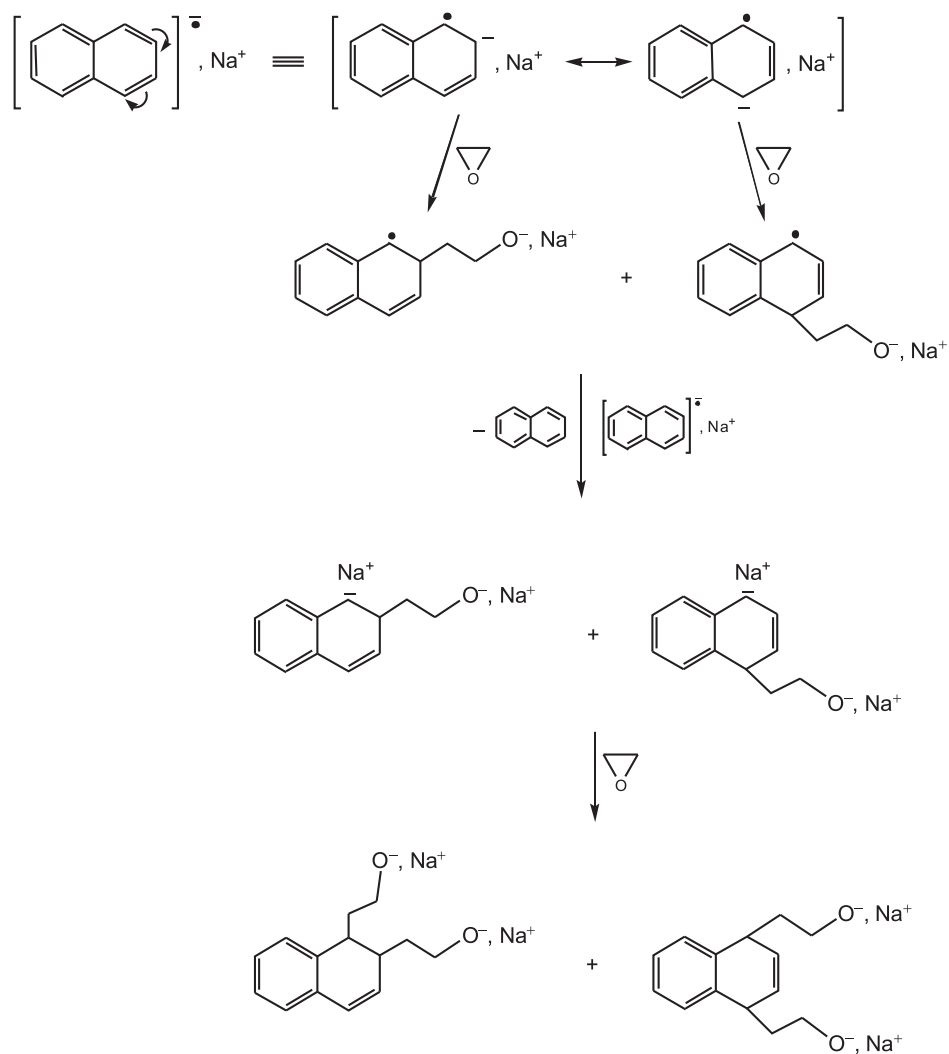
Schemat 4. Anionowa polimeryzacja styrenu inicjowana naftalenidkiem sodu [78, 79]

Scheme 4. Anionic polymerization of styrene with sodium naphthalenide [78, 79]

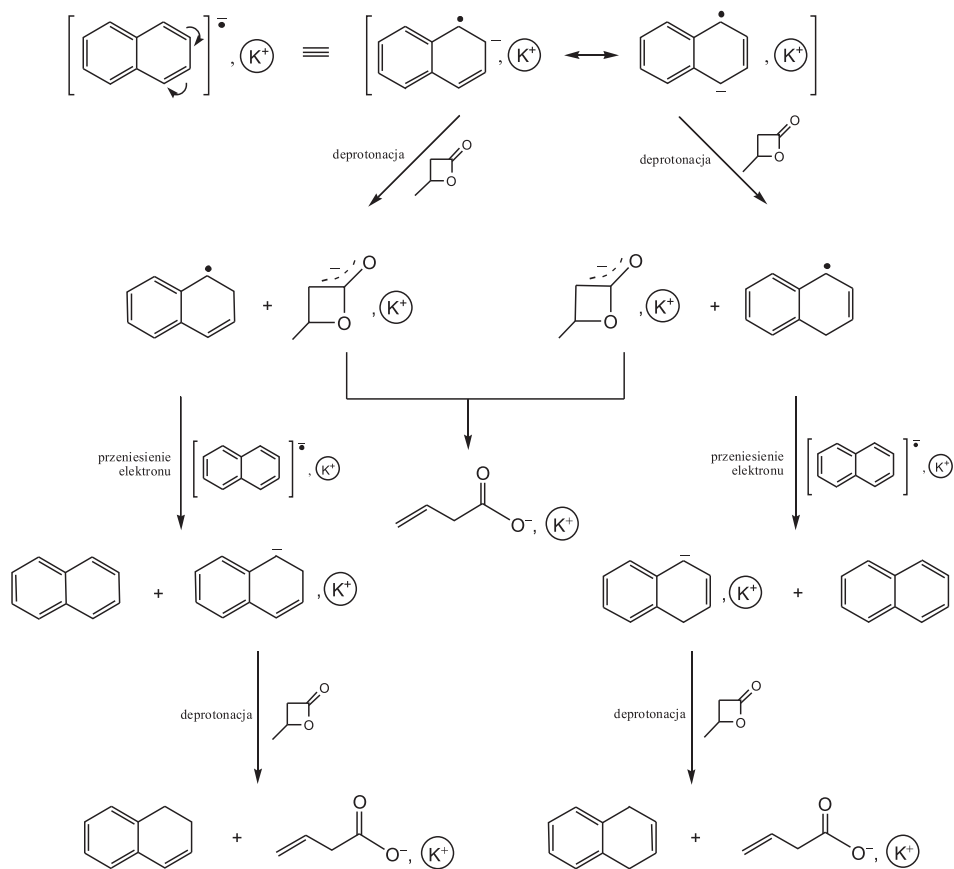
Odmienne mechanizm obowiązuje natomiast dla polimeryzacji metakrylanów alkilowych w roztworze tetrahydrofuranu [74]. Stwierdzono bowiem, że na przykład makrocząsteczki metakrylanu metylu nie są zdolne do inicjowania polimeryzacji nowej porcji monomeru wprowadzonej do mieszaniny reakcyjnej. Szwarz [81] nazwał taki monomer „*self-killer of its polymerization*” i wykazał, że za obserwowane efekty odpowiedzialne są reakcje uboczne, związane z nukleofilowym atakiem inicjatora lub aktywnego końca łańcucha na grupę estrową monomeru lub polimeru, a dodatkowo agregacja aktywnych końców łańcucha o strukturze enolanu estru. To niekorzystne zjawisko udało się zminimalizować poprzez zastosowanie dodatku takich związków, które tworzą kompleksy z przeciwnym lub enolanowymi parami jonowymi, na przykład eterów koronowych lub kryptandów [69]. Obecność liganda zmienia dynamikę równowagi pomiędzy agregacją i deagregacją oraz zmniejsza udział reakcji ubocznych. Następuje również zwiększenie konwersji monomeru i efektywności inicjowania oraz zmniejszenie dyspersyjności polimeru dzięki ograniczeniu zakończenia łańcucha w reakcji „*back-biting*”.

Dalsze badania wykazały, że mechanizm inicjowania rodnikoanionami węglowodorów aromatycznych zależy od wybranego węglowodoru [82]. Zdolność przeniesienia elektronu wykazują rodnikoaniony naftalenu, bifenylu, stilbenu i tetrafenyloetyleny, natomiast rodnikoaniony fenantrenu, difenyloacetyleny, antracenu, difenylobutadienu, naftacenu i acenaftyleny nie przenoszą elektronu i zachowują się jak reagenty nukleofilowe.

Mechanizm reakcji zależy ponadto od rodzaju monomeru. Na przykład rodnikoanion naftalenu (naftalenidek) reaguje z metakrylanem metylu z przeniesieniem elektronu, natomiast w polimeryzacji niektórych cyklicznych tlenków, na przykład tlenku etylenu (Schemat 5) [83] lub siloksanów [84, 85], przez przyłączenie cząsteczki monomeru z otwarciem pierścienia, a w przypadku β -butyrolaktonu zachowuje się jak zasada (Schemat 6) [86]. Powoduje najpierw deprotonację cząsteczki monomeru i utworzenie enolanu, a następnie otwarcie jego pierścienia; produktem końcowym jest krotonian, który staje się właściwym inicjatorem polimeryzacji.



Schemat 5. Inicjowanie polimeryzacji tlenku etylenu naftalenidkiem sodu [83]
 Scheme 5. Initiation of ethylene oxide polymerization with sodium naphthalenide [83]



Schemat 6. Inicjowanie polimeryzacji β -butyrolaktonu naftalenidkiem potasu aktywowanym eterem 18-korona-6 [86]. Kation potasu otoczony kółkiem oznacza kompleks K^+ z eterem 18-korona-6

Scheme 6. Initiation of β -butyrolactone polymerization with potassium naphthalenide activated with 18-crown-6 [86]. Circled potassium cation denotes K^+ complexed with 18-crown-6

3. POLIMERYZACJA W OBECNOŚCI ALKALIDÓW

Spośród znanych alkalidów, do najczęściej stosowanych należą potaski potasu (ang. *potassium potassides*) K^- , $\text{K}^+(18\text{-korona-6})$ i K^- , $\text{K}^+(15\text{-korona-5})_2$, otrzymane w roztworze tetrahydrofuranu [87]. Pierwszy z nich jest nietrwały w temperaturze pokojowej i rozkłada się w znacznym stopniu już w trakcie przygotowywania roztworu. W wyniku reakcji anionów potasu z eterem 18-korona-6, a następnie z pierwotnymi produktami jego rozpadu powstaje mieszanina dipotasowych glikolanów oksyetylenowych i etylen [88]. Roztwór drugiego alkalidu wykazuje większą stabilność; jego skład w temperaturze pokojowej nie zmienia się przez 1 h od momentu

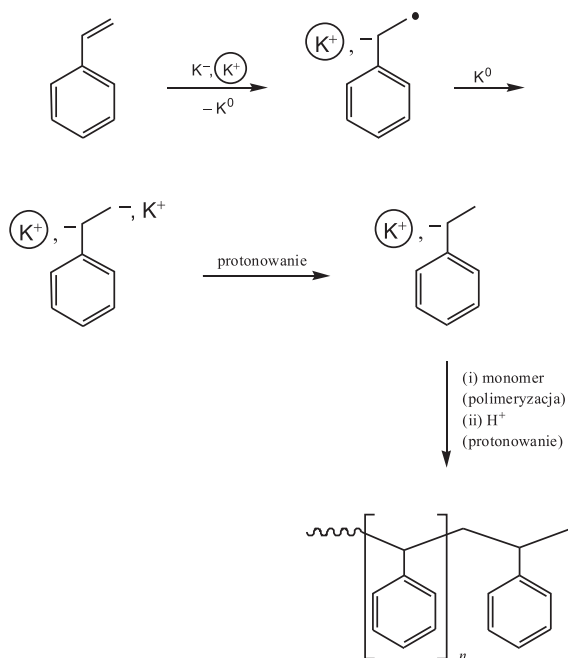
otrzymania [89], co umożliwiło wyjaśnienie mechanizmu szeregu reakcji zachodzących z udziałem anionów potasu.

W roztworach obydwu alkalidów w tetrahydrofuranie obecne są również solwatowane elektrony [88, 89], jednak ich stężenie jest bardzo małe, od 10^{-4} do 10^{-3} mol/dm³, w porównaniu do stężenia K⁻ rzędu 10^{-1} mol/dm³. Dlatego też udział elektronów w reakcjach alkalidów jest zwykle pomijany.

3.1. MONOMERY WINYLOWE I DIENY

Pierwsze doniesienia o zastosowaniu alkalidów w polimeryzacji związków winylowych i dienów zostały opublikowane w latach 70. XX wieku. W obecności M⁻, M⁺C222 (gdzie M: Na, K, Cs; C222: kryptand 4,7,13,16,21,24-heksaoksa-1,10-diazabicyklo-[8.8.8]-heksakosan) w tetrahydrofuranie otrzymano polimery styrenu [90, 91] oraz izoprenu [91] o dużych masach cząsteczkowych (10^6 – 10^7). Reakcje przebiegały szybko już w temperaturze -78°C .

Późniejsze badania mechanizmu tych procesów wobec K⁻, K⁺(18-korona-6) w tetrahydrofuranie w temperaturze pokojowej pozwoliły na przyjęcie założenia, że w pierwszym etapie polimeryzacji styrenu tworzy się rodnikoanion, a następnie dianion (Schemat 7) [92, 93].



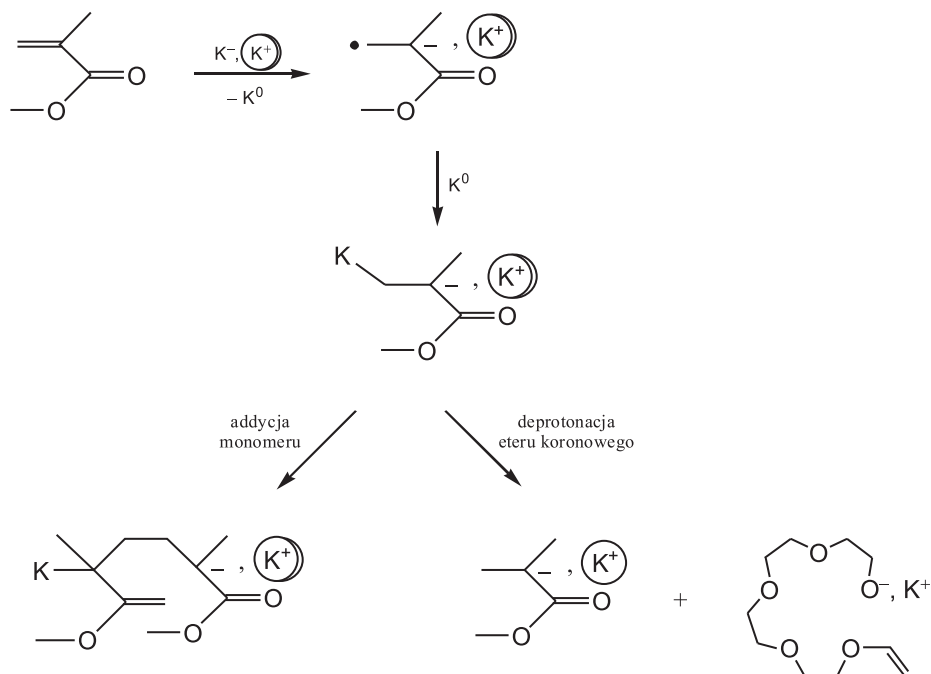
Schemat 7. Polimeryzacja styrenu inicjowana alkalidem K⁻, K⁺(18-korona-6) [92, 93]
Scheme 7. Polymerization of styrene with alkali K⁻, K⁺(18-crown-6) [92, 93]

Dowodem na proponowany mechanizm było zidentyfikowanie PhCHDCH_3 , jako głównego produktu tworzącego się w reakcji modelowej. Analiza mieszaniny reakcyjnej po dodaniu MeOD wykazała obecność, oprócz PhCHDCH_3 (ok. 50%), również $\text{CH}_3\text{CHPhCH}_2\text{CHDPh}$ (ok. 30%) i $\text{PhCHDCH}_2\text{CH}_2\text{CHDPh}$ (ok. 20%) [93].

Mechanizm inicjowania polegający na przeniesieniu dwóch elektronów w procesie dwustopniowym zaproponowano także dla α -metylostyrenu [92].

Do polimeryzacji metakrylanu metylu użyto K^- , K^+ (dicykloheksano-18-korona-6) w tetrahydrofuranie przy -78°C [94]. Reakcja przebiegała z dużą szybkością, jej wydajność była bliska 100%, a otrzymane polimery miały masy cząsteczkowe około 800 000. Udział frakcji izotaktycznej, syndiotaktycznej i ataktycznej wynosił odpowiednio 7, 53 i 40%.

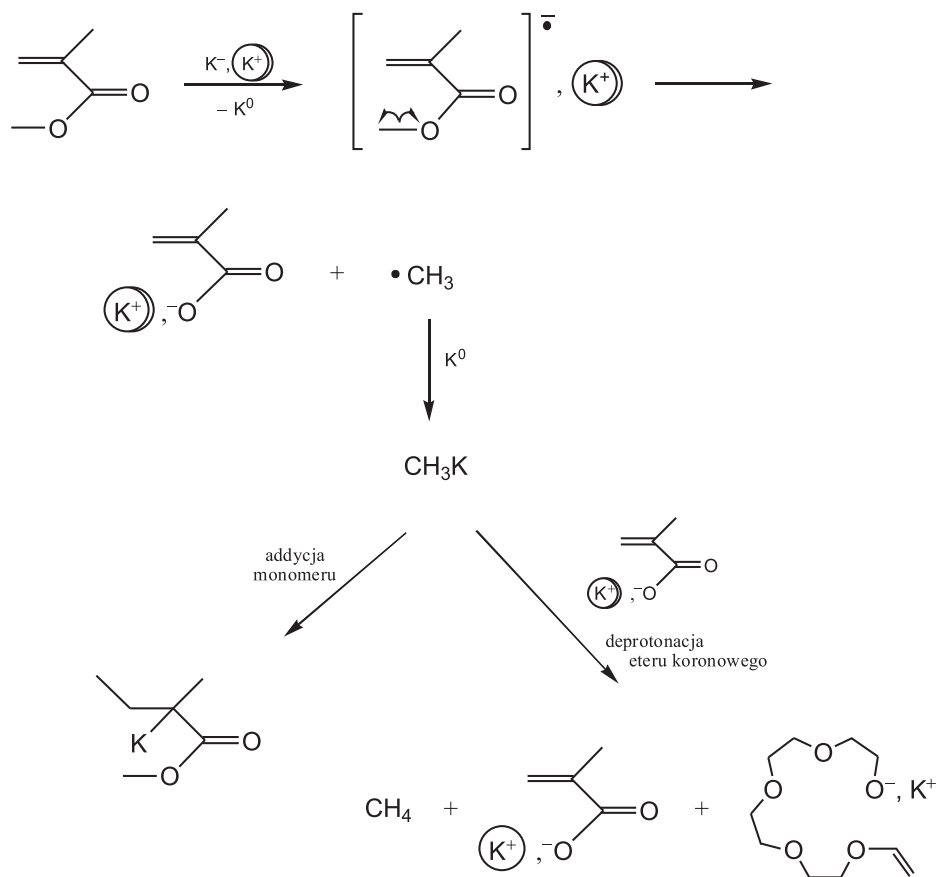
Polimeryzację metakrylanu metylu badano następnie w obecności K^- , K^+ (18-korona-6) w temperaturze pokojowej [95, 96]. Masy cząsteczkowe otrzymanych polimerów były równe około 200 000, a dyspersyjność pozostawała w zakresie 1,2–1,6. Przyjęto mechanizm inicjowania podobny do zaproponowanego dla styrenu, zasugerowano ponadto „żyjący” charakter polimeryzacji.



Schemat 8. Inicjowanie polimeryzacji metakrylanu metylu alkalidem K^- , K^+ (15-korona-5)₂ (otwarcie podwójnego wiązania) [53, 97]. Kation potasu otoczony dwoma kólkami oznacza kompleks K^+ z dwoma cząsteczkami eteru 15-korona-5

Scheme 8. Initiation of methyl methacrylate polymerization with alkalide K^- , K^+ (15-crown-5)₂ (opening of the double bond) [53, 97]. Double-circled potassium cation denotes K^+ complexed by two 15-crown-5 molecules

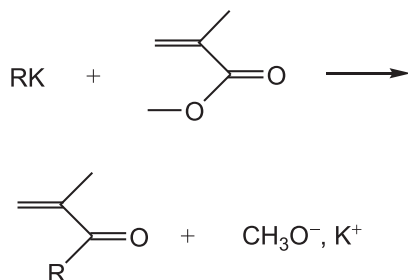
Dalsze badania, prowadzone już z udziałem K^- , $K^+(15\text{-korona-5})_2$, nie potwierdziły jednak tej tezy [53, 97]. Okazało się, że etap inicjowania obejmuje nie tylko otwarcie podwójnego wiązania (Schemat 8), ale także rozkład grupy estrowej w wyniku otwarcia wiązania alkil-tlen (Schemat 9).



Schemat 9. Inicjowanie polimeryzacji metakrylanu metylu alkalidem K^- , $K^+(15\text{-korona-5})_2$ (otwarcie wiązania alkil-tlen) [53, 97]

Scheme 9. Initiation of methyl methacrylate polymerization with alkalide K^- , $K^+(15\text{-crown-5})_2$ (opening of the alkyl-oxygen bond) [53, 97]

Przyjęto, że potasoorganiczne produkty przejściowe przyłączają się do podwójnego wiązania monomeru lub deprotonują eter koronowy albo też reagują z grupą estrową monomeru, powodując otwarcie wiązania acyl-tlen (Schemat 10).



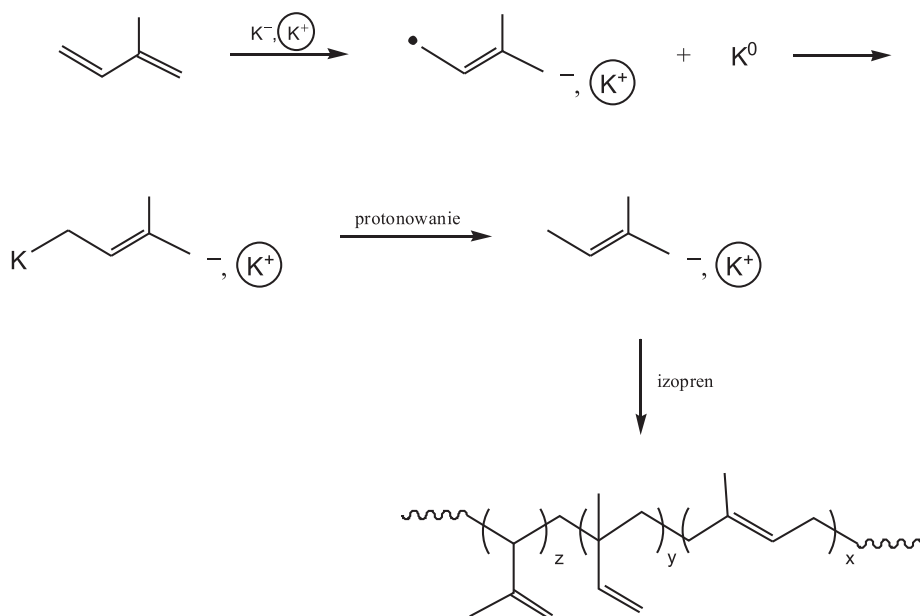
Schemat 10. Reakcja przejściowych związków potasoorganicznych z metakrylanem metylu (otwarcie wiązania acyl-tlen) [53, 97]

Scheme 10. Reaction of intermediate organopotassium compounds with methyl methacrylate (opening of the acyl-oxygen bond) [53, 97]

Rzeczywistymi inicjatorami mogą być wobec tego trzy rodzaje związków: alkoholany potasu, związki potasoorganiczne i sól potasowa. Analiza otrzymanych polimerów wykazała, że na początku utworzonych makrocząsteczek znajdują się grupy metylowe, etylowe, metoksy i winyloksy, nie obserwowano natomiast podwójnych wiązań znajdujących się w soli potasowej. Przyjęto zatem, że może ona uczestniczyć w polimeryzacji jako komonomer, względnie jako makrokomonomer z wbudowanym już łańcuchem polimeru i powodować w ten sposób rozgałęzienia. Obecność końcowych grup ketonowych wskazywała na zakończenie części łańcuchów w wyniku wewnątrzcząsteczkowej reakcji „back-biting” [99]. Pozostałe łańcuchy były zakończone grupami metinowymi.

Reakcja zakończenia łańcucha i opisana już uprzednio reakcja przeniesienia łańcucha na monomer z jednoczesnym utworzeniem metanolanu potasu [98] wykluczyły definitywnie „żyjący” charakter badanej polimeryzacji.

Alkalid K^- , K^+ (18-korona-6) zastosowano również w polimeryzacji izoprenu [100]. Otrzymano polimery o masach cząsteczkowych do 310 000 i dyspersyjności 1,4–2,1. Analiza ich mikrostruktury wykazała obecność jednostek 1,4 (37%), 3,4 (34%) oraz 1,2 (29%). Zaobserwowano liniową zależność pomiędzy masami cząsteczkowymi polimerów, wyznaczonymi dla różnych stosunków molowych monomeru do inicjatora, a masami teoretycznymi, co mogło wskazywać na „żyjący” charakter procesu. Proponowany mechanizm polimeryzacji przedstawia Schemat 11.

Schemat 11. Polimeryzacja izoprenu inicjowana alkalidem K^- , $K^+(18\text{-korona-6})$ [100]Scheme 11. Polymerization of isoprene with alkali K^- , $K^+(18\text{-crown-6})$ [100]

Wyniki badań polimeryzacji monomerów winylowych w obecności roztworu alkalidu K^- , $K^+(18\text{-korona-6})$ w tetrahydrofuranie wymagają komentarza. Dla każdego z badanych układów postulowano deprotonację rozpuszczalnika, w żadnej jednak pracy nie podjęto prób identyfikacji produktu takiej reakcji. Zgodnie z obecnym stanem wiedzy można przyjąć, że w reakcjach z tworzącymi się przejściowo związkami potasoorganicznymi deprotonacji ulega faktycznie eter koronowy, występujący w kompleksie z kationem potasu, a nie rozpuszczalnik [101]. Produktem rozkładu eteru 18-korona-6 jest eter winylowy pentaetylenowego glikolanu potasu [102], który podobnie jak dipotasowe glikolany powstające podczas przygotowywania roztworu alkalidu [88], może inicjować polimeryzację zarówno metakrylanu metylu, jak i styrenu oraz izoprenu [103].

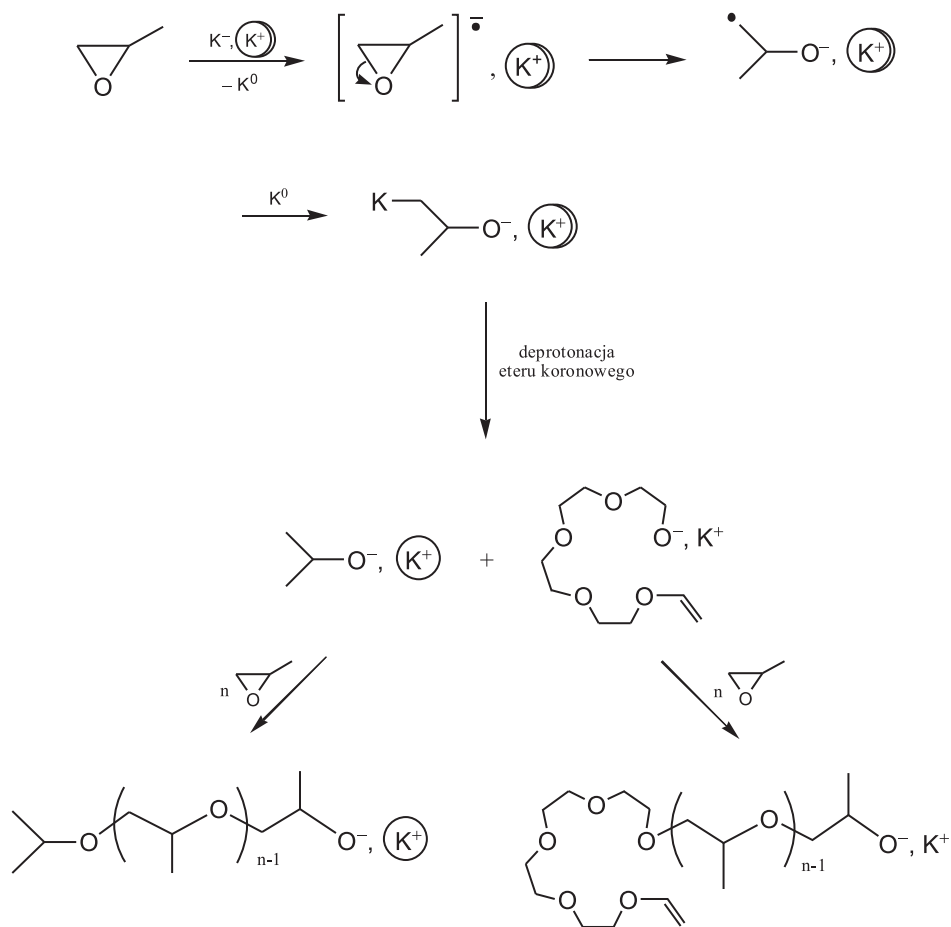
3.2. OKSIRANY

Pierwszym oksiranem, do którego polimeryzacji użyto alkalidu potasu, był tlenek etylenu [104]. Otrzymane polimery charakteryzowały się małą dyspersyjnością 1,08–1,16.

W dalszych pracach podjęto badania mechanizmu inicjowania polimeryzacji szeregu monopodstawionych oksiranów. Stwierdzono, że pierścień najprostszego z tej serii, to jest tlenku propylenu, pod działaniem K^- , $K^+(18\text{-korona-6})$ otwiera się w pozycji β z utworzeniem przejściowego potasoorganicznego alkoholalu potasu

[105, 106]. Przyjęto jednocześnie, że produkt ten jest protonowany przez tetrahydrofuran użyty jako rozpuszczalnik, co prowadzi do izopropanolanu potasu, stającego się właściwym inicjatorem polimeryzacji. Produkt deprotonacji rozpuszczalnika nie został jednak określony, mimo że powinien tworzyć się w równomolowej ilości w stosunku do izopropanolanu i uczestniczyć w badanym procesie. Oznaczać to mogło pominięcie połowy cząsteczek zdolnych do inicjowania.

Mechanizm tej reakcji badano następnie w obecności K^- , $K^+(15\text{-korona-5})_2$ [107]. Okazało się, że źródłem protonów był faktycznie eter koronowy, a nie rozpuszczalnik, podobnie jak to miało miejsce w polimeryzacji metakrylanu metylu [97]. Drugim inicjatorem polimeryzacji tlenku propylenu stawał się zatem produkt otwarcia pierścienia eteru 15-korona-5, to jest eter winylowy tetraetylenowego glikolanu potasu (Schemat 12).



Schemat 12. Polimeryzacja tlenku propylenu inicjowana alkalidem K^- , $K^+(15\text{-korona-5})_2$ [107]

Scheme 12. Polymerization of propylene oxide with alkali K^- , $K^+(15\text{-crown-5})_2$ [107]

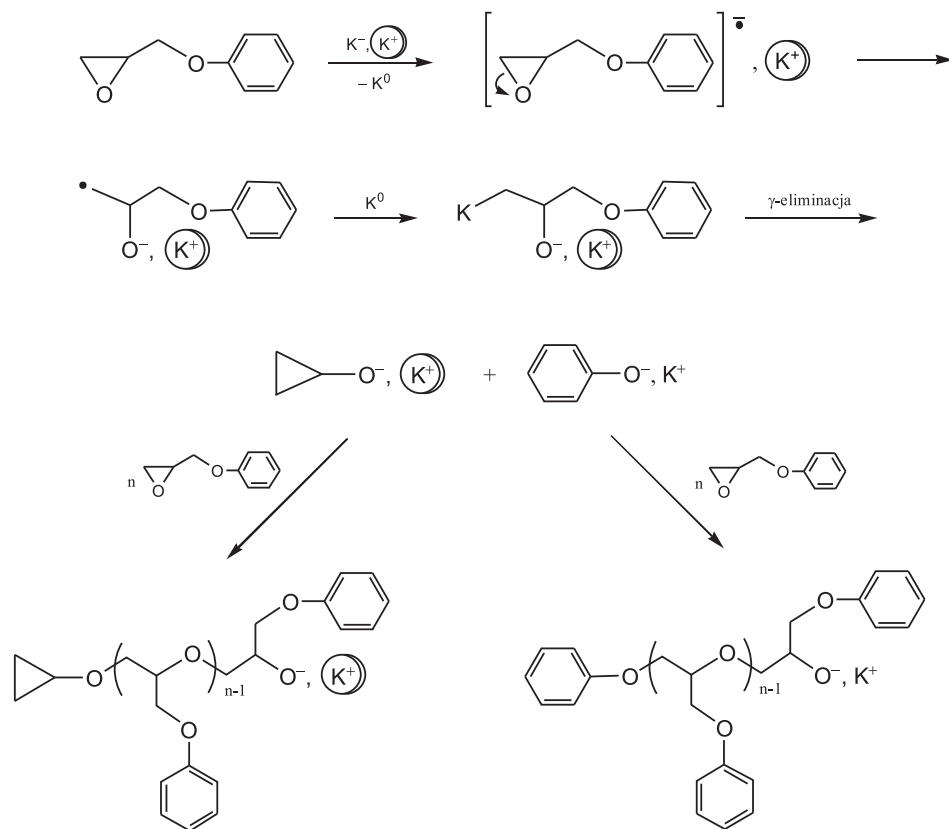
Analiza NMR potwierdziła obecność początkowych grup izopropoksy i winyloksy w poli(tlenku propylenu), a ponadto wykazała istnienie początkowych grup alliloksy i propenyloksy [108], co było zgodne ze znanym już mechanizmem przeniesienia łańcucha na monomer [109]. Polimery otrzymane po metylowaniu mieszaniny reakcyjnej zakończone były grupami metoksy, a ich masy cząsteczkowe pozostawały w zakresie od 2000 do 3500. Podobne wyniki uzyskano wobec K^- , $K^+(18\text{-korona-6})$, różnica wynikała jedynie z innego produktu deprotonacji eteru koronowego, którym w tym przypadku był eter winylowy pentaetylenowego glikolanu potasu.

Analogiczny mechanizm inicjowania przyjęto dla 3-butenyloksiranu [110]. Odmienne natomiast pod działaniem anionów potasu otwierał się pierścień winyloksiranu, a mianowicie w pozycji α . W tym procesie tworzą się głównie trzy izomeryczne glikolany dipotasowe z dwoma alifatycznymi wiązaniami podwójnymi i każdy z nich jest zdolny do inicjowania polimeryzacji. Otwarcie pierścienia w pozycji α stwierdzono także w polimeryzacji fenyloksiranu [111].

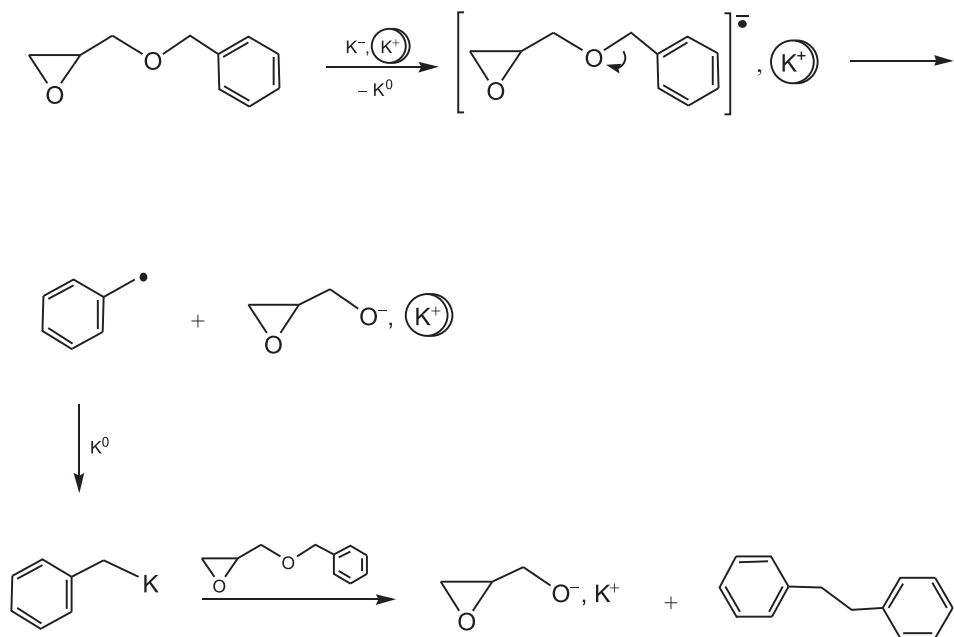
Benzyloksiran nie ulega polimeryzacji w obecności K^- , $K^+(15\text{-korona-5})_2$. Po otwarciu pierścienia w pozycji α , tworzy się potasoorganiczny alkohol potasu, który deprotonuje zarówno eter koronowy, jak i oksiran. Produktami reakcji są trzy alkohole potasu, a mianowicie 3-fenylopropanol, 3-fenyloallilol i eter winylowy glikolanu tetraetylenowego, które również deprotonują oksiran. W efekcie powstaje jedynie mieszanina kilku alkoholi i alkoholów. Zbliżony mechanizm obserwowano przy próbach polimeryzacji karbazyloksiranu, które doprowadziły do mieszaniny dimerów, trimerów i tetramerów [112].

Opis kinetyki polimeryzacji eteru fenylo-glicydyloвого wobec K^- , $K^+(18\text{-korona-6})$ przedstawiono po raz pierwszy w pracy [113]. Badania prowadzone następnie przy użyciu K^- , $K^+(15\text{-korona-5})_2$ wskazywały na możliwość otwarcia liniowego wiązania eterowego $C_6H_5O-CH_2$ w podstawniku [114]. Okazało się jednak, że w rzeczywistości otwarciu ulega pierścień oksiranowy, i to głównie w pozycji β , natomiast liniowe wiązanie eterowe pozostaje stabilne (Schemat 13) [115]. Potasoorganiczny alkohol, będący produktem tej reakcji, rozkłada się w wyniku γ -eliminacji do cyklopropanolanu potasu oraz fenolanu potasu i te związki są głównymi inicjatorami polimeryzacji, co potwierdzono techniką NMR. W procesie ubocznym zachodzi otwarcie pierścienia oksiranowego w pozycji α i utworzenie potasoorganicznego alkohol potasu. Ten związek przejściowy ulega β -eliminacji do allilanu potasu i fenolanu potasu, które stają się dodatkowymi inicjatorami.

Bardziej złożony przebieg ma inicjowanie polimeryzacji eteru 2-(9-karbazylo)etylo-glicydyloвого [116]. Pierścień oksiranowy otwiera się głównie w pozycji β , a potasoorganiczny produkt przejściowy deprotonuje zarówno eter koronowy, jak i monomer. W reakcjach tych powstaje mieszanina pięciu alkoholów potasu oraz *N*-winylokarbazol. Otwarcie pierścienia oksiranowego w pozycji α jest reakcją uboczną, w której tworzą się dwa produkty, allilol potasu oraz karbazyloetanolan potasu, które również mogą inicjować polimeryzację. Otrzymane polimery mają masy cząsteczkowe około 3500 i dyspersyjność 1,16 [112].

Schemat 13. Polimeryzacja eteru fenylowo-glicydylowego wobec alkalidu K^- , $K^+(15\text{-korona-}5)_2$ [115]Scheme 13. Polymerization of phenyl glycidyl ether with alkalide K^- , $K^+(15\text{-crown-}5)_2$ [115]

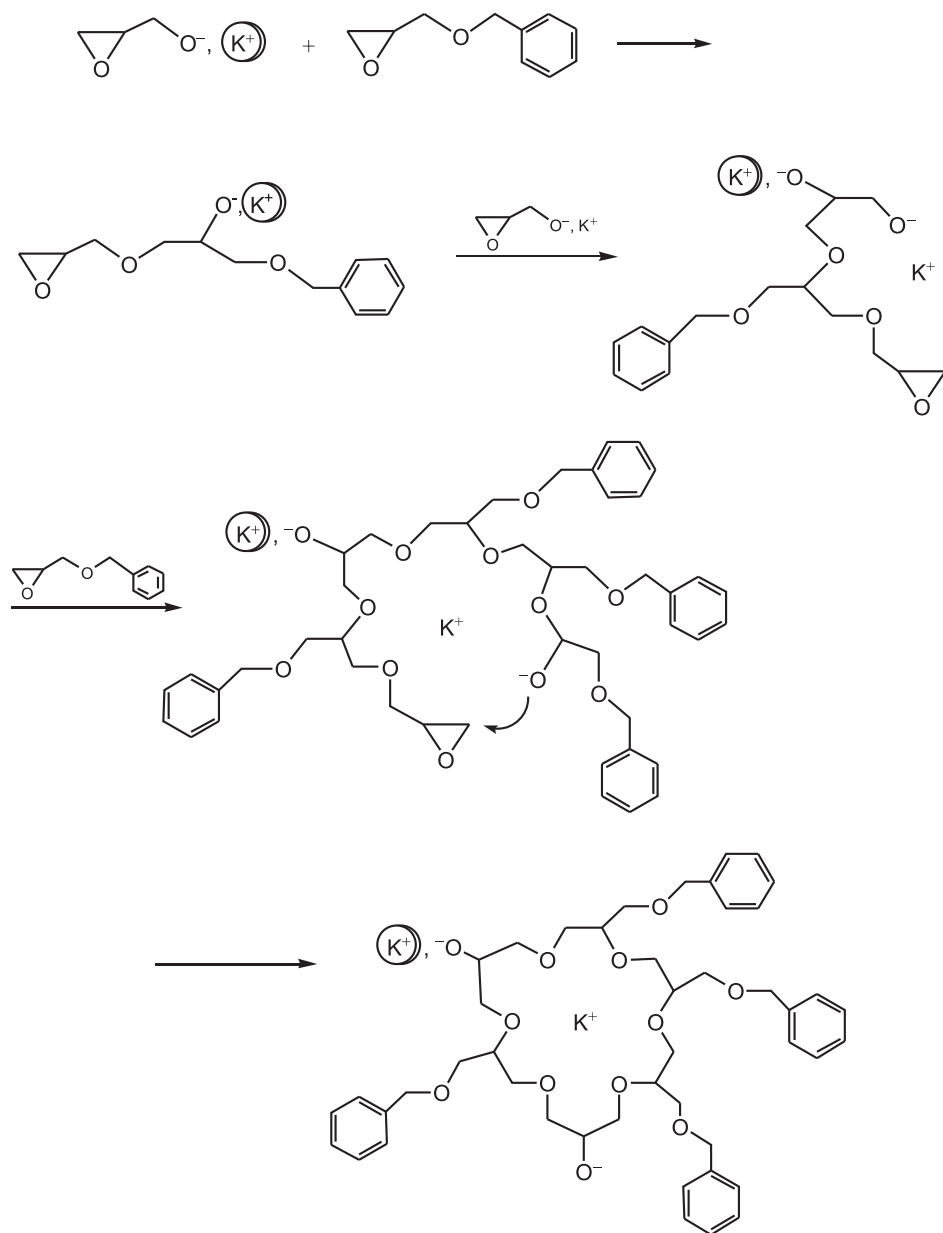
Nieoczekiwany przebieg miała reakcja K^- , $K^+(15\text{-korona-}5)_2$ z eterem benzylo-wo-glicydylowym [117]. Silnie naprężony pierścień oksiranowy, w tym przypadku nie otwierał się pod działaniem anionów potasu, rozerwaniu ulegało natomiast liniowe wiązanie eterowe $C_6H_5CH_2-O$. Produktami reakcji były glicydolan potasu i benzylopotas, który następnie reagował z drugą cząsteczką monomeru, również otwierając liniowe wiązanie eterowe (Schemat 14).



Schemat 14. Reakcja alkalidu K^- , $K^+(15\text{-korona-5})_2$ z eterem benzylo-glicydylowym; otwarcie liniowego wiązania eterowego [117]

Scheme 14. Reaction of K^- , $K^+(15\text{-crown-5})_2$ with benzyl glycidyl ether; opening of the linear ether bond [107]

Okazało się następnie, że glicydolan potasu kompleksowany eterem koronowym inicjuje oligomeryzację eteru benzylo-glicydylowego, która prowadzi do cyklicznych produktów z różną ilością alkoholowych centrów aktywnych [118]. Przykład oligomeru zbudowanego z czterech merów eteru benzylo-glicydylowego i dwóch merów glicydolanu potasu przedstawiono na Schemacie 15. Otrzymany tą drogą cykliczny makroinicjator może służyć do syntezy polimerów zarówno eteru benzylo-glicydylowego jak i innych oksiranów.



Schemat 15. Oligomeryzacja eteru benzylo-glicydylowego inicjowana glicydolanem potasu aktywowanym eterem 15-korona-5 [118]

Scheme 15. Oligomerization of benzyl glycidyl ether with potassium glycidate activated with 15-crown-5 [118]

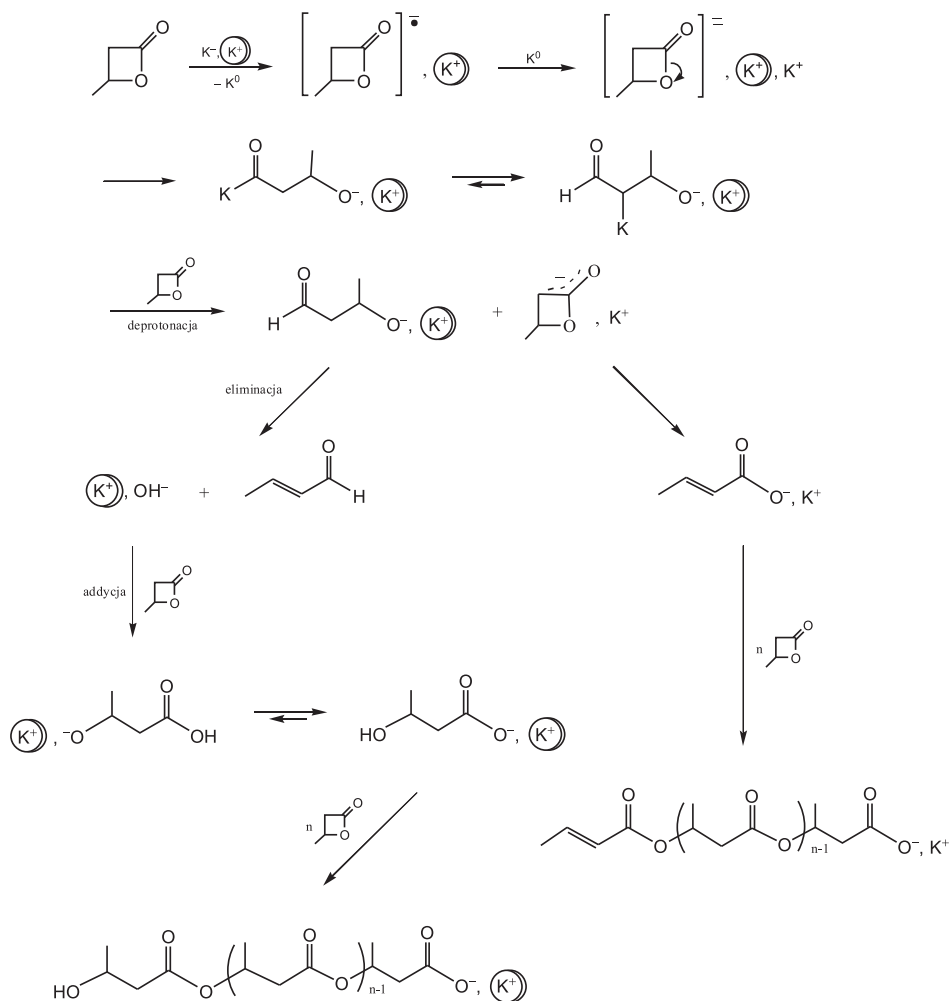
3.3. LAKTONY

Koncepcję mechanizmu inicjowania polimeryzacji β -propiolaktonu i β -butyrolaktonu anionami potasu przedstawiono po raz pierwszy w pracy [119], a następnie powtórzono w wielu dalszych publikacjach [120–124]. Przyjęto, że w obecności K^- , $K^+(18\text{-korona-6})$ reakcja zachodzi z otwarciem wiązania węgiel-węgiel w pierścieniu laktonu i utworzeniem potasoorganicznego enolanu stabilizowanego przez rezonans. Autorzy sugerowali, że centrum aktywnym rozpoczynającym wzrost łańcucha jest karboanion.

Przedstawiony mechanizm różnił się znacząco od znanych dotychczas, między innymi dotyczących inicjowania silnymi zasadami, takimi jak naftalenidek potasu [86] lub wodorek potasu [125], aktywowanymi eterem 18-korona-6. W obecności tych reagentów cząsteczka β -butyrolaktonu ulega łatwo deprotonacji do krotonianu potasu. Ponadto, w roku 1996, Szwarz [126] analizując zaprezentowaną hipotezę doszedł do wniosku, że w obecności K^- pierścień β -laktonu nie powinien otwierać się w pozycji węgiel-węgiel, lecz raczej w pozycji acyl-tlen lub alkil-tlen. Dlatego też ostatnio przeprowadzono serię doświadczeń mających na celu wyjaśnienie tej kwestii. Do badań wybrano β -butyrolakton jako monomer, a do inicjowania alkalid K^- , $K^+(15\text{-korona-5})_2$ oraz K^- , $K^+(18\text{-korona-6})$ [127].

Okazało się, że faktycznie inicjowanie zachodzi w sposób odmienny od wcześniej proponowanego. W rzeczywistości proces rozpoczyna dwustopniowe przeniesienie dwóch elektronów z K^- na cząsteczkę laktonu i utworzenie rodnikoanionu, a następnie dianionu (Schemat 16). Dianion rozkłada się z otwarciem pierścienia w pozycji acyl-tlen do niestabilnego związku potasoorganicznego, który jest w równowadze z bardziej trwałym enolanem deprotonującym monomer. W dalszych etapach powstają dwa przejściowe produkty, to jest alkohol z grupą aldehydową oraz enolan laktonu. Pierwszy z nich eliminuje wodorotlenek potasu, który następnie reaguje z monomerem dając 3-hydroksymaślan potasu, a enolan ulega przekształceniu do krotonianu potasu. Obydwie sole stają się głównymi inicjatorami polimeryzacji.

W reakcji ubocznej (nie ujętej na Schemacie 16) pierścień rodnikoanionu laktonu otwiera się w pozycji alkil-tlen, a po deprotonacji monomeru powstaje maślan potasu i krotonian potasu. Związki te również biorą udział w inicjowaniu.



Schemat 16. Polimeryzacja β -butyrolaktonu w obecności alkaliu K^- , $K^+(15\text{-korona-5})_2$ [127]
 Scheme 16. Polymerization of β -butyrolactone in the presence of alkali K^- , $K^+(15\text{-crown-5})_2$ [127]

Skorygowany mechanizm otwarcia pierścienia laktonowego został oparty o wyniki analiz mieszaniny reakcyjnej poddanej benzyloowaniu bezpośrednio po zmieszaniu reagentów, a następnie porównaniu z analizą związków modelowych. Na widmach NMR polimerów β -butyrolaktonu, otrzymanych w drugiej serii doświadczeń, obecne były ponadto sygnały grup pochodzących od wbudowanych w łańcuchach fragmentów cząsteczek wymienionych inicjatorów. Makrocząsteczki o postulowanej uprzednio budowie [119–124] nie były obserwowane.

Warto zwrócić uwagę, że we wszystkich opisanych procesach aniony metalu, które są odpowiedzialne za ciemnoniebieską barwę roztworu alkaliu [128], znikają po dodaniu monomeru i układ ulega momentalnie odbarwieniu. Inicjowanie

jest natychmiastowe, co potwierdza analiza produktów otrzymanych po metylowaniu bądź benzylowaniu mieszaniny bezpośrednio po zmieszaniu reagentów.

PODSUMOWANIE

Metale alkaliczne efektywnie inicjują polimeryzację monomerów winylowych i dienowych. Reakcje przebiegają z przeniesieniem elektronu, w układach heterogenicznych.

Sole rodnikoanionów węglowodorów aromatycznych inicjują polimeryzację nie tylko związków nienasyconych, ale też oksacyklicznych. Zwykle reagują z przeniesieniem elektronu, lecz w niektórych przypadkach zachowują się jak czynniki nukleofilowe lub zasady.

Inicjowanie w obecności alkalidów potasu rozpoczyna dwustopniowe przeniesienie dwóch elektronów z K^- na cząsteczkę monomeru. Powstający przejściowo związek potasoorganiczny, po protonowaniu przez eter koronowy, staje się rzeczywistym inicjatorem polimeryzacji monomerów winylowych. W przypadku metakrylanu metylu, dodatkowymi inicjatorami są związki tworzące się w reakcjach ubocznych. W układach zawierających oksirany lub β -butyrolakton związek potasoorganiczny może być protonowany nie tylko przez ligand, ale i przez monomer, może też ulegać eliminacji. Właściwymi inicjatorami są wówczas odpowiednio alkoholany potasu lub sole potasowe kwasów karboksylowych.

Etery koronowe, uważane za stabilne aktywatory reakcji chemicznych, reagują w niektórych procesach z otwarciem pierścienia, a powstającym wówczas produktem jest nienasycony alkohol, który staje się dodatkowym inicjatorem polimeryzacji.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. Maslak, *Top. Curr. Chem.*, 1993, **168**, 1.
- [2] J.-M. Saveant, *Acc. Chem. Res.*, 1993, **26**, 455.
- [3] J.-M. Saveant, *Tetrahedron*, 1994, **50**, 10117.
- [4] M.J. Page, *Enzyme Mechanisms*, Royal Society of Chemistry, London 1989.
- [5] U. Azzena, T. Denurra, E. Fenude, G. Melloni, G. Rassa, *Synthesis*, 1989, 28.
- [6] T.A. Thornton, N.F. Woolsley, D.E. Bartak, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 6497.
- [7] M.D. Koppang, N.F. Woolsley, D.E. Bartak, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 2799.
- [8] K.M. Patel, R.J. Baltisberger, V.I. Stenberg, N.F. Woolsley, *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 4250.
- [9] M.V. Bhatt, S.A. Kulkarni, *Synthesis*, 1983, 249.
- [10] A. Maercker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 972.
- [11] K.W. Bowers, *Radical Ions*, E.T. Kaiser, N. Kevan (Eds.), John Wiley & Sons, New York 1968, s. 232.
- [12] N.L. Holy, *Chem. Rev.*, 1974, **74**, 243.
- [13] B. Angelo, *Bull. Chim. Soc. Fr.*, 1966, 1091.

- [14] P. Maslak, R.D. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 2628; *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 2637.
- [15] A. Dorigo, K.N. Houk, T. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8976.
- [16] E. Bartmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**, 653.
- [17] W.A. Nugent, T.V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 8561.
- [18] T.V. RajanBabu, W.A. Nugent, M.S. Beattie, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 6408.
- [19] T.V. RajanBabu, W.A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 986.
- [20] A. Gansäuer, H. Bluhm, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 2771.
- [21] A. Gansäuer, B. Rinker, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 7017.
- [22] T.K. Chakraborty, S. Das, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 2313.
- [23] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, B. Łosiewicz, B. Piekarnik, A. Swinarew, *Eur. J. Org. Chem.*, 2006, **11**, 2485.
- [24] A. Solis-Oba, T. Hudlicky, L. Koroniak, D. Frey, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 1241.
- [25] D. Franco, D. Panyella, M. Rocamora, M. Gomez, J.C. Clinet, G. Müller, E. Duñach, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **60**, 5685.
- [26] J. Marquet, E. Cayón, X. Martin, F. Casado, I. Gallardo, M. Moreno, J.M. Lluch, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 5685.
- [27] F. Casado, L. Pisano, M. Farriol, I. Gallardo, J. Marquet, G. Melloni, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 322.
- [28] L. Pisano, M. Farriol, X. Asensio, I. Gallardo, A. Gonzales-Lafont, J.M. Lluch, J. Marquet, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 4708.
- [29] I. Leray, M. Ayadim, C. Ottermans, J.L. Habib Jiwan, J. Sumillion, *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2000, **132**, 43.
- [30] G. Pandey, A. Krishna, *Synth. Commun.*, 1988, **18**, 2309.
- [31] U. Azzena, F. Cassado, P. Fois, I. Gallardo, L. Pisano, J. Marquet, G. Melloni, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1996, 2563.
- [32] E. Baciocchi, M. Bietti, S. Steenken, *Chem. Eur. J.*, 1999, **5**, 1785.
- [33] J.F. Garst, *Acc. Chem. Res.*, 1971, **4**, 100.
- [34] J.L. Dye, M.G. DeBacker, V.A. Nicely, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5226.
- [35] M.T. Lok, F.J. Tehan, J.L. Dye, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 2975.
- [36] J.L. Dye, C.W. Andrews, S.E. Mathews, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 3065.
- [37] J.L. Dye, C.W. Andrews, J.M. Ceraso, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 3076.
- [38] J.L. Dye, *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 1084.
- [39] J.L. Dye, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 3842.
- [40] J.L. Dye, *J. Phys. Chem. IV*, 1991, 259.
- [41] Z. Grobelny, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **677**, 118.
- [42] Z. Grobelny, *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, 2973.
- [43] D.J. Mathre, W.C. Guida, *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 4773.
- [44] C.L. Perrin, J. Wang, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4569.
- [45] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, A. Maercker, *Curr. Org. Chem.*, 2007, **11**, 1126.
- [46] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, R.A. Bartsch, F. Fernandez, K. Yamato, A. Maercker, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 7807.
- [47] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, A. Maercker, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 8201.
- [48] J.L. Dye, K.-L. Tsai, *Faraday Discuss.*, 1991, **92**, 45.
- [49] K.-L. Tsai, J.L. Dye, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 540.
- [50] (a) J.A. Nelson, M.J. Wagner, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 915; (b) *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1639.
- [51] X.Z. Chen, J.L. Dye, H.A. Eick, S.H. Elder, K.-L. Tsai, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 1172.
- [52] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, *Arch. Mater. Sci.*, 2006, **27**, 111.
- [53] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, B. Piekarnik, A. Maercker, *Curr. Org. Chem.*, 2008, **12**, 564.
- [54] F.E. Mathews, E.H. Strange, pat. GB 1024790 (1910).

- [55] C. Harris, Liebigs Ann. Chem., 1911, **383**, 213.
- [56] W. Schlenk, A. Thal, Ber. Chem. Ges., 1913, **46**, 2840.
- [57] W. Schlenk, A. Thal, Ber. Chem. Ges., 1914, **47**, 473.
- [58] K. Ziegler, H. Colonius, O. Schäfer, Liebigs Ann. Chem., 1929, **473**, 36.
- [59] K. Ziegler, O. Schäfer, Liebigs Ann. Chem., 1930, **479**, 150.
- [60] K. Ziegler, L. Jacob, H. Wollthan, A. Wenz, Liebigs Ann. Chem., 1934, **511**, 64.
- [61] K. Ziegler, Angew. Chem., 1936, **49**, 499.
- [62] K. Ziegler, K. Bähr, Chem. Ber., 1928, **61**, 253.
- [63] K. Ziegler, E. Eimers, W. Hechelhammer, M. Wilms, Liebigs Ann. Chem., 1945, **567**, 43.
- [64] K. Ziegler, F. Crössmann, H. Kleiner, O. Schäfer, Liebigs Ann. Chem., 1929, **473**, 1.
- [65] W. Schlenk, E. Bergmann, B. Benedikt, O. Blum, C. Bresiewicz, I. Rodloff, Liebigs Ann. Chem., 1928, **463**, 1.
- [66] W. Schlenk, E. Bergmann, B. Benedikt, O. Blum-Bergmann, Liebigs Ann. Chem., 1930, **479**, 78.
- [67] E. Tschunkur, W. Bock, pat. USA 1,859,686 (1932).
- [68] E. Tschunkur, W. Bock, pat. DE 575371 (1933).
- [69] D. Baskaran, A.H.E. Müller, Prog. Polym. Sci., 2007, **32**, 173.
- [70] F.W. Stavely, Ind. Eng. Chem., 1956, **48**, 778.
- [71] C.L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 1962, **66**, 904.
- [72] D.H. Richards, R.L. Williams, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1973, **11**, 89.
- [73] M. Szwarc, Adv. Polym. Sci., 1983, **49**, 108.
- [74] N.D. Scott, J.F. Walker, V.L. Hansley, J. Am. Chem. Soc., 1936, **58**, 2442.
- [75] D. Lipkin, D.E. Paul, J. Townsend, S.I. Weissmann, Science, 1953, **117**, 534.
- [76] D.E. Paul, D. Lipkin, S.I. Weissmann, J. Am. Chem. Soc., 1956, **78**, 116.
- [77] N.D. Scott, pat. USA 2,181,771 (1939).
- [78] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, J. Am. Chem. Soc., 1956, **78**, 2656.
- [79] M. Szwarc, Nature (London), 1956, **178**, 1168.
- [80] M. Levy, F. Cohen-Bosidan, Polymer, 1960, **1**, 517.
- [81] M. Szwarc, A. Rembaum, J. Polym. Sci., 1956, **22**, 189.
- [82] A.V. Tobolsky, D.B. Hartley, J. Chem. Soc. (London), 1962, 1391.
- [83] D.H. Richards, M. Szwarc, Trans. Farad. Soc., 1958, **55**, 1644.
- [84] N.G. Gaylord, S.S. Dixit, J. Polymer. Sci., Macromolecular Rev., 1974, **8**, 51.
- [85] M. Morton, F.J. Fetters, Rubber Chem. Techn., 1975, **48**, 359.
- [86] Z. Jedliński, M. Kowalczyk, W. Głódkowski, J. Grobelny, M. Szwarc, Macromolecules, 1991, **24**, 349.
- [87] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, A. Swinarew, M. Szczepański, A. Maercker, Mini-Rev. Org. Chem., 2007, **4**, 143.
- [88] (a) Z. Jedliński, A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 1984, **88**, 6094;
(b) Z. Jedliński, A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, Makromol. Chem. 1986, **187**, 795.
- [89] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Sokół, J. Grobelny, H. Janeczek, J. Phys. Chem., 1992, **96**, 5193.
- [90] J. Lacoste, F. Schué, S. Bywater, B. Kaempf, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 1976, **14**, 201.
- [91] S. Boileau, B. Kaempf, S. Raynal, J. Lacoste, F. Schué, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 1974, **12**, 211.
- [92] Z. Jedliński, A. Czech, H. Janeczek, M. Kowalczyk, J. Am. Chem. Soc., 1995, **117**, 8678.
- [93] M. Szwarc, Z. Jedliński, H. Janeczek, Macromolecules, 1997, **30**, 4498.
- [94] S. Alev, A. Colett, M. Viguier, F. Schué, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 1980, **18**, 1150.
- [95] Z. Jedliński, H. Janeczek, I. Bosek, J. Org. Chem., 1999, **64**, 4956.
- [96] H. Janeczek, Z. Jedliński, I. Bosek, Macromolecules, 1999, **32**, 4503.

- [97] A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, Z. Grobelny, D. Neugebauer, *Macromol. Symp.*, 2002, **184**, 325.
- [98] H.L. Hsieh, R.P. Quirk, *Anionic Polymerization*, Marcel Dekker, New York 1996, s. 641.
- [99] V. Warzelhan, H. Höcker, G.V. Schulz, *Macromol. Chem.*, 1978, **179**, 2221.
- [100] H. Janeczek, Z. Jedliński, *Polymer*, 2002, **43**, 7219.
- [101] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, A. Maercker, *Organometallic Intermediates Formed in the Reaction of Ethers with Potassium Anions*, w: *Focus on Organometallic Chemistry Research*, Chapter 2, M.A. Cato (Ed.), Nova Science Publishers, New York 2005.
- [102] Z. Grobelny, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **677**, 118.
- [103] A. Stolarzewicz, M. Czaja, D. Neugebauer, *Polym. Commun.*, 2000, **41**, 7865.
- [104] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, G.N. Arkhipovich, K.S. Kazanskii, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1989, **10**, 131.
- [105] H. Janeczek, Z. Jedliński, *Pol. J. Appl. Chem.*, 1997, **46**, 377; *Chem. Abstr.* 1998, **129**, 135937p.
- [106] Z. Jedliński, *Makromol. Symp.*, 1998, **134**, 51.
- [107] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Czaja, W. Demuth, A. Maercker, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 8990.
- [108] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, B. Morejko-Buż, *Eur. Polym. J.*, 2002, **38**, 1065.
- [109] D.M. Simons, J.J. Verbanc, *J. Polym. Sci.*, 1960, **44**, 303.
- [110] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, A. Maercker, *Eur. Polym. J.*, 2004, **40**, 409.
- [111] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, A. Maercker, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **672**, 43.
- [112] G. Buika, J.V. Graulevičius, A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, *Macromol. Chem. Phys.*, 1995, **196**, 1287.
- [113] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, *Makromol. Chem.*, 1992, **193**, 531.
- [114] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, M. Kowalczyk, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **92**, 111.
- [115] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, A. Maercker, W. Demuth, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **590**, 153.
- [116] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, G. Buika, J.V. Graulevičius, A. Maercker, *Eur. Polym. J.*, 2002, **38**, 2359.
- [117] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, A. Maercker, T. Bieg, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **660**, 6.
- [118] A. Stolarzewicz, B. Morejko, Z. Grobelny, B. Trzebicka, W. Sułkowski, *React. Funct. Polym.*, 2007, **67**, 120.
- [119] Z. Jedliński, M. Kowalczyk, P. Kurcok, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1986, **3**, 277.
- [120] Z. Jedliński, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1992, **60**, 235.
- [121] Z. Jedliński, M. Kowalczyk, *Macromolecules*, 1989, **22**, 3242.
- [122] Z. Jedliński, *Pure Appl. Chem.*, 1993, **65**, 483.
- [123] Z. Jedliński, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1993, **73**, 65.
- [124] Z. Jedliński, *Macromol. Symp.*, 1996, **107**, 227.
- [125] P. Kurcok, A. Matuszowicz, Z. Jedliński, *Macromol. Rapid Commun.*, 1995, **16**, 201.
- [126] M. Szwarc, *Ionic Polymerization Fundamentals*, Carl Hanser Verlag, Munich 1996, s. 69.
- [127] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, B. Morejko, W. Pisarski, A. Maercker, A. Skibiński, S. Krompiec, J. Rzepa, *Macromolecules*, 2006, **39**, 6832.
- [128] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, J. Grobelny, *Spectrochim. Acta Part A*, 2000, **56**, 1257.

**ZWIĄZKI MAGNEZU Z LIGANDAMI
ARYLOKSANOWYMI – INICJATORY
POLIMERYZACJI LAKTYDÓW**

**MAGNESIUM COMPOUNDS WITH ARYLOXO
LIGANDS – INITIATORS OF LACTIDE
POLYMERIZATION**

Jolanta Ejfler

*Wydział Chemii, Uniwersytetu Wrocławskiego
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: je@wchuwr.pl*

Abstract

Wstęp

1. Synteza bezwodnych aryloksanowych kompleksów metali
2. Synteza i budowa krystaliczna aryloksanowych kompleksów magnezu
 - 2.1. Monomery
 - 2.2. Dimery
 - 2.3. Trimery
 - 2.4. Tetrametry
3. Zastosowanie kompleksów magnezu w polimeryzacji laktydów

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr Jolanta Ejfler jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. W latach 1987–93 pod kierunkiem prof. Piotra Soboty, wykonywała pracę doktorską pt. „Badania korelacji pomiędzy budową kompleksów tytanu a ich aktywnością katalityczną w polimeryzacji olefin”. Po uzyskaniu stopnia doktora zastała zatrudniona na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, w zespole naukowym Aktywacji Małych Cząsteczek i Kinetyki. Specjalność naukowa: chemia koordynacyjna i metaloorganiczna, kataliza homogeniczna, polimeryzacja laktydów.

ABSTRACT

Magnesium alkoxides and aryloxides are systematically explored in various kinds of chemical processes and among other, their use as reagents in organic transformations [1–5], supports or catalyst components in polyolefin industry [6, 7], chemical precursors for advanced materials [8–10], as well as initiators for the polymerization of cyclic esters [11, 12] are worth mentioning.

Over the past few years we have witnessed an increasing research on the use of magnesium aryloxides in the synthesis of new, biodegradable polymers, which have been preferential candidates for applications in medicine, pharmacy and production of eco-friendly bulk packing materials [13–15, 54–56]. Ready availability of monomers from inexpensive, renewable resources and the fact that resulted materials do not degrade the environment are an additional asset.

Biodegradable polymers for the biomedical applications are preferably obtained using initiators containing non-toxic metals, and aryloxides of metals such as magnesium are especially interesting in this context.

Despite the high utility limited number of magnesium alkoxides and aryloxides reported in the literature have a well-defined structure proved by X-ray analysis, which is required to design „single-site” catalysts. However, it is possible to identify and characterise certain types of frameworks.

Homoleptic magnesium bis-aryloxides depending on synthesis procedures and ligand structure can crystallise as monomers [12, 40, 44], dimers [47, 48], trimers [47, 48] and tetramers [47, 48] with the coordination number ranging from three to six. Among them candidates of primary importance for the application in the ring-opening polymerization (ROP) of cyclic esters are monomeric compounds. Up to now, however, only few examples of such species displaying the certain activity in living polymerization have been published [60–63]. Extremely important are homoleptic compounds able to act as initiators for ROP in presence of exterior alcohols which form end-groups in the resulting polymer [12, 50]. This constitutes a chance for the polymer chain modification achieved by simple introduction of functional groups and enable to obtain new drug-polymer complex.

Keywords: magnesium, arylokso complexes, initiators, lactide polymerization

Słowa kluczowe: magnez, arylokso kompleksy, inicjatory, polimeryzacja laktydów

WYKAZ SKRÓTÓW

ROP	– polimeryzacja z otwarciem pierścienia (ang. <i>ring opening polymerization</i>)
L	– ligand
BPT	– bipyramida trygonalna
H-DMP	– 2,6-dimetylofenol
H-DIP	– 2,6-diizopropylofenol
H-TCP	– 2,4,6-trichlorofenol
THF	– tetrahydrofuran
py	– pirydyna
H-DTBF	– 2,6-di- <i>tert</i> -butylofenol
Me	– metyl
ⁱ Pr	– izopropyl
PK	– piramida kwadratowa
H-DPP	– 2,6-dibenzylofenol
H-DNP	– 2,4-dinitrofenol
H-BHT	– 2,6-di- <i>tert</i> -butylo-4-metylofenol
H-DPE	– 1,1-difenyloetylosiloksan
H-TPS	– tri-fenylosiloksan
H-THFFO	– alkohol tetrahydrofurfurylowy
H-EDBP	– 2,2'-etylidobis-(4,6-di- <i>tert</i> -butylofenol)
H-MCIMP	– 2,2'-metylenobis(4-chloro-6-izopropylo-3-metylofenol)
H-MBP	– 2-hydroksypirydyna
H-DDBFO	– 2,3-dihydro-2,2-dimetylo-7-benzofuranol
PLA	– polilaktyd
PDI	– indeks polidispersyjności (ang. <i>polydispersity index</i>)

WSTĘP

Związki magnezu z alkoholami i ligandami fenolanowymi znalazły szereg interesujących zastosowań w syntezie organicznej [1–5], stanowią nośniki lub składniki katalizatorów polimeryzacji olefin [6, 7], są stosowane jako prekursorzy materiałów ceramicznych [8–10] oraz inicjatory polimeryzacji cyklicznych estrów [11, 12]. Jednym z wymagań stawianych prekursorom materiałów ceramicznych oraz związkom aktywnym w procesach katalitycznych jest jednoznaczne określenie ich budowy w cieple stałym. Kompleksy te powinny również charakteryzować się dobrą rozpuszczalnością w węglowodorach oraz trwałością w temperaturach stopionego meru, w przypadku procesów polimeryzacji. Do zastosowań komercyjnych poszukiwane są katalizatory bezbarwne, syntezowane jednoetapowo z użyciem tanich produktów wyjściowych. Proces technologiczny oraz ewentualne odpady nie powinny degradować środowiska.

Kompleksy magnezu z ligandami aryloksanowymi w ostatnich latach są stosowane w syntezie nowych biodegradowalnych materiałów poliestrowych [13–15]. Zainteresowanie tymi polimerami związane jest z nowymi możliwościami aplikacyjnymi tych związków w medycynie, farmacji i produkcji opakowań. Dodatkowym atutem tych materiałów jest fakt, iż monomery są pozyskiwane z odnawialnych źródeł naturalnych, a otrzymane tworzywa nie degradują środowiska. Do produkcji biodegradowalnych materiałów polimerowych do zastosowań biomedycznych preferowane są inicjatory zawierające metale nietoksyczne. W tym kontekście fenolanowe związki takich metali, jak magnez są szczególnie interesujące.

Pomimo szerokiej listy aplikacji, niewiele aryloksano-/alkokso- związków magnezu posiada dobrze zdefiniowaną budowę potwierdzoną metodami analizy rentgenograficznej, która jest wymagana do projektowania inicjatorów typu „*single-site*” stosowanych w wielu procesach katalitycznych. Jednak w tym niewielkim, jak dotąd, zbiorze związków opisano szereg bardzo różnorodnych typów struktur krystalicznych.

Praca zawiera przegląd opisanych literaturowo metod syntezy oraz struktur krystalicznych aryloksanowych kompleksów magnezu. Związki tego typu są potencjalnym źródłem inicjatorów do syntezy nowych materiałów polimerowych oraz użytecznych reagentów do syntezy organicznej.

1. SYNTEZA BEZWODNYCH ARYLOKSANOWYCH KOMPLEKSÓW METALI

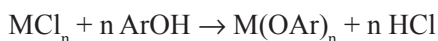
Główne metody syntezy bezwodnych aryloksanowych kompleksów metali:

- **Reakcje metali z pochodnymi fenoli (typu ArOH)**

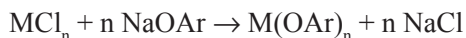


Reakcje metali z fenolami prowadzone są w podwyższonej temperaturze, w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku lub w środowisku stopionego fenolu [16]. W obecności donorowego rozpuszczalnika powstają addukty [17, 18]. W przypadku niektórych metali, np. baru, produkty reakcji zawierają dodatkowo ligandy okso lub wodorkowe [19, 20]. Metale mniej reaktywne stosuje się w postaci amalgamatów albo z dodatkiem katalizatorów (np. I_2 lub HgCl_2) [21].

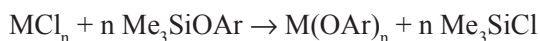
- **Reakcje halogenków metali z pochodnymi fenoli (typu ArOH)**



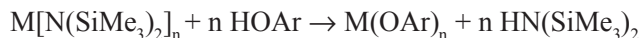
Halogenki metali, głównie chlorki i bromki, są ważną klasą materiałów wyjściowych do wielu syntez związków nieorganicznych. Ponadto są one dostępne komercyjnie w formie bezwodnej. Wydzielany podczas syntezy HCl powinien być usuwany ze środowiska reakcji, ponieważ może wywołać reakcje następcze, uniemożliwiając otrzymanie spodziewanego produktu [22]. Dużo bardziej efektywną metodą jest stosowanie fenolanów metali grupy (I) jak Li, Na, K [23–25].



Alternatywną metodą eliminowania jonów chlorkowych jest stosowanie aryloksocjoerów [26].



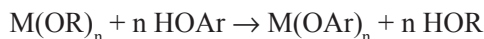
- **Reakcje amidków metali z pochodnymi fenoli (typu ArOH)**



Homoleptyczne alkiloamidki metali są, podobnie jak halogenki, ważną grupą związków wyjściowych w chemii nieorganicznej [27]. Chociaż izolowanie odpowiedniego amidku jest dodatkowym krokiem w syntezie aryloksanowych związków to, w wielu przypadkach jest to jednak najskuteczniejsza metoda [28, 29].

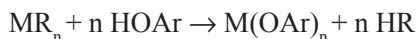
Aminy powstające podczas reakcji powinny być usuwane ze środowiska reakcji, ponieważ powstałe addukty uniemożliwiają otrzymanie homoleptycznych aryloksokompleksów [27, 28].

- **Reakcje pochodnych fenoli z alkoholami metali**



Większa kwasowość i mniejsza lotność fenoli, w porównaniu z alkoholami, pozwala na zastosowanie alkoholów metali do syntezy związków fenolanowych [32]. Najczęściej stosuje się alkohole metali grup głównych (I, II). W wielu przypadkach obserwuje się tworzenie heteroleptycznych związków zawierających w sferze koordynacyjnej metalu zarówno ligandy aryloksy-, jak i alkoksy- [33].

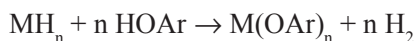
- **Reakcje pochodnych fenoli (typu *ArOH*) ze związkami metaloorganicznymi**



Pochodne metaloorganiczne, zwłaszcza grup głównych, w reakcji z fenolami tworzą zwykle homoleptyczne aryloksanowe związki, które są często stosowane jako prekursorzy otrzymywania kompleksów metali bloku d [34].

Całkowita substytucja wymaga kontroli stechiometrii reakcji lub doboru liganda aryloksy- z dużymi zawadami sterycznymi [35].

- **Reakcje pochodnych fenoli (typu *ArOH*) z wodorkami metali**



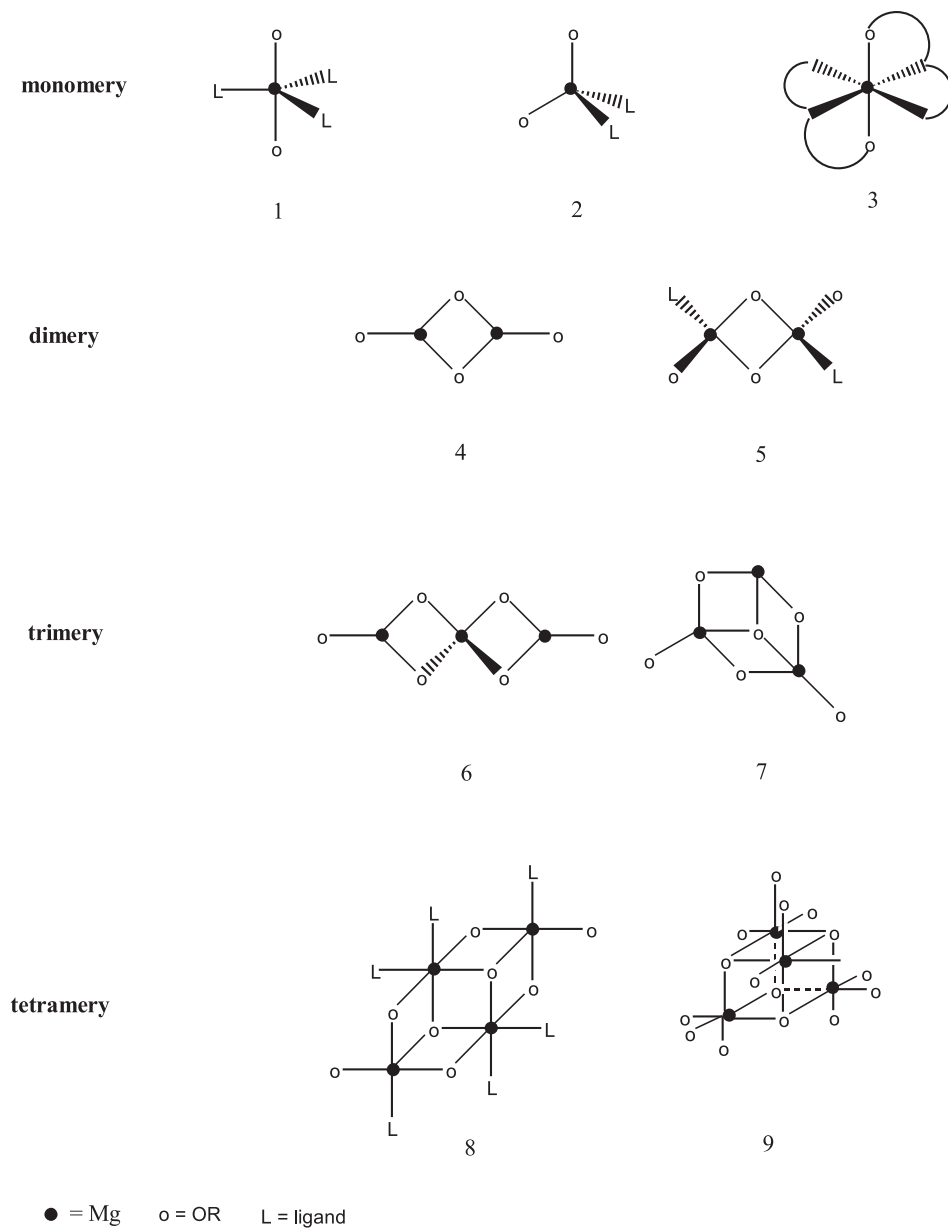
Wydzielanie wodoru w reakcji fenoli z wodorkami metali jest doskonałą metodą syntezy, szczególnie aryloksy związków metali grup głównych [36, 37].

Metodę tę można również z powodzeniem stosować do syntezy związków metali bloku d, ale w tych przypadkach mogą powstawać związki zawierające zarówno ligandy aryloksy-, jak i wodorkowe [38-39].

Większość z wymienionych metod syntezy fenolanów metali znajduje zastosowanie do otrzymywania związków magnezu. Jednakże tylko niektóre z prekursorów magnezowych, jak $MgBu_2$ i $Mg(OEt)_2$, są preferowane do syntez jednoetapowych, produkujących związki z dużą wydajnością w postaci krystalicznej o planowanej budowie.

2. SYNTEZA I BUDOWA KRYSZALICZNA ARYLOKSANOWYCH KOMPLEKSÓW MAGNEZU

Homoleptyczne *bis*-fenolanowe związki magnezu, w zależności od warunków syntezy oraz budowy liganda, krystalizują jako monomery, dimery, trimery i tetrametry o liczbie koordynacji magnezu od trzech do sześciu (Rys. 1).



Rysunek 1. Struktury krystaliczne aryloksanowych kompleksów magnezu
 Figure 1. The crystal structures of aryloxo magnesium complexes

Przykłady kompleksów magnezu z ligandami alkokso- i aryloks- przedstawia Tabela 1.

Tabela 1. Przykłady aryloksanowych kompleksów magnezu
 Table 1. The examples of magnesium complexes with aryloxide ligands

Związek	Typ budowy	Liczba koordynacji Mg	Długość wiązania Mg-(O) ^a	Wartości kątów (O)-Mg-(O) ^a	[Lit.]
MONOMERY					
[Mg(DMP) ₂ (py) ₃]	1	5	1,887(1)	148,20(7)	[40]
[Mg(DIP) ₂ (THF) ₃]	1	5	1,879(2) 1,896(2)	138,95(10)	[40]
[Mg(TCP) ₂ (THF) ₃]	1	5	1,914(2)	134,52(14)	[40]
[Mg(DTBP) ₂ (THF) ₂]	2	4	1,864(10) 2,063(11)	101,53(4) 118,95(4)	[44]
[Mg(DTBP) ₂ (TMEDA)]	2	4	1,880(8) 1,882(9)	118,41(4) 103,39(4)	[44]
[Mg(TBPOA) ₂]	3	6			[12]
DIMERY					
[Mg(BHT) ₂] ₂	4	3	1,823(3) ^b 1,819(3) ^b 1,966(3) ^c 1,951(3) ^c	139,1(1) ^{b,c} 138,6(1) ^{b,c} 82,3(1) ^c	[47]
[Mg(μ-DPE)(DPE)(THF)] ₂	5	4	1,821(1) ^b 1,966(1) ^c 1,975(1) ^c	82,61(4) ^c 123,83(5) ^{b,c} 120,07(5) ^{b,c}	[48]
[Mg(μ-DPE)(DPE)(py)] ₂	5	4	1,833(1) ^b 1,977(1) ^c 1,971(1) ^c	121,09(6) ^{b,c} 124,30(6) ^{b,c} 82,15(5) ^c	[48]
[Mg(μ-TPS)(TPS)(THF)] ₂	5	4	1,843(2) ^b 1,848(2) ^b 1,966(2) ^c 1,967(2) ^c 1,972(2) ^c 1,986(2) ^c	86,97(6) ^c 86,31(6) ^c 122,05(7) ^{b,c} 123,98(7) ^{b,c} 122,08(7) ^{b,c} 121,42(7) ^{b,c}	[48]
[Mg(μ-TPS)(TPS)(py)] ₂	5	4	1,851(2) ^b 1,965(2) ^c 1,988(2) ^c	125,03(7) ^{b,c} 123,55(7) ^{b,c} 85,3596) ^c	[48]

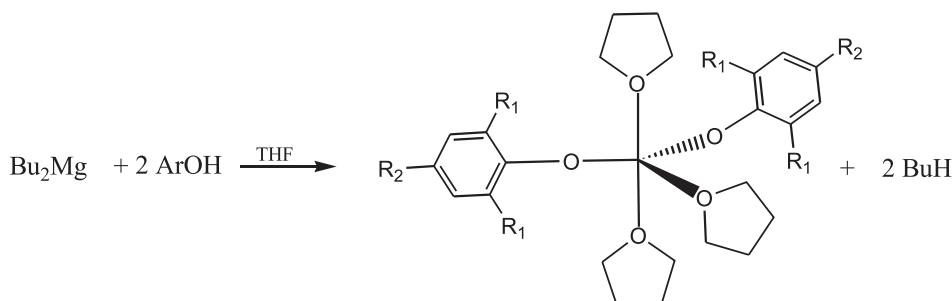
Tabela 1. Ciąg dalszy
Table 1. Continuation

Związek	Typ budowy	Liczba koordynacji Mg	Długość wiązania Mg-(O) ^a	Wartości kątów (O)-Mg-(O) ^a	[Lit.]
TRIMERY					
Mg[(μ -DIP) ₂ Mg(DIP)] ₂	6	4, 3	1,785(2) ^b 1,790(2) ^b 1,959(2) ^c 1,956(2) ^c 1,953(2) ^c 1,932(2) ^c 1,926(2) ^c 1,931(2) ^c 1,935(2) ^c	135,34(8) ^{b,c} 139,84(8) ^{b,c} 134,15(8) ^{b,c} 141,70(8) ^{b,c} 83,44(6) ^c 81,97(6) ^c 82,34(6) ^c 83,47(7) ^c	[40]
Mg[(μ -TPS) ₂ Mg(TPS)] ₂	6	4,3	1,814(3) ^b 1,819(3) ^b 1,987(3) ^c 1,952(3) ^c 1,945(3) ^c 1,978(3) ^c 1,956(3) ^c 1,984(3) ^c 1,989(3) ^c 1,946(3) ^c	135,96(8) ^{b,c} 128,65(8) ^{b,c} 133,66(8) ^{b,c} 86,28(6) ^c 86,23(6) ^c 86,06(6) ^c 85,75(6) ^c	[48]
[Mg ₃ (μ ₃ -DPE)-(μ -DPE) ₃ (DPE)] ₂	7	4,3	1,812(3) ^b 1,830(3) ^b 1,924(3) ^c 1,947(3) ^c 1,969(3) ^c 1,967(3) ^c 2,001(3) ^c 2,020(3) ^c	118,48(12) ^{b,c} 125,03(12) ^{b,c} 127,78(15) ^{b,c} 121,78(15) ^{b,c} 115,68(12) ^c 109,84(13) ^c 108,70(13) ^c	[48]
TETRAMERY					
[Mg ₄ (μ ₃ , η^2 -DDBFO) ₂ (μ , η^2 -DDBFO) ₂ (μ , η^1 -DDBFO) ₂ (η -DDBFO) ₂]	8	6,5	1,9384(17) ^b 1,9702(16) ^c 1,9713(16) ^c 2,3481(16) ^c 2,0445(16) ^c 2,0592(15) ^c 2,0763(15) ^c	167,87(6)	[52]
[Mg ₄ (MBP) ₄ (MeO) ₄ (MeOH) ₈]	9	6	2,0936(17) ^b 2,1016(15) ^b 2,0618(15) ^b 2,0661(15) ^c 2,0786(14) ^c 2,1130(14) ^c		[51]

^a Długości wiązań w Å i wartości kątów (°).^b OR terminalne.^c OR mostkowe.

2.1. MONOMERY

Monomeryczne kompleksy magnezu o budowie BPT (Rys. 1) otrzymano w reakcjach $MgBu_2$ z ligandami: (H-DMP) = 2,6-dimetylofenolem, (H-DIP) = 2,6-diizopropylfenolem, (H-TCP) = 2,4,6-trichlorofenolem [40]. Syntezy prowadzono w donorowych rozpuszczalnikach, tetrahydrofuranie (THF) lub pirydynie (py). Kompleksy $[Mg(DMP)_2(py)_3]$ (**1**), $[Mg(DIP)_2(THF)_3]$ (**2**), $[Mg(TCP)_2(THF)_3]$ (**3**) zawierają pięciokoordynacyjny magnez o geometrii zdeformowanej bipiramidy trygonalnej (BPT) z dwoma ligandami aryloksy i jedną cząsteczką rozpuszczalnika ulokowanymi w pozycjach ekwatorialnych (Rys. 2).



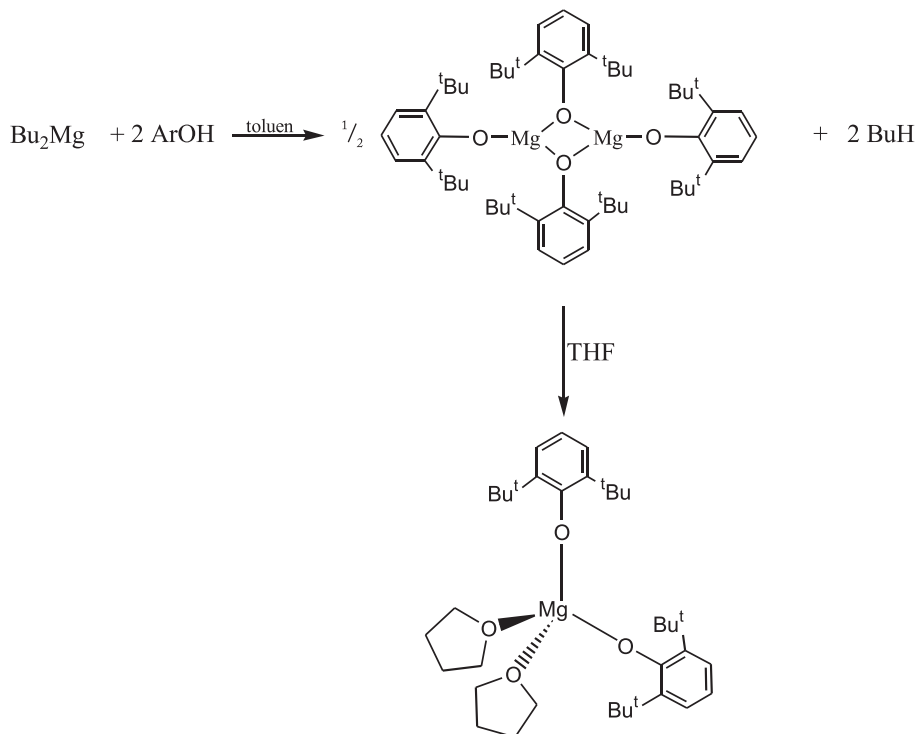
$R_1 = Me, ^iPr, Cl, CF_3, OMe$

$R_2 = H, Cl, CF_3$

Rysunek 2. Synteza monomerycznych kompleksów magnezu o budowie bipiramidy trygonalnej
Figure 2. Syntheses of monomeric magnesium complexes with trigonal bipyramidal geometry

Parametr $\tau = (\alpha - \beta) / 60^\circ$ określający kierunek deformacji BPT–PK dla kompleksów $[Mg(DMP)_2(py)_3]$, $[Mg(DIP)_2(THF)_3]$, $[Mg(TCP)_2(THF)_3]$ wynosi odpowiednio: 0,705, 0,430, 0,360 [41]. Największa wartość parametru τ dla związku (**1**) wskazuje na budowę zbliżoną do piramidy kwadratowej. Prawdopodobnie jest to związane z większym efektem *trans* dla pirydyny, w porównaniu do analogicznych kompleksów (**2**) i (**3**) zawierających tetrahydrofuran. Podobną strukturę krystaliczną otrzymano również dla związków: $[Mg(OC_6H_2(CF_3)_3)_2(THF)_3]$ (**4**) [42], $[Mg(O-2,6-Me_2C_6H_3)_2(py)_3]$ (**5**) [43], $[Mg(O-2,6-(CHMe)_2C_6H_3)_2(THF)_3]$ (**6**) [43], $[Mg(O-1,3,5-Cl_3C_6H_2)_2(THF)_3]$ (**7**) [43], $[Mg(OMe)_2(PMDTA)]$ (**8**) [9].

Jak dotąd jedyne znane przykłady tetraedrycznych kompleksów magnezu z ligandami aryloksy (typ budowy 2, Rys. 1) to związki $[Mg(DTBF)_2(THF)_2]$ (**9**), $[Mg(DTBF)_2(TMEDA)]$ (**10**), (H-DTBF = 2,6-di-*tert*-butylofenol) [44], które otrzymano przez bezpośrednią solwatację dimerycznego związku $[Mg(DTBF)_2]_2$ (**11**) (Rys. 3).

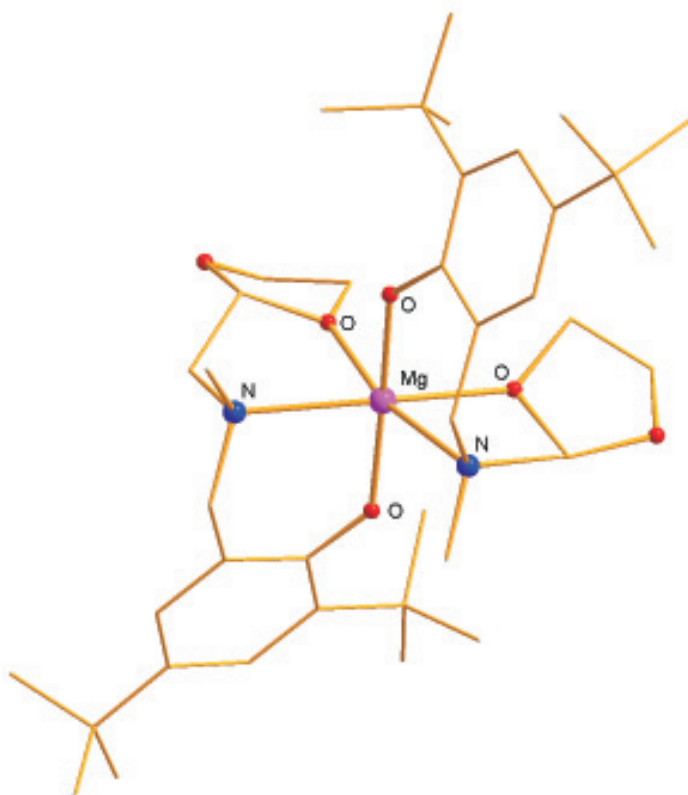


Rysunek 3. Synteza tetraedrycznych kompleksów magnezu
 Figure 3. Synthesis of tetrahedral magnesium complexes

Podobne kompleksy magnezu otrzymano z ligandem H-DPP; (H-DPP, = 2,6-dibenzylfenol), $[\text{Mg}(\text{DPP})_2(\text{THF})_2]$ (**12**), $[\text{Mg}(\text{DPP})_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**13**) [45]. W tym przypadku reakcję pomiędzy MgBu_2 i H-DPP prowadzono bezpośrednio w tetrahydrofuranie lub eterze dietylowym, bez wydzielania związku pośredniego. Zwiększenie zawady sterycznej w pierścieniu do grup *tert*-butylowych pozycjach *ortho* względem grupy hydroksylowej skutecznie zapobiega asocjacji, ale jednocześnie zmniejsza się liczba koordynacji magnezu do 4.

Skuteczną drogą do otrzymania oktaedrycznych kompleksów magnezu okazała się modyfikacja fenoli dodatkowymi podstawnikami zawierającymi grupy aminowe (Rys. 4). W zależności od podstawników pierścienia fenolanowego w pozycjach 2, 4 grupami metylowymi, (H-MPOA) lub *tert*-butylowymi (H-TBPOA) otrzymano dwa geometryczne izomery tych związków $[\text{Mg}(\text{TBPOA})_2]$ (**14**), $[\text{Mg}(\text{MPOA})_2]$ (**15**) [12]. Podstawnik azotu w postaci pierścienia oksolanowego z donorowymi atomami tlenu stabilizuje monomeryczną budowę związków z oktaedrycznym centrum magnezowym. Podobną strukturę określono również dla kompleksu $[\text{Mg}(\text{DNP})_2(\text{py})_2]$ (**16**), (H-DNP; 2,4-dinitrofenol) [46]. Powyższe przykłady wskazują, że decydującym czynnikiem zapobiegającym agregacji są podstawniki w pozycji *ortho* pierście-

nia fenolanowego oraz prowadzenie syntezy w obecności donorowych rozpuszczalników.



Rysunek 4. Kompleks magnezu z ligandem aminofenolanowym [Mg(TBPOA)₂]
Figure 4. The magnesium complex with aminophenolate ligand [Mg(TBPOA)₂]

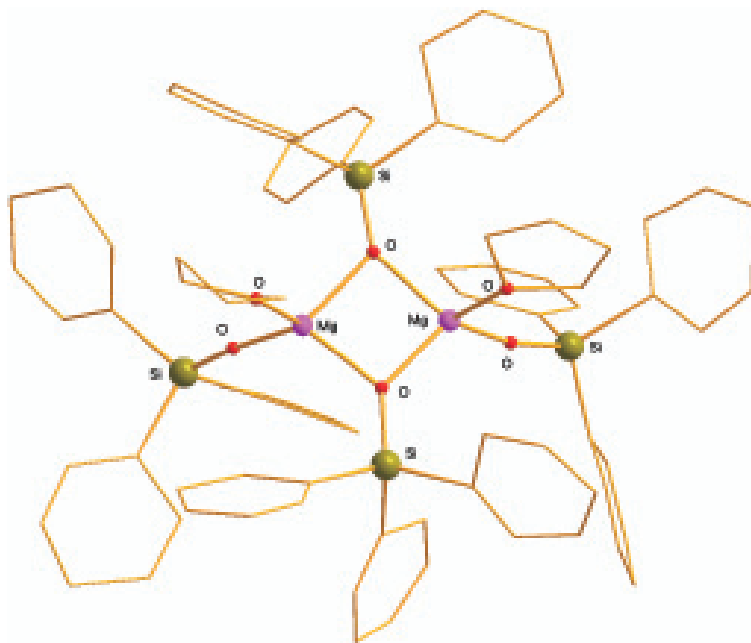
2.2. DIMERY

W reakcjach podstawionych fenoli z MgBu₂ w toluenie otrzymano związki dimeryczne np. [Mg(BHT)₂]₂ (**17**) (H-BHT = 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenol) o budowie 4, (Rys. 1) z niezwykle rzadkim trygonalnym otoczeniem centrów magnezowych [47]. Jest to jedyny przykład związku o takiej budowie potwierdzony metodami analizy rentgenograficznej, chociaż tego typu związki są postulowane jako media przejściowe w syntezie monomerów typu [Mg(OAr)₂L₃], (Rys. 3).

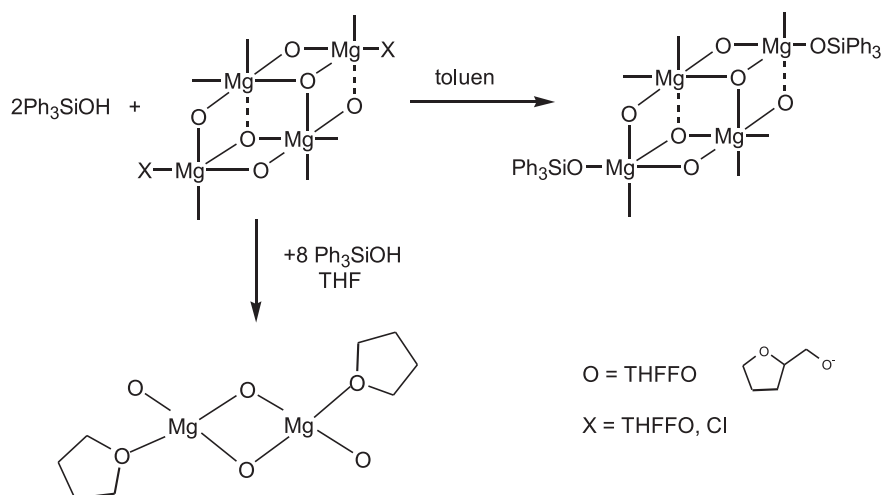
Dimeryczne kompleksy, z tetraedrycznym otoczeniem magnezu (typ 5, Rys. 1), otrzymano z ligandami 1,1-di-fenyletylosiloksy (H-DPE) i tri-fenylsiloksy (H-TPS) [48, 49]. Związki [Mg(μ -DPE)(DPE)(THF)]₂ (**18**), [Mg(μ -DPE)(DPE)(py)]₂ (**19**), [Mg(μ -TPS)(TPS)(THF)]₂ (**20**), [Mg(μ -TPS)(TPS)(THF)]₂ (**21**) syntezowano w reak-

cyjach MgBu_2 z odpowiednim ligandem w tetrahydrofuranie lub mieszaninie rozpuszczalników (THF/py) [48]. Kompleks $[\text{Mg}(\mu\text{-DPE})(\text{DPE})(\text{THF})]_2$, (Rys. 5) otrzymano również w reakcji kompleksu $[\text{Mg}_4(\text{THFFO})_8]$, (H-THFFO – alkohol tetrahydrofurfurylowy) z tryfenylosilanolem [49] (Schemat 1).

Dimery zawierające tetraedryczny magnez wyizolowano z *bis*-fenolami $[\text{Mg}(\text{EDBP})(\text{L})]_2$ **22**, gdzie: L = THF, Et_2O ; H-EDBP = 2,2'-etylidenobis (4,6-di-*tert*-butylofenol) [50].



Rysunek 5. Struktura krystaliczna kompleksu $[\text{Mg}(\mu\text{-TPS})(\text{TPS})(\text{THF})]_2$
Figure 5. The crystal structure of $[\text{Mg}(\mu\text{-TPS})(\text{TPS})(\text{THF})]_2$ complex

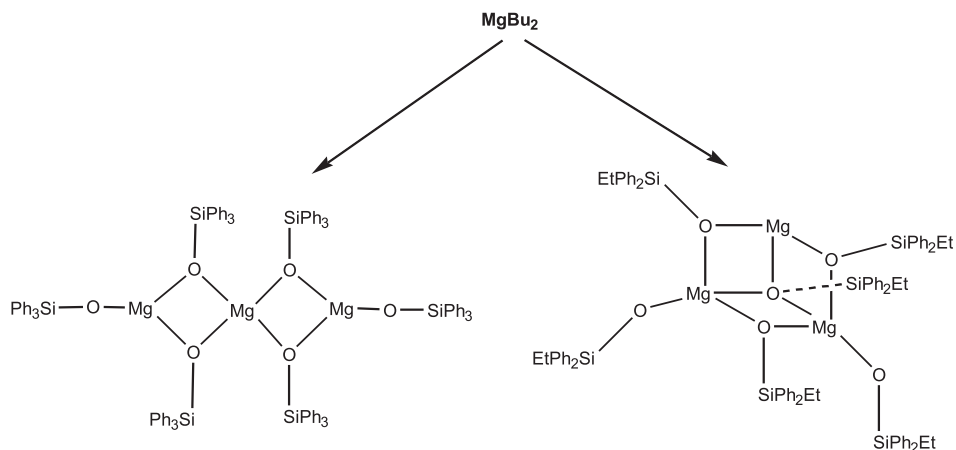


Schemat 1. Schemat otrzymywania kompleksów $[\text{Mg}_2(\mu\text{-TPS})_2(\text{TPS})_2(\text{THF})_2]$ i $[\text{Mg}_2(\text{THFFO})_4(\text{TPS})_2]$
 Schemat 1. The scheme of preparation of $[\text{Mg}_2(\mu\text{-TPS})_2(\text{TPS})_2(\text{THF})_2]$ and $[\text{Mg}_2(\text{THFFO})_4(\text{TPS})_2]$

2.3. TRIMERY

Liniowy trimer magnezu $[\text{Mg}(\text{DIP})_2]_3$ (**23**) [40] otrzymano w bezpośredniej reakcji pomiędzy MgBu_2 i ligandem H-DIP. Trzy atomy magnezu tworzą kąt 176° , centralny atom Mg jest tetraedrycznie otoczony przez cztery mostkowe ligandy arylokso. Zewnątrz atomy magnezu koordynują jeden terminalny i dwa mostkowe ligandy arylokso. Podobny liniowy trimer magnezu $\text{Mg}[(\mu\text{-TPS})_2\text{Mg}(\text{TPS})]_2$ (**24**) powstaje z ligandem trifenylosililoksy. W tym przypadku kąt pomiędzy trzema atomami magnezu jest mniejszy i wynosi 145° .

Analogiczna reakcja pomiędzy MgBu_2 i ligandem H-DPE, o mniejszej zawadzie sterycznej prowadzi do otrzymania trimeru $[\text{Mg}_3(\mu_3\text{-DPE})(\mu\text{-DPE})_3(\text{DPE})_2]$ (**25**) o budowie otwartego kubanu, w którym trzy centra metaliczne są połączone jednym mostkiem $\mu_3\text{-DPE}$, oraz trzema mostkami $\mu\text{-DPE}$. Dwa tetraedryczne atomy magnezu koordynują dodatkowo jedną terminalną cząsteczkę DPE. Trzeci z atomów magnezu posiada niespotykaną dla metali grupy drugiej geometrię trygonalną, gdzie metal koordynuje wyłącznie ligandy mostkowe [48] (Rys. 6).



Rysunek 6. Synteza aryloksanowych kompleksów magnezu zawierających trzy centra metaliczne
 Figure 6. Synthesis of magnesium complexes containing three metal centres

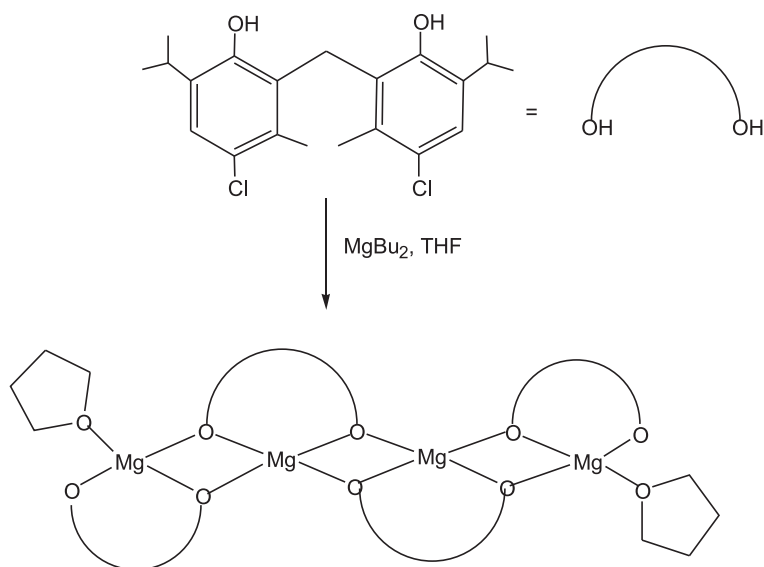
Syntezy kompleksów o budowie dimerów i trimerów są analogiczne, baza danych struktur krystalicznych jest jednak niewystarczająca, aby sugerować przyczynę takich różnic strukturalnych. Kompleksy zawierające w budowie trzy atomy magnezu są znacznie trudniej rozpuszczalne i nie tworzą monomerów w tetrahydrofuranie lub pirydynie.

2.4. TETRAMERY

Dla tetramerycznych kompleksów magnezu z ligandami fenolanowymi opisano trzy typy budowy: liniową, zamkniętego kubanu i otwartego dikubanu.

Związek liniowy powstaje w reakcji MgBu_2 z *bis*-fenolem H-MCIMP, (H-MCIMP = 2,2'-metylenobis(4-chloro-6-izopropyl-3-metylofenol) w tetrahydrofuranie [50]. Tetramer $[\text{Mg}_2(\text{MCIMP})_2(\text{THF})]_2$ **26** zawiera dwa różne typy tetraedrycznie otoczonych atomów magnezu. Dwa wewnętrzne atomy magnezu są połączone mostkowymi ligandami *bis*-fenolu, natomiast dwa skrajne atomy magnezu są związane z dwoma ligandami *bis*-fenolu oraz jedną cząsteczką tetrahydrofuranu (Rys. 7).

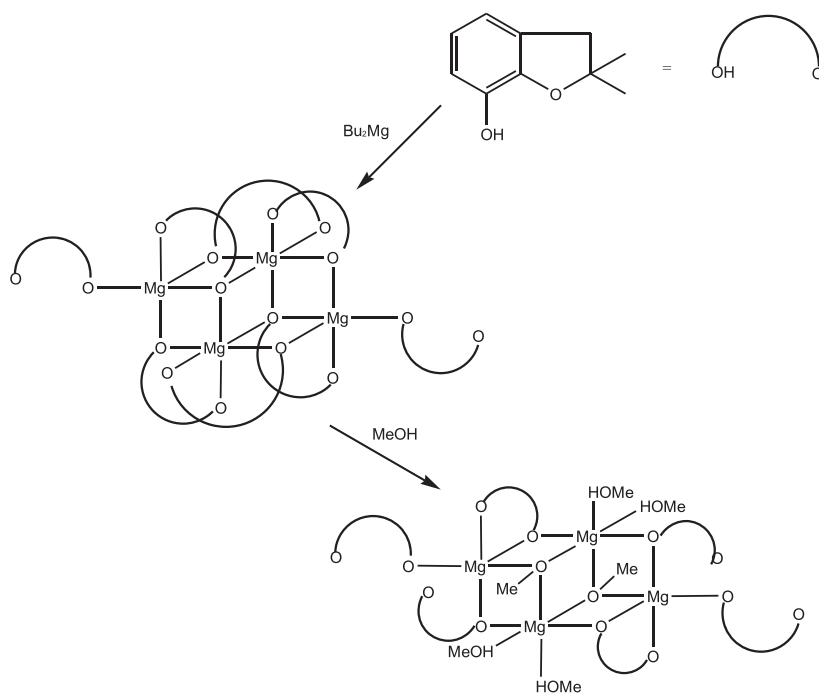
Kompleks magnezu o budowie zamkniętego kubanu $[\text{Mg}(\text{MBP})(\text{MeO})(\text{MeOH})_2]_4$ (**27**) (H-MBP = 2-hydroksypirydyna) otrzymano w metanolu, w reakcji liganda H-MBP z $\text{Mg}(\text{OEt})_2$. Tetramer skonstruowany jest z czterech centrów magnezowych połączonych mostkami metokso typu μ_3 -OMe, dodatkowo oktaedryczne otoczenie magnezu jest uzupełnione 2-hydroksypirydyną i dwoma cząsteczkami alkoholu metylowego (typ 9, Rys. 1) [51].



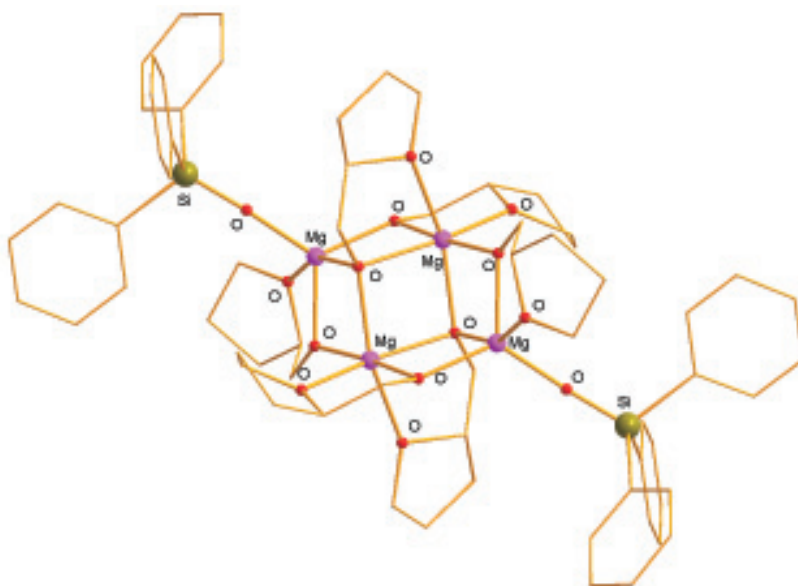
Rysunek 7. Synteza liniowego terameru $[\text{Mg}_2(\text{MCIMP})_2(\text{THF})_2]_4$
 Figure 7. Synthesis of the linear tetramer $[\text{Mg}_2(\text{MCIMP})_2(\text{THF})_2]_4$

Kompleks magnezu o budowie otwartego dikubanu otrzymano w heksanie, w reakcji MgBu_2 z ligandem H-DDBFO, (H-DDBFO = 2,3-dihydro-2,2-dimetylo-7-benzofuranol) (Rys. 8.) [52]. Związek $[\text{Mg}_4(\mu_3, \eta^2\text{-DDBFO})_2(\mu, \eta^2\text{-DDBFO})_2(\mu, \eta^1\text{-DDBFO})_2(\eta^1\text{-DDBFO})_2]$ (**28**) jest słabo rozpuszczalny w węglowodorach i tetrahydrofuranie.

W cząsteczce związku cztery atomy magnezu tworzą regularny romb połączony dwoma mostkami $\mu_3\text{-OAr}$, znajdującymi się poza płaszczyzną zawierającą atomy magnezu. Każde centrum metaliczne dodatkowo jest połączone dwoma mostkami $\mu\text{-OAr}$. Wewnętrzne atomy magnezu są oktaedryczne, natomiast skrajne dwa atomy metali posiadają geometrię bipyramidy trygonalnej. Obecność pięciokoordynacyjnych centrów magnezowych powoduje unikalną reaktywność tego typu związków z alkoholami. Kompleks (**28**) w reakcji z metanolem tworzy heteroleptyczny związek $[\text{Mg}_4(\mu_3\text{-OMe})_2(\mu, \eta^2\text{-DDBFO})_2(\mu, \eta^1\text{-DDBFO})_2(\eta^1\text{-DDBFO})_2(\text{MeOH})_4]$ (**29**) o budowie otwartego dikubanu, zawierający cząsteczki fenolanu i metanolu. Drugi przykład heteroleptycznego kompleksu magnezu otrzymano w stechiometrycznej reakcji tetrameru $[\text{Mg}(\text{THFFO})_2]_4$ z trifenylosilanolem (Rys. 9).



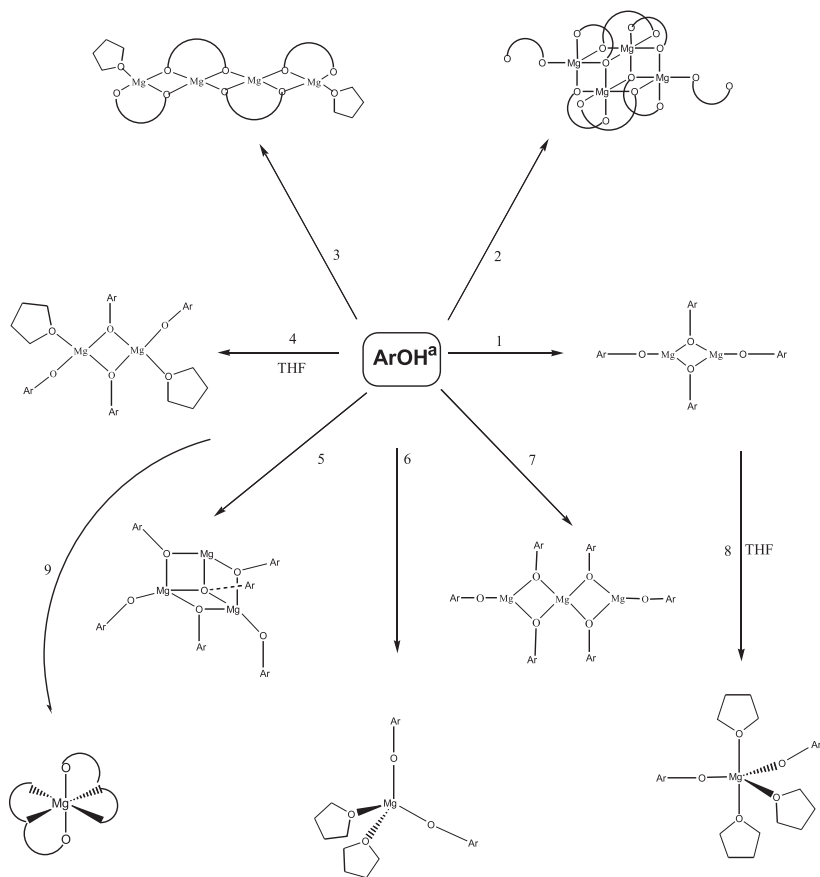
Rysunek 8. Synteza kompleksów magnezu o budowie otwartego dikubanu
 Figure 8. Synthesis of magnesium complexes with open dicubane structure



Rysunek 9. Struktura krystaliczna kompleksu $[Mg_4(\mu_3, \eta^2\text{-THFO})_2(\mu, \eta^2\text{-THFO})_2(\text{TPS})_2]$
 Figure 9. The crystal structure of $[Mg_4(\mu_3, \eta^2\text{-THFO})_2(\mu, \eta^2\text{-THFO})_2(\text{TPS})_2]$

W kompleksie $[\text{Mg}_4(\mu_3, \eta^2\text{-THFFO})_2(\mu, \eta^2\text{-THFFO})_2(\text{TPS})_2]$ (**30**) zachowana jest budowa otwartego dikubanu; cząsteczki trifenylsiloksanu zostały skoordynowane przez skrajne pięciokoordynacyjne atomy magnezu [53].

Najbardziej efektywnym prekursorem w syntezie aryloksy związków magnezu jest dibutylomagnez, który w zależności od budowy liganda i warunków syntezy tworzy związki o zróżnicowanym typie budowy (Rys. 10). W syntezie monomerów kluczowe są zawady steryczne w sąsiedztwie grupy hydroksylowej oraz prowadzenie reakcji w rozpuszczalnikach donorowych.



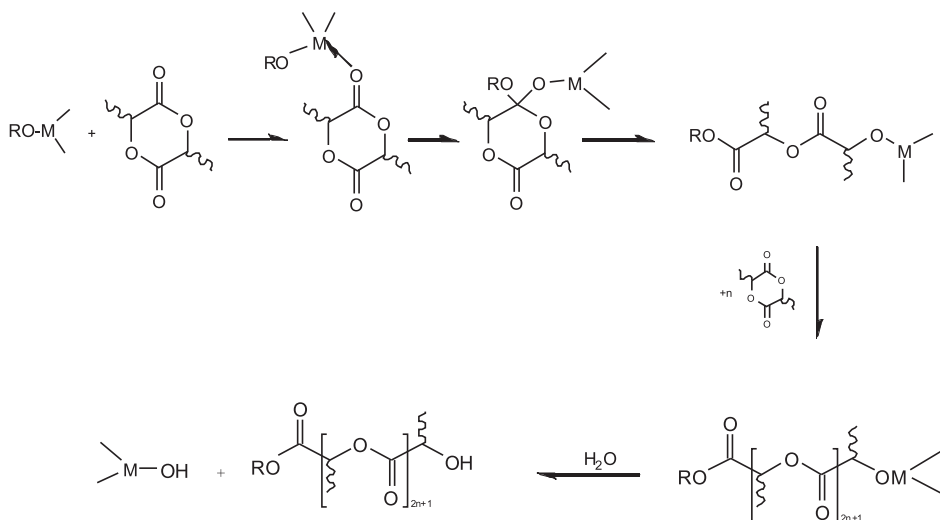
- a ($\text{MgBu}_2 + \text{ArOH} + \text{toluen}$) ArOH
- 1 - H-BHT
 - 2 - H-DDBFO
 - 3 - H-MCIMP
 - 4 - H-DPE, H-TPS
 - 5 - H-DPE
 - 6 - H-DTBF, H-DPP
 - 7 - H-TPS, H-DIP
 - 8 - H-DMP, H-DIP, H-TCP
 - 9 - H-TBPOA, H-MPOA

Rysunek 10. Syntezy aryloksanowych kompleksów magnezu
Figure 10. Syntheses of aryloxo magnesium complexes

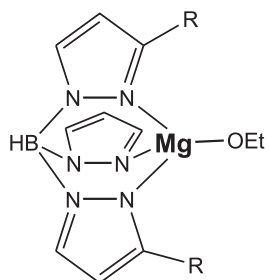
3. ZASTOSOWANIE ARYLOKSANOWYCH KOMPLEKSÓW MAGNEZU W POLIMERYZACJI LAKTYDÓW

Synteza nowych materiałów poliestrowych jest w ostatnich latach jednym z intensywnie rozwijanych kierunków badań w chemii polimerów. Szczególnie interesujące są polimery i kopolimery otrzymane z laktydu i kaprolaktonu, które są z powodzeniem wykorzystywane do produkcji biodegradowalnych materiałów, jak nici chirurgiczne, bioprotezy, rusztowania tkankowe, mocowania ortopedyczne, nośniki kontrolowanego dozowania leków, opakowania spożywcze oraz włókna techniczne [54–56].

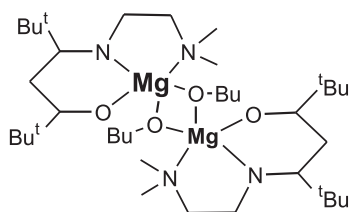
Najbardziej efektywną metodą syntezy poliestrów jest polimeryzacja z otwarciem pierścienia (ROP) cyklicznych estrów, w obecności odpowiednich inicjatorów. Obecnie najwydajniejsze inicjatory tego procesu, produkujące polimery o wąskim rozkładzie masy cząsteczkowej oraz kontrolujące taktyczność łańcucha, to tzw. inicjatory „*single-site*” o ogólnej budowie L-M-OR, gdzie L to ligand stabilizujący, zapobiegający asocjacji, ⁻OR to grupa końcowa najczęściej alkoholowa, M – metale takie jak: Ln, Y, Ti, Al, Sn, Zn, Mg, Ca [57–59]. Inicjatory typu „*single-site*” polimeryzują laktydy (L-LA, *rac*-LA) zgodnie z mechanizmem koordynacyjnej insercji (Rys. 11).



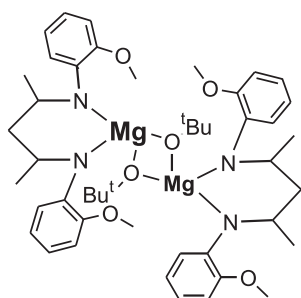
Rysunek 11. Polimeryzacja (ROP) laktydów według mechanizmu koordynacyjnej insercji
Figure. 11. The ring-opening polymerization (ROP) of lactides according to coordination-insertion mechanism



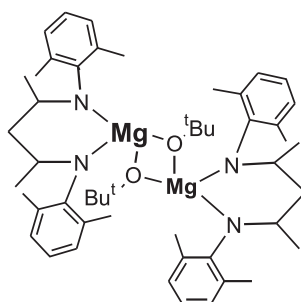
1



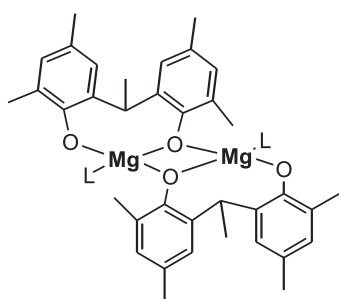
2



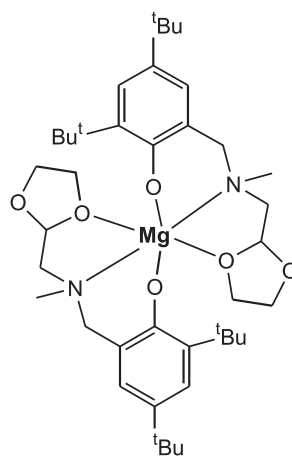
3



4



5 L= THF

6 L= Et₂O

7

Rysunek 12. Inicjatory magnezowe w polimeryzacji laktydów
 Figure 12. The magnesium initiators in the polymerization of lactide

Synteza nowych materiałów polimerowych o precyzyjnie ustalonych właściwościach fizyko-chemicznych przede wszystkim zależy od mikrostruktury polimeru, którą determinuje budowa inicjatora stosowanego w reakcji polimeryzacji. Badania tego problemu wymagają stosowania dokładnie zdefiniowanych związków zarówno w cieple stałym, jak i w roztworze. Niestety, jak dotąd opublikowano jedynie kilka przykładów kompleksów magnezu o budowie L-M-OR aktywnych w polimeryzacji laktydów. Przykładami takich inicjatorów są związki z monoanionowymi ligandami *tris*-pirazoliloboranowymi [60], β -diiminowymi [61–64], (Rys. 12), z którymi otrzymano kompleksy [Mg(Tp)(OEt)] **1**, [(BDI-N)Mg(OBu)]₂ **2**, [(BDI-O)Mg(OBu)]₂ **3**, [(BDI-A)Mg(OBu)]₂ **4**.

Jedynymi przykładami aryloksy kompleksów magnezu aktywnych w procesie polimeryzacji laktydów to: [Mg(EDBP)(THF)]₂ (**5**), [Mg(EDBP)(Et₂O)]₂ (**6**), [Mg(TBPOA)]₂ (**7**).

Związek (**5**) polimeryzuje L-laktyd w obecności alkoholu benzyłowego w stosunku molowym [I]/L-LA/BnOH równym 1/50/2, w temperaturze 30°C, z konwersją 99% w ciągu 24 h [50]. Natomiast przy stosunku molowym reagentów 1/400/2 w temperaturze 83°C, konwersja 99% jest osiągana po 1 h. Otrzymane polilaktydy charakteryzują się wąskim rozkładem masy cząsteczkowej (1,04–1,21). Proces polimeryzacji ma charakter żyjący i przebiega zgodnie z mechanizmem koordynacyjnej inercji. Związek (**6**) polimeryzuje L-LA (1/100/2) z konwersją 94% w czasie 3 h, ponadto z tym inicjatorem otrzymano kopolimery PCL-*b*-PLA, PS-*b*-PLA [50].

Kompleks z fenolanoaminą (**7**) polimeryzuje L-LA w stosunku molowym 1/100, w czasie 15 minut, z konwersją 100%. W tym przypadku ligand aryloksy pełni rolę zarówno liganda stabilizującego, jak również grupy inicjującej [12].

Heteroleptyczne kompleksy **2–4**, z ligandami β -diiminowymi wykazują podobną aktywność do monomerycznego związku **7** z fenolanoaminą. Dimeryczny kompleks z *bis*-fenolem **6** jest znacznie mniej aktywny oraz wymaga stosowania wyższych temperatur, jednak otrzymany polimer charakteryzuje się najmniejszą wartością PDI, (PDI – polydispersity indeks, $PDI = M_w/M_n$) (Tabela 2).

Tabela 2. Polimeryzacja L-LA wobec inicjatorów (**1–7**)
Table 2. The polymerization of L-LA with (**1–7**) initiators

Kompleks [I]	Konwersja c%	Czas t(min)	PDI
1	90	60	1,25
2	97	8	1,1
3	90	90(THF)	1,7
4	91	20(CH ₂ Cl ₂)	2,23
5 ^a	94	180	1,06
6 ^a	82	120	1,08
7	98	15	1,1

[I]/[L-LA] = 100.

^a [I]/[L-LA]/[BOH] = 1/100/2, T = 83°C.

Podczas polimeryzacji *rac*-LA w obecności inicjatorów **3**, **4** w dichlorometanie powstaje ataktyczny PLA, natomiast w tetrahydrofuranie otrzymano polimer heterotaktyczny.

Kompleksy magnezu **3–4** w tetrahydrofuranie jako rozpuszczalniku wykazują dużą stereokontrolę procesu polimeryzacji i znacznie przewyższają aktywnością alternatywne układy cynkowe. Jednakże badania tych układów nie wykazują korelacji pomiędzy strukturą centrum aktywnego a mikrostrukturą otrzymywanego polimeru. Natomiast utwierdzają przekonanie, że kluczową rolę w projektowaniu nowych selektywnych inicjatorów pełni odpowiednio dobrany do danego centrum metalicznego ligand.

PODSUMOWANIE

Strategia syntezy bezwodnych aryloksanowych kompleksów metali bazuje na trzech metodach:

- bezpośredniej reakcji metalu z fenolem
- reakcji metatezy pomiędzy fenolem i homoleptycznym związkiem: MR_n , MCl_n , $\text{M}(\text{NR}_2)_n$, $\text{M}(\text{OR})_n$
- reakcji homoleptycznego prekursora, np. MCl_n z pochodną fenolu.

Większość arylokso związków magnezu otrzymano stosując metodę (a) z MgBu_2 jako najbardziej efektywnym prekursorem. Pomimo niewielkiej ilości arylokso związków magnezu scharakteryzowanych metodami analizy rentgenograficznej, tworzą one szereg interesujących motywów strukturalnych. Ze względów aplikacyjnych największe zainteresowanie budzą związki monomeryczne, w syntezie, których kluczowa jest budowa liganda fenolanowego. Szczególnie istotna jest obecność zaważ sterycznych w pozycji *orto* względem grupy hydroksylowej oraz stosowanie donrowego rozpuszczalnika.

Arylokso kompleksy magnezu znajdują zastosowanie w katalizie jako nośniki lub składniki katalizatorów polimeryzacji olefin, w syntezie organicznej oraz jako prekursory materiałów ceramicznych. W ostatnich latach największe oczekiwania aplikacyjne dla arylokso związków magnezu związane są z zastosowaniem ich jako inicjatorów w syntezie nowych biodegradowalnych materiałów poliestrowych, stosowanych w medycynie i farmacji. Najbardziej poszukiwane są kompleksy monomeryczne o ściśle zdefiniowanej budowie, produkujące polimery o kontrolowanej masie cząsteczkowej i taktyczności łańcucha.

PODZIĘKOWANIE

Praca wykonana w ramach grantu MNiSW, nr rejestracyjny NN204 2612 34.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] S.G. Hegde, D.C. Myles, *Synth. Commun.*, 1997, **27**, 2111.
- [2] S. Kanemasa, M. Nishiuchi, E. Wada, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 1357.
- [3] L. Crombie, D.E. Games, A.W.G. James, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1996, 1, **22**, 2715.
- [4] F. Luderer, H. Reinke, H. Oehme, *J. Organometal. Chem.*, 1996, **510**, 181.
- [5] H.R. Kim, J.H. Song, S.Y. Rhie, E.K. Ryu, *Synth. Commun.*, 1995, **25**, 1801.
- [6] E.P.J. Moore, *Polypropylene Handbook*, Hanser/Gardner Publications, Cincinnati, 1996.
- [7] P. Sobota, J. Utko, J. Ejfler, L.B. Jerzykiewicz, *Organometallics.*, 2000, **24**, 4929.
- [8] H.O. Davies, A.C. Jones, T.J. Leedham, M.J. Crosbie, P.J. Wright, N.M. Boag, J.R. Thompson, *Chem. Vap. Deposition*, 2000, **6**, 71.
- [9] W. Teng, M. Guino, J. Hitzbleck, U. English, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* 2005, **45**, 9531.
- [10] K. Maruyama, K. Kurihara, (Fujitsu Ltd., Japan). Semiconductor device and fabrication of same Japanese Patent 2002090742, 2002.
- [11] M.L. Shueh, Y.S. Wang, B.H. Huang, C.Y. Kuo, C.C. Lin, *Macromolecules*, 2004, **37**, 5155.
- [12] J. Ejfler, M. Kobylka, L.B. Jerzykiewicz, P. Sobota, *Dalton Trans.*, 2005, 2047.
- [13] B.J. O'Keefe, M.A. Hillmayer, W.B. Tolman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, 2215.
- [14] O. Dechyocobaret, B. Martin-Vaco, D. Bourissou, *Chem. Rev.* 2004, **104**, 6147.
- [15] J. Wu, T.L. Yu, C.T. Chen, C.C. Lin, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 602.
- [16] W.J. Evans, R.E. Golden, J.W. Ziller, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 3041.
- [17] K.G. Caulton, M.H. Chisholm, S.R. Drake, K. Folting, J.C. Huffman, W.E. Streib, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1970.
- [18] S.R. Drake, W.E. Streib, M.H. Chisholm, K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 2707.
- [19] K.G. Caulton, M.H. Chisholm, S.R. Droke, K. Folting, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 1349.
- [20] K.G. Caulton, M.H. Chisholm, S.R. Droke, K. Folting, J.C. Huffman, *Inorg. Chem.*, 1993, **5**, 816.
- [21] K.S. Mazdivasni, C.T. Lynch, J.S. Smith, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 342.
- [22] M.W. Glenny, A.J. Nielson, C.E.F. Rickard, *Polyhedron*, 1998, **17**, 851.
- [23] W.J. Evans, J.M. Olafson, J.W. Ziller, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 4308.
- [24] G.D. Smith, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell, *Inorg. Chem.* 1990, **29**, 3221.
- [25] D. Mayerm, J.A. Osborn, M. Wesolek, *Polyhedron*, 1990, **9**, 1311.
- [26] H. Yasuda, Y. Nakayama, K. Takei, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanesisa, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **673**, 105.
- [27] M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Senger, R.C. Srivastara, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood, Chichester, 1980.
- [28] M.A. Stecher, A. Sen, A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 1131.
- [29] T.W. Coffindaffer, I.P. Rothwell, J.C. Huffman, *Inorg. Chem.*, 1984, **26**, 1433.
- [30] T.W. Coffindaffer, W.M. Westler, I.P. Rothwell, *Inorg. Chem.*, 1985, **26**, 4565.
- [31] M.J. Bartos, C.E. Kriley, J.S. Yu, J.L. Kerschmer, P.E. Fanwick, I.P. Rotherll, *Polyherdron*, 1989, **8**, 1971.
- [32] R.C. Mehrotra, G. Chander, *J. Indian Chem. Soc.*, 1962, **39**, 235.
- [33] T.J. Boyle, D.L. Barnes, J.A. Heppert, L. Morales, F. Takusagawa, J.W. Connolly, *Organometallics*, 1992, **11**, 1112.
- [34] D.H. McConville, J.R. Wolf, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 4413.
- [35] H. Schmidbaur, J. Lettenbauer, D.L. Wilkinson, G. Muller, O. Kumberger, *Naturforsch. B.*, 1991, **66**, 901.
- [36] J.C. Huffman, R.L. Geerts, K.G. Caulton, *J. Cryst. Spectrosc.*, 1984, **16**, 541.

- [37] S. Brooker, F.T. Edlmann, T. Kotlke, H.W. Roesky, G.M. Sheldrick, D. Stalke, K.H. Whitmire, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 144.
- [38] P.J. Fogan, K.G. Moloy, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 6959.
- [39] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, I.P. Rothwell, A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press, 2001.
- [40] C.A. Zechmann, T.J. Boyle, M.A. Rodriguez, R.A. Kemp, *Polyhedron*, 2000, **19**, 2557.
- [41] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1984, 1349.
- [42] H.W. Roesky, M. Sholz, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.*, 1990, **123**, 2303.
- [43] L. Albaric, N. Hovnanian, A. Julbe, C. Guizard, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniela, *Polyhedron*, 1997, **16**, 587.
- [44] K.W. Henderson, G.W. Honeyman, A.R. Kennedy, R.E. Mulvey, J.A. Parkinson, D.C. Sherrington, *Dalton Trans.*, 2003, 1365.
- [45] M.F. Zuniga, J. Kreutzer, W. Teng, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 10400.
- [46] R. Sarma, F. Ramirez, P. Narayanan, B. McKeever, J.F. Marecek, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 5015.
- [47] J. Calabrese, M.A. Cushing, S.D. Ittel, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 867.
- [48] C.A. Zechmann, T.J. Boyle, M.A. Rodriguez, R.A. Kemp, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **319**, 137.
- [49] P. Sobota, S. Przybylak, J. Ejfler, M. Kobyłka, L.B. Jerzykiewicz, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **334**, 159.
- [50] M.L. Shueh, Y.S. Wang, B.H. Huang, C.Y. Kuo, C.C. Lin, *Macromolecules*, 2004, **37**, 5155.
- [51] G.S. Nichol, W. Clegg, *Inorg. Chimica Acta*, 2006, **359**, 3474.
- [52] P. Sobota, J. Utko, K. Sztajnowska, J. Ejfler, L.B. Jerzykiewicz, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 235.
- [53] P. Sobota, J. Utko, J. Ejfler, L.B. Jerzykiewicz, *Organometallics*, 2000, **19**, 4929.
- [54] A.C. Albertsson, I.K. Varma, *Biomacromolecules*, 2003, **4**, 1466.
- [55] *Advances in Polymer Science. Degradable Aliphatic Polyesters*, Volume Editor: A.C. Albertson, 157, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002.
- [56] Y. Yeo, E. Bellas, C.B. Highley, R. Langer, D.S. Kohane, *Biomaterials*, 2007, **28**, 3704.
- [57] M. Juzwa, Z. Jedliński, *Macromolecules*, 2006, **39**, 4627.
- [58] B.J. O'Keefe, M.A. Hillmeyer, W.B. Tolman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 2001, 2215.
- [59] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.*, 2004, 6147.
- [60] J. Wu, T.L. Yu, C.T. Chen, C.C. Lin, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 602.
- [61] M.H. Chisholm, J.C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 8004.
- [62] M.H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2785.
- [63] A.P. Dove, V.C. Gibson, E.L. Marshall, A.J.P. White, D.J. Williams, *Dalton Trans*, 2004, 570.
- [64] H.Y. Tang, H.Y. Chen, J.H. Huang, C.C. Lin, *Macromolecules*, 2007, **40**, 26, 8855.

Praca wpłynęła do Redakcji 14 lipca 2008

CHEMIA I AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA CZOSNKU (*ALLIUM SATIVUM*)

CHEMISTRY AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF GARLIC (*ALLIUM SATIVUM*)

Halina Kwiecień

*Zakład Syntezy Organicznej i Technologii Leków,
Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, Politechnika Szczecińska
Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin
e-mail: halina.kwiecien@ps.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Ogólny skład czosnku
2. Organiczne związki siarki; 2.1. Sulfotlenki S-alk(en)ylocysteiny i γ -glutamyl-S-alk(en)ylocysteiny; 2.2. Biosynteza sulfotlenków S-alk(en)ylocysteiny; 2.3. Tio-sulfoniany; 2.4. Produkty rozkładu allicyny i alliiny
3. Polisacharydy i ich pochodne; 3.1. Glikozydy steroidowe; 3.2. Glikozydy flawonoidowe
4. Aminokwasy i produkty reakcji Maillarda; 4.1. *N*-fluktozyloarginina (Fru-Arg) i *N*-fruktozyloglutaminian (Fru-Glu); 4.2. Pochodne tetrahydro- β -karboliny
5. Alliksyna
6. Związki selenoorganiczne
7. Aktywność biologiczna czosnku; 7.1. Aktywność przeciw drobnoustrojom; 7.2. Czosnek a choroby układu krążenia; 7.3. Czosnek a choroby nowotworowe; 7.4. Niekorzystne działanie czosnku
8. Klasyfikacja preparatów z czosnku

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr inż. Halina Kwiecień (ur. w 1949, w Kraśniku Lubelskim) – jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej (1971), pracuje jako adiunkt w Zakładzie Syntezy Organicznej i Technologii Leków PS. Do doktoratu, który uzyskała na macierzystej uczelni w 1979 roku, prowadziła badania podstawowe z chemii organicznej. Od wielu lat zajmuje się syntezą i technologią organiczną. Uczestniczyła w licznych pracach zespołowych związanych z opracowaniem technologii wytwarzania produktów i półproduktów farmaceutycznych. Jest autorką technologicznego opracowania

syntezy 2-butylobenzofuranu, półproduktu do leku nasercowego amiodaronu. Prowadzi badania naukowe związane z syntezą aktywnych biologicznie związków, głównie z grupy benzofuranu i 1,4-benzooksazepiny, a także pozyskiwaniem ze źródeł naturalnych nowych substancji aktywnych biologicznie.

ABSTRACT

Garlic (*Allium sativum*) has historically been one of the most common vegetables to serve as a both spice and medical herb in many countries.

One of the outstanding features of the chemical composition of garlic is the large amount of unique organosulfur compounds, which provide its characteristic flavor and odor and most of its potent biological activity. Two classes of primary organosulfur compounds are found in whole garlic cloves: γ -glutamyl-S-alk(en)yl-L-cysteines and S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxides (alliin, metiin, propiin, isallin) (Fig. 1, 2) [5–15]. When garlic is crushed or cut, S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxides are exposed to the enzyme *alliinase* and thiosulfonates, *via* intermediate sulfenic acids are formed (Fig. 6) [29–33]. The major thiosulfonate, allicin is a reactive intermediate species that can be transformed, into a variety of compounds including diallyl, methyl allyl and mono- di-, tri-, tetrasulfides, vinylidithiins and ajoenes (Fig. 7–9) [37–49]. Garlic belongs to the *Allium* species, which accumulate only fructans as their nonstructural carbohydrates [52–59]. Garlic is also known for its production of some unique furostanol saponins, e.g. proto-eruboside-B and sativoside-B1 (Fig. 10–12) [60–63]. The *Allium* species also contain high levels of flavonoides, including apigenin, myricetin and quercetin (Fig. 13) [64, 65], moderate levels of vitamins as well as free amino acids (Arg, Gln, Asn, Glu, and Lys) [66–69]. It was found that the amino acid fraction of Aged Garlic Extract (AGE) contain Maillard reaction products, *N*-fructosyl glutamine (Fru-Glu), *N* α -(1-deoxy-D-fructos-1-yl)-L-arginine (Fru-Arg) (Fig. 14, 15) [74–76], as well as tetrahydro- β -carboline derivatives (Fig. 16, 17) [77–82]. Recently, allixin (Fig. 18), a novel phytoalexin, with the structure 4H-pyran-4-one, as a novel substance with neurotrophic activity has been reported to be synthesized by garlic [83–85]. Garlic has the ability to accumulate the selenium from soil and the major selenium compound in both Se-enriched and unenriched garlic was identified as γ -glutamyl-Se-methyl selenocysteine along with lesser amounts of Se-methyl selenocysteine, selenocysteine, selenomethionine among other compounds (Fig. 19) [86–96].

Pharmacological investigations have shown that garlic has a wide spectrum of actions, not only it is antimicrobial [97], but it also has beneficial effects in regard to cardiovascular and cancer diseases [2, 3, 14, 42]. A number of organosulfur substances derived from garlic such as allicin, allicin-derived organosulfur compounds including sulfides, ajoene, steroidal saponins, flavonoides, Fru-Arg, Fru-Glu, organic seleno-compounds and tetrahydro- β -carboline derivatives have been found to have strong antioxidant properties. It has been suggested that garlic can prevent cardiovascular disease, inhibit platelet aggregation, decrease the synthesis of cholesterol and prevent cancer. Thus it may either prevent or delay chronic diseases associated with aging.

Keywords: garlic; γ -glutamyl cysteine, cysteine sulfoxides, allin, alliinase, thiosulfonates, allixin; sulfides, ajoene, dithiins, fructans, saponins, organic seleno-compounds, carboline derivatives, allixin, antioxidant, antimicrobial, cardiovascular, anticancer activity

Słowa kluczowe: czosnek, γ -glutamylcysteiny, sulfotlenki cysteiny, alliina, alliinaza, tiosulfoniiny, allicyna, sulfidy, ajoen, ditiiny, fruktany, saponiny, organiczne związki selenu, pochodne karboliny, alliksyne, aktywność: antyutleniająca, przeciwbakteryjna, nasercowa, przeciwnowotworowa

WPROWADZENIE

Czosnek (*Allium sativum* L.) pochodzi z Azji Środkowej i należy do botanicznej rodziny liliowatych (*Lillacea*), rodzaju *Allium*, podobnie jak cebula (*Allium cepa* L.), por (*Allium porrum* L.) i szczypior (*Allium schoenoprasum* L.). Obecnie znanych jest ponad 600 gatunków czosnku, spośród których najbardziej popularny czosnek pospolity (*Allium sativum* L.) uprawiany jest we wszystkich strefach klimatycznych. Czosnek jest nie tylko cenioną przyprawą, ale również dobrym źródłem witamin i składników mineralnych. Stosowany jest też jako środek zapachowy. Od kilku tysięcy lat cieszy się też sławą wspaniałego środka leczniczego [1].

Współczesna nauka potwierdza wiele korzystnych właściwości czosnku odkrytych już w starożytności, definiuje mechanizmy jego działania i bada potencjalną skuteczność czosnku w zapobieganiu i leczeniu różnych chorób. Z licznych doniesień literaturowych z ostatnich lat wynika, że czosnek ma silne właściwości antyutleniające i sugeruje się, że może zapobiegać chorobom serca, hamować agregację płytek krwi, a także zapobiegać nowotworom, miażdżycy mózgu, arteriosklerozie i polepszać krążenie krwi.

W artykule, w oparciu o publikacje z ostatnich lat, przedstawiono charakterystykę składników czosnku, ich biosyntezę, aktywność biologiczną, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości czosnku jako środka, który może zapobiegać i opóźniać chroniczne choroby towarzyszące procesom starzenia.

1. OGÓLNY SKŁAD CZOSNKU

Głównym składnikiem czosnku jest woda, której zawartość stanowi 62–68% wagowych świeżego czosnku. Pozostała masa składa się z węglowodanów (26–30%), zawierających głównie fruktozę, organicznych związków siarki (1,1–3,5%), białek (1,5–2,1%), wolnych aminokwasów (0,6–1,9%; z przewagą argininy), g-glutamyl cysteiny (0,5–1,6%), błonnika (1,5%) lipidów (0,1–0,2%), saponin (0,04–0,11%) [2]. W czosnku stwierdzono ponadto wysoki poziom fosforu (390–460 mg/100 g) i umiarkowany poziom sodu (10–22 mg/100 g), cynku (1,8–3,1 mg/100 g), glinu (0,5–1 mg/100 g), baru (0,2–1 mg/100 g). Czosnek zawiera także potas (100–120 mg/100 g), magnez (43–77 mg/100 g), selen (15–35 mg/100 g), żelazo (2,8–3,9 mg/100 g), miedź (0,02–0,03 mg/100 g) oraz witaminę C (5 mg/100 g), witaminę B (0,08 mg/100 g, kwas nikotynowy (0,5 mg/100 g) [3], a także znaczącą ilość związków fenolowych [4].

Zdecydowaną większość obecnych w czosnku składników stanowią związki rozpuszczalne w wodzie (97%), a tylko niewielką ilość (0,15–0,7%) związki rozpuszczalne w olejach [2].

2. ORGANICZNE ZWIĄZKI SIARKI

2.1. SULFOTLENKI S-ALK(EN)YLO-L-CYSTEINOWE i γ -GLUTAMYLO-S-ALK(EN)YLO-L-CYSTEINY

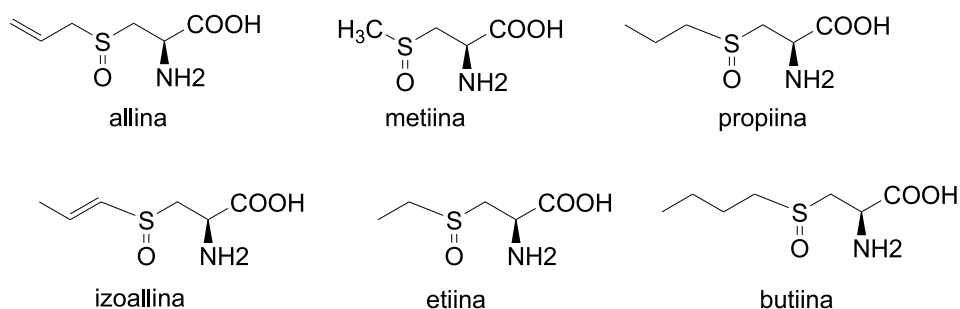
Charakterystyczną cechą czosnku i innych warzyw z rodzaju *Allium* jest fakt, że zawierają one unikalne związki siarki, które nadają im specyficzny zapach i są odpowiedzialne za ich potencjalną aktywność biologiczną.

Już we wczesnych pracach zidentyfikowano lotne związki odpowiedzialne za zapach czosnku: di- i trisulfid diallilowy [5] i tiosulfonian diallilu (allicyna) [6, 7]. Stwierdzono też, że zapachowe związki nie są obecne w dziewiczym czosnku, lecz powstają w wyniku uszkodzenia jego tkanki podczas rozdrabniania, cięcia czy przetwarzania. Obserwacje te doprowadziły do hipotezy, że lotne związki w czosnku powstają z nielotnych prekursorów. Potwierdzono to, gdy wyizolowano z czosnku pierwszy bezzapachowy, unikalny niebiałkowy aminokwas – sulfotlenek S-allilo-L-cysteiny (allinę) [6, 7] i odkryto enzym *alliinazę* [8]. Enzym ten uwalnia się podczas uszkodzenia tkanki czosnku i katalizuje hydrolizę alliiny do zapachowego tiosulfonianu diallilowego – allicyny.

Następnie odkryto najpierw w cebuli [9], a potem w czosnku [10, 11] trzy inne sulfotlenki: (+)-S-metylo-L-cysteiny (metiinę), (+)-S-propylo-L-cysteiny (propiinę) i (+)-S-*trans*-1-propenylo-L-cysteiny (isoallinę). Ostatnio w niektórych gatunkach *Allium* stwierdzono obecność dwóch nowych sulfotlenków: S-etylocysteiny (etiinę) i S-butylocysteiny (butiinę) [12, 13]. Zawartość tych dwóch ostatnich związków w czosnku jest śladowa.

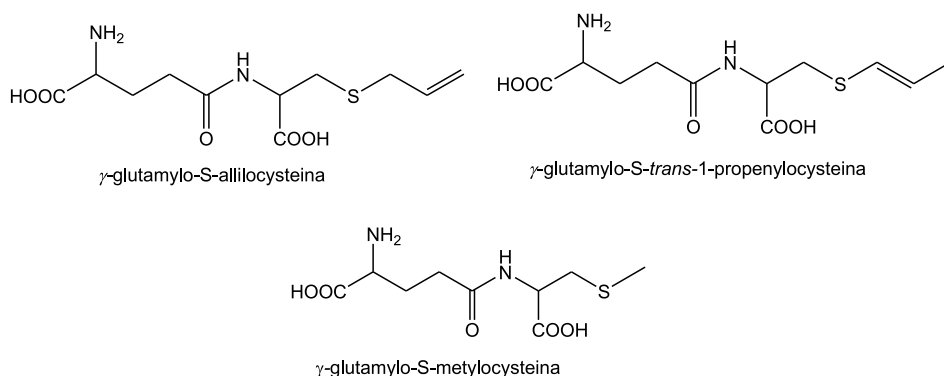
Obecnie wiadomo, że czosnek składa się głównie z czterech, występujących w różnych proporcjach, w zależności od miejsca, warunków uprawiania i czasu przechowywania, sulfotlenków cysteiny: alliiny, metiiny, propiiny i izoalliiny (Rys. 1). W dziewiczej tkance czosnku najwięcej, bo około 80% wszystkich sulfotlenków stanowi alliina (1077 mg/100 g świeżego czosnku), metiina obecna jest w ilości 122 mg/100 g, podczas gdy zawartość dwu pozostałych nie przekracza kilka miligramów w 100 g ogólnej masy świeżego czosnku [12]. Wszystkie opisane dotychczas naturalne sulfotlenki cysteiny są L-(+) stereoizomerami [14].

Równocześnie z alliiną i innymi występującymi w mniejszych ilościach sulfotlenkami cysteiny, w ząbkach świeżego czosnku stwierdzono znaczne ilości dipetydów γ -glutamylo-S-alk(en)ylo-L-cysteiny (0,5–1,6% wagi świeżego czosnku) [2]. Spośród 3 zidentyfikowanych dotychczas γ -glutamylo-S-alk(en)ylo-L-cystein (Rys. 2), γ -glutamylo-S-*trans*-1-propenylocysteina występuje w największej ilości (3–9 mg/g) i jest drugim po alliinie najobficiej występującym związkiem siarki w czosnku. Została ona wyizolowana przez Lawsona i współpracowników w 1991 roku [11], a strukturę jej potwierdził Mutsch-Eckner [15]. Świeży czosnek zawiera około 2–6 mg/g (0,2–0,6%) γ -glutamylo-S-allilocysteiny i 0,1–0,4 mg/g γ -glutamylo-S-metylocysteiny [16].



Rysunek 1. S-Alk(en)ylcysteiny zidentyfikowane w czosnku
Figure 1. S-Alk(en)yl cysteine sulphoxides identified in garlic

γ -Glutamyl-S-alk(en)yl-L-cysteiny należą do grupy nietlotnych, bezzapachowych związków siarki, które nie są atakowane przez alliinazę. Rozdrabnianie czosnku nie wpływa na zmianę jego pierwotnej zawartości γ -glutamylcystein. Chociaż rola tych związków w roślinnym metabolizmie nie jest do końca wyjaśniona, to uważa się, że spełniają one funkcję zapasów azotu i siarki w roślinach i są pierwotnymi prekursorami sulfotlenków S-alk(en)ylcysteinowych [17].



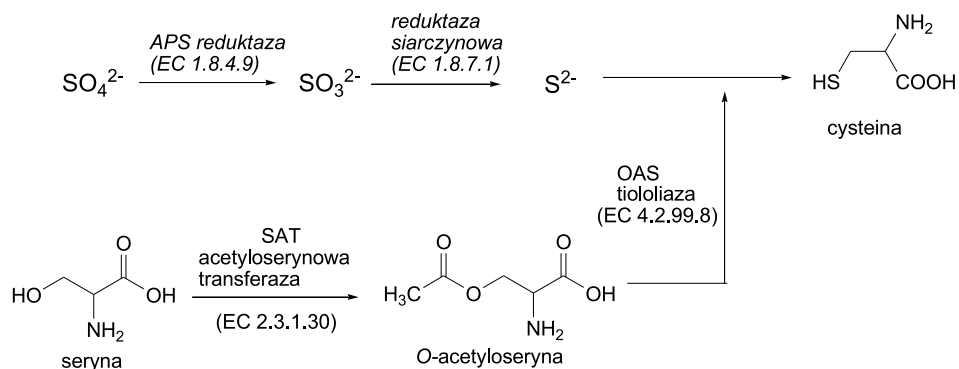
Rysunek 2. γ -Glutamyl-S-alk(en)yl-L-cysteiny wydzielone z czosnku
Figure 2. γ -Glutamyl-S-alk(en)yl-L-cysteines isolated from garlic

Jakościowe i ilościowe oszacowanie zawartości γ -glutamyllopeptydów i sulfotlenków alk(en)ylcystein w warzywach rodzaju *Allium* jest bardzo trudne, ze względu na ich małą trwałość, dużą zdolność do asocjacji z wodą i łatwość reagowania z różnymi innymi związkami. Zawartość tych związków w czosnku zależy od warunków uprawy i przechowywania zbiorów (temperatury, wilgotności, czasu). Do określania zawartości sulfotlenków w tkance roślinnej zastosowano różne bezpośrednie metody, jak HPLC i GC, oraz pośrednie, polegające na analizie produktów po derywatywacji próbki lub przez pomiar lotnych produktów ich degradacji [18–21].

2.2. BIOSYNTETA SULFOTLENKÓW S-ALK(EN)YLO-L-CYSTEINY

Odkrycie prekursorów zapachu γ -glutamylcysteiny, alliiny i innych sulfotlenków S-alk(en)yl-L-cysteiny w czosnku spowodowało intensywne badania nad ich biosyntezą. Pierwsze prace związane z biosyntezą sulfotlenków cysteiny prowadzono już w latach 60. XX wieku [22] i rozwijano intensywnie przez następne dekady. Równolegle prowadzone były przez różnych badaczy prace nad redukcją siarczanów, biosyntezą glutationu i cysteiny w organizmach roślinnych oraz enzymami zaangażowanymi w te przemiany [23, 24]. Zastosowanie w badaniach związków z radioaktywnymi atomami sprawiło, że biosynteza cysteiny i innych nie-białkowych aminokwasów w roślinach jest dziś dobrze udokumentowana, natomiast biogeneza sulfotlenków S-alk(en)ylcysteiny nadal jest dyskutowana.

Siarka jest pobierana z gleby przez korzenie rośliny w postaci nieorganicznego siarczanu (SO_4^{2-}), który jest transportowany przez włókna do tkanki liści, gdzie jest aktywowany do 5'-siarczanu adenozyliny za pomocą ATP sulfurylasy i następnie redukowany, najpierw do siarczynu (SO_3^{2-}) za pomocą reduktazy glutationowej, a w dalszej kolejności do siarczku za pomocą reduktazy siarczynowej. Synteza cysteiny przebiega w dwu kolejnych reakcjach. W pierwszej O-acetyloseryna (OAS), węglowy prekursor cysteiny, jest syntetyzowana z L-seryny przez addycję grupy acetylowej z koenzymu acetylo-CoA przy udziale acetyloserynowej transferazy (SAT). W drugiej OAS przy udziale enzymu tiololizazy acetyloserynowej następuje wbudowanie siarczku do O-acetyloseryny i utworzenie cysteiny. Zaobserwowano, że taka sama redukcja siarczanu i asymilacja w cysteinę ma miejsce nie tylko w zielonych częściach rośliny, ale również w korzeniach roślin [13, 25, 26].

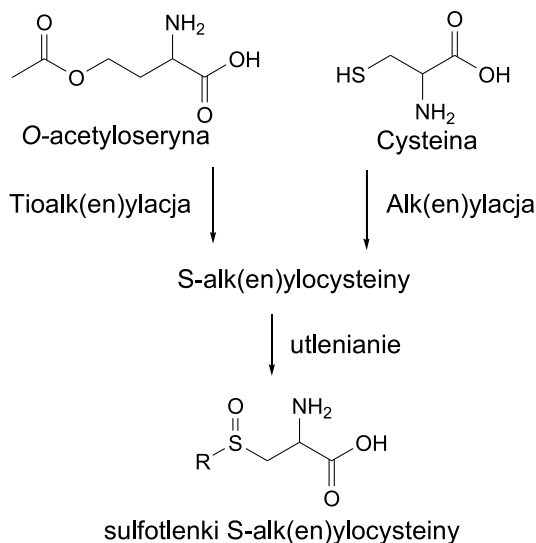


Rysunek 3. Biosynteza cysteiny z siarczanów [14]
 Figure 3. Biosynthesis cysteine from sulphate

Cysteina jest podstawowym wyjściowym metabolitem w syntezie innych związków siarki. Z cysteiny, poprzez związki pośrednie, powstają białka, metionina, oraz glutation. W większości roślin 90% siarki jest w formie metioniny i cysteiny, pod-

czas gdy w czosnku i w innych roślinach z gatunku *Allium* większość siarki stwierdzono w formie pochodnych niebiałkowych aminokwasów.

Dotychczas zaproponowano kilka dróg biosyntezy sulfotlenków S-alk(en)ylcysteiny. Jedna z nich polega na bezpośrednim alkiłowaniu cysteiny lub bezpośrednim tioalkilowaniu *O*-acetyloseryny i następnym utlenianiu utworzonej S-alk(en)ylcysteiny do sulfotlenku (Rys. 4) [9, 14].

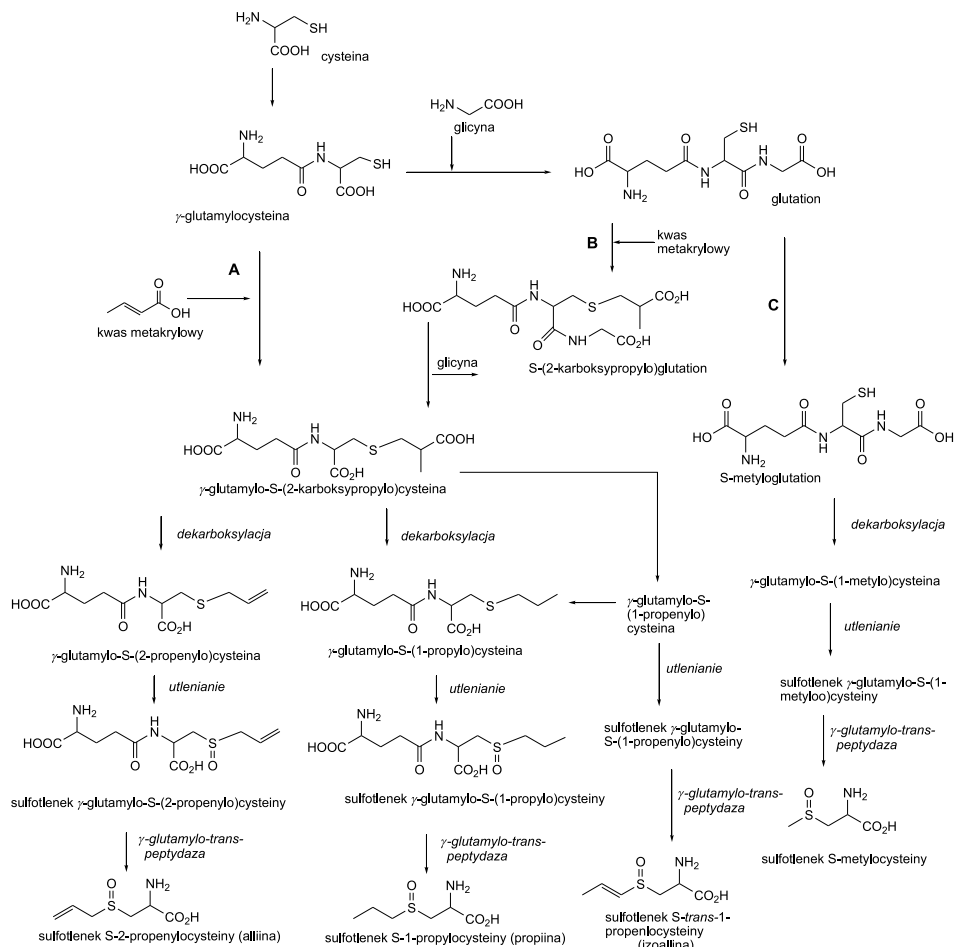


Rysunek 4. Biosynteza sulfotlenków S-alk(en)ylcysteiny przez tioalk(en)ylowanie *O*-acetyloseryny lub bezpośrednie alk(en)ylowanie cysteiny [14]

Figure 4. Biosynthetic pathway to S-alk(en)yl cysteine sulphoxides by thioalk(en)ylation of *O*-acetyl serine or direct alk(en)ylation of cysteine [14]

Inna droga biosyntezy została zaproponowana w wyniku eksperymentów ze znacznym $^{34}\text{SO}_4^{2-}$, w których wykazano, że radioaktywna siarka w czosnku szybko ulega asymilacji w glutation, metyloglutation γ -glutamylometylocysteinę, S-2-karboxypropylglutation i γ -glutamylpropenylocysteinę. Udowodniono też, że cysteina w glutationowym cyklu ulega biosyntezie do niskocząsteczkowych peptydów γ -glutamylowych i sulfotlenków-S alk(en)ylcysteiny [27].

Według obecnie ogólnie akceptowanego mechanizmu, γ -glutamylcysteina i glutation są pierwotnymi związkami w biosyntezie sulfotlenków cysteiny (Rys. 5) [27–29]. Mechanizm ten zakłada addycję Michaela γ -glutamylcysteiny (A) do kwasu metakrylowego (pochodzącego z waliny) lub innych alk(en)ylowych donorów, co prowadzi do powstania γ -glutamyl-S-(2-karboxypropylo)cysteiny, która ulega następnie sekwencyjnej dekarboksylacji do γ -glutamyl-S-(1-propenylo)cysteiny i utlenianiu do sulfotlenku γ -glutamyl-S-(1-propenylo)cysteiny. Ten ostatni jest rozkładany przez γ -glutamylotranspeptydazę (EC 2.3.2.1) do izoalliiny.



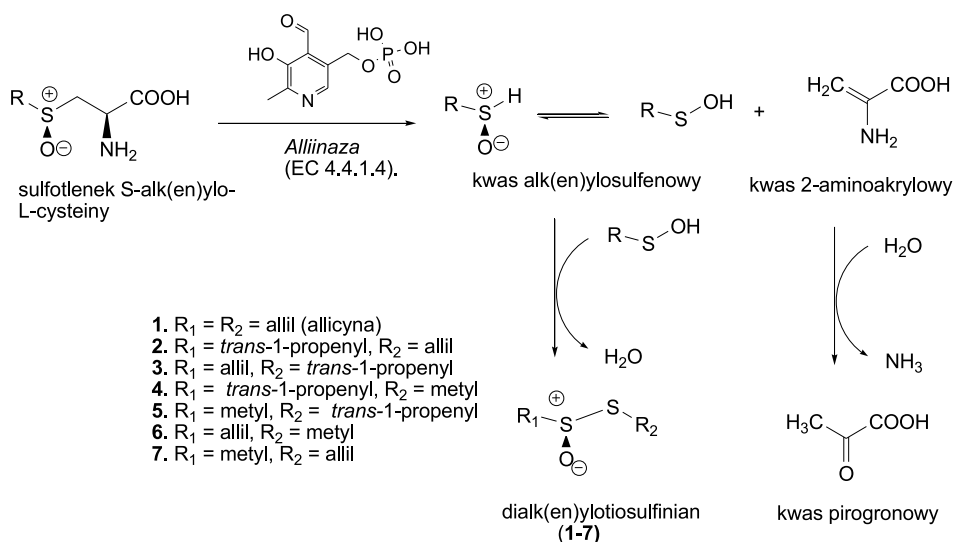
Rysunek 5. Biosynteza sulfotlenków S-alk(en)ylu cysteiny z cysteiny poprzez γ -glutamylcysteinę i glutation [27–29]

Figure 5. Biosynthetic pathway to S-alk(en)yl cysteine sulphoxides from cysteine via γ -glutamyl cysteine and glutathione [27–29]

Równoległy proces (B), polegający prawdopodobnie na addycji Michaela glutationu do kwasu metakrylowego, daje S-(2-karboxy-propylo)glutation, który następnie traci resztę glicyny i jest konwertowany do γ -glutamyl-S-karboxypropylo)ocysteiny. Metylacja glutationu (proces C) prowadzi do S-metyloglutationu, który po dekarboksylacji i utlenianiu tworzy γ -glutamyl-S-metylocysteinę. Biosynteza alliiny przebiega prawdopodobnie również przez dekarboksylację γ -glutamyl-S-(2-karboxypropylo)cysteiny z tym, że w procesie regiospecyficznie różnym od tworzenia izoalliiny [27, 28].

2.3. TIOSULFINIANY

Sulfotlenki S-alk(en)ylcysteiny (alliina, metiina, propiina i izoalliina) są obecne w czosnku tylko do chwili, gdy jego tkanka pozostanie nienaruszona. Gdy tkanka czosnku ulegnie uszkodzeniu, przez np. cięcie, zgniecenie itp., sulfotlenki cysteiny ulegają rozkładowi do silnie zapachowych tiosulfinianów. Proces ten jest katalizowany przez enzym zwany *alliinazą* (EC 4.4.1.4). W nietkniętej tkance, *alliinaza* umieszczona jest w wakuoli (wodniczce), a alliina i inne sulfotlenki cysteiny w cytoplazmie. Uwolniona z tkanki roślinnej w wyniku jej uszkodzenia *alliinaza*, w obecności fosforanu pirydoksalu, katalizuje transformację (α,β -eliminację) sulfotlenków S-alk(en)ylcysteiny do kwasów: alk(en)ylsulfenowego i α -aminoakrylowego (Rys. 6). Ten ostatni związek ulega spontanicznemu rozkładowi, poprzez kwas α -iminoakrylowy do amoniaku i kwasu pirogronowego. Kondensacja powstałych kwasów alk(en)ylsulfenowych prowadzi do tworzenia tiosulfinianów.



Rysunek 6. Transformacja sulfotlenków S-alk(en)ylcysteiny do tiosulfinałów (1-7)

pod wpływem *alliinazy* [29]

Figure 6. Alliinase-mediated transformation of S-alk(en)yl cysteine sulfoxide to thiosulfates [29]

Alliinaza, białko o 50 kDa, występuje we wszystkich warzywach rodzaju *Allium*. Chociaż *alliinaza* po raz pierwszy została wyizolowana z czosnku przez Stolla i Seebeck [8] w roku 1948, ale dopiero ostatnio otrzymano ją w formie kryształów i opisano jej strukturę przestrzenną [30, 31].

Proces rozpadu sulfotlenków przebiega szybko. Na przykład najobficiej występująca w czosnku alliina ulega całkowitemu rozkładowi, tworząc tiosulfonian dialilowy (allicynę) w ciągu 10–60 sekund [32].

Skład tiosulfinianów powstałych w tkance *Allium* w wyniku działania *alliinazy* zależy od ilości i rodzaju sulfotlenków S-alk(en)yllocysteinowych i od reaktywności tworzących się w pierwszym etapie rozkładu kwasów sulfonowych [33]. Tiosulfinianny pochodzące z *Allium* można podzielić na dwie grupy: symetryczne tiosulfinianny, powstałe przez kondensację dwu takich samych cząsteczek kwasu sulfenowego i asymetryczne tiosulfinianny, generowane przez kondensację dwóch różnych cząsteczek kwasów sulfenowych. Zidentyfikowane dotychczas w czosnku tiosulfinianny przedstawiono w Tabeli 1 [34].

Tabela 1. Zawartość tiosulfinianów w ekstraktach z czosnku [34]

Table 1. Thiosulfates content from extracts of garlic [34]

Tiosulfinian		Zawartość
	Nr związku na Rys. 6	
Allilo-SS(O)-(E)-1-propenyloxy	(2)	1,6
Allilo-S(O)S-allilowy	(1)	89
Metylo-SS(O)-(E)-1-propenyloxy	(5)	1,4
Allilo-S(O)S-metyloxy	(6)	1,4
Allilo-SS(O)-metyloxy	(7)	2,9
Całkowita ilość MeS (%)		2
Całkowita ilość ALLS (%)		94
Całkowita ilość 1-propenylS (%)		3
Całkowita ilość tiosulfinianów $\mu\text{mol/g}$ świeżej masy		14,3

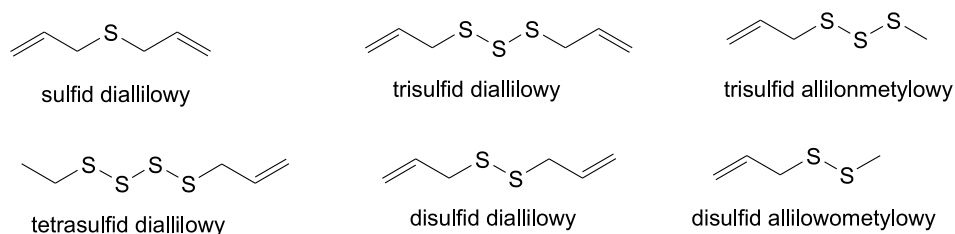
W wyniku badań kinetyki rozpadu modelowych sulfotlenków S-alk(en)yllocysteinowych za pomocą *alliinazy* wykazano, że szybkość procesu zmniejsza się w szeregu: *trans*-1-propenyloxy > allilowy > propyloxy > etyloxy > metyloxy [35, 36].

2.4. PRODUKTY ROZKŁADU ALLICYNY I ALLIINY

Powstałe podczas uszkodzenia tkanki czosnku kwas sulfenowy i tiosulfinianny są reaktywnymi substancjami pośrednimi, z których tworzy się znaczna liczba różnych zapachowych związków siarki. Powstają one już w temperaturze pokojowej podczas homogenizacji czosnku, a także w następstwie macerowania czosnku rozpuszczalnikami i preparowania olejku czosnkowego poprzez destylację czosnku z parą wodną.

W 1971 roku Brodnitz stwierdził, że w temperaturze pokojowej najobficiej występujący w czosnku tiosulfinian – allicyna ulega powolnemu rozkładowi tak, że

po 20 godzinach głównymi produktami tego procesu, zidentyfikowanymi za pomocą analizy GC-MS, były disulfid diallilowy (66%), sulfid diallilowy (14%), trisulfid diallilowy (9%). Po długim czasie przechowywania w produktach rozpadu tiosulfonianu diallilowego stwierdzano również obecność dwutlenku siarki [37].

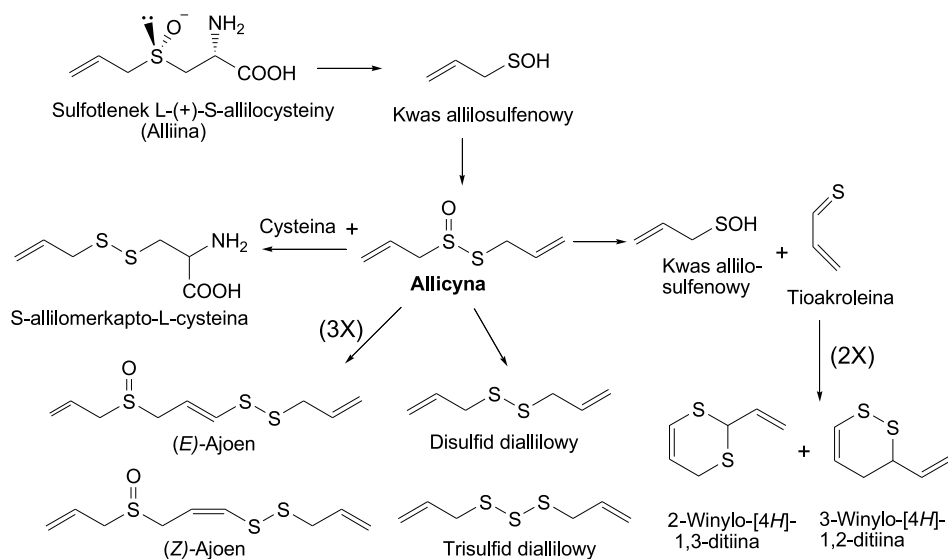


Rysunek 7. Sulfidy zidentyfikowane w czosnku
Figure 7. Sulphides identified in garlic

Polisulfidy, w tym diallilowe, di- i tetrasulfidy, a także di- i trisulfidy allilometylowe powstałe z rozkładu allicyny, są głównymi składnikami ekstraktów rozpuszczalnikowych i olejków czosnkowych. Od odkrycia po dzień dzisiejszy allicyna i produkty jej rozpadu są przedmiotem zainteresowania wielu badaczy, gdyż uważa się, że są one odpowiedzialne za szerokie spektrum aktywności biologicznej czosnku [38–42].

Czas połowicznego rozkładu allicyny zależy od stężenia, temperatury i rozpuszczalnika, w którym jest przechowywana. W temperaturze pokojowej czas połowicznego rozkładu krystalicznej allicyny wynosi 16 godzin, ale w rozdrobnionym czosnku proces ten trwa dwa dni. W niskich temperaturach i w rozpuszczalnikach protonowych, z którymi może tworzyć wiązania wodorowe, allicyna jest znacznie trwalsza. W wodzie, w stężeniach 100–1000 ppm, czas rozkładu połowicznego wynosi 30–40 dni, w temp. 23°C [43].

W zależności od warunków, w szczególności od polarności środowiska i temperatury, nie tylko allicyna, ale i pozostałe S-alk(en)ylotiosulfoniany obecne w czosnku mogą uczestniczyć w różnego typu przemianach, które prowadzą do różnych organicznych związków siarki. Stwierdzono, że tiosulfonian diallilowy podczas analizy metodą chromatografii gazowej ulega dekompozycji do dwu cyklicznych związków siarki: 3-winylo-1,2-diti-5-enu (3-winylo-4*H*-1,2-ditiny) i 2-winylo-1,3-diti-4-enu (2-winylo-4*H*-1,3-ditiny) [34]. W 1985 roku Block [43] w produktach dekompozycji tiosulfonianu zidentyfikował kwas 2-propenesulfenowy i tioakroleinę. Zakłada się, że kondensacja dwóch cząsteczek tego pierwszego kwasu regeneruje cząsteczkę tiosulfonianu diallilowego, a kondensacja dwu cząsteczek tiakroleiny w reakcji Dielsa-Aldera tworzy wymienione wyżej dwa typy cyklicznych związków siarki (Rys. 8) [14]. Według innej przemiany, z trzech cząsteczek tiosulfonianu diallilowego powstają (*Z*)- i (*E*)-4,5,9-tritriadodeca-9-oxy-1,6,11-trieny (ajoeny). Reakcja allicyny z cysteiną prowadzi natomiast do S-allilmerkпто-L-cysteiny [44].



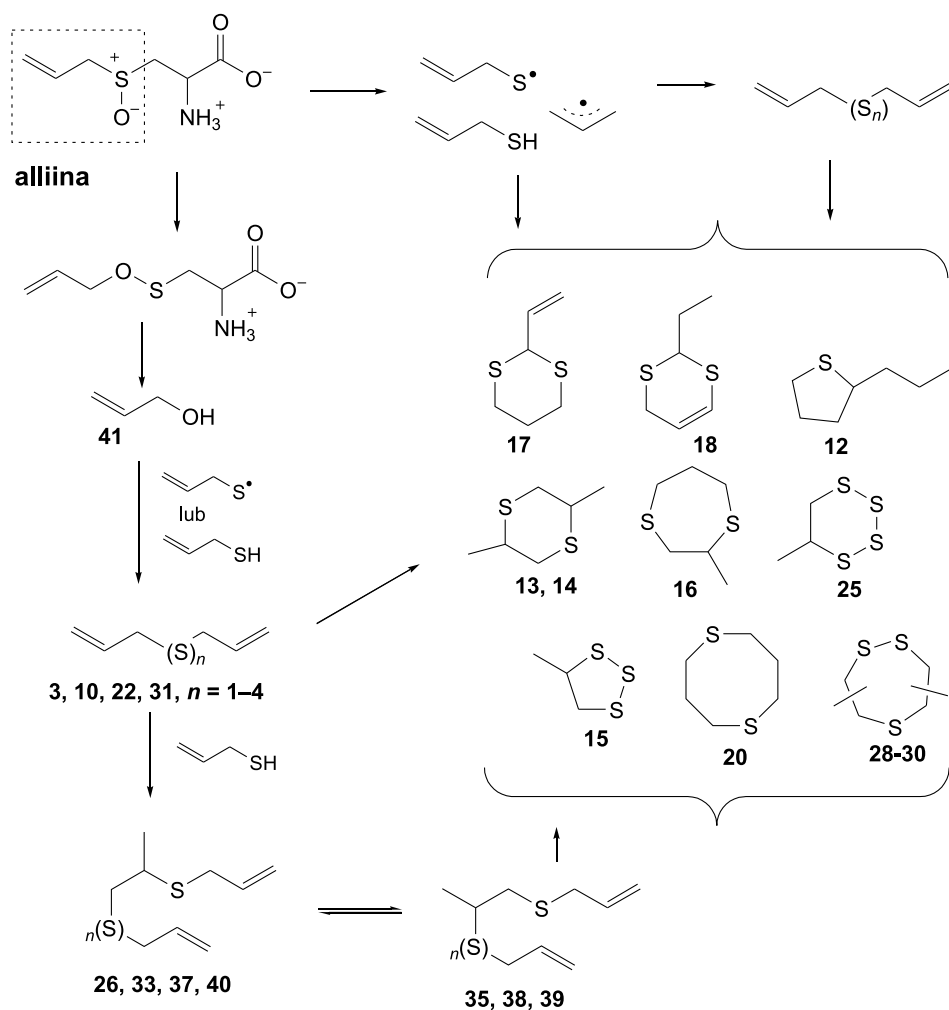
Rysunek 8. Produkty powstałe z rozkładu allicyny [14]
 Figure 8. Decomposition products of alliin [14]

W ostatnich 20 latach obserwuje się intensywne badania produktów powstałych w wyniku nieenzymatycznego rozkładu pierwotnego, najobficiej występującego związku siarki w czosnku, alliiny [45–49].

W wyniku analizy GC-MS wykazano, że głównymi lotnymi produktami termicznego rozpadu alliiny w wodnych roztworach, przy pH 3–9, były alkohol allilowy i acetaldehyd, a przy pH 5 – 2-acetylotiazol, dwutlenek siarki, octan etylu i 1-propen [48]. Według autorów [48], alkohol allilowy powstaje z alliiny w wyniku [2,3]-sigmatropowego przegrupowania, poprzez pośrednią strukturę sulfenianu i następną jego redukcję do alkoholu allilowego i cysteiny. Proces ten jest faworyzowany w obecności dużych ilości wody.

Skład produktów termicznej degradacji syntetycznej alliiny, podczas ogrzewania jej w szerokim zakresie temperatur (80–200°C), w obecności zmiennej ilości wody (0–98%) i w zmiennym czasie 1–60 minut, badał Kubec i współpracownicy [49]. Głównymi związkami zidentyfikowanymi na podstawie GC-MS były mono-, di-, tri-, i tetrasulfidy allilowe oraz alkohol allilowy. Inne ważne produkty degradacji to tworzące się szczególnie w temperaturach wyższych niż 140°C, cykliczne związki siarki: 2,5-dimetylo-1,4-ditiiany, 2-metylo-1,4-ditiepany i dimetylo-1,2,5-tritiepany (Tab. 2, Rys. 9). Proponowany przez autorów [49] mechanizm tworzenia się lotnych związków siarki w wyniku termicznej degradacji alliiny zakłada homolityczny rozpad labilnego wiązania C-S, prowadzący do wolnych rodników tioallilowego i propenylowego (Rys. 9). Z tych reaktywnych fragmentów i innych o niskim ciężarze cząsteczkowym lotnych związków (w szczególności merkaptanu allilu i siarkowodoru) tworzą się siarczki diallilu i cykliczne związki, takie jak 2,5-dime-

tylo-1,4-ditiany (**13**, **14**), 4-metylo-1,2,3-tritioolany (**15**) 2-metylo-1,4-ditiepany (**16**) i dimetylo-1,2,5-tritiepany (**28–30**). Ponadto alkohol allilowy może reagować z merkaptanem allilowym lub siarkowodorem, tworząc odpowiednio 3-(allilotio)propanol (**9**) i 1-merkpto-3-propanol (**1**). Alkohol allilowy może także reagować z rodnikiem tioallilowym, allilomerkaptanem lub alliiną dając siarczki diallilowe. Mechanizm ten potwierdza spadek ilości alkoholu allilowego wraz z przedłużeniem czasu ogrzewania. Nienasycone acykliczne związki **26**, **33**, **34** i **37–40** powstają w wyniku addycji rodników tioallilowych lub merkaptanu allilu do wiązań podwójnych disulfidów diallilowych.



Rysunek 9. Mechanizm powstawania lotnych związków siarki w wyniku termicznego rozkładu alliiny [49]
Figure 9. Formation of sulfur volatiles from thermally degraded alliin [49]

Tabela 2. Lotne związki siarki powstałe z rozkładu alliiny, zidentyfikowane za pomocą GC-MS [49]*
 Table 2. Sulfur volatiles from thermally degraded alliin; identified by GC-MS [49]

Nr	Nazwa związku	Nr	Nazwa związku
1	merkaptio-3-propanol	22	trisiarczek diallilu
2	Hydrodisulfid	23	3-etylo-5-metylo-1,2,4-tritian
3	sulfid diallilowy	24	<i>trans</i> -3,5-dietylo-1,2,4-tritiacyklopentan
4	2,4-dimetylotiofen	25	5-metylo-1,2,3,4-tetratian
5	1,2-ditiacyklopentan (1,2-ditiofan)	26	5-metylo-4,7-ditia-1,9-decadien
6	2-metylo-1,3-ditian	27	<i>cis</i> -3,5-dietylo-1,2,4-tritiacyklo-pentan
7	2-etylo-1,3-ditian	28	dimetylo-1,2,5-tritiepian
8	2-etylo-4-metylo-1,3-ditiacyklopentan	29	dimetylo-1,2,5-tritiepian
9	3-(allylotio)-propanol	30	dimetylo-1,2,5-tritiepian
10	Disulfid diallilowy	31	tetrasiarczek diallilu
11	1,4-ditiepian	32	3-(etyltio)-1,2,4-tritian
12	2-(merkaptio-etylo)tetrahydro-tiofen	33	7-metylo-4,5,8-tritiaundeka-1,10-dien
13	2,5-dimetylo-1,4-ditian	34	6-metylo-4,5,8-tritiaundeka-1,10-dien
14	3,6-dimetylo-1,4-ditian	35	6-metylo-1,2,3,4,5-pentatiepian
15	4-metylo-1,2,3-tritiacyklopentan	36	dimetylo-1,2,3,6-tetratioacyklooktan
16	2-metylo-1,4-ditiepian	37	8-metylo-4,5,6,9-tetratiadodeka-1,11-dien
17	2-winylo-1,3-ditian	38	7-metylo-4,5,6,9-tetratiadodeka-1,11-dien
18	2-etylo-1,3-ditia-4-cykloheksen	39	8-metylo-4,5,6,9,10-pentatiadodeka-1,12-dien
19	2-acetylo-5-metylo-tiofen	40	8-metylo-4,5,6,9,10-pentatiadodeka-1,12-dien
20	1,5-ditiacyklooktan	41	alkohol allilowy
21	3,3,5,5-tetrametylo-1,2,4-tritian		

*Uszeregowane zgodnie ze wzrastającym czasem retencji GC.

Przypuszcza się, że niektóre lotne związki wymienione w Tabeli 2 (nie występujące na Rys. 9) są produktami wtórnymi powstałymi pod wpływem wysokiej temperatury stosowanej podczas analizy metodą chromatografii gazowej [49].

Jak wynika z wielu publikacji, większość z wymienionych w Tabeli 2 lotnych związków siarki powstałych z nieenzymatycznego rozkładu alliiny stwierdzono za pomocą GC-MS w ekstraktach etanolowych czosnku, a także w olejkach czosnkowych [37, 45, 47].

3. POLISACHARYDY I ICH POCHODNE

Polisacharydy stanowią 26–30% masy świeżego czosnku [2] i 75% masy suchego czosnku [50]. Badania nad polisacharydami z czosnku prowadzono już ok. 1940, jednak dopiero w latach 70. ustalono ich strukturę [51]. Badania w tym zakresie były kontynuowane w następnych dekadach [52–55]. W wyniku badań ustalono, że czosnek produkuje głównie fruktany, a stężenie oligo- i polifruktosacharydów jest wysokie i zawiera się w granicach 125–235 mg/g świeżego czosnku [55]. Stwierdzono też, że czosnek zawiera typowe trifruktosacharydy: 1-ketstożę (1F-fruktozylosacharozę) i neoksetozę (6G-fruktozylosacharozę) [50]. Fruktany w czosnku zaliczono do rodziny neokestoz [52].

W wyniku enzymatycznej degradacji wydzielonych z czosnku polisacharydów określono liniową strukturę fruktanów jako odpowiadającą inulinie [51]. Główny szkielet fruktanów stanowią połączone wiązaniami $\beta(2\rightarrow1)$ i $\beta(2\rightarrow6)$ -glikozydowymi jednostki β -D-fruktozy, zakończone pierścieniami sacharozы o masie cząsteczkowej do 9 kDa [55]. Stosunek fruktozy do glukozy w fruktooligosacharydach i fruktopolisacharydach wynosi 15:1. Masa cząsteczkowa fruktanów mieści się w przedziale 1000 Da do al. 4500 Da. W czosnku nie ma skrobi i monosacharydów; fruktany stanowią 95%, a sacharozа 4% ogólnej ilości cukrów [55].

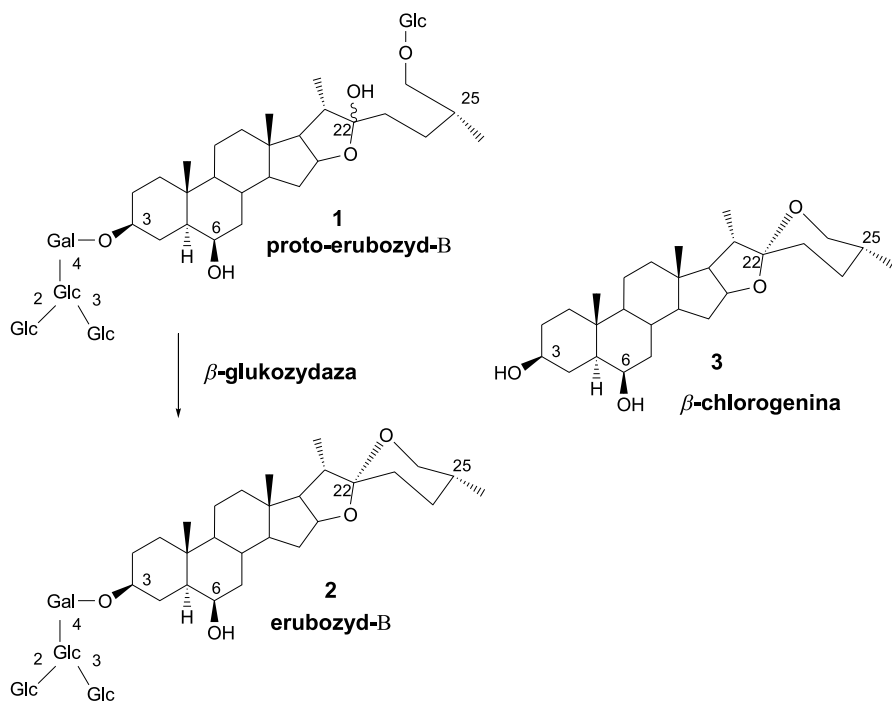
Ostatnio na świecie wzrasta zainteresowanie fruktanami jako cennymi składnikami zdrowej żywności. W porównaniu do komercyjnej inuliny, której wielkość cząsteczkowa jest w przedziale 1000–3600, czosnek w przeliczeniu na suchą masę, akumuluje o wiele więcej fruktanów niż inne rośliny, np. nasiona soi, ale mniej niż karczochy. Otwiera to nowe pole zastosowania czosnku jako zdrowego dodatku do żywności [55]. Fruktany wpływają korzystnie na układ pokarmowy człowieka. Są odporne na działanie enzymów trawiennych przewodu pokarmowego, gdyż organizm człowieka nie posiada enzymów hydrolizujących wiązanie β -2-1 glikozydowe [56]. Mają też zdolność selektywnego pobudzania wzrostu lub aktywności wybranych szczepów bakterii jelitowych, dzięki czemu mogą wpływać na poprawę stanu zdrowia gospodarza [57]. Brak możliwości rozkładu fruktosacharydów typu inuliny do ich monosacharydów przez systemy endogenne powoduje, że nie zwiększają one poziomu insuliny we krwi, co jest niezwykle ważne dla diabetyków. W okrężnicy fruktany są praktycznie ilościowo fermentowane przez ludzką mikroflorę jelitową i stwarzają niesprzyjające warunki dla rozwoju *Salmonellii* [58].

Z czosnku wydzielono też polisacharydy o masie cząsteczkowej 15 000, zawierające selen, które w testach cytopatogenicznych wykazały korzystny efekt w hamowaniu ludzkiego cytomegalowirusa [59].

3.1. GLIKOZYDY STEROIDOWE

Warzywa z rodzaju *Allium* znane są z tego, że produkują steroidowe saponiny. Saponiny są glikozydami steroidów lub triterpenoidów. Dla czosnku najbardziej

charakterystyczną saponiną jest pochodna furostanolu, tzw. proto-erubozyd-B [60]. Proto-erubozyd-B wyizolowano po raz pierwszy w 1988 roku z surowej frakcji glikozydowej metanolowego ekstraktu świeżych ząbków czosnku [61].

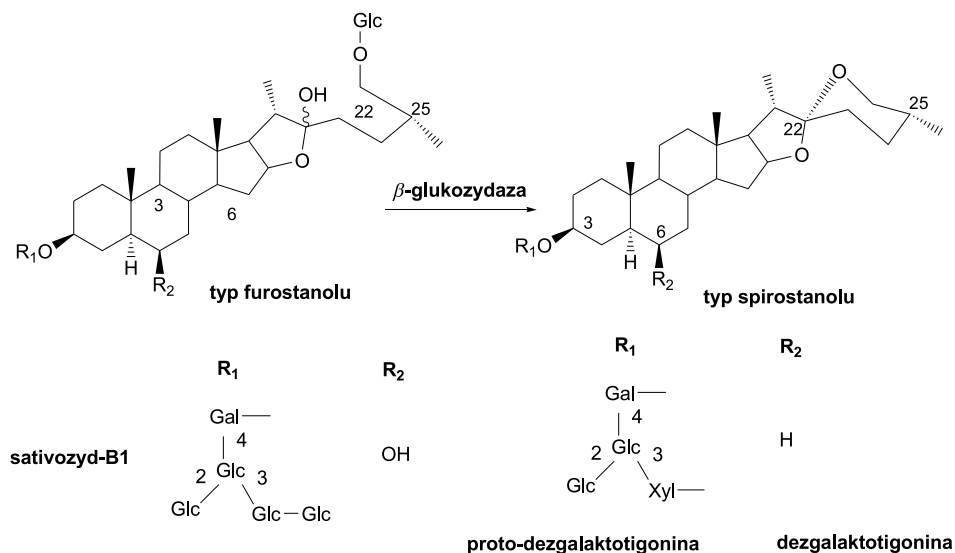


Rysunek 10. Enzymatyczna transformacja proto-erubozydu-B (1) β -glukozydazą do erubozydu-B (2)

Figure 10. Enzymatic transformation of proto-eruboside-B (1) to eruboside (2)

Stwierdzono, że podczas przetwarzania czosnku, w wyniku enzymatycznej hydrolyzy przy udziale β -glikozydazy z proto-erubozydu B (1), następuje eliminacja cząsteczki glukozy i uwalnia się saponina typu spirostanolu, tzw. erubozyd-B (2, Rys. 10).

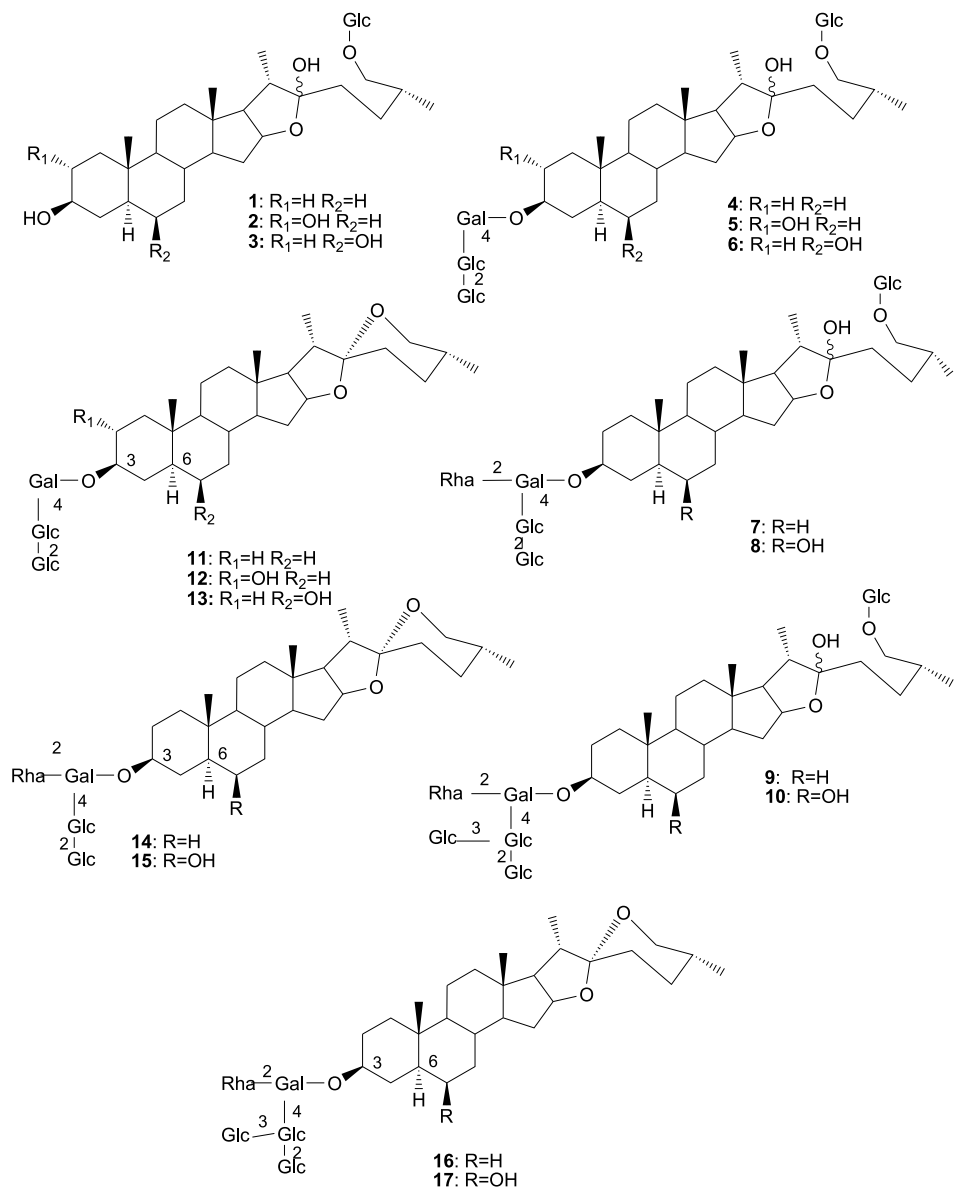
Erubozyd B składa się z czterech cząsteczek cukrowych (jednej galaktozy i 3 glukozy) i unikalnego steroidowego aglikonu, nazwanego β -chlorogeniną. β -Chlorogenina jest typową spirostanolową saponiną erubozydu-B, charakterystyczną dla rozdrabnianego czosnku. Jest wykrywalna zarówno w świeżym czosnku, jak i gotowanym czy w „dojrzałych ekstraktach z czosnku” (AGE) [60, 61].



Rysunek 11. Struktura saponin w czosnku [62]

Figure 11. Structure of saponins in garlic [62]

Późniejsze badania doprowadziły do wyizolowania ze świeżego czosnku innych saponin, które nazwano sativozydem-B1 i proto-dezgalaktotigoniną (Rys. 11) [62]. W roku 2001 wyizolowano z czosnku i określono strukturę kilkunastu nowych steroidowych saponin i sapogenin (Rys. 12) [63]. W testach farmakologicznych *in vitro* saponiny wykazały aktywność przeciwgrzybiczną i przeciwnowotworową. Stwierdzono też, że niektóre saponiny obniżały poziom cholesterolu i zapobiegały powstawaniu zakrzepów [63].



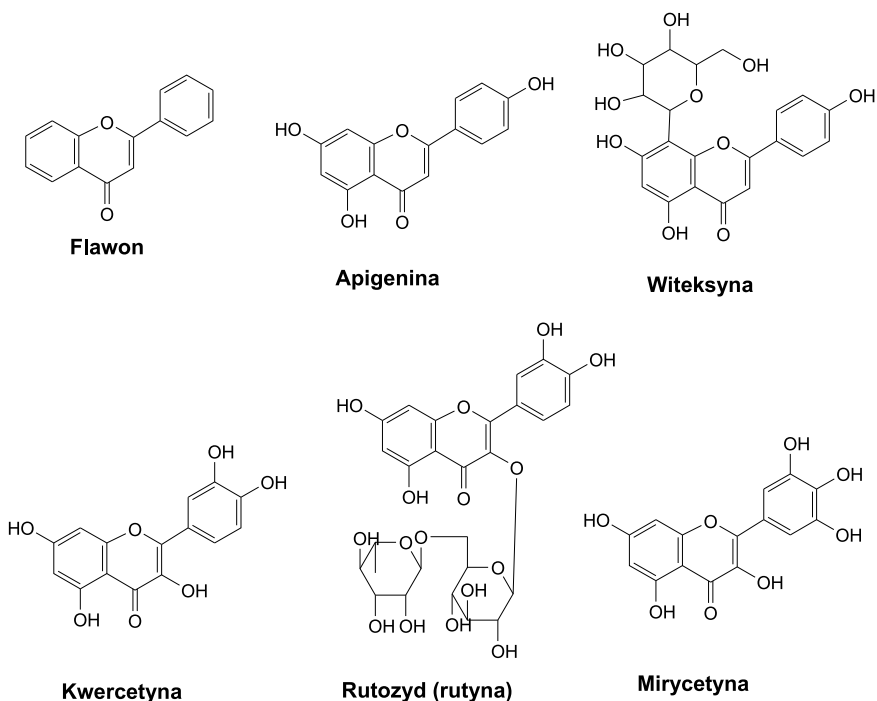
Gal: β -D-galaktopiranozyl, Glc: β -D-glikopiranozyl, Rha: α -L-ramnopiranozyl:

Rysunek 12. Steroidowe saponiny wyizolowane z AGE [63]

Figure 12. Steroid saponins isolated from aged garlic extract (AGE) [63]

3.2. GLIKOZYDY FLAWONOIDOWE

Flawonoidy, związki o charakterze polifenoli występują w zarówno w postaci glikozydów, jak i wolnych związków. Podstawowy związek – flawon nie ma znaczenia farmakologicznego. Natomiast flawonidy znane są z szerokiego zakresu aktywności biologicznej i farmakologicznej. Wykazują działanie nasercowe (przeciwzkrzepowe, przeciwzapalne) i przeciwnowotworowe (antyoksydanty). Do najważniejszych flawonidów należy witeksyna – glikozyd apigeniny Rys. 13).



Rysunek 13. Flawonidy występujące w czosnku
 Figure 13. Flavonoids in garlic

Apigenina i jej glikozydy występują w czosnku w ilości 217 mg na kg suchej masy [64]. Apigenina zaliczana jest do łagodnych leków nasercowych. Poprawia przepływ wieńcowy.

Znanym, ważnym flawonidem jest kwercetyna, która zmniejsza przepuszczalność naczyń krwionośnych poprzez hamowanie hialuronidazy i poprawia elastyczność naczyń krwionośnych. Podobnie działa rutozyd. Zawartość kwercytyny w czosnku wynosi 47 mg/kg suchej masy. W czosnku występuje głównie w postaci glikozydów [65]. Spośród znanych flawonoidów największy udział w czosnku ma mirycetyna, której ilość może wynosić nawet 693 mg na kg suchej masy czosnku. Występuje w czosnku w postaci glikozydów, najczęstszym jest 3-ramnozyd [64].

4. AMINOKWASY I PRODUKTY REAKCJI MAILLARDA

Wiele pozycji literaturowych poświęcono różnym metodom analitycznym określania wolnych aminokwasów w czosnku. Opisano zastosowanie HPLC, chromatografii bibułowej oraz chromatografii gazowej [66–69].

W nietkniętych cebulach czosnku obecny jest główny aminokwas, cysteina i tylko śladowe ilości metioniny [24]. Wykazano, że w czosnku obecne są również inne aminokwasy i że na gram suchej masy czosnku przypada 26 mg wolnych aminokwasów [58]. W największej ilości występuje arginina (Arg), a pozostałe aminokwasy to Gln, Asn, Glu, C-C i Lys, (wymienione zgodnie z malejącą zawartością). Według ostatnich doniesień, głównym aminokwasem jest glicyna, a innymi, które stwierdzono w czosnku, były: Lys, Val, Thr, Leu, Ile, Phe i Trp [69].

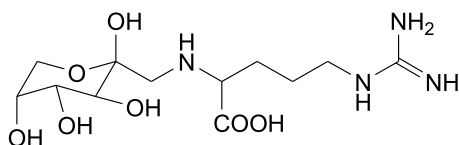
W dziewiczym czosnku występują opisane wcześniej (p. 2.1.) γ -glutamylodipeptydy, które ulegają hydrolizie do odpowiednich cystein [70, 71].

W 1987 roku Hirao wyizolował z ekstraktu czosnkowego uzyskanego po miesięcznym macerowaniu frakcję białkową F-4, która wykazała silne właściwości cytotatyczne [72]. Stwierdzono też, że frakcja F-4 stymuluje proliferację komórek odpornościowych, limfocytów-T [73].

4.1. N-FRUKTOZYLOARGININA (FRU-ARG) i N-FRUKTOZYLOGLUTAMINIAN (FRU-GLU)

Reakcja Maillarda jest to nieenzymatyczna reakcja między cukrami i aminokwasami. W wyniku tej reakcji powstają różnego rodzaju związki, z których większość należy do znanych antyutleniaczy [74]. Biorąc pod uwagę fakt, że w skład czosnku wchodzi znaczne ilości aminokwasów i cukrów, jest prawdopodobne, że w ekstraktach z czosnku powinny być obecne produkty reakcji Maillarda.

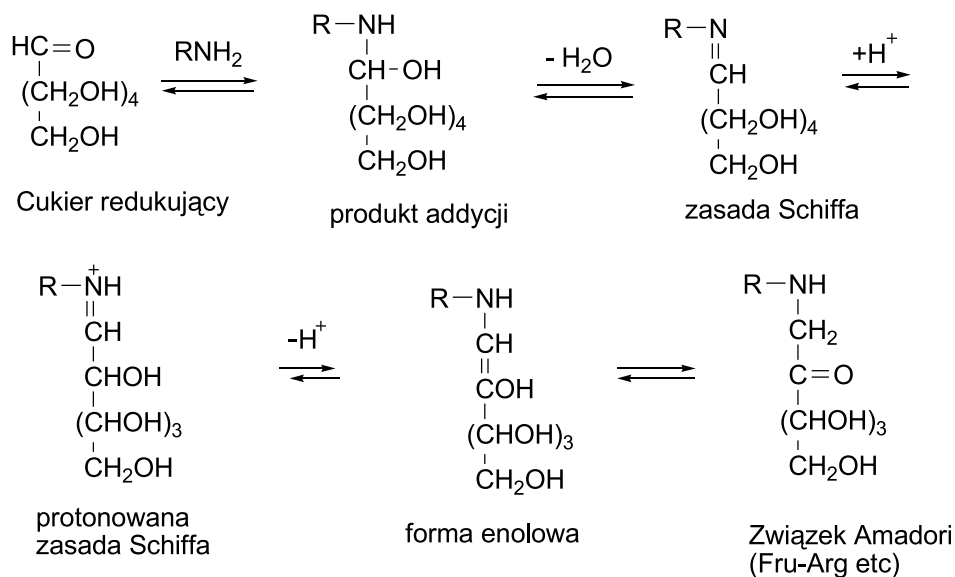
W roku 2001 z ekstraktu AGE wyizolowano i zidentyfikowano za pomocą ^1H NMR Fru-Arg jako główny produkt reakcji Maillarda (Rys. 14, 15) [75].



Rysunek 14. Struktura Fru-Arg.
Figure 14. Structure of Fru-Arg

AGE (ang. *Aged Garlic Extract*) jest uzyskiwany w wyniku długiego, najczęściej 20 miesięcznego procesu „starzenia”, polegającego na prostej ekstrakcji (macerowaniu) świeżych ząbków czosnku wodnym roztworem alkoholu, w umiarkowanych warunkach. Fru-Arg był wykrywany w ekstrakcie już po 4 miesiącach macerowania, a poziom tego produktu wyraźnie wzrastał po 10 miesiącach.

Innym unikalnym produktem reakcji Maillarda, odkrytym w ekstraktach z czosnku jest *N*-fruktozylglutaminian (*N*-Fru-Glu), który również wykazał właściwości antyoksydacyjne [75, 76].



Rysunek 15. Możliwa droga powstawania produktów typu Fru-Arg [75]

Figure 15. The possible pathway for the formation of Fru-Arg products

4.2. POCHODNE TETRAHYDRO- β -KARBOLINY

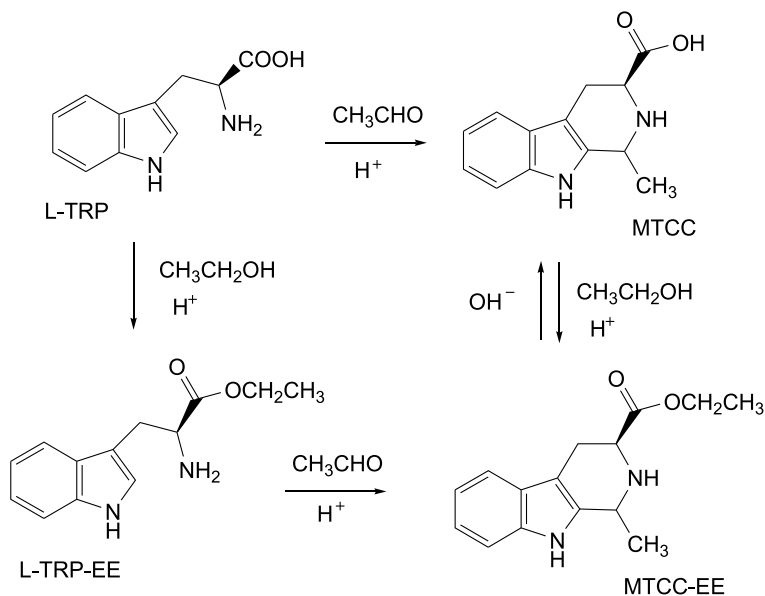
1,2,3,4-Tetrahydro- β -karboliny są naturalnymi trójcyklicznymi pochodnymi indolu, które tworzą się w wyniku kondensacji indoloetyloamin z aldehydami lub α -keto kwasami. Produktami podobnej kondensacji L-tryptofanu z aldehydami są pochodne kwasu 1,2,3,4-tetrahydro- β -karbolino-3-karboksylowego [77].

Wiadomo, że acetaldehyd i formaldehyd są naturalnymi, uwalnianymi w wyniku przemian metabolicznych, składnikami wielu owoców i warzyw. Kondensacja tych aldehydów z L-tryptofanem zachodząca podczas fermentacji owoców i warzyw prowadzi do esteru etylowego kwasu 1,2,3,4-tetrahydro- β -karbolino-3-karboksylowego, który stwierdzono w postaci mieszaniny dwóch diastereizomerów 1S, 3S i 1R, 3S (Rys. 16) [78]. Syntetyczne tetrahydro- β -karboliny otrzymuje się przez kondensację tryptofanu z acetaldehydem, kwasem pirogronowym lub z D-glukozą [78–80].

Pochodne kwasu 2,3,4-tetrahydro- β -karbolino-karboksylowego stwierdzono też w ekstraktach z czosnku. Cztery typy 1,2,3,4-tetrahydro- β -karbolin tj. kwas 1-metylo-1,2,3,4-tetrahydro- β -karbolino-3-karboksylowy (MTCC) i kwas 1-metylo-1,2,3,4-tetrahydro- β -karbolino-1,3-dikarboksylowy (MTCdC) w postaci obydwu diastere-

izomerów wydzielono z ekstraktu po 10 miesiącach macerowania czosnku uwodnionym alkoholem i zidentyfikowano za pomocą GC-MS [81].

Stwierdzono, że ilość tworzących się tetrahydro- β -karbolin zależy od czasu przechowywania, pH, temperatury i innych warunków procesowo-ekstrakcyjnych.

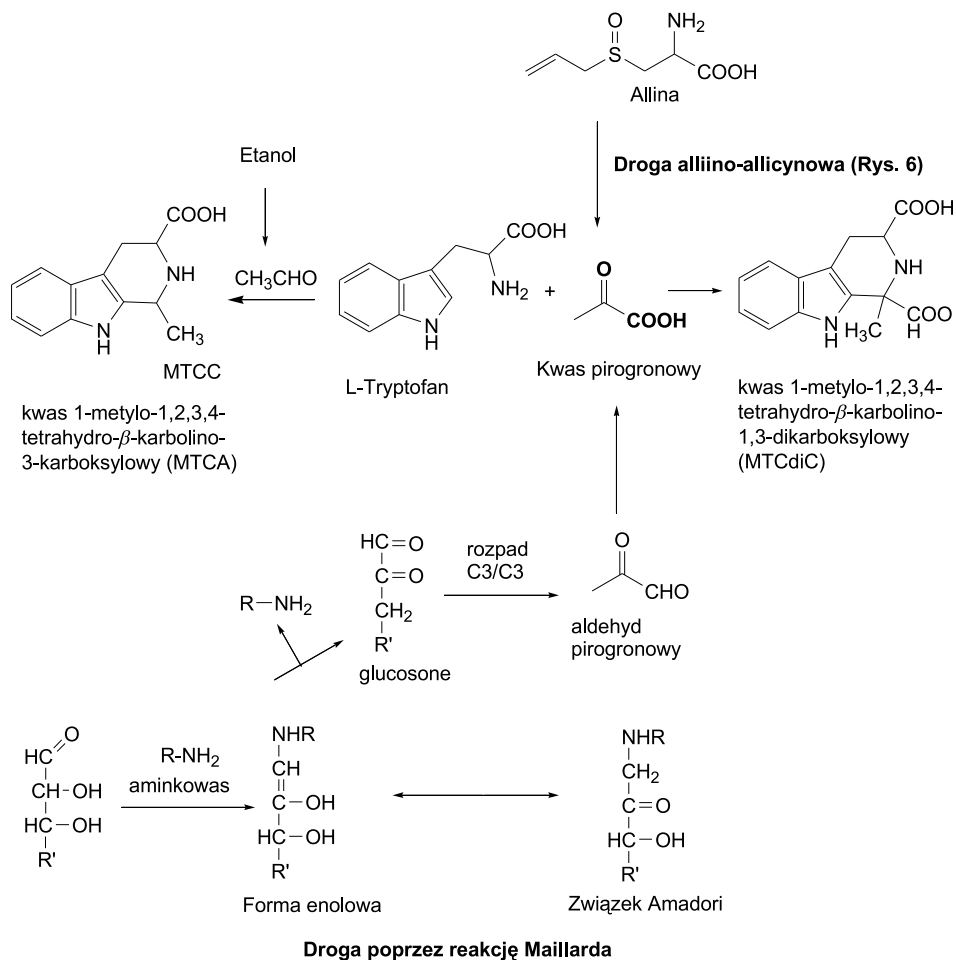


Rysunek 16. Proponowane drogi powstawania diastereoizomerów tetrahydro- β -karboliny [78]
 Figure 16. Proposed routes for the formation of tetrahydro- β -carboline diastereoisomers [78]

Syntetyczne tetrahydro- β -karboliny otrzymuje się przez kondensację tryptofanu z acetaldehydem lub kwasem pirogronowym (Rys. 17). Acetaldehyd, prekursor MTCC powstaje z alkoholu. Natomiast kwas pirogronowy, prekursor kwasu MTCdIC w naturalnym procesie starzenia czosnku, może powstawać w dwojaki sposób.

Jeden z nich to znany proces zachodzący w czosnku podczas rozdrabniania, a polegający na transformacji alliiny do allicyny pod wpływem enzymu alliinazy, który prowadzi do kwasu pirogronowego jako produktu ubocznego (Rys. 6).

Drugi sposób to droga poprzez produkty reakcji Maillarda. Kluczowym związkiem tego drugiego procesu jest 3-deoksyglukozon, który ulega rozpadowi C3/C3 tworząc aldehyd pirogronowy w nietypowej reakcji Maillarda. W wyniku dalszej nieenzymatycznej reakcji tryptofanu z kwasem pirogronowym, lub aldehydem pirogronowym powstaje końcowy kwas karbolinodikarboksylowy [81].



Rysunek 17. Przewidywane drogi powstawania pochodnych 1,2,3,4-tetrahydro- β -karboliny podczas naturalnego procesu starzenia czosnku [81]

Figure 17. Expected pathway to form 1,2,3,4-tetrahydro- β -carboline derivatives during the natural aging process of garlic [81]

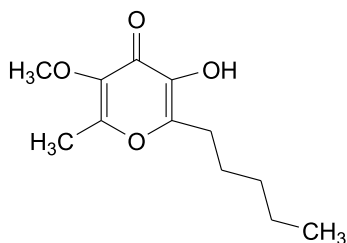
Tetrahydro- β -karboliny odkryto tylko w AGE. Nie stwierdzono ich obecności w świeżym czosnku i w innych formach przerabianego czosnku: pokrojonym, gotowanym czy pieczonym. Dane te sugerują, że tylko naturalny proces starzenia czosnku generuje znaczne ilości pochodnych tetrahydro- β -karboliny. Ostatnio pochodne takie wykryto również w fermentowanych ekstraktach czosnku [82]. Pochodne tetrahydro- β -karboliny znane są jako środki antyutleniające i wychwytyjące wolne rodniki. W testach *in vitro* wykazały aktywność w przeciwdziałaniu agregacji płytek krwi [82].

5. ALLIKSYNA

W świecie roślinnym znany jest fakt, że wiele gatunków botanicznych, w odpowiedzi na atak patogenów, produkuje substancje obronne, tak zwane fitoaleksyny.

Fitoaleksyny należą do izoflawonidów, poliacetylenów i innych grup. Znanych jest ponad 200 fitoaleksyn z różnych roślin, wśród nich najbardziej znanymi są terpenoidy, produkowane przez pomidory, bawełnę, kawę lub ryż oraz izoflawonidy, produkowane przez groch, soję i koniczynę. Czasami fitoaleksyny są syntetyzowane pod wpływem stresów abiotycznych spowodowanych działaniem jonów metali ciężkich, szoku termicznego, promieniowania UV. Niektóre fitoaleksyny stosowane są w rolnictwie jako insektycydy [83].

W roku 1989 Koder a i współpracownicy [84] wyizolowali z cebul czosnku nową fitoaleksynę – 3-hydroksy-5-metoksy-6-metyl-2-pentyl-4*H*-pyran-4-on, którą nazwali alliksyną (*allixin*) (Rys. 18) [84]. Jest to związek bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie, dobrze w alkoholach i rozpuszczalnikach niepolarnych.



Rysunek 18. Struktura alliksyny
Figure 18. Structure of allixin

W świeżym czosnku alliksyna występuje jedynie w śladowych ilościach. Większą zawartość alliksyny uzyskiwano, gdy sterylizowany 10% formaldehydem roztwór czosnku w 70% etanolu potraktowano roztworem chlorku rtęci, woda utlenioną, czy pektinazą. Stwierdzono też, że po naświetlaniu świeżych ząbków czosnku światłem słonecznym lub promieniami UV ilość alliksyny wzrasta do zakresu 3,1–3,6 mg/g [84].

Wiadomo, że aktywność fitoaleksyn przeciw drobnoustrojom jest słaba, ale w celu odparcia ich ataku fitoaleksyny mogą się akumulować w miejscu zaatakowania. Alliksyna także wykazała słabą aktywność przeciw drobnoustrojom, co może wskazywać na to, że czosnek w odpowiedzi na atak mikrobów będzie zdolny do akumulowania miejscowo alliksyny. Badania, w których stwierdzono ekstremalnie wysoką akumulację alliksyny na powierzchni martwych tkanek czosnku po długim okresie jego przechowywania, potwierdziły te przypuszczenia [85]. Po dziewięciu miesiącach przechowywania czosnku w pomieszczeniu przewiewnym na powierzchni zbrazowiałych, nekrotycznych tkanek czosnku alliksyna tworzyła się w postaci krysz-

tałów. Ilość zakumulowanej po 9 miesiącach alliksyny oszacowano na 1400 ng/mg świeżego czosnku. Po 2 latach przechowywania alliksyna powstawała w ilości około 1% suchej masy czosnku. Obserwacja wysokiego nagromadzenia się alliksyny w nekrotycznych tkankach czosnku po długim okresie jego przechowywania daje podstawę do stwierdzenia, że alliksyna może skutecznie hamować rozwój drobnoustrojów [85]. Badania farmakologiczne wykazały ponadto, że wyprodukowana przez czosnek alliksyna hamowała rozwój indukowanego przez kancerogeny raka skóry, a także działała neurotropowo (p. 6).

6. ZWIĄZKI SELENOORGANICZNE

Selen jest jednym z pierwiastków, którego spożycie w śladowych ilościach jest niezbędne do zachowania prawidłowych funkcji życiowych organizmu człowieka. W organizmie człowieka selen spełnia funkcję przeciwutleniacza, ograniczającego szkodliwe procesy peroksydacji lipidów, DNA i RNA, chroni komórki przed deformacją i uszkodzeniami genetycznymi. Zarówno nadmiar, jak i niedobór selenu wpływa niekorzystnie na organizm. Brak selenu lub jego niedostateczny poziom w organizmie człowieka prowadzi do kardiomyopatii i zawału mięśnia sercowego oraz osłabienia odporności; nadmiar selenu wywołuje niedokrwistość, zaburzenia jelitowo-żołądkowe artretyzm i inne, a zespół tych objawów nazywa się selenozą.

Selen jest naturalnym składnikiem skorupy ziemskiej i mimo małej zawartości, jest pierwiastkiem szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie. W środowisku naturalnym i w materiale biologicznym selen może występować w formie nieorganicznej, jako selen elementarny, selenki metali, seleniany(IV) i seleniany(VI) oraz w formie organicznej, w bezpośrednich połączeniach C-Se, takich jak dimetyloseleń (dimetylodiselenek) oraz aminokwasy selenowe, selenoproteiny i ich pochodne (selenocysteina, metyloselenocysteina, selenometionina, metyloselenometionina, selenocystyna, selenomocznik, selenoniocholina, selenobetaina). Organiczne związki selenu stanowią podstawową część naturalnego cyklu przemian tego pierwiastka i są najbardziej dostępną formą selenu dla człowieka. [86].

Podstawowym źródłem łatwo przyswajalnego selenu dla człowieka jest pożywienie pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. W roślinach zawartość selenu zmienia się w dosyć szerokim zakresie, a zróżnicowanie to zależy od jego formy chemicznej, stężenia pierwiastka w glebie, zdolności akumulacji w roślinie. Rośliny klasyfikuje się na nieakumulatory i akumulatory selenu. Za nieakumulatory uważane są takie, które zawierają selen w ilości mniejszej niż 25 mg/g Se na g (np. ziemniaki) [87]. W gatunkach roślin nie akumulujących selenu, pobierany jest z gleby głównie selenian(IV), który jest inkorporowany w postaci seleno-aminokwasów w białka (tym tłumaczy się toksyczność selenianu(IV)). Z kolei w roślinach należących do silnych akumulatorów selenu, występuje on głównie w formie rozpuszczalnej w wodzie, nie związanej z białkami. Rośliny zaliczane do Se-akumulatorów, mogą akumulować nawet tysiące mg/kg (> 4000 mg/kg) selenu i ograniczają inkorporację

selenoaminokwasów w białka przez konwertowanie selenu w rozpuszczalne nieproteinowe selenoaminokwasy, takie jak Se-metylocysteina, γ -glutamilo-Se-metylocysteina i selenocystationina [88]. Czosnek jest zaliczany do pierwszorzędnych akumulacyjnych związków i może asymilować selen do stężenia powyżej 1000 ppm, gdy jest uprawiany na glebach wzbogacanych selenem [89].

Związki selenoorganiczne w czosnku

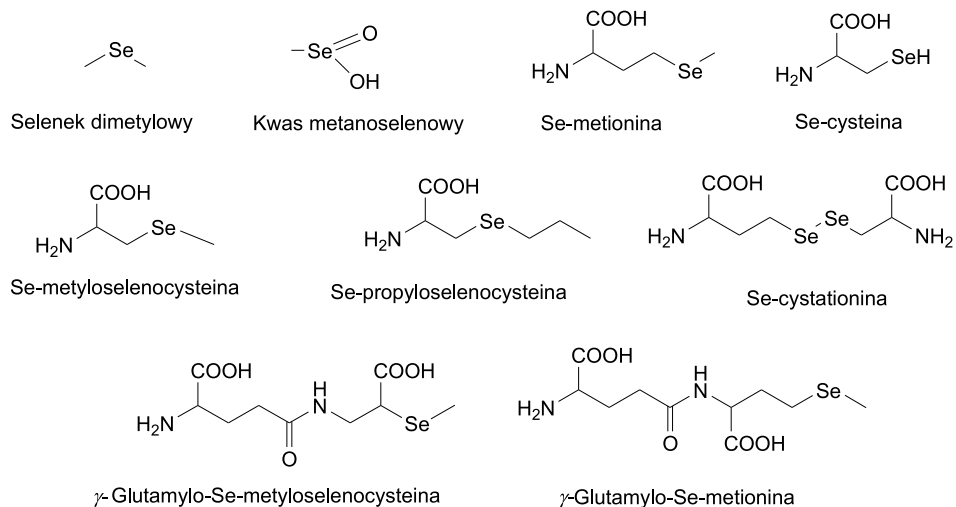
W 1964 roku Sparę i Virtanen jako pierwsi zasugerowali, że w gatunku *Allium* analogiczne do organicznych związków siarki, takich jak γ -glutamilo cystein, S-alk(en)ylo cystein, mogą występować podobne typy organicznych związków selenu. Analizując ekstrakty z cebuli wzbogaconej selenem ^{75}Se , stwierdzili w nich obecność selenocysteiny, selenometioniny, Se- β -karboksypropyloselenocysteiny, Se-tlenku Se-1-propenylocysteiny i γ -glutamilo-Se-1-propenyloselenocysteiny [90].

Zainteresowanie organicznymi związkami selenu w czosnku nastąpiło po tym, gdy odkryto, że wzbogacony selenem czosnek okazał się efektywny w zapobieganiu raka piersi [91–93]. Dzięki zastosowaniu chromatografii cieczowej (HPLC), z detekcją techniką plazmowej spektrometrii mas (ICP-MS), wykryto γ -glutamilo-Se-metylocysteinę, jako główny związek selenu, i występujące w mniejszych ilościach: Se-metyloselenocysteinę, selenocysteinę i selenometioninę [94].

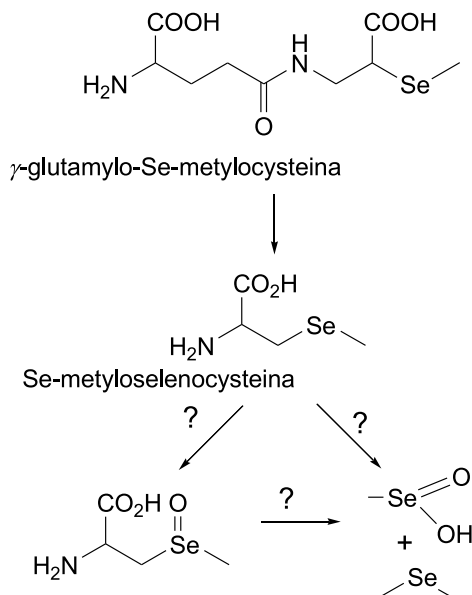
Z przeprowadzonych analiz wynika, że w czosnku przeważają organiczne związki selenu z grupą metylową, podczas gdy dominujące związki siarki w większości zawierają grupy allilowe. Dotychczas zidentyfikowano w świeżym czosnku, uprawianym na glebach wzbogacanych w selen lub następujące organiczne związki selenu: selenek dimetylowy, kwas metanoselenowy Se-metioinę, Se-cysteinę, γ -glutamilo-Se-metylocysteinę, Se-metyloselenocysteinę, Se-propylo-selenocysteinę, Se-cystationinę, a także γ -glutamilo-Se-metyloselenocysteinę i γ -glutamilo-Se-selenometioninę (Rys. 19) [89, 94]. Stosując chromatografię cieczową sprzężoną ze spektroskopią masową oszacowano, że w świeżo zebrany czosnku uprawianym na glebie nawożonej z dodatkiem selenu, γ -glutamilo-Se-metylocysteina stanowiła 78% ogólnej ilości związków selenu [95]. Taki wzbogacony selenem czosnek wykazał większą zdolność do zapobiegania kancerogenezie niż pochodzący ze zwykłej uprawy. Stwierdzono też, że związkami odpowiedzialnymi za te właściwości są Se-metyloselenocysteina i γ -glutamilo-Se-metyloselenocysteina [96].

Mimo że obecnie wykorzystywanych jest wiele nowoczesnych technik do wykrywania organicznych związków selenu, takich jak wspomniana wyżej chromatografia cieczowa (HPLC-ICP-MS), kapilarna elektroforeza – CE, chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią emisji atomowej (GC-AED), to wiele organicznych związków selenu w czosnku nie zostało dotąd zidentyfikowanych. Zakłada się, że przez analogię do obficie występujących w czosnku sulfotlenków S-alk(en)ylocysteiny, w czosnku powinny być obecne ich analogi selenowe, czyli Se-tlenki Se-alk(en)ylocysteiny. Przypuszcza się, że zawartość tych związków w czosnku jest

jednak bardzo niska. Trudności w identyfikacji tego typu związków selenu wynikają między innymi z faktu, że nie są one dostępne w handlu i, jako związki wzorcowe do analiz, muszą być syntetyzowane [96].



Rysunek 19. Związki selenu w czosnku [89, 94]
Figure 19. Seleno-compounds in garlic [89, 94]



Rysunek 20. Biosynteza związków selenoorganicznych w czosnku [89]
Figure 20. Biosynthesis of seleno-compounds in garlic [89]

Biosynteza organicznych związków selenu w czosnku, podobnie jak siarki, jest procesem złożonym i do końca jeszcze niewyjaśnionym (Rys. 20). Wiadomo, że selen może łatwo zastępować siarkę w roślinnym metabolizmie, mimo to brak wiedzy co do mechanizmu takich procesów i korelacji między absorpcją siarki i selenu w czosnku [89].

7. AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA CZOSNKU

Czosnek wykazuje szerokie spektrum aktywności biologicznej, do której zalicza się nie tylko to znane od bardzo dawna działanie antybakteryjne czy przeciwgrzybiczne, ale także stymulujące na układ sercowo-naczyniowy i immunologiczny. Czosnek znany jest też z właściwości antyoksydacyjnych i przeciwnowotworowych.

Zainteresowanie naukowców właściwościami biologicznymi czosnku i jego aktywnymi składnikami chemicznymi było i jest ciągle bardzo duże, a literatura dotycząca tego tematu jest bardzo obszerna. W ostatnich latach opublikowano, obok znacznej liczby artykułów, wiele prac przeglądowych [2, 3, 42, 97, 98].

Poniżej przedstawiono krótkie streszczenie, głównie w oparciu o niektóre artykuły przeglądowe z ostatnich lat, wyników badań związanych z działaniem czosnku na układ sercowo-naczyniowy i jego aktywnością przeciw drobnoustrojom i przeciwnowotworową. Zwrócono przy tym uwagę nie tylko na dominujące w czosnku organiczne związki siarki, ale też inne, odkryte ostatnio, mogące również odpowiadać za aktywność biologiczną czosnku

7.1. AKTYWNOŚĆ PRZECIW DROBNOUSTROJOM

Właściwości antybakteryjne czosnku zostały w ostatnich latach dokładnie opisane w kilku artykułach przeglądowych [2, 97, 98]. Wynika z nich, że największe zainteresowanie związane jest z właściwościami bakteriobójczymi czosnku oraz jego aktywnym działaniem przeciw pierwotniakom i grzybom [97].

Aktywność przeciwbakteryjna

Na przestrzeni wieków w różnych społeczeństwach czosnek stosowano do zwalczania infekcji bakteryjnych. W Indiach czosnku używano do zabezpieczania ran przed zakażeniem i produktów spożywczych przed psuciem. W Irlandii w XX wieku czosnek stosowano do leczenia infekcji płuc. Podczas I wojny światowej stosowano go do złagodzenia infekcji żołądkowych u żołnierzy stacjonujących na Bałkanach.

Właściwości antybakteryjne soku czosnkowego po raz pierwszy stwierdził w 1858 roku Louis Pasteur, ale dopiero później udowodniono efektywne działanie wobec bakterii gram-dodatnich i gram-ujemnych, takich jak *Pseudomonas*, *Pro-*

teus, *Staphylococcus aureus* (1944), *Escherichia coli*, *Salmonella* (1960), *Klebsiella* (1966), *Micrococcus* (1979), *Clostridium* (1979), *Mycobacterium* (1985) i *Helicobacter pylori* (2000) [97, 98].

W wyniku badań *in vitro* stwierdzono, że czosnek działa selektywnie na bakterie chorobotwórcze takie jak: *E-coli*, *S. Aureus*, *Proteus mirabilis* i *Pseudomonas aeruginosa*. Ustalono, że zahamowanie rozwoju bakterii *E-coli* taką samą dawką ekstraktu z czosnku jest 10 razy większe niż bakterii *Lacto-bacillus casei*, która stanowi pożyteczną dla człowieka mikroflorę jelitową. W przeciwieństwie do badań *in vitro*, próby z losowo wybranymi chorymi nie dostarczyły dotychczas danych, że spożywanie preparatów z czosnku miało działanie antybakteryjne u ludzi [97].

Zgodnie z obecnym stanem wiedzy, kluczowymi substancjami odpowiedzialnymi za antybakteryjną aktywność czosnku są **tiosufiniany**, a w szczególności **allicyna**. Świadczy o tym fakt, że ekstrakty z czosnku zachowują swoją aktywność przeciwbakteryjną przez długi okres czasu wówczas, gdy są przechowywane w temperaturze 0–4°C. Przetrzymany natomiast w temperaturze pokojowej traciły aktywność. Mechanizm działania przeciwbakteryjnego allicyny nie jest do końca poznany. Wiadomo, że allicyna ma zdolność do hamowania enzymów sulfydrylowych. **Trisulfid diallilowy i ajoen** również wykazały pewną aktywność przeciwbakteryjną *in vitro*, ale prawie 10 razy niższą niż allicyna [97].

Stwierdzono, że zewnętrzne/miejscowe stosowanie allicyny, która jest obecna w rozdrobnionym świeżym czosnku, może być efektywne w działaniu przeciwko bakteriom, ale wewnętrzne użycie allicyny dla takich celów jest mocno kwestionowane z powodu tego, że **allicyna jest silnie reaktywnym związkiem i w organizmie ludzkim ulega szybko metabolizmowi** [99].

Badania na zwierzętach i ludziach z użyciem atomów znaczących wykazały, że allicyna i produkty jej rozpadu są intensywnie absorbowane przez te organizmy [32]. Jednakże, jak wykazały testy, po zjedzeniu ok. 25 g świeżego czosnku lub 60 mg czystej allicyny, w krwi ludzkiej, moczu czy stolcu nie stwierdzano ani allicyny ani związków z niej powstałych, czyli disulfidów, ajoenów i winyloditin, stwierdzano natomiast w wydechu wysokie stężenie sulfidu allilometylowego. Taki sam efekt obserwowano po spożyciu disulfidu diallilowego, trisulfidu diallilowego lub ajoenu. Świadczy to o tym, że zarówno allicyna, jak i związki z niej pochodzące ulegają w organizmie ludzkim bardzo szybko metabolizmowi do sulfidu allilometylowego.

Warto dodać, że chociaż wiele firm koncentruje się na produkcji preparatów z allicyną (p. 8), jako potencjalnie aktywnym środkiem przeciwbakteryjnym, to na podstawie dotychczasowych naukowych odkryć brak dowodów na to, że allicyna jest odpowiedzialna za biologiczne działanie danego preparatu.

Aktywność przeciw pierwotniakom i grzybom

Wczesne prace wykazały, że czosnek może być stosowany do leczenia choroby jelita cienkiego wywołanej przez pierwotniaki gatunku *Lamblija*, tak zwanej giardiozy (lambliozy). Ostatnio w badaniach klinicznych ustalono, że czosnek działając jako środek przeciw lambliozie usuwał symptomy choroby u wszystkich testowanych pacjentów po 24 godzinach od podania odpowiedniej dawki świeżego ekstraktu z czosnku. Antypierwotniakowe działanie wykazały też, pochodzące z czosnku, **allicyna, ajoeny i organiczne sulfidy**. Sugeruje się, że komórki mikroobów są o wiele skuteczniej atakowane przez allicynę i allicynopochodne produkty niż komórki ludzkie, ponieważ nie zawierają wewnątrzkomórkowej zawartości tiolowej kompensującej utlenianie przez allicynę i allicynopochodne związki [97].

Wiele różnych grzybów, w tym *Candida*, *Trichophyton*, *Cryptococcus*, *Aspergillus*, jest podatnych na działanie ekstraktów z czosnku. Stwierdzono, że za działanie antifungicydowe czosnku odpowiedzialna jest **allicyna**, gdyż usunięcie jej z ekstraktów powodowało zmniejszenie aktywności. Aktywność przeciw grzybom wykazały też inne składniki czosnku, na przykład **trisulfid diallilowy** był aktywny przeciwko *Cryptococcal meningitis*, a **ajoen** przeciwko *Aspergillus* [100].

Skutecznym fungicydem okazała się też wydzielona z czosnku **saponina (erubozyd-B)**, która *in vitro* hamowała wzrost *Candida albicans* [61]. Pewną aktywność przeciw grzybom wykazała również **alliksyna** [83].

7.2. CZOSNEK A CHOROBY UKŁADU KRAŻENIA

Czosnek od lat był stosowany w leczeniu różnych dolegliwości związanych z układem krążenia. Badania farmakologiczne wykazały, że stosowany w odpowiedniej formie czosnek może zabezpieczać naczynia krwionośne przed destrukcyjnym efektem działania wolnych rodników, obniżać poziom cholesterolu i lipidów we krwi, zwiększać przepływ w naczyniach włoskowatych i obniżać ciśnienie krwi.

Potencjalne korzystne działanie nasercowe czosnku polega na tym, że zawarte w nim aktywne substancje zapobiegają powstawaniu wolnych rodników i zabezpieczają LDL przeciw utlenianiu a tym samym opóźniają rozwój arteriosklerozy [101]. Ustalono silny związek między poziomem LDL a rozwojem chorób układu krążenia. Utlenienie LDL sprzyja dysfunkcji naczyń krwionośnych, zwiększa wytwarzanie zapalnych mediatorów, takich jak reaktywne formy tlenu, i bierze udział zapobieganiu inicjacji i progresji miażdżycy tętnic [101].

Składniki odpowiedzialne za działanie nasercowe czosnku ciągle nie są do końca dobrze udokumentowane. Główną trudnością w wyjaśnieniu tego jest fakt, że nie tylko pierwotne związki siarki w czosnku, takie jak sulfotlenki cysteiny, są farmakologicznie aktywne, ale także produkty ich degradacji i metabolizmu. Organiczne związki siarki z czosnku czyli **allilna, allicyna, sulfid diallilowy i disulfid diallilowy**, wykazały bardzo dobre właściwości antyutleniaczy [101].

Zapobieganiu chorobom serca przez czosnek przypisuje się też inne mechanizmy, niezwiązane z efektem anyksoydacyjnym. Wiele publikacji pokazuje, że świeży czosnek lub pewne preparaty z czosnku hamują agregację płytek krwi w naczyniach krwionośnych, patogenny proces, który jest powiązany z arteriosklerozą [2]. W wielu badanych, wybranych losowo próbach klinicznych stwierdzono, że wspomaganie diety czosnkiem spowodowało znaczną redukcję w mierzonych *ex vivo* agregacji płytek krwi i wyniki znacząco różniły się w porównaniu do *placebo* [102–104].

Kontrolowane próby kliniczne wykazały, że w zdecydowanej większości uzupełnienie czosnkiem diety spowodowało znaczącą redukcję skurczowego i rozkurczowego ciśnienia tętniczego krwi, u ludzi z normalnym lub wysokim ciśnieniem [105].

Liczba publikacji związanych z oceną aktywności czosnku i jego składników w przeciwdziałaniu chorobom układu krążenia jest ogromna i, jak wynika z wielu z nich badania najczęściej dotyczą wpływu aktywnych składników czosnku na hamowanie syntezy cholesterolu, przeciwdziałaniu agregacji płytek krwi, a także ich działania przeciwzapalnego i antyoksydacyjnego [2, 14, 42].

Inhibicja syntezy cholesterolu i agregacji płytek krwi

Stwierdzono, że czosnek i pochodzące z niego **organiczne związki siarki** działają jako inhibitory syntezy cholesterolu przez hepatocyty wątrobowe. Gebhard, w testach z octanem- ^{14}C , radioaktywnym prekursorem cholesterolu, wykazał, że wodne ekstrakty z czosnku powodowały redukcję syntezy cholesterolu w hepacytach, poprzez regulację koenzymu 3-hydroksy-3-metyloglutarylo-CoA (HMG-CoA) reduktazy [106]. Udowodniono, że pewne związki siarki pochodzące z czosnku, w tym **S-allilocysteina i ajoen**, również są zdolne do hamowania tego istotnego w syntezie cholesterolu koenzymu (HMG-CoA) [107].

Badania na zwierzętach wykazały, że ekstrakty z czosnku redukują hipercholesterolemię u myszy i królików, indukowaną specjalną dietą. Dodatek AGE do diety spowodował obniżenie poziomu ogólnego cholesterolu, LDL-cholesterolu i triglicerydów we krwi, jako wynik hamowania HMG-CoA reduktazy, zaangażowanego w syntezę cholesterolu [108]. Dotychczas jednak mechanizm regulacji aktywności koenzymu HMG-CoA przez ekstrakty z czosnku lub poszczególne związki siarki nie został w pełni wyjaśniony.

Aktywność w obniżaniu poziomu cholesterolu wykazały również **steroidowe saponiny**. Stwierdzono, że wydzielona z czosnku frakcja steroidowych saponin obniżała poziom całkowitego cholesterolu i LDL, bez zmiany poziomu HDL cholesterolu [71].

W testach laboratoryjnych stwierdzono, że różne **związki siarki** pochodzące z czosnku są inhibitorami agregacji płytek krwi [109, 110]. **Steroidowe saponiny** również wykazały zdolność do hamowania koagulacji płytek krwi i zapobiegały niedrożności naczyń krwionośnych [71].

Aktywność przeciwzapalna i antyoksydacyjna

Stan zapalny odgrywa ważną rolę w patologii chorób serca. W testach *in vitro* wykazano, że **organiczne związki siarki** z czosnku hamowały aktywność enzymów: cyklooksygenazy i lipoksygenazy, a także obniżały ekspresję enzymu indukcyjnego – syntazy tlenu azotu (iNOS) w stanach zapalnych białych płytek krwi [111]. Ostatnio potwierdzono, że organiczne związki siarki z czosnku zmniejszają wytwarzanie enzymów zapalnych w kulturach makrofażów i ludzkiej krwi [112].

Antyoksydacyjna aktywność czosnku i jego składników zależy od ich zdolności do wychwytywania reaktywnych wolnych rodników, hamowania syntezy peroksydazy lipidowej i utleniania LDL. Jak wynika z wielu doniesień literaturowych, **organiczne związki siarki**, pochodzące z czosnku, w testach laboratoryjnych wykazały korzystny efekt jako antyutleniacze i że mogą być stymulatorami syntezy ważnego wewnątrzkomórkowego antyoksydanta – glutationu [113]. Chociaż, jak wynika z ostatnich doniesień, nie jest jeszcze jasne, czy związki siarki w czosnku z punktu widzenia klinicznego są istotnymi antyoksydantami *in vivo* [114].

Ostatnio uważa się, że głównym antyoksydacyjnym związkiem w AGE są **produkty reakcji Maillarda**, w szczególności **Fru-Arg**. Aktywność usuwania nadtlenu wodoru przez Fru-Arg jest porównywalna do kwasu askorbinowego [75, 76]. Fru-Arg skutecznie „wychwytuje” nadtlenek wodoru, doprowadzając jego zawartość do bardzo niskich wartości (50 μM). Fakt, że Fru-Arg występuje w dużych ilościach w AGE, ale nie jest obecna w świeżym lub gotowanym czosnku, może częściowo wyjaśniać antyutleniający efekt ekstraktów, które to właściwości nie wykazują inne preparaty z czosnku [75].

Wszystkie cztery typy **1,2,3,4-tetrahydro- β -karboliny** wyizolowane z czosnku w testach *in vitro* wykazały znaczną aktywność w usuwaniu nadtlenu wodoru, a kwas 1-metylo-1,2,3,4-tetrahydro- β -karbolino-1,3-dikarboksylowy okazał się silniejszym antyutleniaczem niż powszechnie stosowany kwas askorbinowy [81]. Wyniki ostatnich badań wskazują, że nie tylko organiczne związki siarki, ale także alkaloidy typu karbolin, tworzące się podczas procesu starzenia się czosnku, mogą odpowiadać za antyutleniające właściwości ekstraktów z czosnku (AGE) [115].

7.3. CZOSNEK A CHOROBY NOWOTWOROWE

Rak jest chorobą o złożonych przyczynach i definiowany jest jako niekontrolowany wzrost komórek. Transformacja normalnej komórki w rakową (kancerogeneza) obejmuje trzy wyraźne fazy: inicjację, promocję i progresję [116].

Od wielu lat zroszczyła uwagę poświęca się poszukiwaniu substancji prewencyjnych pochodzenia naturalnego, zdolnych do hamowania, spowolnienia lub odwrócenia procesu kancerogenezy. Uważa się, że sposób odżywiania się (dieta) może mieć wpływ na modyfikację każdej z tych faz kancerogenezy. Rośliny zawierają ogromną różnorodność związków i niektóre z nich mogą zapobiegać kancerogenezie

lub hamować jej rozwój. Jedną z pierwszych roślin, o której doniesiono, że jej składniki posiadają przeciwnowotworowe właściwości i którą stosowano w leczeniu guzów już przez Egipcjan, ponad 3500 lat temu, był czosnek [43].

Doniesienia literaturowe z ostatnich lat dostarczają danych dotyczących związku między spożywaniem czosnku a zmniejszonym ryzykiem nowotworu przełyku, piersi, skóry, płuc, okrężnicy i wątroby [3, 117]. Badania epidemiologiczne i testy laboratoryjne zarówno w kulturach komórkowych, jak i na modelowych zwierzęcych wykazały, że za antykancerogeny potencjał czosnku odpowiedzialne są głównie zawarte w nim organiczne związki siarki, a w szczególności pochodne allilowe [3].

Sugeruje się, że organiczne związki siarki w czosnku mogą hamować proliferację guza nowotworowego poprzez kontrolowanie mechanizmu naprawy DNA, zapewnienie stabilności chromosomalnej i regulację cyklu komórkowego. W celu wyjaśnienia prewencyjnego efektu chemicznych produktów pochodzących z czosnku zaproponowano dotychczas wiele mechanizmów. Najczęściej postulowane działanie czosnku w zapobieganiu nowotworom polega na jego wpływie na aktywność niektórych enzymów, które metabolizują i usuwają karcenogeny z organizmu, oddziaływaniu z DNA, aktywności antyoksydacyjnej poprzez „wychwytywanie” wolnych rodników, regulacji proliferacji komórki i apoptozie [3].

Spośród enzymów, na których aktywność mają wpływ związki siarki z czosnku, najczęściej wymieniany jest cytochrom 450. Cytochrom P450 określa rodzinę enzymów wykazujących aktywność monoksygenazy i katalizuje reakcje oksydacji (hydroksylacji, epoksydacji, oksydacyjną deaminację, *N*- oraz *S*-oksydację i wszystkie inne reakcje przebiegające z udziałem tlenu i NADPH). Niska specyficzność substratowa cytochromu P 450 powoduje, że enzymy te katalizują metabolizm nie tylko substancji endogennych, ale również ksenobiotyków, którymi są między innymi substancje kancerogenne. Dzięki tym enzymom, różne rakotwórcze substancje mogą być skutecznie metabolizowane i usuwane z organizmu.

Metabolizm kancerogenu indukują też inne enzymy, które wspomagają eliminację kancerogenów z organizmu zwierząt i ludzi. Należą do nich np. glutationo-*S*-transferaza i reduktazy chinonowa, wobec których preparaty z czosnku również wykazały aktywność.

Korzystny wpływ zarówno czosnku, jak i poszczególnych jego składników na poszczególne fazy karcenogenezy został ostatnio potwierdzony w badaniach *in vivo* na różnych zwierzętach oraz w testach *in vitro*.

Badania *in vivo*

Czosnek zawiera związki, które jak stwierdzono w testach *in vivo*, hamują inicjację karcenogenezy powodowaną różnymi czynnikami rakotwórczymi, w różnych miejscach organizmu u wielu gatunków zwierząt. Badania na eksperymentalnych zwierzętach (myszach i szczurach) wykazały, że **organiczne związki siarki** z czosnku były wysoko efektywne w zabezpieczeniu przed nowotworami inicjowanymi przez

różne substancje rakotwórcze, na przykład octan 12-*O*-tetradekanoilo-forbolu indukujący raka skóry, dimetylobenzo(a)antracen (DMBA, benzo(a)pyren (b(a)P, difenylonitrozoaminę (DEN) i 2-acetylaminofluoren (2-AAF). Wykazano, że **sulfid diallilowy** zapobiegał inicjacji i hamował rozwój raka piersi, przełyku, okrężnicy i skóry u szczura i guzy piersi u myszy. **S-Allilocysteina** zapobiegała powstawaniu raka okrężnicy, **ajoen** skóry, wątroby i przełyku, **disulfid diallilowy** zapobiegał nowotworowi okrężnicy, skóry, gruczołu piersi i nerek u myszy i podobną aktywność wykazał też sproszkowany czosnek. Stwierdzono też, że ekstrakty czosnkowe i olejki w mniejszym stopniu wpływały na ograniczenie fazy promocji kancerogenezy skóry indukowanej przez TPA (octan 12-*O*-tetradekanoilo-forbolu) [3, 118–120].

Aktywność w zapobieganiu powstawania nowotworu skóry wywołanego przez kancerogeny 12-miryrcylan-13-oktanforbol wykazała wyizolowana z czosnku nowa fitoaleksyna – **alliksyna** [121]. Alliksyna hamowała też rozwój raka skóry powodowanego działaniem kancerogenem 7,12-dimetylobenzantracenenem (DMBA) [122].

Aktywność przeciwnowotworowa związków czosnku u zwierząt jest wynikiem katalizowania reakcji metabolizmu kancerogenów przez enzymy cytochromu P450 [118–120]. Podobny efekt spożywania **czosnku i siarczku diallilu**, jako rezultatu wpływu na aktywność cytochromu P450, zaobserwowano ostatnio u ludzi, którzy spożywali odpowiednie dawki **olejku czosnkowego i siarczku diallilowego** [123].

W badaniach na zwierzętach stwierdzono, że doustne wprowadzenie preparatów z czosnku lub **sulfidów** spowodowało wzrost aktywności innych enzymów: glutationo-S-transferazy i reduktazy chinonowej, odpowiedzialnych za proces kancerogenezy w różnych nowotworach [124].

Aktywność w zapobieganiu kancerogenezie wykazały też obecne w czosnku **organiczne związki selenu**. Stwierdzono, że wzbogacony selenem czosnek wykazał znacznie większą aktywność w hamowaniu raka piersi u myszy niż pospolity czosnek. Wzbogacony selenem czosnek zawiera **Se-metyloselenocysteinę**, która hamuje rozwój nowotworu piersi [125]. Badania na myszach wykazały, że dieta z czosnkiem wzbogaconym selenem zwiększa detoksykację w kancerogenezie [126]. Ostatnio stwierdzono też, że **γ-glutamyl-Se-metyloselenocysteina** jest również odpowiedzialna za aktywność w zapobieganiu raka piersi [127, 96].

Badania *in vitro*

Wiele ostatnich doniesień wskazuje, że niektóre **organiczne związki siarki** mogą hamować proliferację komórek rakowych w różnych kulturach komórkowych, takich jak komórki raka sutka pochodzące od psa, komórki raka okrężnicy i nowotworu skóry człowieka, komórki ludzkiego neuroblastomu i prostaty. Zarówno **sulfid diallilowy**, jak i inne allilowe związki siarki, a także ekstrakty czosnkowe hamowały rozrost komórek płuc, indukując ich apoptozę. Podobnie **trisulfid diallilowy** powodował apoptozę komórek raka prostaty. W badaniach kultur komórek ludzkiej

leukemii HL60 aktywność w hamowaniu rozprzestrzeniania się komórek rakowych wykazał **ajoen** [3, 42].

Wyjaśnieniu mechanizmu działania przeciwnowotworowego czosnku poświęcono wiele publikacji. Niektórzy autorzy podkreślają antyoksydacyjne działanie **allicyny, sulfidów** i innych związków z czosnku, które prowadzi do redukcji obecności wolnych rodników i indukcji endogennej aktywności wychwytywacza wolnych rodników, co może zapobiegać rozwojowi raka [2, 3, 42].

W podsumowaniu należy stwierdzić, że wyniki epidemiologicznych badań na ludziach sugerują, że częste spożywanie czosnku i innych warzyw rodzaju *Allium* może być pomocne w zapobieganiu rakowi żołądka i jelita grubego, ale dane, że duże spożycie czosnku może zredukować ryzyko innych typów raka u ludzi są ograniczone lub niespójne [75]. Chociaż wiadomo już, że czosnek i **związki siarki** hamują rozwój chemicznie-indukowanych nowotworów ust, żołądka, okrężnicy, piersi czy skóry u zwierząt, to nie jest też do końca wyjaśnione, czy związki siarki pochodzenia czosnkowego mogą zapobiegać nowotworom lub spowalniać procesy nowotworowe u ludzi [75].

7.4. NIEKORZYSTNE DZIAŁANIE CZOSNKU

Najczęściej opisywanym niekorzystnym efektem spożywania czosnku i czosnkowych suplementów jest nieprzyjemny zapach, wyczuwalny w oddechu i wydzielający się z ciała. Niekorzystne objawy zaobserwowano też ze strony przewodu pokarmowego, takie jak pieczenie i bóle brzucha, nudności, wymioty, wzdęcia i biegunka. Bardziej poważne skutki towarzyszące spożywaniu czosnku lub czosnkowych suplementów związane są z niekontrolowanymi krwawieniami. W literaturze medycznej opisano wiele przykładów poważnych spontanicznych krwawień związanych ze spożywaniem czosnku [128, 129].

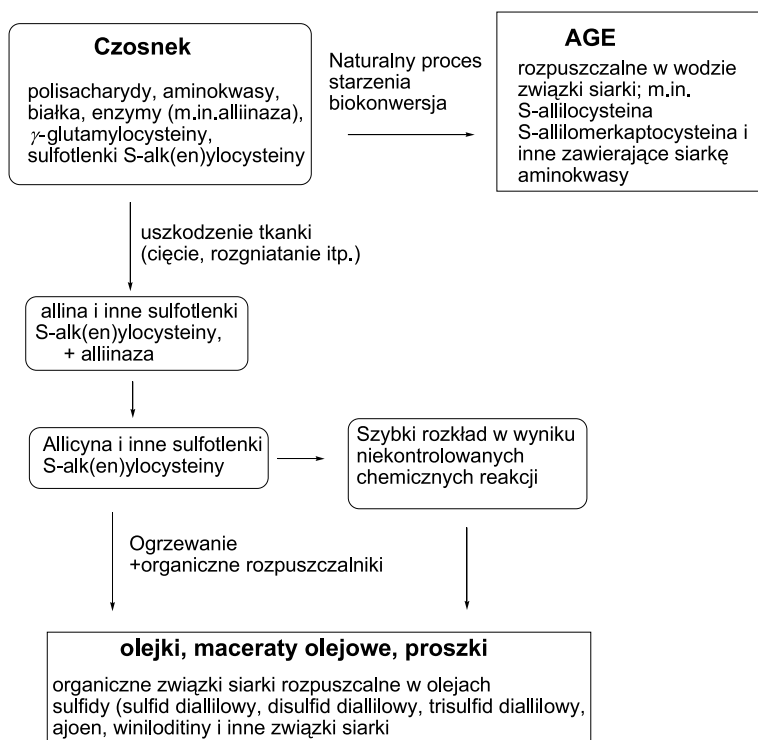
Czosnek może w indywidualnych przypadkach spowodować wstrząs alergiczny, szczególnie u chorych na astmę [130]. Są również doniesienia o przypadkach inicjowania stanu zapalnego skóry w kontakcie z czosnkiem [131].

8. KLASYFIKACJA PREPARATÓW Z CZOSNKU

Przetwarzanie czosnku prowadzi do utworzenia dużej ilości związków, które nie są obecne w świeżym czosnku. Przerób czosnku przyczynia się do zwiększenia korzystnych i do zmniejszenia lub wyeliminowania toksycznych skutków jego działania. W wyniku chemicznych i biologicznych reakcji powstają różnorodne organiczne związki siarki oraz wiele innych nie siarkowych związków, które wspomagają korzystne działanie czosnku (Rys. 21).

Biorąc za podstawę skład chemiczny, wszystkie stosowane obecnie produkty handlowe można zaliczyć do jednej z czterech kategorii: **olejki czosnkowe, proszki,**

olejowe maceraty i ekstrakty czosnkowe (AGE). Nie wszystkie produkowane preparaty z czosnku są standaryzowane, a każda standaryzowana marka może różnić się pod względem zawartości i biodostępności występujących w produkcie składników.



Rysunek 21. Transformacja związków siarki w wyniku przerobu czosnku
Figure 21. Transformation of sulfur compounds in garlic during its preparation

Proszki czosnkowe

Sproszkowany czosnek otrzymywany jest z ząbków czosnku, które zazwyczaj są krojone na cienkie plasterki i suszone w niskiej temperaturze, w celu zabezpieczenia przed dezaktywacją alliinazy [132]. Wyszuszony czosnek jest sproszkowany i najczęściej produkowany w postaci tabletek. Według standardów stosowanych w USA, sproszkowany czosnkowy suplement powinien zawierać nie mniej niż 0,1% γ -glutamyl-S-allylcysteiny i nie mniej niż 0,3% alliininy (w stosunku do suchej masy proszku czosnkowego) [133].

Chociaż proszkowy suplement czosnkowy nie zawiera allicyny, to producenci przekonują często, że ich produkty dostarczają allicynę do organizmu. Żaden czosnkowy suplement nie może jednak zawierać allicyny z powodu jej nietrwałości i

wysokiej reaktywności. Wprawdzie niektóre produkty proszkowe zawierają alliinę i enzym alliinazę i wówczas po dodaniu wody, można w odpowiednim teście potwierdzić jej obecność. Są to preparaty z tak zwanym „potencjałem allicynowym” (*allicin potential*). Niektórzy producenci podają informacje o możliwym „uwalnianiu allicyny” (*allicin release*). Jednakże tego typu informacje są obietnicą bez pokrycia. Warunki w teście w probówce i w organizmie są totalnie różne i ponadto brak dowodów naukowych potwierdzających ideę, że allicyna może być wytwarzana w żołądku człowieka (p. 7.1). Ponadto proszek czosnkowy zawiera jedynie szczątkowe, w porównaniu ze stwierdzonymi w świeżym czosnku, ilości alliiny, bowiem więcej niż połowa alliiny ulega rozkładowi w procesie jego przetwarzania [133].

Olejowe maceraty z czosnku

W sprzedaży są dwa typy olejowych maceratów i obydwa są pakowane w kapsułkach z miękkiego żelu. Jeden z nich jest otrzymywany przez proste zmieszanie proszku czosnkowego z olejem roślinnym. Drugi jest wytworzony przez zagruntowanie świeżego czosnku w olejach roślinnych. Obydwa te produkty zawierają związki rozpuszczalne w olejach (produkty rozkładu allicyny i resztek alliiny). Inkubacja rozdrobnionych ząbków czosnku w olejach, w temperaturze pokojowej, powoduje w rezultacie tworzenie winiloditiini i ajoenu z allicyny i dodatkowo sulfidów allilowych, takich jak disulfid diallilowy i trisulfid diallilowy. Maceraty mają silny, charakterystyczny zapach czosnku.

Olejki czosnkowe

Produkty te zawierają niewielkie ilości rdzennego olejku czosnkowego rozpuszczonego w dużej ilości oleju roślinnego. Olejki czosnkowe otrzymuje się w wyniku destylacji z parą wodną pokruszonych ząbków czosnku. Zawierają głównie sulfidy allilowe, w tym sulfid diallilowy, disulfid diallilowy i trisulfid diallilowy [132].

Brak jest naukowych danych wskazujących, że preparaty olejowe reprezentują wszystkie korzystne właściwości czosnku. Zasadniczy olej czosnkowy, który zawiera głównie sulfidy, jest źródłem przykrego zapachu wydzielanego z ciała i oddechu po spożyciu preparatu. Ponadto olejki nie zawierają żadnych ważnych związków rozpuszczalnych w wodzie

Płynne ekstrakty czosnkowe (*Aged Garlic Extract*)

Otrzymuje się przez macerowanie czosnku w wodnym roztworze etanolu przez 20 miesięcy. Podczas tego procesu allicyna ulega transformacji w sulfidy allilowe, które są usuwane przez odparowanie. Końcowy ekstrakt zawiera głównie rozpusz-

czalne w wodzie organiczne związki siarki, takie jak S-allilcysteina i S-allilmerkaptocysteina. Ciepłe czosnkowe ekstrakty są na ogół standaryzowane ze względu na zawartość w nich S-allilcysteiny [134].

Ekstrakt z czosnku nazywany AGE (ang. *Aged Garlic Extract*) bazuje na stosowanym od najdawniejszych czasów tradycyjnym sposobie preparowania czosnku. Przy otrzymywaniu AGE nie stosuje się ogrzewania maceratu, a jest on poddawany naturalnemu starzeniu się przez okres 20 miesięcy. Taki naturalny sposób starzenia powoduje, że ostre i drażniące związki oraz ostry i nieprzyjemny zapach są znacząco zredukowane, a związki siarki, takie jak alliina i allicyna ulegają transformacji w wiele innych organicznych związków siarki, głównie rozpuszczalnych w wodzie. Dotychczas wykazano, że AGE ma prawie wszystkie dotychczas znane korzystne wartości czosnku, i jak wynika z doniesień literaturowych, zarówno skład chemiczny, jak i aktywność AGE są nadal intensywnie badane [134].

PODSUMOWANIE

Chociaż czosnek jest używany powszechnie od tysięcy lat przez wiele kultur i cywilizacji w celach kulinarnych i leczniczych, badania aktywnych biologicznie składników i sposobu ich działania są ciągle aktualne. Charakterystyczne cechy czosnku związane z wytwarzaniem unikalnych związków siarki, fruktanów, flawonidów znane są od dawna. W ostatnich latach wykazano, że czosnek podczas naturalnego procesu starzenia się produkuje wiele innych unikalnych substancji, takich jak produkty reakcji Maillarda, Fru-Arg i alkaloidy β -karbolinowe, nową fitoleksynę – alliksynę oraz organiczne związki selenu. Uważa się, że wszystkie te nowo odkryte związki mogą być odpowiedzialne za aktywność biologiczną czosnku, przypisywaną dotychczas organicznym związkom siarki, głównie allicynie i produktom pochodzącym z jej rozpadu.

Ogromna liczba publikacji z badań i bardzo długa historia tradycyjnego stosowania nie pozostawiają żadnej wątpliwości, że czosnek ma pewien potencjał leczniczy, a najważniejsze jego kierunki związane są z działaniem antybakteryjnym, nasercowym i przeciwnowotworowym. Aktywność w tym zakresie została dotychczas oceniona zarówno w badaniach farmakologicznych, jak i klinicznych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R.S. Rivlin, *J. Nutr.*, 2001, **131**, 951S.
- [2] K. Rahman, *Ageing Research Reviews*, 2003, **2**, 39.
- [3] Y. Shukla, N. Kalra, *Cancer Lett.*, 2007, **247**, 167.
- [4] J.A. Vinson, Y. Hao, X. Su, L. Zubik, *J. Agri. Food Chem.*, 1998, **46**, 3630.
- [5] F.W. Semmler, *Arch. Pharm.*, 1892, **230**, 434.
- [6] C.J. Cavallito, J.H. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* 1944, **66**, 1950.
- [7] C.J. Cavallito, J.H. Bailey, J.S. Buck, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1032.

- [8] A. Stoll, E. Seebeck, *Helv. Chim. Acta* 1948, **31**, 189.
- [9] A.L. Virtanen, E.J. Matikkala, *Acta Chem. Scand.*, 1959, **13**, 1898.
- [10] E. Block, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**, 1135.
- [11] L.D. Lawson, Z. Y. Wang, B.G. Hughes, *J. Nat. Prod.*, 1991, **54**, 436.
- [12] R. Kubec, M. Svobodová, J. Velišek, *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 428.
- [13] R. Kubec, S. Kim, D.M. McKeon, R.A. Musah, *J. Nat. Prod.*, 2002, **65**, 960.
- [14] P. Rose, M. Whiteman, P.K. Moore, Y.Z. Zhu, *Nat. Prod. Rep.*, 2005, **22**, 351.
- [15] M. Mütsch-Eckner, B. Meier, A.D. Wright, O. Sticher, *Phytochemistry*, 1992, **31**, 2389.
- [16] L.D. Lawson, R. Bauer, *Phytomedicines of Europe: Chemistry and Biological Activity*. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1998, 177–209.
- [17] T. Kasai, P.O. Larson, *Progr. Chem. Nat. Products*, 1980, **39**, 173.
- [18] R. Kubec, M. Svobodová, J. Velišek, *J. Chromatogr., A.*, 1999, **862**, 85.
- [19] R. Kubec, M. Svobodová, J. Velišek, *J. Agric. Food Chem.*, 1999, **47**, 1132.
- [20] J.E. Lancaster, M.L. Shaw, *Phytochemistry*, 1991, **30**, 2857.
- [21] K. Tsuge, M. Kataoka, Y. Seto, *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 4445.
- [22] B. Granroth, A.I. Virtanen, *Acta Chem. Scand.*, 1967, **21**, 1654.
- [23] J.E. Lancaster, E.M. Dommise, M.L. Shaw, *Phytochemistry*, 1988, **27**, 2123.
- [24] H. Hesse, V. Nikifirova, B. Gakiere, R. Hoefgen, *J. Exp. Bot.*, 2004, **55**, 1283.
- [25] M. Wirtz, M. Droux, *Photosynthesis Research*, 2005, **86**, 345.
- [26] M.G. Jones, H.A. Collin, A. Tregova, L. Trueman, L. Brown, R. Cosstick, J. Hughes, J. Milene, M.C. Wilkinson, A.B. Tomsett, B. Thomas, *Med. Arom. Plant Sci. Biotechn.*, 2007, **1**, 21.
- [27] J.E. Lancaster, M.L. Shaw, *Phytochemistry*, 1989, **28**, 455.
- [28] M.G. Jones, J. Hughes, A. Tregova, J. Milne, A.B. Tomsett, H.A. Collin, *J. Exp. Bot.*, 2004, **55**, 1903.
- [29] J. Velišek, *Czech. J. Food Sc.*, 2006, **24**, 93.
- [30] E.B. Kuettner, R. Hilgenfeld, M.S. Weiss, *Arch. Biochem. Biophys.*, 2002, **40**, 192.
- [31] E.B. Kuettner, R. Hilgenfeld, M.S. Weiss, *J. Biol. Chem.*, 2002, **277**, 46402.
- [32] L.D. Lawson, Z.J. Wang, *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 1974.
- [33] C. Shen, H. Xiao, K.L. Parkin, *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 2644.
- [34] E. Block, S. Naganathan, D. Putman, S.-H. Zhao, *Pure Appl. Chem.*, 1993, **65**, 625.
- [35] C. Shen, K.L. Perkin, *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 2652.
- [36] C. Shen, Z. Hong, K.L. Parkin, *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 2652.
- [37] M.H. Brodnitz, J.V. Pascale, L.V. Derslice, *J. Agric. Food Chem.*, 1971, **19**, 273.
- [38] H. Kallio, L. Salorinne, *J. Agric. Food Chem.*, 1990, **38**, 1560.
- [39] L.D. Lawson, B.G. Hughes, *Planta Med.*, 1992, **58**, 345.
- [40] M.E. Rybak, E.M. Calvey, J.M. Harnly, *J. Agric. Food Chem.*, 2004, **52**, 682.
- [41] L.D. Lawson, C.D. Gardner, *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 6254.
- [42] H. Tapiero, D.M. Townsend, K.D. Tew, *Biomed. Pharmacother.*, 2004, **58**, 183.
- [43] E. Block, *Sci. Am.*, 1985, **252**, 94.
- [44] E. Block, R. Iyer, I. Grisoni, C. Saha, S. Belman, F.P. Loosing, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 7813.
- [45] T.-H. Yu, C.-M. Wu, Y.-C. Liou, *J. Agric. Food Chem.*, 1989, **37**, 725.
- [46] R.A. Martin-Lagos, M.F. Olea Serrano, M.D. Ruiz Lopez, *Food Chem.*, 1995, **53**, 91.
- [47] F. Freeman, Y. Kodera, *J. Agric. Food Chem.*, 1995, **43**, 2332.
- [48] T.-H. Yu, C.-M. Wu, R.T. Rosen, T.G. Hartman, C.-T. Ho, *J. Agric. Food Chem.*, 1994, **42**, 146.
- [49] R. Kubec, J. Velišek, M. Doležal, V. Kubelka, *J. Agric. Food Chem.*, 1997, **45**, 3580.
- [50] S. Baumgartner, T.G. Dax, W. Praznik, H. Falk, *Carbohydr. Res.*, 2000, **328**, 177.
- [51] N.N. Das, A. Das, *Carbohydr. Chem.*, 1978, **64**, 155.
- [52] M.K. Ernst, N.J. Chatterton, D.A. Harrison, G. Matitschaka, *J. Plant. Physiol.*, 1998, **153**, 53.

- [53] B. Darbyshire, R.J. Henry, *New Phytol.*, 1981, **87**, 249.
- [54] C.J. Pollock, *New Phytol.*, 1986, **104**, 1.
- [55] J.N. Losso, S. Nakai, *J. Agric. Food Chem.*, 1997, **45**, 4342.
- [56] M.B. Roberfroid, J. Slavin, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2000, **40**, 461.
- [57] B. Kleessen, L. Hartmann, M. Blaut, *Brit. J. Nutr.*, 2001, **86**, 291.
- [58] M. Roberfroid, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 1993, **33**, 103.
- [59] M. Yang, K. Wang, I. Gao, Y. Han, J. Lu, T. Zou, *J. Clin. Pharm. Sci.* 1992, **1**, 28. *Chem. Abstr.*, 1993, **118**, 77092u.
- [60] H. Matsuura, T. Ushiroguchi, Y. Itakura, T. Fuwa, *Chem. Pharm. Bull.* 1989, **37**, 2741.
- [61] H. Matsuura, T. Ushiroguchi, Y. Itakura, N. Hayashi, T. Fuwa, *Chem. Pharm. Bull.* 1988, **36**, 3659.
- [62] Y. Itakura, M. Ichikawa, Y. Mori, R. Okino, M. Udayama, T. Morita, *J. Nutr.*, 2001, **131**, 963S.
- [63] H. Matsuura, *J. Nutr.*, 2001, **131**, 1000S.
- [64] K.H. Miean, S. Mohamed, *J. Agric. Food Chem.*, 2001, **49**, 3106.
- [65] F. Blanchini, H. Vainio, *Environ. Health Perspect.*, 2001, **109**, 893.
- [66] K. Parthasarathi, C.A. Sastry, *Indian J. Pharm.*, 1959, **21**, 283.
- [67] Y. Ueda, H. Kawajiri, N. Miyamura, R. Miyajima, *J. Jpn. Soc. Food Sci. Technol.*, 1991, **38**, 429.
- [68] P. Hušek, *J. Chromatogr.*, 1991, **552**, 289.
- [69] J. Lee, J.M. Harnly, *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 9100.
- [70] R. Kubec, M. Svobodova, *J. Chromatogr.*, 1999, **862**, 85.
- [71] L.D. Lawson, Ch.D. Gardner, *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 6254.
- [72] Y. Hirao, I. Sumioka, S. Nakagami, M. Yamamoto, S. Latono, S. Yoshida, T. Fuwa, S. Nakagawa, *Phytother. Res.*, 1987, **1**, 161.
- [73] B.H. Lau, T. Yamasaki, D.S. Gridley, *Mol. Biother.*, 1991, **3**, 103.
- [74] M. Friefman, *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 631.
- [75] K. Ryu, N. Ide, H. Matsuura, Y. Itakura, *J. Nutr.*, 2001, **131**, 972S.
- [76] N. Ide, B. Lau, K. Ryu, H. Matsuura, Y. Itakura, *J. Nutr. Biochem.* 1999, **10**, 372.
- [77] W.M. Whaley, *Org. React.*, 1951, **6**, 151.
- [78] T. Herraiz, C.S. Ough, *J. Agric. Food Chem.*, 1993, **41**, 959.
- [79] T. Herraiz, *J. Agric. Food Chem.*, 1999, **47**, 4883.
- [80] B. Rönner, H. Lerche, W. Bergmüller, Ch. Freilinger, T. Severin, M. Pischetsrieder, *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 2111.
- [81] M. Ichikawa, J. Yoshida, N. Ide, T. Sasaoka, H. Yamaguchi, K. Ono, *J. Nutr.*, 2006, **136**, 726S.
- [82] E. Sato, M. Kohno, Y. Niwano, *Plant Food. Human Nutr.*, 2006, **61**, 175–178.
- [83] J.A. Bailey, J.W. Mansfield, *Phytoalexins*, John Wiley and Sons, New York, 1982.
- [84] Y. Kodera, H. Natsuura, S. Yoshida, T. Sumida, Y. Itakura, T. Fuwa, H. Nishono, *Chem. Pharm. Bull.*, 1989, **37**, 1656.
- [85] Y. Kodera, M. Ayabe, K. Ogasawara, S. Yoshida, N. Hayashi, K. Ono, *Chem. Pharm. Bull.*, 2002, **50**, 405.
- [86] M. Wojciechowski, *Panacea*, 2006, **3**, 16.
- [87] G.H. Lyons, J.C.R. Stangoulis, R.D. Graaham, *Plant and Soil*, 2005, **270**, 179.
- [88] R.D., Whanger, *J. Am. Coll. Nutr.*, 2002, **21**, 223.
- [89] I. Arnault, J. Auger, *J. Chromatogr. A*, 2006, **23**, 1112.
- [90] C.-G. Sparę, A.I. Virtanen, *Acta Chem. Scand.*, 1964, **18**, 280.
- [91] C. Ip, H.E. Ganther, *Carcinogenesis*, 1992, **13**, 1167.
- [92] C. Ip, D.J. Lisk, *Carcinogenesis*, 1994, **15**, 11881.
- [93] C. Ip, Z. Zhu, H. Thompson, D. Lisk, H. Ganther, *Anticancer. Rev.*, 1999, **19**, 2875.
- [94] C. Ip, M. Birringer, M. Block, E. Kotrebal, J. Tyson, F. Uden, D. Lisek, *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 2062.

- [95] S. McSheehy, W. Yang, F. Pannier, J. Szpunar, R. Lobiński, J. Auger, M. Potin-Gautier, *Annal. Chim. Acta.*, 2000, **421**, 147.
- [96] E. Block, M. Birringer, W. Jiang, T. Nakahodo, H.J., Thompson, P.J. Toscano, H. Uzar, X. Zhang, Z. Zhu., *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 2001, 458.
- [97] J.C. Harris, S.L. Cottrell, S. Plummer, D. Lloyd, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2001, **57**, 282.
- [98] G.P. Sivam, *J. Nutr.*, 2001, **131**, 1106S.
- [99] N. Caporaso, S.M. Smah, R.H.K. Eng, *Antimicrob. Agent. Chemother.*, 1983, **23**, 700.
- [100] B.G. Hughes, L.D. Lawson., *Phytol. Res.*, 1991, **5**, 154.
- [101] T. Moriguchi, H. Saito, N. Nishiyama, *Biol. Pharm. Bull.*, 1996, **19**, 305.
- [102] T. Moriguchi, H. Matsuura, Y. Itakura, H. Katsuki, H. Saito, N. Nishiyama, *Life Sciences*, 1997, **61**, 1413.
- [103] K. Rahman, D. Billington, *J. Nutr.*, 2000, **130**, 2662.
- [104] G. Siegel, D. Klussendorf, *Atherosclerosis*, 2000, **150**, 437.
- [105] L.D. Brace, *J. Cardiovasc. Nurs.*, 2002, **16**, 33.
- [106] R. Gebhard, H. Beck, *Lipids*, 1996, **31**, 1269.
- [107] L. Liu, Y.Y. Yeh, *J. Nutr.*, 2002, **132**, 1129.
- [108] L. Liu, Y.Y. Yeh., *Lipids*, 2001, **36**, 395.
- [109] L.D. Lawson, D.K. Ransom, B.G. Hughes, *Thromb. Res.*, 1992, **65**, 141.
- [110] K.C. Chan, C.C Hsu, M.C. Yin., *Thromb. Res.*, 2002, **108**, 317.
- [111] V.M. Dirsch, A.K Kierner, H. Wagner, A.M. Vollmar, *Altherosclerosis*, 1998, **139**, 333.
- [112] H.P. Chang, S.Y. Huang, Y.H. Chen, *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 2530.
- [113] S.K. Banerjee, P.K. Mukherjee, S.K. Maulik, *Phytother. Res.*, 2003, **17**, 97.
- [114] V. Dhawan, S. Jain, *Mol Cell. Biochem.*, 2004, **266**, 109.
- [115] E. Sato Kohno, H. Hamano, Y. Niwano, *Plant Foods Hum. Nutr.*, 2006, **61**, 157.
- [116] C.J. Schorah, *Vitam. Horm.*, 1999, **57**, 1–22.
- [117] F. Kahanum, K.R. Anilakumar, K.R. Viswanathan, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2004, **44**, 479.
- [118] C.S. Yang, S.L. Chhabra, J.Y. Hong, T.J. Smith, *J. Nutr.* 2001, **131**, 1041S.
- [119] J.F. Brady, H. Jshizaki, J.M. Fukuto, M.C. Lin, A. Fadel, J.M. Gapac, Ch.S. Yang, *Chem. Res. Toxicol.*, 1991, **4**, 642.
- [120] K.A. Park, S. Kweon, H. Choi, *J. Biochem. Mol. Boil.*, 2002, **35**, 615.
- [121] P. Canizares, I. Gracia, L.A. Gomez, C.M. Argila, d. Boixeda, A. Garcia, L. Rafael. *Biotechnol. Prog.*, 2004, **20**, 397.
- [122] H. Nishino, A. Nishino, Y. Iwashima, Y. Itakura, Y. Kodera, H. Matsuura, T. Fuwa, *Cancer J.*, 1990, **3**, 20.
- [123] G.D. Loizou, J. Cocker, *Hum. Exp. Toxicol.*, 2001, **20**, 321.
- [124] J.H. Andorfer, T. Tchaikovskaya, I. Listowsky, *Carcinogenesis*, 2004, **25**, 359.
- [125] C. Ip, D.J. Lisk, *Carcinogenesis*, 1996, **15**, 1881.
- [126] C. Ip, D.J. Lisk, *Nutr. Cancer*, 1997, **28**, 184.
- [127] D. Yan Dong, D.J. Lisk, E. Block, C. Ip, *Cancer Res.*, 2001, **61**, 2923.
- [128] B.E. Burnham, *Plast. Rekonstr. Surg.*, 1995, **95**, 213.
- [129] K. German, U. Kumar, H.N. Blackford, *Br. J. Ur.*, 1995, **76**, 518.
- [130] B. Anibarro, J.L. Fontela, F. DeLa Hoz., *J. Allegry Clin.*, 1997, **100**, 734.
- [131] U. Jappe, B. Bonnekoh, B.M. Hausen, H. Gollnick, *Am. J. Contact Dermat.*, 1999, **10**, 37.
- [132] E.J. Staba, L. Lash, J.E. Staba, *J. Nutr.*, 2001, **131**, 1118S.
- [133] L.D. Lawson, Z.J. Wang, *J. Agric. Food Chem.*, 2001, **49**, 2592.
- [134] H. Amagase, B.L. Petesch, H. Matsuura, S. Kasuga, Y. Itakura, *J. Nutr.*, 2001, **131**, 955S.

FELIETON NAUKOWY



**OKRUCHY. VII.
O „MANIFEŚCIE PANA ANTYPIRYNY”,
„KWASIE ARGININOBURSZTYNOWYM”
I „JONIZACJI”.
INSPIRACJE CHEMICZNE W SZTUCE
WSPÓŁCZESNEJ**

Ignacy Z. Siemion

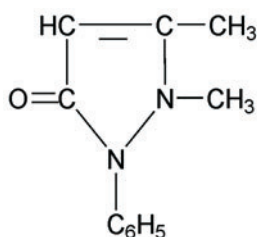
*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski,
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*



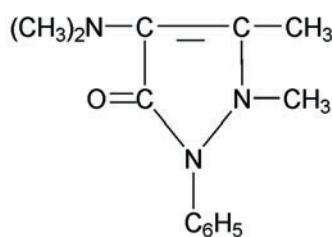
Ignacy Z. Siemion, urodzony w 1932 r., ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Moskiewskim w 1955 r. Doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej – 1964. Doktor habilitowany nauk chemicznych – 1968. Profesor nadzwyczajny – 1974, profesor zwyczajny – 1981. Był kierownikiem Zakładu Chemii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

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

W roku 1916 Tristan Tzara odczytał w Cabaret Voltaire w Paryżu manifest, któremu nadał tytuł „Le manifeste de Monsieur Antypirine”. Manifest ogłoszono drukiem w roku 1921. Był to początek ruchu literackiego dadaistów, a równocześnie – początek surrealizmu w literaturze. Nazwa „dadaizm” powstała przypadkowo: zaczynała się na literę, która „trafiła się” przy otwieraniu na chybił trafił encyklopedii. Do ruchu dadaistów należeli literaci wysokiego lotu: André Breton, Philippe Soupault, Luis Aragon i Paul Éluard. Chemika musi zdziwić, skąd się wzięła „antypiryna” w nazwie manifestu. Antypiryna i wywodzący się z niej Piramidon to leki przeciwgorączkowe i przeciwbólowe, zawierające w swoich molekułach rdzeń pirazolowy:



Antypiryna



Piramidon

To dla porządku, ale wróćmy do dadaistów. W przepastnych głębiach Internetu łatwo znaleźć tekst manifestu dadaistów. Pisząc ten tekst posłużyłem się jego wersją niemiecką, co poniekąd jest dyskusyjne, gdyż oznacza, że przeszedł on przez trzy języki i jest tłumaczeniem z tłumaczenia. Tym niemniej przytoczmy kilka zdań manifestu w takowym przekładzie.

„DADA – czytamy tam – jest naszą intensywnością: nakierowuje bagnety bez konsekwencji sumatrzańskiej głowy niemieckiego baby. Dada to życie bez pantofli i paraleli, jest za, a nawet przeciw jedności, i zdecydowanie przeciw przyszłości. Mądrość podpowiada, że nasze mózgi stają się wygodnymi poduszkami, a nasz antydogmatyzm dokładnie tak samo oddala, jak urzędnik i że nie jesteśmy wolni, choć o wolności wrzeszczymy; o surowej konieczności bez dyscypliny i moralności, i plwamy na ludzkość. DADA tkwi w ramach słabości europejskich i, mimo to jest głównym, by ogród zoologiczny sztuki przyozdobić wszelkimi sztandarami Konsulatu.

Jesteśmy dyrektorami cyrku i gwizdźmy na wiatry jarmarków, wśród klasztorów, prostytutce, teatrów, realności, uczuć, restauracji, ohi, hoho, bang, bang”.

Jest to więc manifest anarchizmu, głoszący bunt przeciwko wszystkiemu i wszystkim. Bo sztuka dadaistów chciała wyrazić bezsens rzeczywistości za pomocą środków infantylnych i prymitywizmu językowego. Podłożem zaś ruchu był sprzeciw wobec wojny i jej okropieństw, wobec jej bezsensu. W roku 1916 wiedziano już, że niebotyczne piramidy ofiar nie obiecują żadnych istotnych zmian w życiu społeczeństw. Stąd, jak sądzimy, wzięła się antypiryna w nazwie manifestu. Pan

Antypiryna – a więc ktoś, kto jest zdecydowanie przeciwko gorączce, gorączce wojennej, rzecz jasna. Taka przypuszczalnie była droga „antypiryny” do manifestu dadaistów.

Być może będzie to stwierdzenie na wyrost, ale prawdopodobnie to chemia leków jest tą stroną chemii, którą się nasza nauka najszerzej kontaktuje ze świadomością społeczną. Bo przecież w ten sposób chemia trafia do współczesnej wersji pieśni ludowej – do kultowych pieśni współczesnej młodzieży. W moich czasach studenckich śpiewaliśmy piosenkę o „młodej pięknotce”, która popadała w rozliczne biedy, a przecież wychodziła z nich bez szwanku, bo –

„Jej pomogł piramidon,
Duchi, kompres, odiekałon...”

Podobny motyw znajdziemy w znanej piosence Beatlesów, w piosence o Lily the Pink, wynalazczynie uniwersalnego leku na wszystko. Przypomnijmy początek:

„Here’s a story, a little bit gory,
A little bit happy, a little bit sad,
Of Lily the Pink and her **medicinal compound**,
And how it slowly drove her to the bad.

We’ll drink a drink a drink
To Lily the pink the pink the pink
The savior of [the savior] of the human race.
She invented **medicinal compound**,
Most efficacious in every case”.

„Manifest Pana Antypiryny” znamionował więc bunt przeciwko bezsensowi wojny. A przecież u początku wojny, w roku 1914, społeczności krajów Europy poszły w bój z entuzjazmem. „Niesamowita pustka – pisała w biografii matki, Marii Skłodowskiej-Curie, jej córka Ewa – powstała dokoła Marii. Jej koledzy i wszyscy pracownicy laboratorium poszli do szeregów. Pozostał tylko chory na serce mechanik, Ludwik Ragot, którego nie chciano wziąć do wojska” [1]. Nie inaczej było i po drugiej stronie frontu. Do wojska poszedł nawet Edward Buchner (1860–1917), noblista z roku 1907, odkrywca pozakomórkowej fermentacji drożdżowej. Jako major artylerii, zginął w 1917 roku na rumuńskim froncie pod Focsani. Wspomnijmy przy okazji, że w latach 1909–1911 był on dyrektorem Instytutu Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, wtedy niemieckojęzycznego.

Po drugiej stronie frontu padł Henry Moseley (1887–1915), odkrywca liniowej zależności pomiędzy częstością promieniowania rentgenowskiego pierwiastka a jego liczbą atomową [2]. Padł pod Gallipoli, podczas operacji dardaneelskiej, forsowanej przez Winstona Churchila. Był to pewny kandydat do Nobla, niestety nagrodę odebrała mu śmierć. Na froncie poległ też współpracownik Marii Skłodowskiej, Jan Danysz.

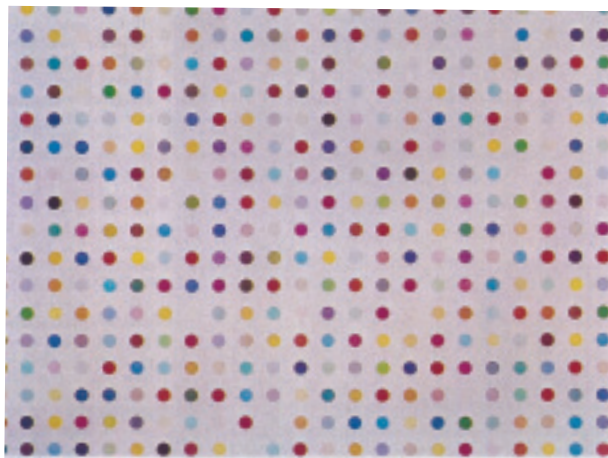
Sama Maria Skłodowska-Curie zajęła się działalnością nadzwyczaj pożyteczną: organizowaniem rentgenowskich kolumn samochodowych do pomocy szpitalom

polowym. Samochody nazywano w czasie wojny „małymi Curie”. Uczona przygotowała około dwudziestu takich samochodów, w latach 1916–1918 wyszkoliła 150 laborantów rentgenowskich, zorganizowała około dwustu sal rentgenowskich w szpitalach. Osobiście zwędrowała całe zaplecze frontu prowadząc ciężarówkę Renault. Inny francuski noblista, V. Grignard, profesor w Nancy, służył w polu jako sanitariusz drugiej klasy. Nagrodę Nobla uzyskał w 1912 roku, do spółki z P. Sabatierem. Ten ostatni włączył się w działania wojenne w bardziej zrozumiały dla uczonego – chemika sposób. Opracował nową metodę produkcji fenolu, potrzebnego do wytwarzania melinitu, materiału wybuchowego. Ale Ministerstwo Wojny nie chciało tego wynalazku. Skierowało Sabatiera do wydziału sanitarnego, gdzie zdaniem Ministerstwa wynalazek mógłby się ewentualnie przydać [3].

Wymieńmy tu jeszcze jedno polskie nazwisko. To Jan Bielecki (1869–1926), w późniejszych latach profesor chemii organicznej Politechniki Warszawskiej. Kiedy wybuchła wojna był laborantem w laboratorium fizjologicznym Sorbony. Bielecki ponad rok pracował jako sanitariusz w szpitalu w Bellevue pod Paryżem [4].

Patriotyczny odruch pociągnął więc do szeregów licznych uczonych po obydwu stronach frontu. Rządowi zaś oszczędzanie ich życia nie wydawało się potrzebne. Podobna sytuacja dotknęła środowiska artystyczne. Oprócz oczywistych przyczyn ogólnej natury, musiała ona rodzić frustracje, co musiało powodować nastroje owocujące „Manifestem Pana Antytypiryny”. Chemiczne inspiracje, zawarte w tytule manifestu, nie były więc bezpośrednie, ale upośredniczone przez społeczny kontekst wydarzeń. Bardziej bezpośrednio inspiracje odnaleźć można w innych rejonach sztuki, w malarstwie na przykład. Malarstwo abstrakcyjne lokuje się bliżej świata form molekularnych, niż jakiegokolwiek inne. Niezwykle kształty tego świata mogą fascynować malarza i grafika. O tych fascynacjach opowiada niedawny artykuł P. Harrisa, pt. *Chemistry in the picture* [5]. Z tego właśnie artykułu zaczerpnąłem wiadomość o twórczości brytyjskiego malarza, D. Hirsta (ur. 1965). Jest on malarzem związków chemicznych. Na Rys. 1 reprodukowujemy jego obraz *Argininosuccinic acid* („Kwas argininobursztynowy”). Długo nie mogłem zrozumieć tego obrazu. W jaki sposób cząsteczka wskazanego związku uległa, w umyśle malarza, przetworzeniu w regularny nabór barwnych kółeczek, rzuconych na szerokie szare tło?

Dzisiaj tłumaczę to sobie tak. Obraz powstał w roku 1995. Pięć lat wcześniej opublikowano strukturę rentgenowską bursztynianu argininy [6]. Czytałem nawet kiedyś to obszernie doniesienie, bo dotyczyło w pewien sposób naszych ówczesnych prac. Ta koincydencja w czasie nie może być chyba przypadkowa. Najwidoczniej malarza zafascynowała myśl, że złożony obraz cząsteczki może być sprowadzony do naboru regularnie ułożonych refleksów rentgenogramu. Obraz, zaprezentowany na Rys. 1 nie jest, oczywiście, bezpośrednim powtórzeniem wyniku pomiarów. Ale droga myślowa malarza wydaje mi się właśnie taka.



Rysunek 1. Damien Hirst, *Argininosuccinic acid*

Inna sprawa, że już od 1992 roku Hirst tworzył wizerunki cząsteczek leków. Znane są takie jego obrazy, jak *Arabinitol*, czy *Carbinoxamine*. Przedstawiają one nabory regularnie ułożonych barwnych plamek. Harris przypuszcza, że natchnieniem dla malarza były tu barwne pastylki leków. Ale przecież takie tłumaczenie nie wyjaśnia nam „Kwasu argininobursztynowego”! Być może fascynacja obrazem rentgenowskim cząsteczek zaczęła się u twórcy już wcześniej?

Inspiracje chemiczne we współczesnej sztuce sięgają nawet świata dźwięków, czyli muzyki. W fascynującej autobiografii Nicolasa Slonimsky’ego, bliskiego krewniaka naszego poety, Antoniego Slonimskiego, znajdujemy fragment dotyczący wystawienia w Nowym Jorku „Jonizacji” Edgarda Varese’a, amerykańskiego kompozytora i dyrygenta (1883–1965). Utwór był dedykowany Slonimsky’emu. Jego wykonanie nowojorskie było równocześnie światowym prawykonaniem utworu. Varese był z pochodzenia Francuzem. Słynął z niezwykłych eksperymentów brzmieniowych, czego przykładem jest właśnie „Jonizacja”. Ale oddajmy głos Slonimsky’emu, którego tekst cytuję w przekładzie R. Śmietany [7].

„W Nowym Jorku – pisze Slonimsky – poprowadziłem światową premierę *Jonizacji* Varese’a. Było to fantastyczne przeżycie. W obsadzie znajduje się tylko perkusja o nieokreślonym stroju i dwie syreny (...). W procesie jonizacji, jak wyjaśniał mi cierpliwie (Varese), atom uwalnia jeden z elektronów, stając się w ten sposób nośnikiem ładunku dodatniego. Wolny elektron podróżuje w przestrzeni, dopóki nie przechwyci go inny atom, który dzięki temu otrzymuje ładunek ujemny. Jego utwór odzwierciedla harmoniczne drgania tych subatomowych wydarzeń. Dzieło to jest jedyne w swoim rodzaju we współczesnej literaturze muzycznej”. Instrumentacja „Jonizacji” była istotnie niezwykła. Utwór wykonywało 13 perkusistów, grających w sumie na 52 instrumentach perkusyjnych.

Dalszy ciąg tekstu Slonimsky’ego przepisuję bez własnego komentarza, bo nie sposób mi wykładu Slonimsky’ego zrozumieć: „*Jonizacja*, zajmująca się światem

cząstek subatomowych, stwarza poważne problemy muzykom nie obeznanym z rachunkiem różniczkowym. Podziały metryczne są proste, lecz elementy rytmiczne w ich obrębie są asymetryczne, dlatego muzykom sprawia kłopot zmieszczenie pięciu szesnastek w wartość rytmiczną jednej ćwierćnuty, szczególnie w miejscach, gdzie Varese umieścił pauzy szesnastkowe zastępujące niektóre kwintle”.

Trudnościom wykonania nie poddał muzycy z Filharmonii Nowojorskiej. „Zrozpaczeni – wspomina Slonimsky – zaapelowaliśmy do kolegów kompozytorów o pomoc i odegranie roli muzyków – dla nich asymetria Varese’a była dziecinną igraszką. Skutkiem tego w moim zespole roilo się od gwiazd. Carlos Salzedo, wielki harfista, grał na chińskich klockach – ważnych z punktu widzenia rozwoju tematu. Paul Creston grał na kowadłach. Wallingford Riegger pocierał guiro. Henry Cowell łomotał na fortepianie plamy dźwięków. William Schuman, wówczas młody chłopak, ciągnął sznur ryku lwa (...). Sam Varese podczas nagrania zajmował się syrenami. Musiały mieć ręczny napęd, żeby uzyskać pożądane *crescendo* i *diminuendo*. Varese’owi udało się pożyczyć parę od emerytowanego strażaka Nowojorskiej Straży Pożarnej. Mieliśmy zamiar nadać występ przez miejską rozgłośnię, lecz trafiliśmy na nieprzewidzianą przeszkodę: tylko straż pożarna miała prawo nadawać sygnał syreny”.

Wprawdzie, według wyjaśnień kompozytora, jego utwór odzwierciedla harmoniczne drgania subatomowych wydarzeń, ale wątpię by muzyczny, jak ja, laik, mógł to rozpoznać. Mam dziwne wrażenie, że ten sam nabór dźwięków można by zatytułować w inny sposób, na przykład nie *Jonizacja*, a *Polimeryzacja*, a słuchacz przyjąłby to z taką samą aprobatą. Jednym słowem, śmiem wątpić w jednoznaczność takiej muzycznej wypowiedzi. Ale też myślę, że takie próby wyrażenia zjawisk chemicznych w inny, niż my to robimy, sposób trzeba przyjąć z aprobatą. Bo przecież musi sprawiać satysfakcję stwierdzenie tego, jak rozległe we współczesnym świecie są inspiracje chemiczne. Ba, sięgają one nawet sztuki piosenkarskiej.

Pracownica naszej biblioteki wydziałowej, pani Joanna Czyrek, zwróciła moją uwagę na nazwę aktualnie działającego zespołu wokalnego: HA-DWA-O! Zespół został utworzony w roku 1999. Uprawia muzykę pop-rockową, w której osobiście nigdy nie gustowałem. Jego nazwa zdradza przecież też chemiczną inspirację. W nazwie użyto symboliki chemicznej, która w tym przypadku stała się częścią świadomości masowej. Każdy wie, co znaczy H₂O. Użycie takiej symboliki jest zapewne oznaką pewnego snobizmu, ale zgódźmy się, że jest to snobizm szlachetny.

Kilka przykładów, które omówiliśmy w tym tekście, dokumentuje bardzo głębokie wtargnięcie chemii i jej pojęć do współczesnej świadomości społecznej. I dzieje się to równocześnie z antychemiczną kampanią, prowadzoną przez tak zwane środki przekazu masowego. Społeczeństwa są wyraźnie bardziej od nich zaawansowane w rozumieniu roli chemii w naszym świecie.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] E. Curie, *Maria Curie*, Warszawa 1939, rozdział IX, *Wojna*.
- [2] H.G.J. Moseley, *The high frequency spectra of the elements*, *Phil. Mag.*, **26**, 1024 (1913).
- [3] Patrz: E. Kwiatkowski, *Zagadnienia przemysłu chemicznego na tle Wielkiej Wojny*, Warszawa-Lwów 1923.
- [4] R. Małachowski, *Wspomnienie o ś.p. Janie Bieleckim i jego działalności naukowej*, *Roczniki Chem.*, **6**, 849–855 (1926).
- [5] P. Harris, *Chemistry in the picture*, *Chemistry in Britain*, June 2000, 38–40.
- [6] G.S. Prasad, M. Vijayan, *X-Ray studies on crystalline complexes involving amino acids and peptides. XIX. Effects of change in chirality in the complexes of succinic acid with DL- and L-arginine*, *Int. J. Peptide Protein Res.*, **35**, 357–364 (1990).
- [7] N. Slonimsky, *Sluch absolutny*, Wyd. Znak, Kraków 1996, s. 193–194.

P.S. Niedawno rozmawiałem o tym tekście z dr hab. Andrzejem Jankowskim, emerytowanym profesorem Uniwersytetu Zielonogórskiego. Pan Jankowski przez szereg lat pracował w moim zespole badawczym, zajmując się fluorescencją związków organicznych. W roku 1978 doktoryzował się z tej tematyki. Nic dziwnego, że o Jego pamięć zaczęła się trwale wiadomość o utworze Krzysztofa Pendereckiego, pt. „Fluorescencje”. Jest to, jeśli zwrócić uwagę na tytuł utworu, jeszcze jeden przykład fizyko-chemicznych inspiracji w muzyce. Tym razem rodzimej proweniencji. Co ciekawe, w tym wykonanym po raz pierwszy w roku 1962 utworze dominują, podobnie jak w „Jonizacji” Varese’a, instrumenty perkusyjne. Arkusz blachy służy do imitowania grzmotów, grają tam gwizdki, kawałki szkła i metalu pocierane pilnikiem, syrena alarmowa, grzechotki, dzwonek elektryczny, piła i maszyna do pisania. Ciekawe, że chemiczne inspiracje w muzyce wyładowują się w umysłach twórców zorganizowanym hałasem właśnie. Może ktoś odgadnie, dlaczego?

Praca wpłynęła do Redakcji 16 września 2008

INFORMACJE

INFORMACJA REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

1. Prenumerata na rok 2009

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2009 r. wynosi 150 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 60 zł dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

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

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

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2009 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 70 zł (składka – 50 zł, prenumerata – 20 zł);
- emeryci, doktoranci oraz studenci płacą 35 zł (składka – 15 zł, prenumerata – 20 zł); a nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą 40 zł (składka – 20 zł, prenumerata – 20 zł).

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

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

2. Redakcja „Wiadomości Chemicznych” w porozumieniu z Radą Redakcyjną kontynuuje inicjatywę podjętą na konferencji Dziekanów Wydziałów Chemicznych „CHEMIA08”, która odbyła się w czerwcu 2008 roku w Krynicy-Zdrój.

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



XVIth
International Winter School
on Coordination Chemistry
Karpacz, Poland
December 8-12, 2008



<http://www.wchuwr.pl/iwsec16>

organized by:
Faculty of Chemistry, University of Wrocław
Section of Coordination and Inorganic Chemistry,
Polish Chemical Society

INVITATION

The Organizing Committee of "International Winter School on Coordination Chemistry" is honoured to invite you for the XVIth Conference. The Conference will be held from Monday December 8 till Friday December 12, 2008 in Karpacz, a well known lovely Polish resort in the Karkonosze Mountains, south-west part of Poland, about 120 km far from Wrocław.

ACCOMMODATION

All participants will be placed in an attractive hotel "Karolinka" (<http://www.karolinka.karpacz.pl>)

CONTACT – CHAIRMAN

PROF. DR HAB. JERZY MROZIŃSKI
Faculty of Chemistry, University of Wrocław
14 F. Joliot – Curie str., 50-383 Wrocław, POLAND
tel/fax: (071) 3757-307,
e-mail: jmroz@wchuwr.chem.uni.wroc.pl

SCIENTIFIC PROGRAMME

The program will consist of session lectures, lectures, short lectures and posters. The purpose of the Conference, like in the previous years, is the meeting of scientists who work in Coordination Chemistry and the discussion of current achievements in this field. The XVIth International Winter School 2008 will be devoted to the problems of structure, spectroscopy and magnetism of coordination compounds, in the aspect of new molecular materials. During the Conference there will be a special session organized devoted to the European Commission's Six Framework Program "Molecular Approach to Nanomagnets and Multifunctional Materials" MAGMANet (Network of Excellence). The Programme of the Conference will be distributed among Participants upon arrival.

Abstracts should be submitted before
October 31, 2008 (deadline !)

INTERNATIONAL ADVISORY BOARD

Prof. Marius Andruh (Romania)	Prof. Adonis Michaelides (Greece)
Prof. Evangelos Bakalbasis (Greece)	Prof. Masahiro Mikuriya (Japan)
Prof. Phalguni Chaudhuri (Germany)	Prof. Wasuke Mori (Japan)
Prof. Peter Day (Great Britain)	Prof. Hisashi Okawa (Japan)
Prof. Etienne Goovaerts (Belgium)	Prof. Spyros Perlepes (Greece)
Prof. Hans Hartl (Germany)	Prof. Annie Powel (Germany)
Prof. Tasuku Ito (Japan)	Prof. Claus Schäffer (Denmark)
Prof. Lothar Jäger (Germany)	Prof. Dirk Steinborn (Germany)
Prof. Miguel Julve (Spain)	Prof. Peter Strauch (Germany)
Prof. Masaaki Kojima (Japan)	Prof. Markku Sundberg (Finland)
Prof. Vladimir Kokozay (Ukraine)	Prof. Michel Verdaguer (France)
Prof. Marian Koman (Slovakia)	Prof. Yurii Yablokov (Russia)
Prof. Milan Melnik (Slovakia)	Prof. Masahiro Yamashita (Japan)

ORGANIZING COMMITTEE:

Jerzy Mroziński – chair
Romuald Grobelny – secretary
Alina Bieńko – secretary

Bożena Kalińska, Julia Klak,
Maria Korabik, Monika Nahorska,
Katarzyna Nalewajczyk, Andrzej Pochaba,
Mirosław Wrzeczion, Bogumiła Żurowska



KRONIKA



40th International
Chemistry Olympiad
2008 Budapest, Hungary

40. MIĘDZYNARODOWA OLIMPIADA CHEMICZNA

Jubileuszowa, 40. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO) odbyła się w dniach 12–21.07.2008 roku w Budapeszcie, na Węgrzech. Wzięło w niej udział 257 zawodników z 66 krajów: Argentyny, Armenii, Australii, Austrii, Azerbejdżanu, Białorusi, Belgii, Brazylii, Bułgarii, Chin, Chorwacji, Cypru, Czech, Danii, Estonii, Finlandii, Francji, Grecji, Hiszpanii, Holandii, Indii, Indonezji, Iranu, Irlandii, Islandii, Izraela, Japonii, Kanady, Kazachstanu, Kirgistanu, Korei Płd., Kuby, Kuwejt, Litwy, Łotwy, Malezji, Meksyku, Mołdawii, Mongolii, Niemiec, Norwegii, Nowej Zelandii, Pakistanu, Peru, Polski, Portugalii, Rosji, Rumunii, Singapuru, Słowacji, Słowenii, Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej, Szwajcarii, Szwecji, Tadżykistanu, Tajlandii, Tajwanu, Turcji, Turkmenistanu, Ukrainy, Urugwaju, Wenezueli, Węgier, Wielkiej Brytanii, Wietnamu i Włoch. Obecni byli również obserwatorzy z 3 krajów: Arabii Saudyjskiej, Syrii i Kostaryki, w związku z zamiarem uczestnictwa reprezentacji tych krajów w przyszłych olimpiadach międzynarodowych.

W skład polskiej reprezentacji wchodził następujący zawodnicy, wyłonieni przez Komitet Główny Olimpiady Chemicznej na podstawie wyników krajowej Olimpiady:

1. **Łukasz Krawiec** (z III klasy Zespołu Szkół Ogólnokształcących nr 6 im. Jana Kochanowskiego w Radomiu, uczeń mgr Ewy Serafin i dr Stanisława Banaszekwicz), zwycięzca tegorocznej 54. Krajowej Olimpiady Chemicznej;

2. **Tomasz Andrzej Biczel** (z III klasy V LO im. ks. J. Poniatowskiego w Warszawie, uczeń mgr Krzysztofa Kuśmierczyka, mgr Joanny Bąk i mgr Marii Biczel), laureat 52., 53. i 54. Krajowej Olimpiady Chemicznej;
3. **Oskar Szymon Sala** (z III klasy Liceum Ogólnokształcącego Mistrzostwa Sportowego w Powiatowym Zespole nr 2 SOMSIT, uczeń mgr Zofii Kłys), laureat 51. (jako uczeń gimnazjum!), 52., 53. i 54. Olimpiady Chemicznej;
4. **Jakub Hubert Mróz** (z III klasy Zespołu Szkół Ogólnokształcących nr 6 im. Jana Kochanowskiego w Radomiu, uczeń mgr Ewy Serafin i dr Stanisława Banaszekwicz), laureat 53. i 54. Olimpiady Chemicznej.

Komitet Główny Olimpiady Chemicznej powierzył funkcję opiekunów naszej reprezentacji (i zarazem – członków Międzynarodowego Jury) dwóm pracownikom naukowym Uniwersytetu Warszawskiego: **dr hab. Markowi Orlikowi**, **prof. UW** (wiceprzewodniczącemu KG Olimpiady Chemicznej) i **dr hab. Januszowi Stępińskiemu** (członkowi KG).

Jak co roku, dla wyjeżdżającej na Węgry grupy i jednego zawodnika rezerwowego – Jakuba Seweryna z XXXII LO im. H. Poświatowskiej w Łodzi (laureata 53. i 54. Krajowej Olimpiady Chemicznej, nauczyciel: mgr Jan Antoniak), Komitet Główny Olimpiady Chemicznej zorganizował w dniach: 16.06–27.06 br. dwutygodniowy obóz przygotowawczy, w trakcie którego przerobione zostały wszystkie przysłane przez organizatorów IChO zadania teoretyczne i laboratoryjne oraz przedyskutowane wybrane zagadnienia dodatkowe. Zaangażowani w to byli pracownicy naukowcy Wydziału Chemii UW, Wydziału Fizyki UW i Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej.

Zawody Olimpiady Międzynarodowej miały miejsce na terenie Uniwersytetu Loránda Eötvösa w Budapeszcie, gdzie również odbyła się uroczystość oficjalnego zamknięcia 40. IChO. Część laboratoryjna odbyła się 15 lipca, a teoretyczna zawodów – 17 lipca. Jak zwykle, zawodnicy otrzymali teksty zadań przetłumaczone przez opiekunów na swoje języki narodowe, po ustaleniu ostatecznych treści zadań przez Międzynarodowe Jury (opiekunów wszystkich ekip narodowych).

Organizatorzy tegorocznej IChO przewidzieli 3 zadania laboratoryjne i 9 zadań teoretycznych. W opinii większości Międzynarodowego Jury zadania były w tym roku pomysłowe, dobrze zredagowane i dostosowane do oczekiwanego poziomu wiedzy i umiejętności zawodników, z uwzględnieniem trudniejszych zagadnień, sygnalizowanych w zadaniach przygotowawczych.

Tematyka zadań **laboratoryjnych** była następująca:

Zadanie 1: Chemia organiczna	Synteza pentaacetylo- α -D-glukopiranozy i badania izomeryzacji pentaacetylo- β -D-glukopiranozy do pentaacetylo- α -D-glukopiranozy metodą chromatografii cienkowsarstwowej
Zadanie 2: Chemia analityczna ilościowa	Miareczkowe wyznaczenie składu osadu heksacyjanożelazianu(II) cynku(II)
Zadanie 3: Chemia analityczna jakościowa	Identyfikacja składu roztworów z nieznanymi związkami nieorganicznymi

Tematyka zadań **teoretycznych** była następująca:

Zadanie 1: Chemia analityczna	Równowagi kwasowo-zasadowe w rozcieńczonych roztworach elektrolitów
Zadanie 2: Chemia organiczna	Schematy syntez organicznych z udziałem naftalenu
Zadanie 3: Chemia organiczna	Analiza struktury winpocetyny i jej metabolitów w żywych organizmach, z uwzględnieniem stereochemii
Zadanie 4: Chemia organiczna	Przemiany związków epoksydowych (oksyranów)
Zadanie 5: Chemia nieorganiczna	Identyfikacja związków baru i azotu na podstawie opisu przeprowadzonych reakcji
Zadanie 6: Chemia nieorganiczna	Fizykochemia połączeń klatratowych – analiza struktury, z elementami termodynamiki
Zadanie 7: Chemia nieorganiczna i fizyczna	Właściwości połączeń siarki – ditionianów, z uwzględnieniem kinetyki ich reakcji z bromem i połączeniami jodu
Zadanie 8: Chemia fizyczna	Fotochemiczny rozkład wody do wodoru i tlenu
Zadanie 9: Fizyczna chemia nieorganiczna	Reakcje redoks, kompleksowania i izomeryzacji związków talu na różnych stopniach utlenienia

Przedstawiony wyżej podział zadań na różne działy chemii ma z konieczności charakter przybliżony i wskazuje tematykę w danym przypadku dominującą.

Zgodnie z Regulaminem IChO, złote medale Międzynarodowe Jury przyznaje ok. 10% zawodników, srebrne – ok. 20% i brązowe – ok. 30%. W tym roku przyznano 30 medali złotych, 53 srebrne, 79 brązowych oraz 10 wyróżnień. Zgodnie z nowymi (obowiązującymi od ubiegłego roku) zasadami wyróżnienia otrzymały osoby lokujące się tuż za pulą medalową, a nie osoby, które – jak przedtem – bezbłędnie rozwiązały jedno zadanie. Aktualny system przyznawania wyróżnień jest więc taki sam, jak na naszej, krajowej Olimpiadzie. Zwycięzcą 40. IChO został reprezentant Chińskiej Republiki Ludowej – Yongping Fu, następny był zawodnik z Singapuru, Li Qian Yeong, a trzecie miejsce zajął reprezentant Rosji – Andrey Bogorodskiy.

Należy z satysfakcją podkreślić, że **wszyscy** nasi zawodnicy zdobyli **medale**:

1. **Oskar Sala** – **złoty** medal (11. miejsce w klasyfikacji indywidualnej);
2. **Tomasz Biczal** – **złoty** medal (29. miejsce w klasyfikacji indywidualnej);
3. **Łukasz Krawiec** – **brązowy** medal (106. miejsce w klasyfikacji indywidualnej);
4. **Jakub Mróz** – **brązowy** medal (113. miejsce w klasyfikacji indywidualnej).

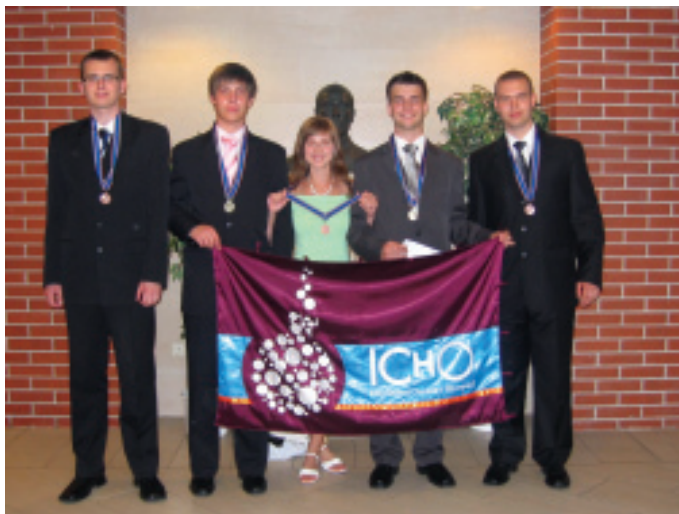
Tegoroczny wynik oznacza zatem nasz znaczący sukces. W zestawieniu z wcześniejszymi sukcesami naszych reprezentacji (np. rok temu nasza drużyna wróciła z Moskwy z **czterema złotymi medalami!**) dowodzi to, jak sądzimy, iż przyjęta przez Komitet Główny Olimpiady koncepcja doboru tematyki i poziomu zadań na krajowych zawodach, jak również sposób kwalifikacji zawodników na IChO, są słuszne. Pogląd ten potwierdza dodatkowo fakt, że w tym roku tematyka i koncepcja zadań wykazywała pewne podobieństwo do zadań naszej krajowej Olimpiady Chemicznej.



Fot. 1. Medaliści 40 IChO
(od lewej: Łukasz Krawiec, Oskar Sala, Tomasz Biczal, Jakub Mróz)

W nieoficjalnej klasyfikacji medalowej pierwsze dwa miejsca zajęły *ex aequo* Chiny i Rosja. Trzecie miejsce przypadło Ukrainie (3 złote medale i 1 srebrny), czwarte – Korei Płd. (3 złote medale i 1 brązowy), piąte – Tajwanowi (2 złote medale, 1 srebrny i 1 brązowy), a szóste i siódme – *ex aequo* Polsce i Wietnamowi (godzi się przypomnieć udział 66 krajów, a zatem jest to całkiem dobry wynik). Polska reprezentacja znów okazała się lepsza niż przedstawiciele pozostałych krajów Europy, Ameryki Północnej, Ameryki Południowej, Australii, Nowej Zelandii i wielu krajów azjatyckich, z wyjątkiem wyżej wymienionych, tradycyjnie przysyłających bardzo dobrze przygotowane drużyny. Wynika to zapewne nie tylko ze zróżnicowanego

poziomu nauczania chemii w szkołach różnych krajów, ale także, a może nawet przede wszystkim – z różnic w podejściu do selekcji i szkolenia reprezentacji na IChO, które nie wszędzie traktowane są z taką powagą, jak u nas.



Fot. 2. Nasi medaliści z Darią Struską ze Szwecji (z pochodzenia Polka), zdobyła jedyny medal dla Szwecji (brązowy)

Oprócz zawodów, Organizatorzy IChO zapewnili zawodnikom różne atrakcje i wycieczki. Tradycyjnie uczestniczą w nich w największym stopniu zawodnicy, którzy poza dwoma dniami zawodów i oficjalnymi ceremoniami otwarcia i zamknięcia IChO dysponują wolnym czasem. Jednak także członkowie Międzynarodowego Jury, między zebraniami, mieli możliwość poznać wybrane miejsca Budapesztu i jego najbliższe okolice, w tym – malowniczą miejscowość Szentendre (miasteczko, którego historia sięga co najmniej 1009 roku), Visegrád i opactwo w Pannonhalma. Organizatorzy starali się o dobrą organizację zawodów ze znakomitym skutkiem, co powszechnie podkreślano w trakcie i po zakończeniu IChO. Głównymi sponsorami IChO byli: Ministerstwo Edukacji i Kultury Węgier oraz firma Richter Gedeon, a dodatkowe wsparcie zapewniło kilkanaście innych firm.












Więcej informacji o 40. IChO w Budapeszcie znajduje się na stronie internetowej: <http://www.icho.hu>










Następna Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna odbędzie się, zgodnie z wcześniejszymi zapowiedziami, w Wielkiej Brytanii, w Cambridge, w dniach 18–27 lipca 2009 r. (strona internetowa: www.icho2009.co.uk).

*Marek Orlik
Janusz Stępiński*

Wpłynęło do Redakcji 15 września 2008

**Medalowa klasyfikacja drużynowa
40 Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej – 2008 r.**

L.P.	Kraj	Medale			
		złote	srebrne	brązowe	wyróż.
1	Chiny	4			
2	Rosja	4			
3	Ukraina	3	1		
4	Korea	3		1	
5	Tajwan	2	1	1	
6	Wietnam	2		2	
7	Polska 	2		2	
8	Białoruś	1	3		
9	Tajlandia	1	3		
10	Węgry 	1	3		
11	Iran	1	2	1	
12	Singapur	1	1	2	
13	Indonezja	1	1	1	
14	Niemcy 	1		3	
15	Litwa 	1		3	
16	Łotwa 	1		2	1
17	Argentyna	1		1	2
18	Austria 	0	4		
19	Kazachstan	0	4		
20	Rumunia 	0	3	1	
21	Słowacja 	0	3	1	
22	Indie	0	3	1	
23	Australia	0	3	1	
24	Turcja	0	2	2	
25	Estonia 	0	2	2	
26	Włochy 	0	2	2	
27	Wielka Brytania 	0	2	2	

L.P.	Kraj	Medale			
		złote	srebrne	brązowe	wyróż.
28	Brazylia	0	1	3	
29	USA	0	1	3	
30	Francja 	0	1	3	
31	Kanada	0	1	3	
32	Słowenia 	0	1	2	
33	Czechy 	0	1	2	1
34	Kuba	0	1	1	
35	Izrael	0	1	1	
36	Mexico	0	1	1	1
37	Azerbajdżan	0	1	1	
38	Nowa Zelandia	0	0	4	
39	Japonia	0	0	4	
40	Dania 	0	0	4	
41	Chorwacja	0	0	2	
42	Malaysia	0	0	2	1
43	Holandia 	0	0	2	
44	Szwajcaria	0	0	1	
45	Szwecja 	0	0	1	
46	Bułgaria 	0	0	1	
47	Mongolia	0	0	1	
48	Armenia	0	0	1	
49	Irlandia 	0	0	1	1
50	Kyrgystan	0	0	1	1
51	Hiszpania 	0	0	1	
52	Wenezuela	0	0	1	
53	Islandia	0	0	0	1
54	Turkmenistan	0	0	0	1

W zawodach uczestniczyło 257 zawodników z 66 krajów. Przyznano 30 medali złotych, 53 srebrne, 79 brązowych i 10 wyróżnień.

**Medale zdobyte przez zawodników państw należących do Unii Europejskiej
w latach 2006–2008**

Miejsce	Państwo	złote	srebrne	brązowe
1.	Polska	8	1	3
2.	Niemcy	4	4	4
3.	Litwa	3	2	4
4.	Węgry	2	8	2
5.	Słowacja	1	8	3
6.	Czechy	1	4	5
7.	Dania	1	2	7
8.	Łotwa	1		5
9.	Austria		8	4
10.	Rumunia		7	5
11.	Wielka Brytania		5	7
12.	Słowenia		3	7
13.	Francja		3	5
14.	Estonia		3	4
15.	Włochy		2	3
16.	Holandia		1	6
17.	Bułgaria		1	2
18.	Szwecja			3
19–20	Finlandia			2
19–20	Cypr			2
21–22	Irlandia			1
21–22	Hiszpania			1

NOWE WYDAWNICTWA



Gary W. VanLoon, Stephen J. Duffy, *Chemia środowiska*. Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa 2007, 613 stron, twarda oprawa.

Pierwsze wydanie książki w języku angielskim ukazało się w 2000 roku, drugie, poprawione i uzupełnione – w 2005 roku, a dwa lata później została wydana polska edycja. Bardzo dobre tłumaczenie, zarówno pod względem językowym, jak i merytorycznym, przygotowali profesorowie Władysław Boczoń i Leszek Wachowski.

Książka jest nowoczesnym podręcznikiem chemii środowiska, który prezentuje całościowe ujęcie najbardziej aktualnych problemów środowiskowych, podbudowane podstawową wiedzą z zakresu różnych obszarów chemii. Koncepcja przyjęta przez Autorów polega na omawianiu i wyjaśnianiu procesów zachodzących w środowisku naturalnym w oparciu o prawa i język chemii. Wprowadza to jednolitą terminologię i system jednostek, ułatwia analizę obliczeń oraz danych ilościowych zawartych we wszystkich rozdziałach. Odwołanie do praw chemicznych przy opisie procesów i przemian odgrywających ważną rolę w środowisku umożliwia dobre zrozumienie zjawisk, przewidywanie ich skutków, a także krytyczną ocenę potocznych opinii, które funkcjonują w świadomości społecznej. Wprowadzenie do podręcznika niezbędnego ładunku wiedzy chemicznej pozwala czytelnikowi spojrzeć na środowisko z perspektywy globalnej i zauważyć, że wszystkie jego części: atmosfera, hydrosfera i gleba są połączone ze sobą licznymi procesami z udziałem składników biotycznych i abiotycznych. Książka przedstawia zatem znacznie szerszą problematykę niż ta, która zwykle znajduje się w podręcznikach służących do nauki ochrony środowiska lub toksykologii.

Główne części książki stanowią trzy rozdziały: *Atmosfera ziemska*, *Hydrosfera* i *Środowisko Lądowe*. W części dotyczącej atmosfery umieszczono m.in. rozdział poświęcony chemii ozonu z uwzględnieniem reaktywności chrofluorowęglowodorów. W rozdziale dotyczącym smogu znajduje się bardzo ciekawa i aktualna część dotycząca dodatków do paliw samochodowych oraz biopaliw. Omawiając chemię troposfery Autorzy przedstawili wiedzę dotyczącą opadów, głównie kwaśnych opadów, przyczyn ich powstawania i skutków. W tym samym rozdziale opisano także sposoby ograniczania emisji tlenków azotu i tlenków siarki, odpowiedzialnych w największym stopniu za zakwaszenie opadów.

W części dotyczącej hydrosfery zawarta jest wiedza dotycząca m.in. skutków rozpuszczania gazów w wodach, obecności materii organicznej oraz metali i półmetali w wodach naturalnych. Na przykładzie wapnia, rtęci i miedzi pokazano charakterystyczne związki i reakcje, które decydują o ich mobilności oraz przyswajalności przez rośliny i ludzi. Bardzo dobrym uzupełnieniem są opisy wybranych niezwykłych zjawisk, które miały miejsce w konkretnych miejscach, np. w Jeziorze Nyos czy jeziorach w górach Adirondack. Analiza procesów mikrobiologicznych i chemii oczyszczania ścieków dopełniają rozdział dotyczący hydrosfery.

Rozdział *Środowisko lądowe* przedstawia właściwości gleby i problemy z nią związane. Dwie kolejne części poświęcone są odpadom stałym i biocydom.

We wszystkich częściach podręcznika Autorzy przedstawili aktualną wiedzę na temat środowiska i najnowsze metody i sposoby rozwiązywania występujących w nim problemów. Jest to bardzo dobry podręcznik akademicki, który można polecić studentom i wykładowcom.

Anna Trzeciak