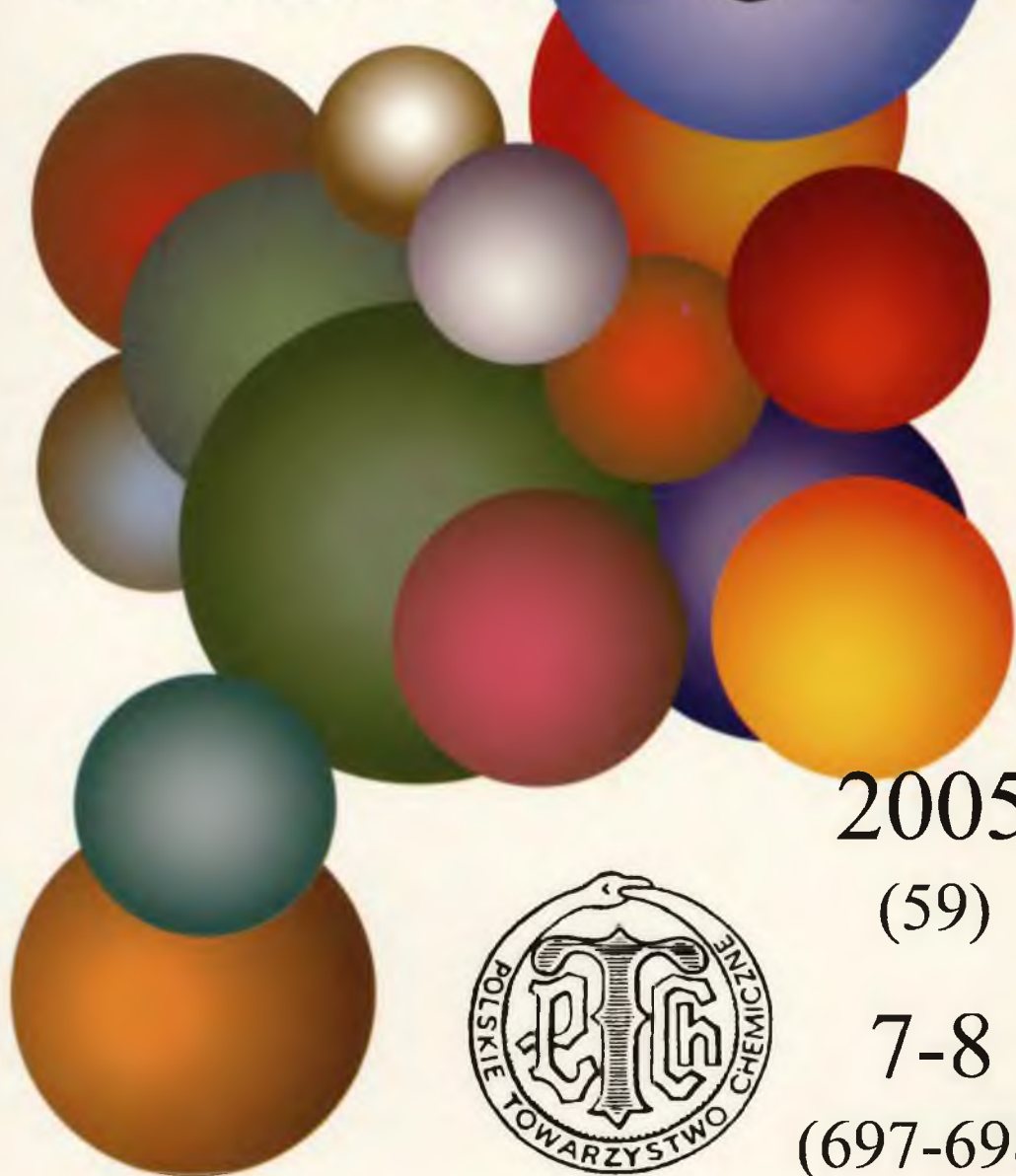


A 1263 J

Dl.3

WIADOMOSCI *chemiczne*



2005

(59)

7-8

(697-698)

CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez KBN

RADA REDAKCYJNA

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

KOMITET REDAKCYJNY

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

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓLKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:

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

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

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

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2003

ISBN 83-2292084-9

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w sierpniu 2005

Przygotowanie do druku i druk: Firma Wydawnicza K-2, ul. Konopnickiej 6, 00-491 Warszawa, tel./fax: (22) 628-97-66

PROF. DR HAB. ZDZISŁAW ZEMBURA
(1921–2004)

PROFESSOR ZDZISŁAW ZEMBURA
– OBITUARY NOTE

Lidia Burzyńska

*Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii, Wydział Metali Nieżelaznych,
AGH Kraków
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

W dniu 13.12.2004 r zmarł prof dr hab Zdzisław Zembura, wybitny elektrochemik, emerytowany profesor Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Zdzisław Zembura urodził się 9 12 1921 r. w Starym Sączu. W momencie wybuchu II Wojny Światowej był uczniem Liceum Pedagogicznego w Starym Sączu. Z powodu groźby wywiezienia do Niemiec przeniósł się początkowo w okolice Krośna (1940), a następnie do Mościc (1942), gdzie pracował w Fabryce Związków Azotowych – Oddział Rolny.

W 1945 r. zdał maturę w Liceum Ogólnokształcącym w Mościcach. W latach 1945–1950 odbył studia wyższe na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, uzyskując stopień magistra filozofii z zakresu chemii. Pracę dyplomową wykonał pod kierunkiem prof. dr B. Kamińskiego. Podczas studiów, w latach 1948–1950, był także nauczycielem fizyki w IX Gimnazjum im. Hoene-Wrońskiego w Krakowie



Prof dr hab Zdzisław Zembura

W 1950 r. został starszym asystentem w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie w Katedrze Chemii Fizycznej i Elektrochemii kierowanej przez prof. dr J. Kameckiego. W styczniu 1952 r. uzyskał nominację na adiunkta, a rok później przeszedł na aspiranturę (odpowiednik studiów doktoranckich) w tej samej Katedrze. W początkowym okresie działalność naukowa Zdzisława Zembury dotyczyła badań nad polaryzacją i kinetyką procesów anodowych, zwłaszcza zagadnień mechanizmu elektrochemicznego polerowania metali, a także roztworzenia metali w stężonych roztworach elektrolitów. Efektem tych badań było uzyskanie (1958) stopnia naukowego kandydata nauk chemicznych (odpowiednik stopnia doktora). Tytuł rozprawy był następujący: *Polaryzacja anod miedzianych w roztworach niektórych elektrolitów.*

Efektem praktycznym było opracowanie kilku metod polerowania elektrolitycznego miedzi, cynku, stali niskowęglowej oraz stali stopowych. Wiedza dr Zdzisława Zembury w tej dziedzinie, została wykorzystana przez szereg zakładów przemysłowych, które powołały Go na konsultanta.

W 1959 roku, dr Zdzisław Zembura uzyskał nagrodę I stopnia za badania nad anodowym zachowaniem miedzi, w konkursie PTChem dla pomocniczych pracowników naukowych.

Dalsza działalność dr Zdzisława Zembury dotyczyła głównie zagadnień elektrochemii teoretycznej i w mniejszym stopniu stosowanej. Do zagadnień teoretycznych należy opracowanie półempirycznego równania transportu jonów metali w obecności małych dodatków elektrolitu obojętnego. Równania te sprawdził doświadczalnie w układzie z wirującą elektrodą dyskową i kropłową elektrodą rtęciową. Prace te stanowią niewątpliwą postępowanie w badaniach nad procesami transportu w roztworach elektrolitów.

W 1962 roku dr Zdzisław Zembura uzyskał stopień naukowy docenta, w zakresie elektrochemii procesów metalurgicznych, na podstawie przedłożonej rozprawy habilitacyjnej pt. *Prąd graniczny na wirującej elektrodzie dyskowej przy małych stężeniach elektrolitu podstawowego*.

W 1962 roku doc. Zdzisław Zembura rozpoczął badania nad kinetyką samorzutnego roztwarzania metali. W tym okresie kierował już kilkusobowym zespołem badawczym. Podstawę teoretyczną tych badań stanowi ogłoszona w „*Electrochimica Acta*” wspólna z A. Fulińskim praca pt. *Rotating Disk Investigations of Kinetics of Metal Dissolution Reactions*, 10, 859 (1965). Praca ta stanowi zmodyfikowaną teorię elektrody dyskowej, rozszerzoną dla potrzeb badań kinetyki roztwarzania metali. Została ona zweryfikowana w badaniach nad samorzutnym roztwarzaniem żelaza, miedzi i cynku w kwaśnych roztworach elektrolitów.

Częściowe podsumowanie tych wyników zawarto w pracy pt. *Relationship Between Metallic Corrosion and Limiting Current Using the Rotating Disk Method*, ogłoszonej w „*Corrosion Science*” 8, 703 (1968).

Badania te wywołały szerokie zainteresowanie szeregu naukowców o czym świadczą liczne cytowania w światowej literaturze fachowej.

Doc. Zdzisław Zembura uczestniczył także w badaniach nad korozją i ochroną przed korozją urządzeń przemysłowych. Prace te dotyczyły zasadniczo przypadków korozji elektrochemicznej i międzykrystalicznej. Ta część działalności naukowej przynosi wyraźne, bezpośrednie korzyści gospodarce narodowej.

Doc. Zdzisław Zembura (od 1950 r. – z dwuletnią przerwą w czasie aspirantury) prowadził różnorodnie zajęcia dydaktyczne z chemii fizycznej: wykłady kursowe, wykłady z wybranych zagadnień chemii fizycznej, ćwiczenia rachunkowe, laboratoryjne i seminaryjne. Zajęcia te w różnych okresach czasu prowadził na Wydziałach: Metalurgicznym, Ceramicznym, Odlewnictwa i Elektrycznym Akademii Górniczo-Hutniczej. Prowadził wykłady monograficzne i seminaria z niektórych działów chemii fizycznej np. kinetyka reakcji heterogenicznych, teoria krystalizacji, metodologia pracy badawczej etc.

Doc. Zdzisław Zembura brał żywy udział w szkoleniu asystentów Katedry. Prowadził dla nich dwuletnie seminarium z kinetyki procesów elektrodowych, był współprowadzącym seminarium z termodynamiki.

Doc. Zdzisław Zembura miał również możliwość poznać szereg poważniejszych ośrodków naukowych zagranicznych. I tak w r. 1959 uzyskał stypendium zagraniczne na wyjazd do ośrodków naukowych w NRD. Dało to Mu okazję zapoznać się z pracami badawczymi w dziedzinie chemii fizycznej i nawiązać bezpośrednie kontakty z Politechniką w Dreźnie, Uniwersytetem w Lipsku oraz Politechniką w Merseburgu. W r. 1964 przebywał w pracowni prof. Frumkina w Moskwie oraz w ośrodkach naukowych w Leningradzie.

W latach 1963–1966 doc. Zdzisław Zembura był kierownikiem Zakładu Elektrochemii w Katedrze Chemii Fizycznej Metali Nieżelaznych.

Doc. Zdzisław Zembura był współtwórcą Wydziału Metali Nieżelaznych, pełnił funkcję prodziekana Wydziału (1962–1966) oraz dziekana (1966–1969). Był konsultantem naukowym w Hucie Baildon, w Hucie im. Lenina, oraz w Instytucie Metali Nieżelaznych.

Doc. Zdzisław Zembura brał również udział w pracach Komitetu PAN do spraw ochrony tworzyw przed korozją, oraz w Komisji Metalurgiczno-Odlewniczej Oddziału Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

W latach 1969–1974, doc. Zdzisław Zembura pełnił funkcję zastępcy dyrektora Instytutu Metalurgii Metali Nieżelaznych na Wydziale Metalurgii Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej.

W 1971 roku, doc. Zdzisław Zembura uzyskał tytuł naukowy profesora nadzwyczajnego nauk chemicznych. W tym czasie był promotorem trzech zakończonych prac doktorskich. Dwie z nich dotyczyły kinetyki samorzutnego roztwarzania metali (żelazo Armco, miedź) w elektrolitach kwaśnych, trzecia – kinetyki katodowej redukcji jonów wodorowych i tlenu rozpuszczonego w elektrolicie. Był także promotorem 15 prac magisterskich (obróbka chemiczna i elektrochemiczna powierzchni metali, elektrorafinacja metali, elektrolityczne otrzymywanie proszków metali etc.). Ponadto był recenzentem 10 prac doktorskich. Recenzował także prace, ukazujące się w polskich czasopismach fachowych („Roczniki Chemii”, „Acta Physica Polonica”, etc.). W tym czasie prof. Zdzisław Zembura posiadał 55 publikacji naukowych. Uczestniczył także w konferencjach krajowych i zagranicznych (Drezno, Moskwa, Żiwogost).

Dalszym dominującym kierunkiem działalności naukowej prof. Zdzisława Zembury była kinetyka i mechanizm samorzutnego roztwarzania metali. Działalność ta zaowocowała trzema doktoratami (roztwarzanie: miedzi w roztworach amoniakalnych, cynku w roztworach chlorku sodu w zależności od pH, miedzi o różnej zawartości tlenu w roztworach kwasu siarkowego).

Prof. Zdzisław Zembura współpracował ściśle z przemysłem. Pod Jego kierunkiem została opracowana metoda trawienia cienkich taśm mosiężnych po procesie wyżarzania z zastosowaniem inhibitorów, w aspekcie zmniejszenia strat metalu, przyspieszenia procesu trawienia oraz polepszenia jakości trawionej powierzchni. Pro-

blem optymalnych parametrów wyżarzania taśm mosiężnych był przedmiotem pracy doktorskiej, której był promotorem.

Innym istotnym zagadnieniem, również związanym z przemysłem, było określenie optymalnych parametrów katodowego osadzania miedzi, w tym badania wpływu dodatku związków powierzchniowo czynnych do elektrolitu, na morfologię proszku miedzi. Wyniki tych badań ukazały się w postaci publikacji oraz dwóch prac doktorskich.

Pod kierunkiem prof. Zdzisława Zembury opracowano hydrometalurgiczną metodę odzysku miedzi z materiałów odpadowych takich jak szlamy, żużle, bimetale, silniki elektryczne itp. Technologia ta w obiegu ciągłym polega na zastosowaniu następujących operacji: ługowania amoniakalnego, procesu ekstrakcji, przemywania, procesu reekstrakcji, elektrolizy. Zajmowano się metodami usuwania żelaza z roztworów poługowniczych. Na podstawie przeprowadzonych badań, do tego celu została wytypowana metoda z zastosowaniem szczawianów. Opracowano także sposób oddzielenia niklu od kobaltu. Wyniki tych prac są przedmiotem licznych publikacji i patentu.

W roku 1975 prof. Zdzisław Zembura został kierownikiem Studium Doktoranckiego z zakresu Fizykochemii Procesów Metalurgicznych i Hydrometalurgicznych Metali Niezależnych.

W roku 1977 prof. Zdzisław Zembura uzyskał tytuł naukowy profesora zwyczajnego nauk chemicznych.

W 1980 roku. Prof. Zdzisław Zembura został powołany na kierownika Zakładu Hydrometalurgii.

W latach 1981–1986 prof. Zdzisław Zembura był głównym koordynatorem Programu Rządowego.

W ramach projektu badawczego pt. „Przemiany fizykochemiczne granic fazowych podczas ługowania stopów metalicznych”, zagadnienia kinetyki i mechanizmów zostały rozszerzone na stopy metaliczne (mosiądze α , β). Mechanizm roztwarzania stopów jest zależny od rodzaju elektrolitu. W kwaśnych roztworach nie posiadających własności kompleksujących, utleniających, oraz nie zawierających utleniaczy (np. rozpuszczonego tlenu) roztwarzanie mosiądzów jest selektywne tzn. do roztworu przechodzi wyłącznie cynk. Roztworzenie mosiądzów przebiega wyłącznie z depolaryzacją wodorową. Wśród stałych produktów tego procesu stwierdzono obecność wodorku miedzi. Stanowiło to nowość naukową.

Wprowadzenie do roztworu utleniaczy, np. rozpuszczonego tlenu, radykalnie zmienia bieg procesów samorzutnego roztwarzania mosiądzów. Roztworzenie składników stopu staje się jednoczesne. Następnie – po nagromadzeniu się w roztworze dostatecznej ilości składnika bardziej elektrododatniego – wystąpić może reakcja cementacji.

W przypadku zastosowania elektrolitów o własnościach kompleksujących (amoniak, kwas solny), na wymienione procesy cząstkowe roztwarzania miedzi i cynku, nakładają się reakcje autokatalityczne. Wyniki ukazały się w postaci wielu publikacji np. „Journal of Applied Electrochemistry”, 20, 365 (1990); „Polish Journal

of Chemistry”, 68, 391 (1994); „Corrosion Science”, 38, 337 (1996) a także były przedmiotem trzech pomyślnie zakończonych doktoratów. Badania te realizowano w latach 1986–1990 w ramach projektu badawczego. Powstał on w wyniku współpracy zespołów, kierowanych przez profesorów: Z. Zembury (AGH), W. Charewicz (Politechnika Wroclawska) oraz A. Pomianowskiego (Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie).

Prof. Zdzisław Zembura, w latach 1985–1990, był delegatem Polski w IUPAC, w sekcji elektrochemii.

Biorąc udział w pracach Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie dał się poznać jako autorytet naukowy i człowiek o wybitnej osobowości, wyróżniający się celnością i wnikliwością w formułowaniu swych opinii oraz śmiałością i otwartością odrzucającą środowiskowe lub polityczne koniunkturalizmy.

Twarde życie formowało i hartowało osobowość prof. Zdzisława Zembury. Młodość przeżył w trudnych warunkach materialnych. Już w początkach okupacji, będąc jeszcze uczniem, włączył się w działalność konspiracyjną – aresztowanie, ucieczka z więzienia, ukrywanie się z fałszywymi dokumentami, oddział partyzancki AK.

Prof. Zdzisław Zembura był człowiekiem odważnym i bezkompromisowym. Nie ukrywał swoich poglądów, bardzo często zasadniczo różniących się od narzucanych przez ówczesne władze. Niejednokrotnie spotykały Go za to przykrości. Niezależność myśli i działań Profesora ujawniały się szczególnie wyraźnie w sytuacjach kryzysowych: w okresie dramatycznych wydarzeń 1968 roku, kiedy był dziekanem, w okresie powstawania Solidarności, której był współzałożycielem w AGH, w okresie stanu wojennego w wielokrotnych interwencjach na rzecz zatrzymanych studentów etc.

Prof. Zembura był wybitną osobistością w wielu dziedzinach. Przede wszystkim był uczonym o ogromnej wiedzy i olbrzymim autorytecie. Był znany szeroko nie tylko w kraju lecz także zagranicą.

Profesor stworzył własną szkołę elektrochemii, hydrometalurgii i inżynierii materiałowej. Był mistrzem bardzo wymagającym. Dziękujemy Ci za to Profesorze. Kształcił jednak nie tylko kadrę akademicką ale także wiele roczników studentów. Profesor lubił wykladać i czynił to świetnie.

Profesor Zembura uczestniczył w pracach Rad Naukowych PAN w Warszawie i w Krakowie.

Posiadał wyjątkowo dużą umiejętność spostrzegania błędnych, czy też nieścisłych interpretacji danych doświadczalnych. Stąd też Jego recenzje były bardzo cenne i miały decydujące znaczenie, zwłaszcza w pracach Centralnej Komisji Kwalifikacyjnej.

Profesor ściśle współpracował z naukowcami z poza naszej Uczelni. Należy tu wymienić takie ośrodki jak: PAN w Krakowie i w Warszawie, Uczelnie we Wrocławiu i na Śląsku. Spotykaliśmy się na wspólnych konferencjach, sympozjach.

Był wybitnym humanistą, znanym z szerokich zainteresowań, zwłaszcza w dziedzinach: współczesnej literatury światowej, historii, przyrody itp.

W osobie Prof. dr hab. Zdzisława Zembury nauka straciła wybitnego Uczzonego.

CLICK CHEMISTRY – CZYŻBY REWOLUCJA W SYNTEZIE ORGANICZNEJ?

CLICK CHEMISTRY – A REVOLUTION IN ORGANIC SYNTHESIS?

Karol Kacprzak

*Zakład Stereochemii Organicznej, Wydział Chemii,
Uniwersytet im. A. Mickiewicza,
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
e-mail: karol.kacprzak@gmail.com*

Abstract

1. Koncepcja chemii *click*
 2. 1,3-Dipolarna cykloaddycja Huisgena – modelowa reakcja *click chemistry*
 - 2.1. Zastosowania w chemii medycznej i biologii molekularnej
 - 2.2. Zastosowania w chemii materiałów
 - 2.3. Zastosowania do modyfikacji produktów naturalnych i związków syntetycznych
 3. Perspektywy
- Piśmiennictwo cytowane
-



Dr Karol Kacprzak w 1973 w Toruniu, ukończył studia chemiczne o specjalności Chemia Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu A. Mickiewicza w Poznaniu (1996). Studiował także indywidualnie (1994–1996) biologię molekularną na Wydziale Biologii UAM. W czasie studiów aktywnie zaangażowany w studencki ruch naukowy, stypendysta programu Tempus (1996, Bari, Włochy). W latach 1996–2002 doktorant na Wydziale Chemii UAM. Pracę doktorską pt. „Diady i triady alkaloidów kory chinowej: nowe modele receptorów i katalizatorów” obronił we wrześniu 2002 (nagroda Sigma-Aldrich i PTCh, 2003). Laureat akcji stypendialnej tygodnika Polityki „zostańcie z nami” (2002) oraz stypendysta Miasta Poznania (2002) i Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (2004). Autor i współautor 14 publikacji naukowych, monografii oraz licznych artykułów popularnonaukowych i publicystycznych.

Zainteresowania naukowe obejmują nowoczesną syntezę organiczną, zwłaszcza stereoselektywną, chemię produktów naturalnych, supramolekularną oraz medycyną. Aktywny popularyzator nauki i wykładowca oraz nauczyciel chemii w klasie Międzynarodowej Matury (II LO Poznań).

ABSTRACT

In 2001 prof. K.B. Sharpless from Scripps Institute has announced a new idea for an easier and faster molecular discovery, named *click chemistry*. This concept bases on the following observations:

- currently organic chemists invest too much effort in assembling the structure, although it is the function that is sought. The function can be also found in molecules that are more easy to synthesise.

- nature prefers carbon-heteroatom bond formation and most biomolecules are formed from small building blocks containig and connected by such bonds. Thus, the focus should be given to the efficient carbon-heteroatom bond formation.

- estimated pool of potential drug-like molecules (<500 Da, <30 non-hydrogen atoms, only C, H, O, N, S, P, F, Cl, Br, stable at room temperature, in the presence of water and air) is between 10^{62} – 10^{63} . This is the space for exploration.

Click chemistry embraces therefore a set of powerfull reactions which must be modular, wide in scope, highly yielding, generating easily removable byproducts (with no need for chromatographic purification) and stereoselective. These reaction should be also insensitive to oxygen and water and preferably carried out under simple conditions. Click reactions achieve their efficiency due to the high thermodynamic driving force, usually greater than > 20 kcal/mol (thus can be recognized as *spring-loaded for a single trajectory*). Examples of these reactions include: nucleophilic opening of strained rings (epoxides, aziridines), cycloadditions (e.g. 1,3-dipolar or Diels-Alder type reaction), additions to carbon-carbon multiple bond (epoxidation, dihydroxylation, Michael addition) and some types of carbonyl chemistry (Scheme 1).

An illustration of this concept is multigram 4-step synthesis of products **2a** and **2b** (Scheme 2) without the use of chromatography. *Click chemistry* idea was discussed in detail by Sharpless in [1] and [4].

Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition is *cream of the crop* of various click reactions and was used in many notable applications of click chemistry concept, highlighted in this review. This reaction is strongly thermodynamically activated (35–50 kcal/mol), modular and of wide scope, it shows also perfect atom economy and provides products with high yield after usually simple workup. Moreover, due to the stability of reactants and 1,2,3-triazoles to various reactions conditions, including oxygen and water, this cycloaddition can be carried out in water [7–10].

Target guide synthesis combined with 1,3-dipolar Huisgen reaction was used for finding new, most potent (active in femtomolar concentration) acetylcholine esterase inhibitors (Scheme 4) [14–15] and carbonic anhydrase inhibitors **5a,b** (Scheme 5) [16]. Other inhibitors developed by synthesis and screening of 1,2,3-triazole libraries include α -1,3-fukosyltransferase VI (Scheme 6) [17], HIV-protease (Scheme 7) [18]. 1,3-Dipolar cycloaddition was also used for modification of antibiotic tyrosidine [19] and vancomycine [20] and the modified products **10a,b**

and **11a,b** exhibit better therapeutic index and activity respectively. Important applications of Huisgen reaction in molecular biology include bioconjugation and labeling techniques. Cowpea virus was efficiently labeled by fluorescein derivatives (Scheme 8) [22] and cell surfaces were decorated by various biotin derivatives (Scheme 9) [23–24] using appropriate azide-alkyne components. Click chemistry in this field was also used for designing new methods for labeling protein (Scheme 10) [25–26], *in vitro* or *in vivo* protein profiling (Scheme 11) [27] and DNA sequencing (Scheme 12) [28].

Many important applications of 1,3-Huisgen cycloaddition are found in material chemistry. These include efficient synthesis of dendrimers without the use of chromatography (Scheme 13) [31] or dendronised polymers (Scheme 14) [32]. 1,2,3-Triazole linker formation was utilised for functionalisation of poly(norbornenes) (Scheme 15) [33], modular copolymer synthesis (Scheme 16) [34] and silicon wafers [37] or gold surface [38] modification (Scheme 18). 1,3-Dipolar cycloaddition was also used in the synthesis of new fluorescent coumarins **54** [39], two-photon absorption chromophores **55** [40] and water-soluble calixarenes **56** [41].

Huisgen reaction was recently widely explored for modification of natural products and biomolecules and many interesting 1,2,3-triazole derivatives of sugars, aminoacids and peptides, lipids, steroids and alkaloids were synthesised (**62–74**) [29,42–52].

In summary, in a relatively short period of time after its introduction, *click chemistry* concept was widely approved in various areas and resulted in many important applications. Thus it can be regarded as a versatile toolbox for „production of molecular properties”.

Key words: organic synthesis, 1,3-dipolar cycloaddition, click chemistry

Słowa kluczowe: synteza organiczna, 1,3-dipolarna cykloaddycja, chemia *click*

Motto: „*The most fundamental and lasting objective of synthesis is not production of new compounds, but production of properties*”

George S Hammond 1968

1. KONCEPCJA CHEMII CLICK

W roku 2001 profesor K. Barry Sharpless z Instytutu Scripps, laureat nagrody Nobla z roku 2001, ogłosił pracę w „*Angewandte Chemie*” [1], w której stwierdza, że jeden z głównych celów syntezy organicznej jakim jest synteza związków o pożądanym właściwościach („wytwarzanie właściwości”) może być zrealizowany w prostszy niż dotychczas sposób. Celem moim jest przedstawienie koncepcji Sharplessa oraz wybranych przykładów jej zastosowań w różnych obszarach chemii. Zanim jednak to uczynię chcę podkreślić, że mimo spektakularnego rozwoju syntezy organicznej nie ma jednej efektywnej drogi „wytwarzania właściwości” a w ostatnich latach jedynie chemię kombinatoryczną połączoną z technikami wysokowydajnych badań przesiewowych (ang. *high throughput screening*) uznać można za przełom [2]. Punktami wyjścia dla nowatorskiej koncepcji Sharplessa, nazwanej *click chemistry*¹ są następujące obserwacje:

1. Chemicy organicy „przeinwestowują” strukturę, ponieważ poszukiwane przez nich właściwości mogą być także obecne w związkach łatwych do syntezy. Zatem próby syntez złożonych produktów naturalnych, ich analogów, rozwijanie reakcji trudnych do kontrolowania lub izolacji produktów są krętą i wyboistą drogą syntezy, tak w wymiarze efektywności, czasochłonności jak i kosztów. Przykładami mogą być syntezy przeciwrakowego taksolu i taksanów (kilka lat pracy) czy popularna reakcja aldolowa, która jest słabo „napędzana” termodynamicznie.

2. Natura preferuje syntezę wiązań węgiel–heteroatom i większość biomolekuł np. biopolimerów złożona jest z małych bloków zawierających i połączonych ze sobą za pomocą takich właśnie wiązań. Zatem punkt ciężkości syntezy powinien przesunąć się w kierunku efektywnego tworzenia wiązań węgiel–heteroatom.

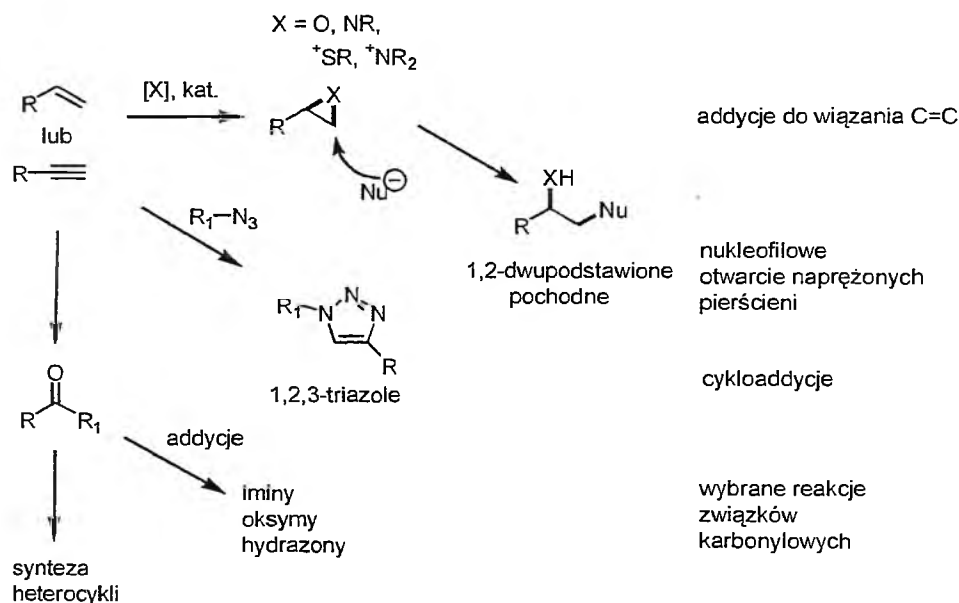
3. Według szacunków pula potencjalnych kandydatów na leki, obejmująca części o masie poniżej 500 daltonów, poniżej 30 atomów (bez wodoru), zawierające tylko atomy C, H, O, N, S, P, F, Cl lub Br, trwałych w temperaturze pokojowej oraz odpornych na wodę i tlen, wynosi 10^{62} – 10^{63} , z czego otrzymanych zostało około 10^6 – 10^7 [3]. To winna być przestrzeń do eksploracji przez syntetyków!

Czymże zatem jest koncepcja *click chemistry*? Jest to synteza złożonych związków organicznych, które można łatwo otrzymać stosując pulę reakcji, które charakteryzuje:

¹ Termin *click chemistry* stanowi trudną do oddania w języku polskim grę słów ponieważ angielskie *click* oznacza zarówno „zatrząsk” jak i „przypase sobie do gustu”. Opisowo należałoby to tłumaczyć jako „chemia skutecznych reakcji”. Może ktoś z szanownych Czytelników zaproponuje krótkie dobrze brzmiące tłumaczenie?

- wysoka wydajność
- niechromatograficzne metody oczyszczania produktów i brak trudnych do oddzielenia składników mieszanin reakcyjnych
- wysoka ogólność (ważna przy otrzymywaniu dużych bibliotek związków z różnych substratów posiadających odpowiednie grupy reaktywne)
- proste warunki prowadzenia (preferowana woda lub dostępne rozpuszczalniki jako media reakcyjne, produkty trwałe w warunkach fizjologicznych – woda, tlen)
- stereospecyficzność (ale niekoniecznie enancjoselektywność).

Tak wyselekcjonowany zbiór reakcji stanowi po prostu zestaw wydajnych narzędzi do syntezy². Warto zwrócić uwagę, że w przypadku syntezy zadanych z góry struktur nacisk położony jest na cel i często reakcje problematyczne także muszą zostać włączone do syntezy a podane wyżej kryteria są brane pod uwagę jedynie w miarę możliwości.

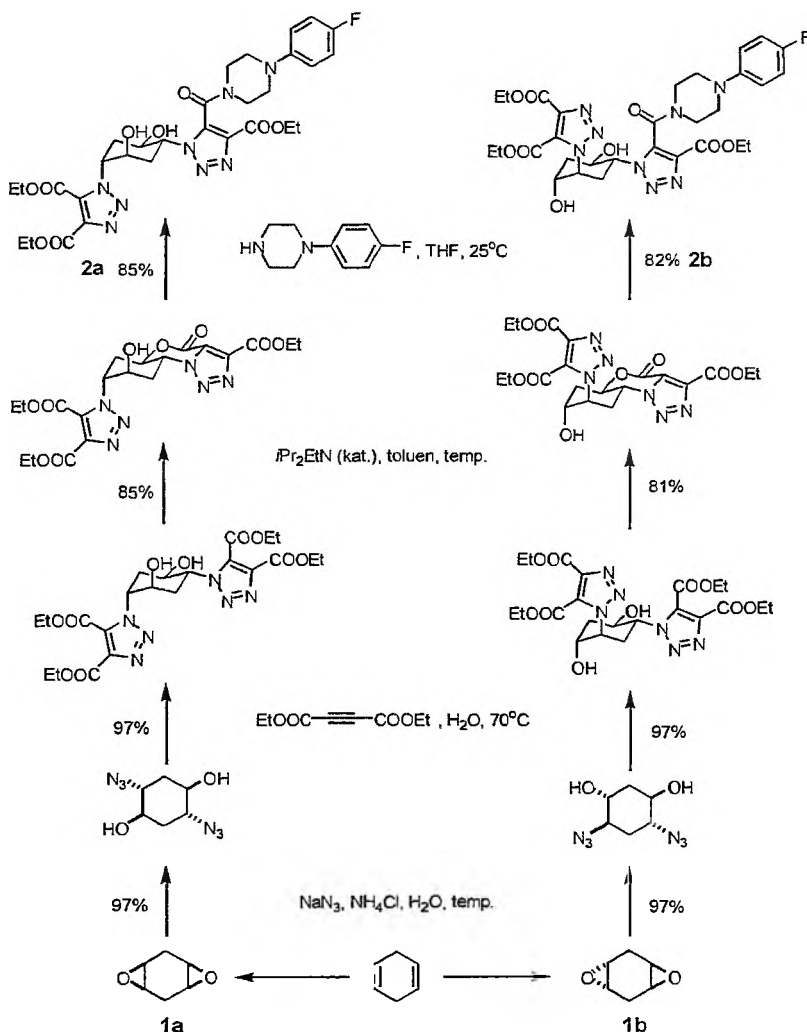


Schemat 1

Jakie reakcje spełniają zatem kryteria zadane przez Sharplessa? Ich cechą wspólną jest silna aktywacja termodynamiczna, zwykle wynosząca powyżej 20 kcal/mol, która jest odpowiedzialna za wysoką wydajność i szybkość oraz selektywność

² Interesującym jest, że wiele reakcji spełniających wymogi *click chemistry* można odszukać w starszej literaturze chemicznej dotyczy to zwłaszcza warunków prowadzenia reakcji oraz metod izolowania produktów (brak chromatografii).

(a substraty traktować można jako „naładowane energią”, ang. *spring-loaded*). Przykładami takich transformacji są przedstawione na Schemacie 1 reakcje nukleofilowego otwarcia naprężonych trójczłonowych pierścieni (epoksydy, azyrdyny itp.), cykloaddycje (np. 1,3-dipolarna oraz reakcje typu Dielsa-Aldera), addycje do wiązań wielokrotnych (epoksydowanie, dihydroksylowanie, reakcja Michaela) oraz wybrane typy addycji do grupy karbonylowej (np. synteza moczników, oksymów, imin, amidów, niektórych heterocykli).



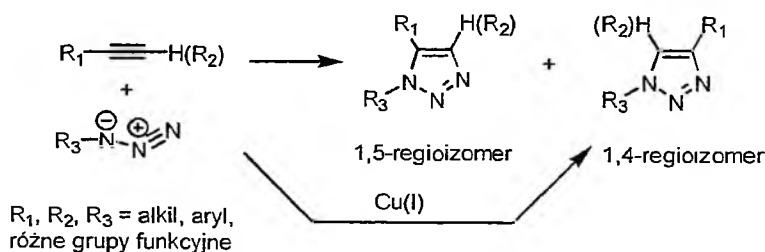
Schemat 2

¹ Jakkolwiek znana, reakcja ta nie zyskała szerokiego uznania ze względu na niechęć chemików organicznych do pracy z azydkami organicznymi, które jako cząsteczki wysokoenergetyczne mogą być w pewnych warunkach wybuchowe

Ilustracją łatwej syntezy złożonych związków w koncepcji *click chemistry* jest przedstawione w pracy Sharplessa (Schemat 2) przekształcenie epoksydów **1a** i **1b** w dwa izomeryczne produkty **2a** i **2b** zrealizowane w czterech etapach, w wielogramowej skali, bez stosowania chromatografii jako metody izolacji i oczyszczania związków. Wyczerpujące omówienie innych reakcji należących do puli *click chemistry* oraz innych aspektów tej koncepcji znajduje się w cytowanej pracy Sharplessa [1] oraz [4].

2. 1,3-DIPOLARNA CYKLOADDYCJA HUISGENA – MODELOWA REAKCJA *CLICK CHEMISTRY*

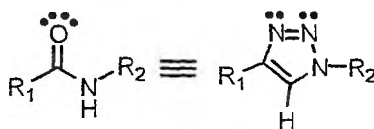
Jakkolwiek wiele jest reakcji spełniających kryteria koncepcji *click chemistry*, bez wątpienia 1,3-dipolarna cykloaddycja Huisgena stała się głównym narzędziem, przy pomocy którego zademonstrowano jej użyteczność. Zadecydowały o tym zarówno zalety samej reakcji jak i właściwości produktów – 1,2,3-triazoli. Reakcja ta zachodząca między azydkami a alkinami z wysoką aktywacją termodynamiczną (35–50 kcal/mol), została opisana już w roku 1963 przez Huisgena [5] i jest stosowana w chemii heterocykli jako podstawowa droga syntezy 1,2,3-triazoli (Schemat 3), które same wykazują szereg interesujących właściwości m.in. cytostatycznych, wirowstatycznych, przeciwbakteryjnych i innych [6]³.



Schemat 3

Zaletami tej reakcji poza wymienionymi wyżej, jest kompatybilność grup funkcyjnych, odporność tak substratów jak i produktów na wodę, tlen, hydrolizę oraz większość reakcji metabolicznych (1,2,3-triazole nie występują w przyrodzie).

1,2,3-Triazole traktowane mogą być jako sztywne analogi wiązania amidowego i pomimo trwałości i obojętności stanowić mogą aktywny farmakofor charakteryzujący się dużym momentem dipolowym oraz zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych (słaby akceptor) oraz asocjatów warstwowych (ang. *stacking*).



Pewną niedogodnością reakcji cykloaddycji Huisgena była kontrola regioselektywności, ponieważ w reakcjach termicznych na ogół powstaje mieszanina obu regioizomerów, jedynie dla sterycznie zatłoczonych substratów preferencyjnie obserwuje się powstawanie 1,4-regioizomeru [5, 6]. Problem ten ostatnio został z sukcesem rozwiązany przez zespoły Meldala i Sharplessa dla reakcji z udziałem terminalnych alkinów, poprzez zastosowanie katalizatorów – kompleksów miedzi (I) generowanych *in situ*, w których obecności powstaje wyłącznie lub w dużym nadmiarze tylko 1,4-regioizomer a dodatkowo szybkość reakcji rośnie o około 10^6 razy [7].

Reakcję tę prowadzi się we wodzie [8] lub mieszaninach woda-alkohole, THF ale można też zastosować inne media np. surowicę krwi [7d] a produkty reakcji na ogół oddziela się przez proste sączenie. Interesujące warianty syntetyczne cykloaddycji Huisgena obejmują wykorzystanie mikrofal [9], reakcje w jednym naczyniu (ang. *one-pot*) z generowaniem potencjalnie niebezpiecznych azydków *in situ* [10], syntezy na nośnikach [11] oraz reakcje wieloskładnikowe połączone z cykloaddycją [12].

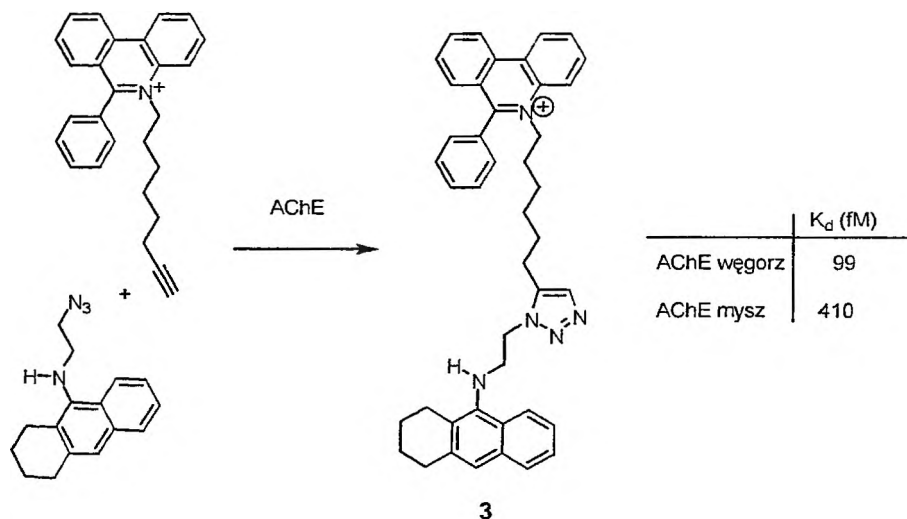
2.1. ZASTOSOWANIA W CHEMII MEDYCZNEJ I BIOLOGII MOLEKULARNEJ

Poszukiwanie nowych substancji aktywnych biologicznie (kandydatów na leki) jest jedną z najpilniejszych potrzeb chemii medycznej. W obszarze tym projektowanie i synteza inhibitorów enzymów są szczególnie chętnie i intensywnie eksploatowane, ponieważ stosunkowo często można powiązać stan chorobowy z obecnością lub brakiem określonej aktywności enzymatycznej [13].

Interesującym podejściem do syntezy inhibitorów i ligandów (ang. *target guide synthesis*, TGS) jest wykorzystanie enzymu (lub ogólnie biomolekuły) jako matrycy czy naczynia reakcyjnego, w którym następuje najpierw zakotwiczenie odpowiednich fragmentów w miejscu aktywnym a następnie ich reakcja (będąca efektem bliskości i powinowactwa odpowiednich grup funkcyjnych). Jeżeli geometria oraz właściwości elektronowe nowego związku „wyczerpują” wymagania enzymu można spodziewać się uzyskania inhibitora kompetycyjnego⁴. Takie podejście jest stosunkowo rzadko stosowane m.in. ze względu na brak selektywnych reakcji łączenia fragmentów, zanim dotrą one do celu. Wady tej pozbawiona jest 1,3-dipolarna cykloaddycja.

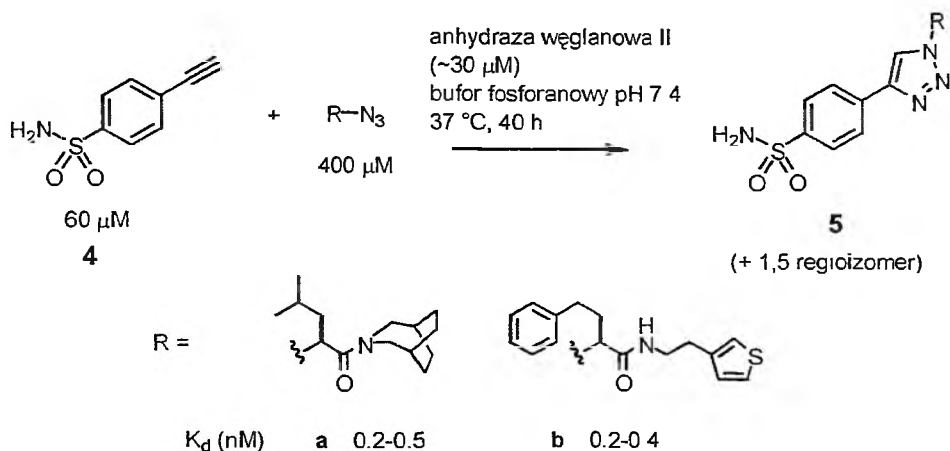
⁴ Taką syntezę inhibitorów enzymów nazywana jest także syntezą samobójczą

Tę strategię wykorzystał Sharpless do opracowania nowych inhibitorów acetylocholinoesterazy (AChE), enzymu ważnego m.in. w patogenezie różnych chorób neurodegradacyjnych. Ponieważ budowa centrum aktywnego była znana, jak również małowymiarowe ligandy wiążące się z jego określonymi domenami (pochodne takryny i kation fenantrydyniowy), Sharpless wykorzystał ich motywy strukturalne do konstrukcji biblioteki azydków i alkinów (razem 98 kombinacji uwzględniając możliwość tworzenia regioizomerów) (Schemat 4). Cykloadycja zachodziła tylko w obecności enzymu, w kierunku tworzenia 1,5-regioizomerów 1,2,3-triazoli, z których część wykazywała silną aktywność, przewyższającą o dwa rzędy wielkości znane inhibitory AChE (najbardziej aktywny okazał się 1,5-regioizomer **3**, działający w stężeniach femtomolowych) [14]. Badania krystalograficzne kompleksu **3** z enzymem wykazały perfekcyjne dopasowanie inhibitora do wnęki enzymu dzięki udziałowi wiązań wodorowych i oddziaływań stakingowych. Kontynuacja badań doprowadziła Sharplessa do odkrycia innych porównywalnie silnych inhibitorów AChE [15].



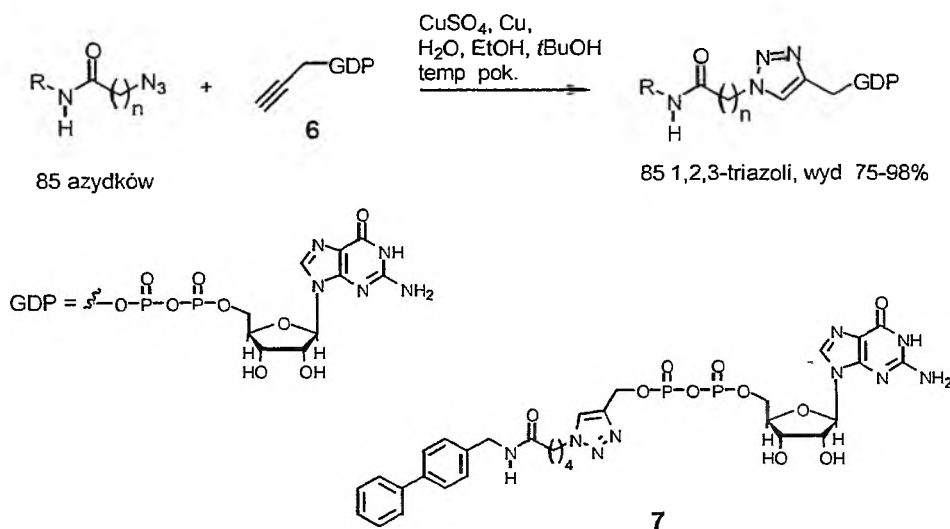
Schemat 4

Strategia TGS z użyciem 1,3-dipolarnej cykloadycji została wykorzystana przez Kolba do opracowania inhibitorów anhidrazy węglanowej. Komponentem alkinowym o wysokim powinowactwie do enzymu została pochodna benzenosulfonamidowa **4**, ponieważ 4-karboksybenzenosulfonamidy znane są jako inhibitory anhidrazy, natomiast zmiennymi fragmentami były 24 azydki należące do sześciu różnych klas związków (Schemat 5). I tym razem wśród otrzymanych 1,2,3-triazoli znalazły się związki, które w doświadczeniach *in vitro* wykazywały bardzo wysoką aktywność hamującą anhidrazę węglanową np. **5a** i **5b**, działające w stężeniach nanomolowych [16].



Schemat 5

1,3-dipolarna cykloaddycja Huisgena została także wykorzystana do znalezienia inhibitorów α -1,3-fukozylotransferazy VI, enzymu przenoszącego L-fukozę z α -1,3-fukozyldifosforanu guanozyny na akceptor cukrowy. Reakcja ta stanowi ostatni etap biosyntezy różnych cukrów, glikoprotein oraz glikolipidów, które zaangażowane są w szereg istotnych dla organizmu procesów np. embriogenezę, odpowiedź immunologiczną, rozpoznanie komórkowe czy migracje komórek.

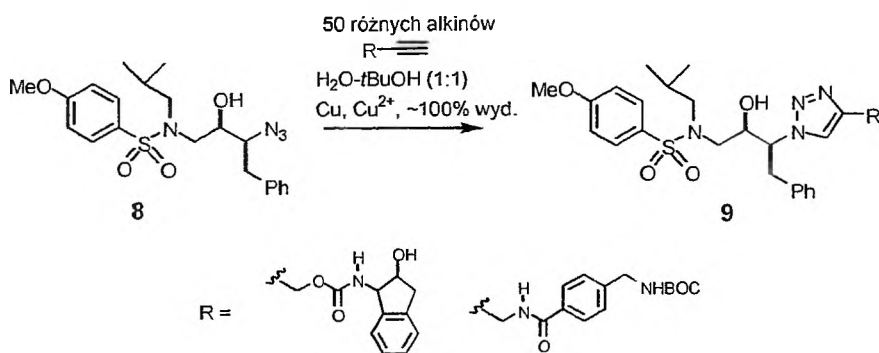


Schemat 6

Strategia zastosowana przez Wonga i Sharplessa polegała na syntezie biblioteki 1,2,3-triazoli, z pochodnej propargilowej 6 zawierającej istotny dla wiązania

z enzymem fragment GDP oraz 85 różnych, lecz łatwo dostępnych syntetycznie azydków (Schemat 6). Reakcję cykloaddycji prowadzono we wodzie, bez konieczności blokowania jakichkolwiek grup ochronnych a otrzymane roztwory produktów poddawano bezpośrednio testom enzymatycznym. Produkt 7 okazał się być aktywnym inhibitorem ludzkiej α -1,3-fukozylotransferazy VI, działając na poziomie nM ($K_i = 62 \pm 3$ nM). Stanowi to sukces, jako że najlepsze z wcześniej opisanych inhibitorów działały w stężeniach mikromolowych [17].

Poszukując nowych inhibitorów proteazy wirusa HIV Wong otrzymał bibliotekę 1,2,3-triazoli wychodząc z azydku 8 będącego analogiem znanego inhibitora – Amprenawiru oraz 50 różnych alkinów (Schemat 7). Również w tym przypadku otrzymane wodne roztwory produktów poddawano bezpośrednio testom enzymatycznym. Związki 9a i 9b wykazują dobrą aktywność (nM) hamującą wobec 4 rodzajów proteaz HIV [18].



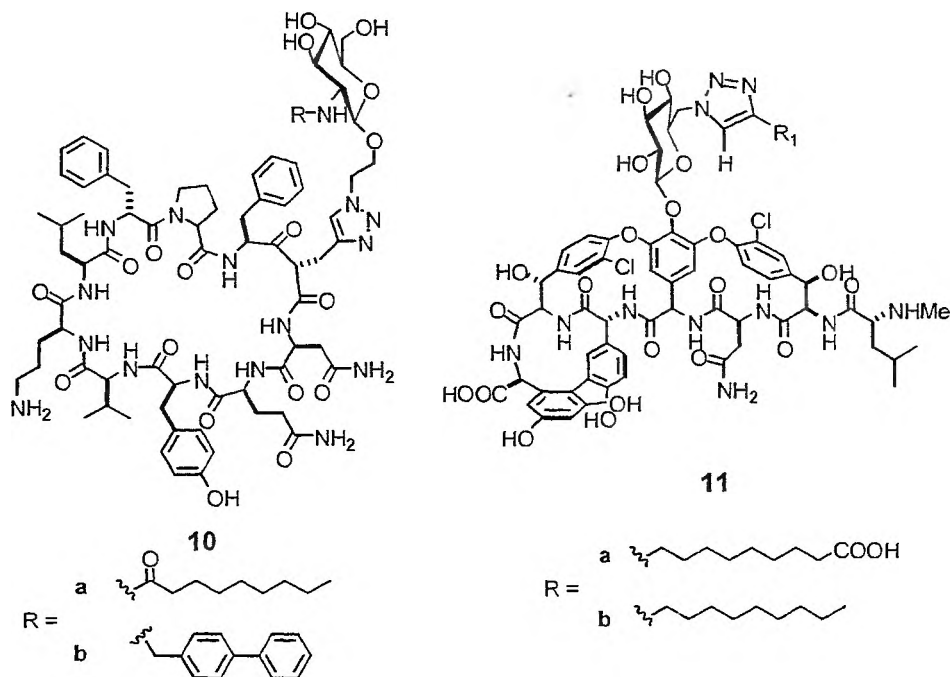
Schemat 7

Jak wskazują zaprezentowane przykłady jedna efektywna reakcja (w ramach koncepcji *click chemistry*) może być właściwym i szybkim narzędziem do syntezy aktywnych inhibitorów enzymów, przy czym interesujące aktywności zostały znalezione w stosunkowo niewielkich bibliotekach 1,2,3-triazoli.

Inną ważną drogą poszukiwania nowych farmaceutyków lub optymalizacji działania istniejących jest modyfikacja znanych, aktywnych biomolekuł a sukces takiego podejścia w znacznym stopniu zależy od efektywności i łatwości syntezy pochodnych.

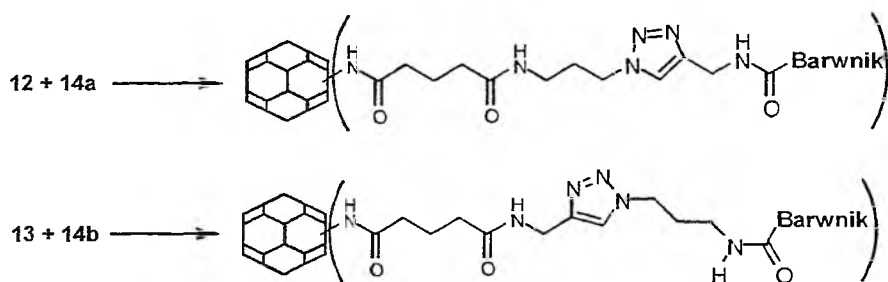
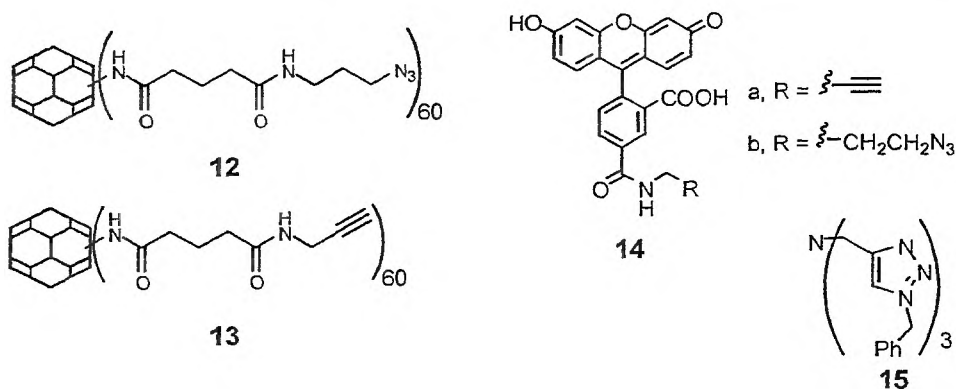
Zespół Walsh wykorzystał reakcję Huisgena do przyłączania cukrów do mono-, di- i tripropargilowych cyklicznych peptydów – analogów antybiotyku tyrosydyny, która mimo dużej aktywności przeciwdrobnoustrojowej i braku powstawania lekooporności odznacza się niestety toksycznością dla ssaków. Łącznie otrzymano 247 glikopeptydów, z których dwa związki 10a i 10b wykazały sześciokrotny wzrost indeksu terapeutycznego (zmniejszonej toksyczności) przy niezminionej aktywności antybiotycznej [19].

Bibliotekę 24 pochodnych 1,2,3-triazolowych antybiotyku wankomycyny syntezował Thorson. Wśród nich dwa związki **11a** i **11b** wykazały nieco lepszą niż wankomycyna aktywność wobec trzech szczepów bakterii [20].



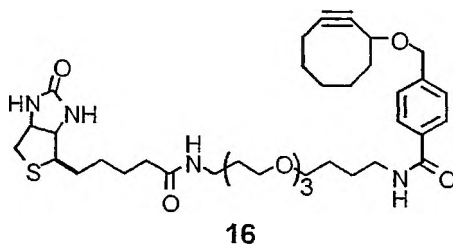
Kolejną grupą zastosowań reakcji Huisgena są techniki biokoniugacji (znacznikowania) stosowane w biologii molekularnej do analizy biocząsteczek lub śledzenia przemian biochemicznych [21]. Wymagania w stosunku do narzędzia jakim jest reakcja chemiczna są tutaj szczególnie wysokie zwłaszcza, że dotyczą nietrwałych biocząsteczek, złożonych mieszanin, niskich stężeń, wreszcie środowiska wodnego i badań *in vivo*.

Fokin i Finn zademonstrowali, że cykloaddycja może być wykorzystana do znakowania płaszcza białkowego wirusa fasoli (*Vigna unguiculata*). Kapsyd tego wirusa zbudowany jest z 60 identycznych jednostek białkowych, które zostały sfunkcjonalizowane poprzez reszty lizyny grupami azydowymi **12** lub acetylenowymi **13** a następnie poddane reakcji cykloaddycji z odpowiednimi pochodnymi fluorosceiny (**14a** lub **14b**). Optymalizacja warunków zapewniła ilościową wydajność znakowania a zastosowanie pomocniczego liganda **15** chroniło przed rozpadem znakowanego płaszcza białkowego (Schemat 8) [22].

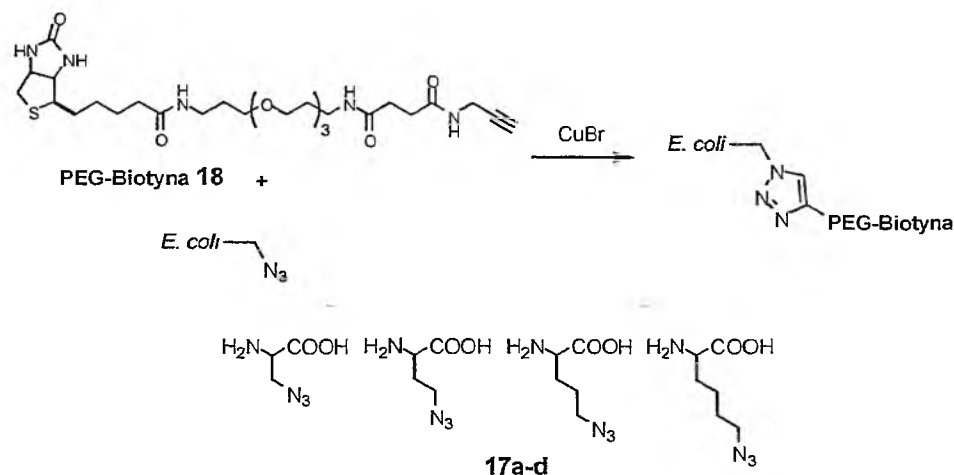


Schemat 8

Pomysłową metodę znakowania biomolekuł *in vivo* za pomocą 1,3-dipolarnej cykloaddycji opracował zespół Bertozziego. Ponieważ należało wyeliminować użycie soli miedzi jako katalizatorów cykloaddycji ze względu na ich toksyczność dla organizmów oraz reaktywnych alkinów (zawierających grupy elektronowyciągające) wskutek ich nieselektywnej reaktywności np. wobec nukleofilów biologicznych, aktywację alkinu osiągnięto przez zastosowanie naprężonego cykloalkinu **16**. W cyklooktynie (najprostszy cykloalkin) deformacja kątów wynosi 163° (180° dla typowego wiązania węgiel-wodór w hybrydyzacji sp) co powoduje wzrost energii wynoszący 18 kcal/mol i silną aktywację w reakcjach z rozerwaniem wiązania potrójnego. **16** został wykorzystany do sprzęgnięcia ze znakowanym azydkiem glikanem (glikoproteina) występującym na powierzchni komórek [23].



Powierzchnia ścian komórkowych *E. coli*, hodowanej na pożywce z azydoaminokwasami **17a-d** jako analogami metioniny, zawiera grupy azydowe, które można łatwo wykryć stosując biotynylowany alkin **18** (Schemat 9) i CuBr jako katalizator cykloaddycji [24].

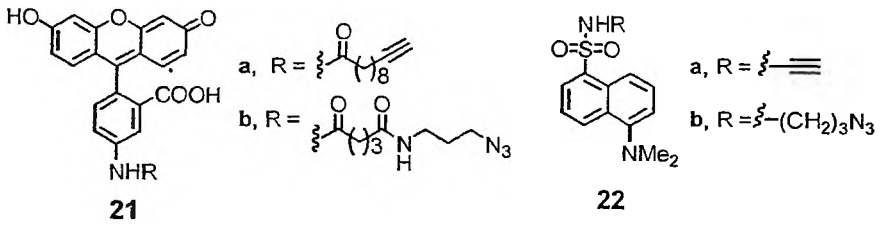
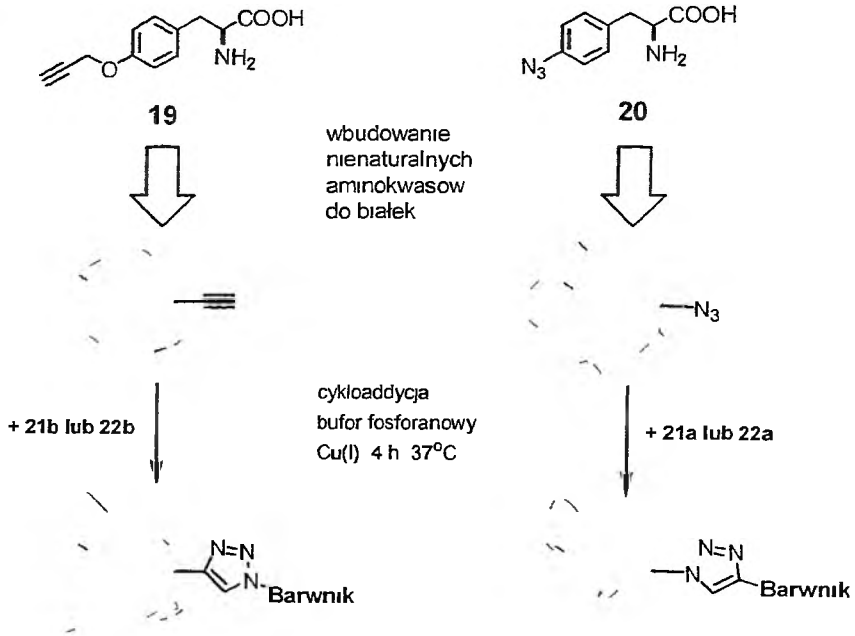


Schemat 9

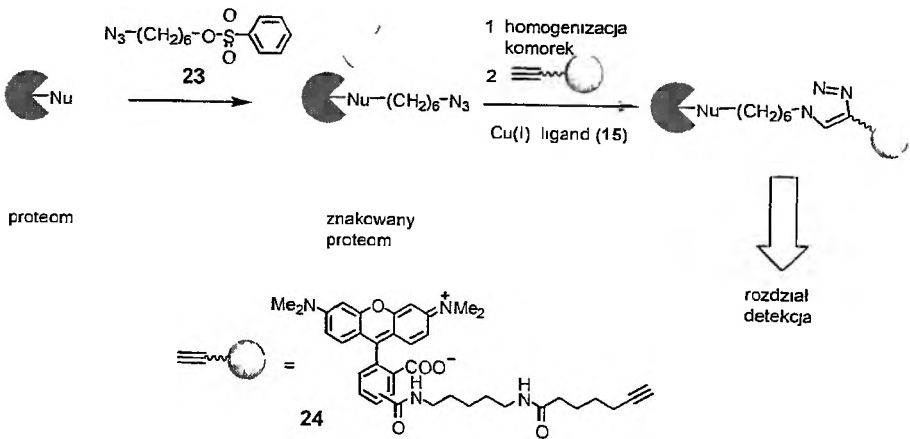
Interesującą metodę znacznikowania białek obejmującą najpierw modyfikację genetyczną organizmu w kierunku zdolności wbudowywania znakowanych azydkiem **19** bądź grupą acetylenową **20** nienaturalnych aminokwasów⁵, z następującą 1,3-dipolarną cykloaddycją odpowiednich pochodnych fluorosceiny **21a-b** i dansylową **22a-b** opisał Schultz (Schemat 10). Znakowanie jest specyficzne, szybkie i nieodwracalne a koniugaty tworzą się przeciętnie z 75% wydajnością [25].

Kolejnym zastosowaniem reakcji Huisgena w obszarze biologii molekularnej jest zaproponowana przez zespół Cravatta nowa metoda profilowania aktywności białek. Profilowanie ma zasadnicze znaczenie w eksploracji proteomu organizmu, wskazując na rolę białek w fizjologii i stanach patologicznych [26]. Koncepcja Cravatta obejmuje reakcje reaktywnego azydotosylanu **23** z biologicznymi nukleofilami (zachodzi ona z różną efektywnością dla różnych biocząsteczek, również *in vivo*). Próby białka znakowane grupami azydowymi poddawane są reakcji cykloaddycji z pochodną acetylenową rodminy **24**. Detekcja koniugatów odbywa się poprzez ich separację elektroforetyczną (SDS-PAGE) i pomiar fluorescencji (Schemat 11) [27]. W przeciwieństwie do konwencjonalnych technik profilowania prezentowana metoda umożliwi znakowanie azydkiem białek *in vivo* (bez homogenizacji) i charakteryzuje się porównywalną lub lepszą czułością.

³ Metoda *in vivo* wbudowywania nienaturalnych aminokwasów do białek szczegółowo opisana jest w pracy L. Wang, P.G. Schultz, *Chem Commun*, 2002, 1-11

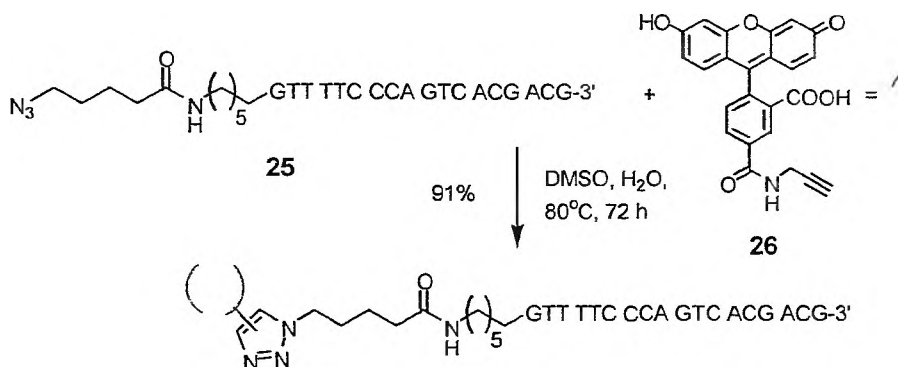


Schemat 10



Schemat 11

Reakcję cykloaddycji między zawierającym grupą azydową polinukleotydem **25** (jego sekwencja stanowiła uniwersalny primer do sekwencjonowania) a pochodną acetylenową fluorosceiny **26** została wykorzystana do opracowania nowej metody sekwencjonowania DNA o rozdzielczości jednego nukleotydu. W przeciwieństwie do konwencjonalnych procedur, reakcję sprzęgania wykonuje się we wodzie a jej produkt stosuje się dalej bez dodatkowego oczyszczania (Schemat 12) [28].

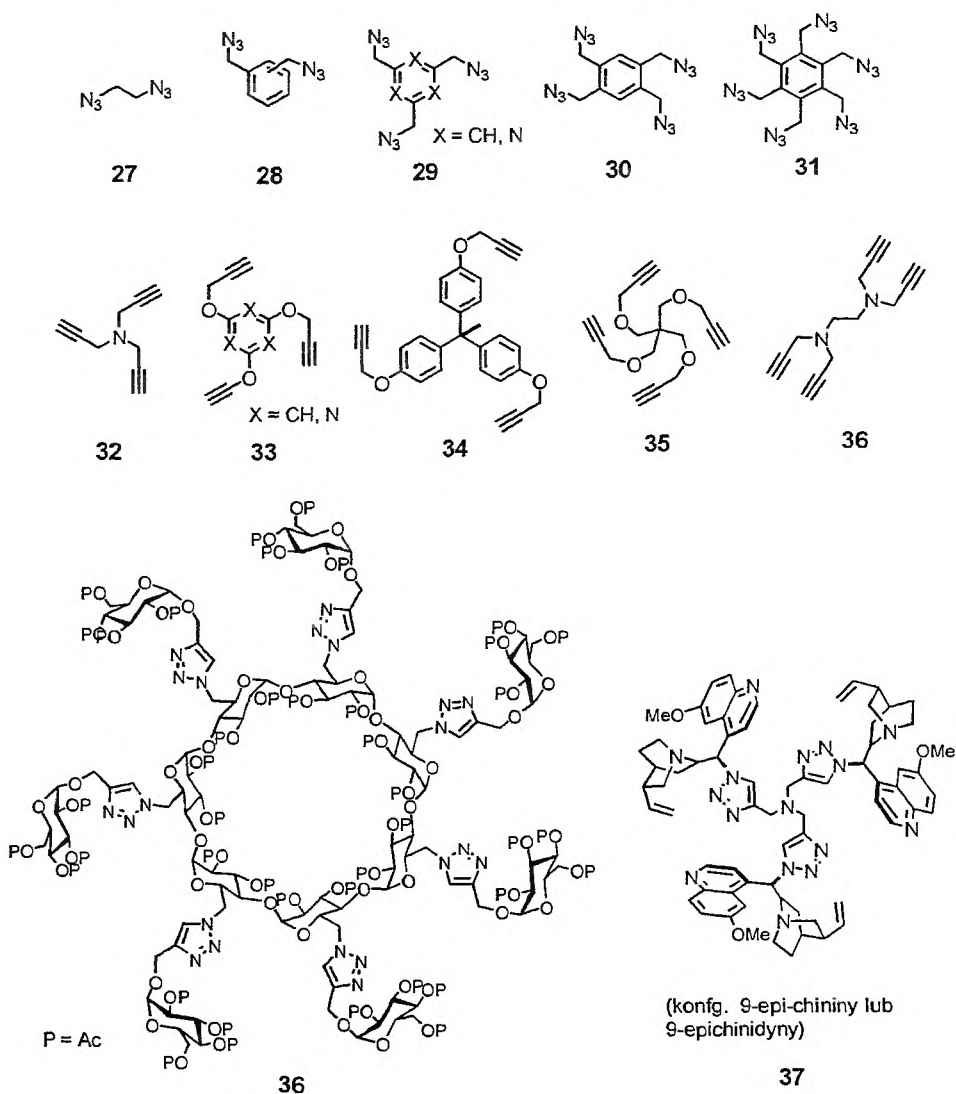


Schemat 12

2.2. ZASTOSOWANIA W CHEMII MATERIAŁÓW

W tej grupie zastosowań cykloaddycji Huisgena znalazły się przede wszystkim reakcje łączenia odpowiednich fragmentów w struktury o zdefiniowanym składzie, geometrii (np. dendrymery) lub funkcjonalizacji (modyfikowane polimery i powierzchnie). Kluczowym w każdym z tych procesów okazała efektywność syntezy łącznika 1,2,3-triazolowego, charakteryzująca się wysoką wydajnością, łatwością prowadzenia i izolacji produktów oraz kompatybilnością z substratami.

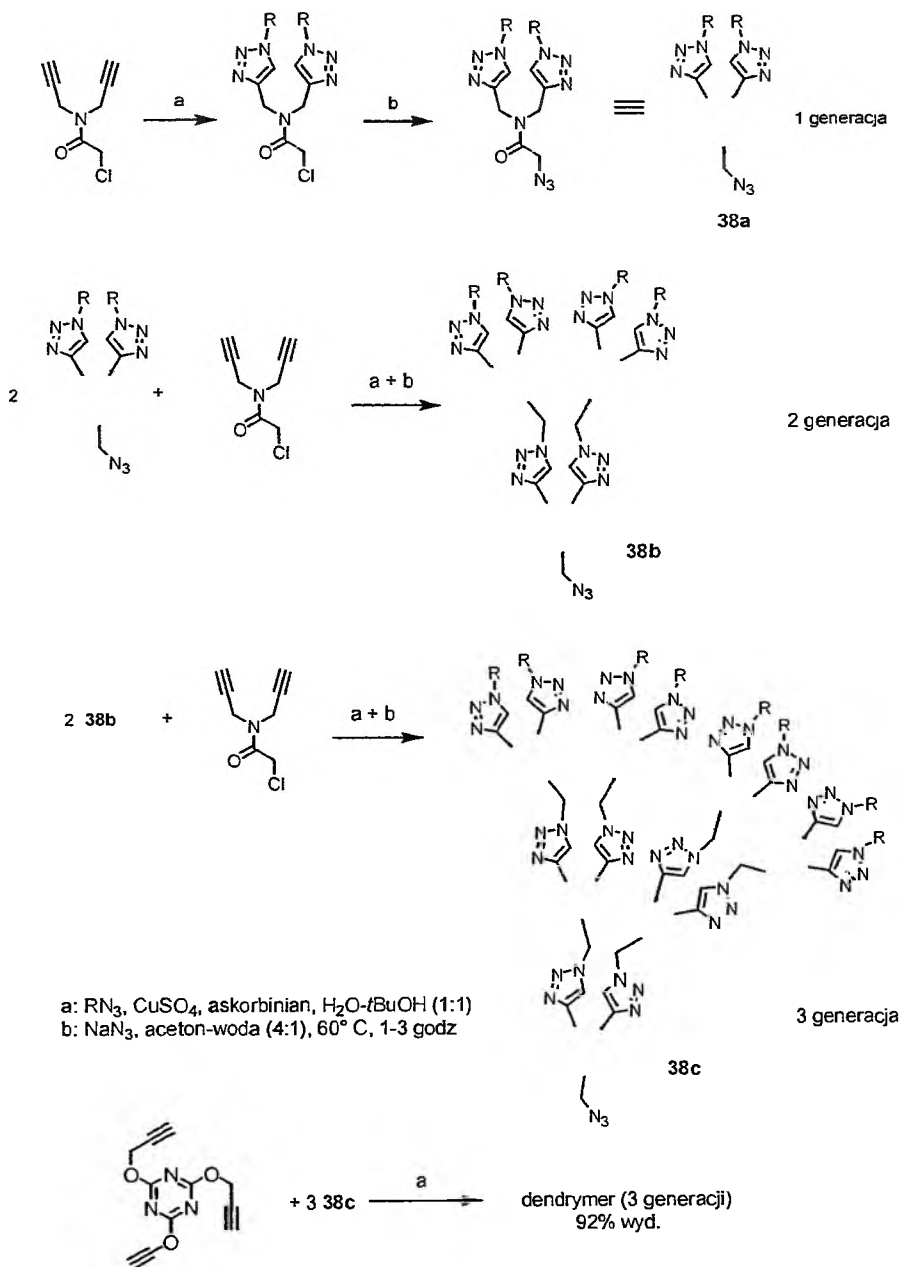
Synteza struktur o narzuconej geometrii zawierających łącznik triazolowy wynika z dostępności odpowiednich bloków budulcowych: np. azydków **27–31** oraz acetylenów **32–35**. Wybór odpowiedniej kombinacji substratów umożliwia syntezę rozmaitych struktur – syntetycznych lub pochodnych produktów naturalnych np. modyfikowanych cyklodekstryn **36** o symetrii C7 [29] lub C3 symetrycznych, trimerycznych pochodnych alkaloidów chinowca **37** [30].



Korzystając z efektywności cykloaddycji oraz dostępności bloków budulcowych, Sharpless zademonstrował niezwykle wydajną i prostą w realizacji drogę otrzymywania dendrymerów (Schemat 13).

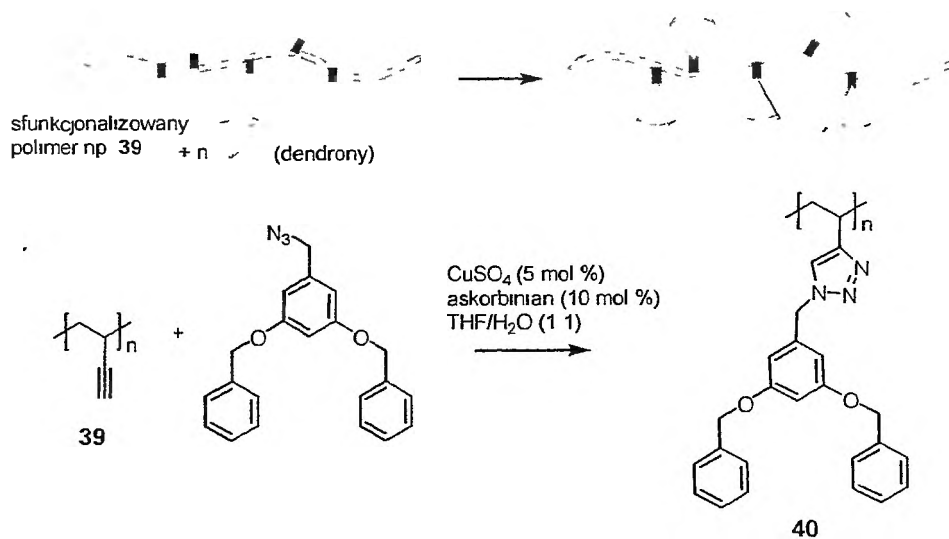
Synteza została realizowana „od zewnątrz do środka” tzn. najpierw przygotowano gałęzie **38a-c**, które po odpowiedniej rozbudowie (do 4 generacji włącznie) łączono z rdzeniem **33**. Wybór azydku w pierwszym kroku umożliwia wprowadzenie dowolnej grupy R obecnej na powierzchni dendrymeru. W stosunku do konwencjonalnych syntez metoda ta nie wymaga nadmiarów monomerów (stosowane są ilości stechiometryczne), ani stosowania chromatografii do oczyszczania (dendrymery do 3 generacji izolowane są przez filtrację) a reakcje zachodzą z wysokimi

wydajnościami (>90%). Dla rozbudowy nierozpuszczalnych w wodnych roztworach dendrymerów stosowano $(\text{PPh})_3\text{CuBr}$ jako katalizator oraz ogrzewanie mikrofalowe [31].



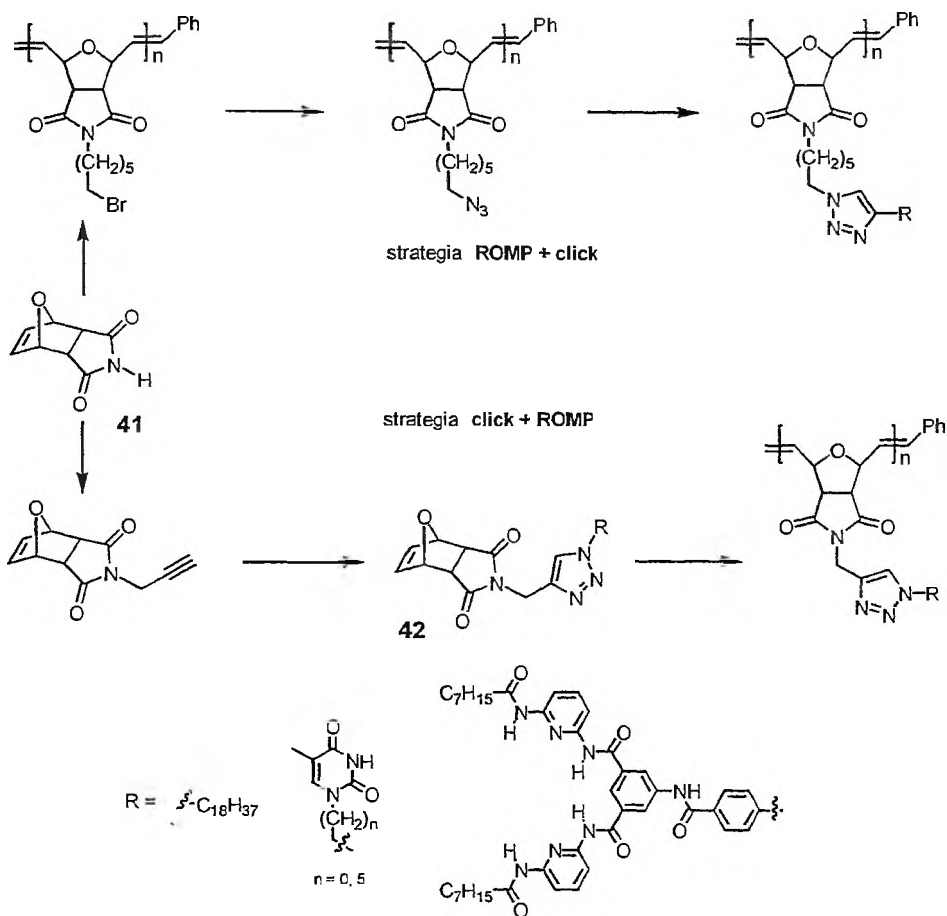
Schemat 13

Rozgałęzione „dendronizowane” polimery **40**, interesujące dla chemii materiałowej i nanotechnologii, zostały otrzymane przez reakcję Huisgena pomiędzy poli(winyloacetylenem) **39** a odpowiednio przygotowanymi azydkami aż do 3 generacji ze średnimi wydajnościami powyżej 98% (Schemat 14) [32]. Jak opisują autorzy taka strategia „dekorowania” polimeru jest efektywniejsza niż stopniowa budowa fragmentów dendrymerowych na polimerze a jej dotychczasowe rzadkie stosowanie wynikało z braków odpowiednich narzędzi syntetycznych.



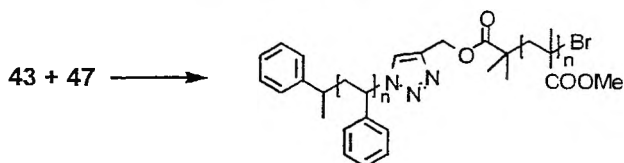
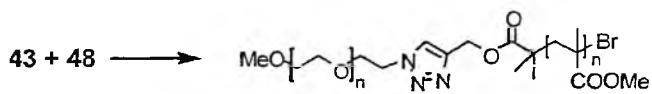
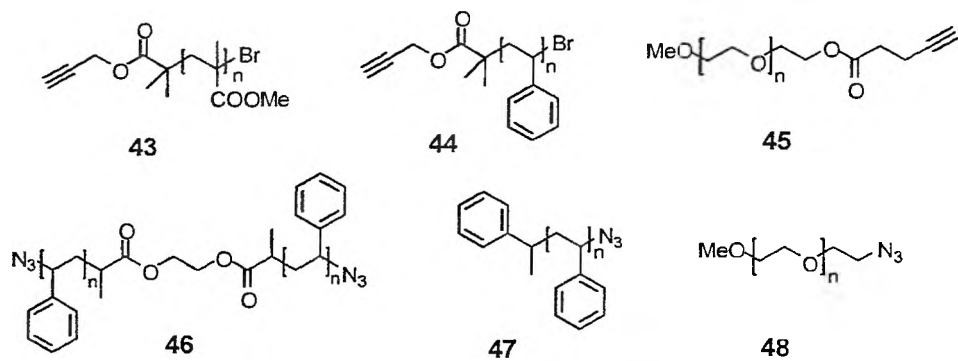
Schemat 14

Dwa interesujące podejścia do modyfikacji poli(norbornenów) zaproponował Binder (Schemat 15). W pierwszym monomer **41** syntezowany jest w reakcji polimeryzacji połączonej z metatetycznym otwarciem pierścienia (ang. ROMP), następnie przekształcony w azydek i poddany cykloaddycji z alkinami, w drugim najpierw modyfikowany zostaje monomer (**42**), który następnie ulega polimeryzacji. Okazuje się, że efektywność obu dróg jest porównywalna a metoda charakteryzuje się dużą ogólnością (w obu przypadkach polimery modyfikowano grupą oktadecylową, tyminą oraz fragmentem oligoamidowym jako donorem i akceptorem wiązań wodorowych). Katalizator Grubbsa I reakcji ROMP jest kompatybilny z fragmentem 1,2,3-triazolowym a otrzymane polimery charakteryzowały się niewielką polidispersją (1.1–1.3) [33].

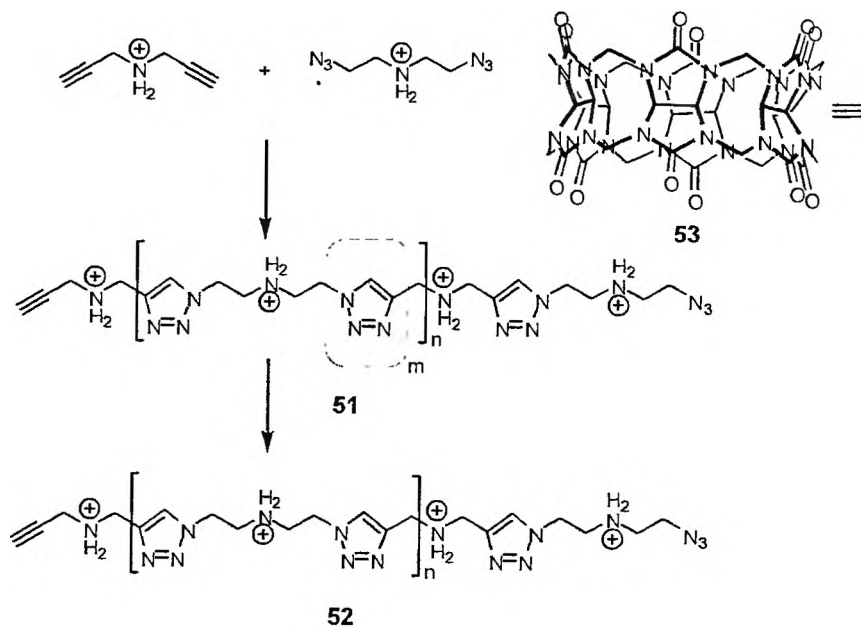


Schemat 15

Van Hest zaproponował z kolei modułarną syntezę kopolimerów, w której fragmenty polimeryczne m.in. poli(metakrylanu metylu), polistyrenu i glikolu polietylenowego zostają sfunkcjonalizowane grupami azydkową lub acetylenową (43–48) i połączone w docelowe kopolimery np. 49–50 za pomocą reakcji Huisgena (Schemat 16). Po optymalizacji warunków reakcji autorzy nie stwierdzali obecności substratów a otrzymane kopolimery charakteryzowały się wąską polidispersją [34].



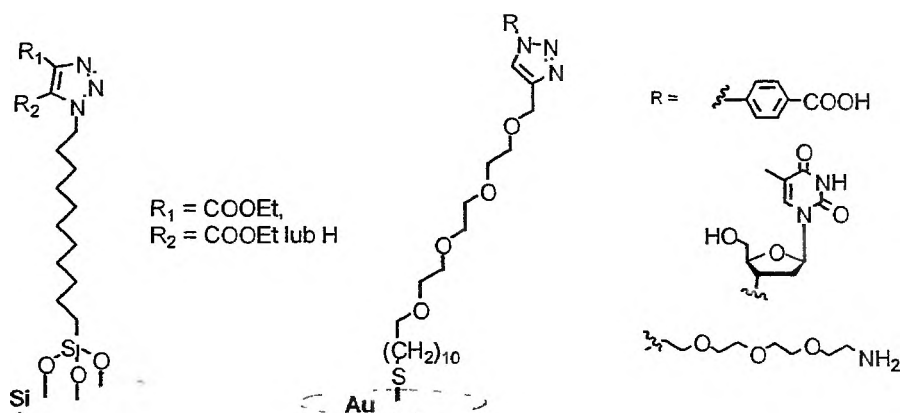
Schemat 16



Schemat 17

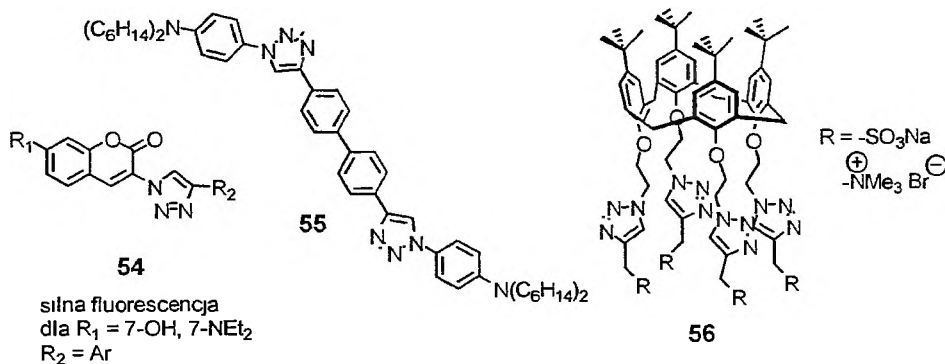
Interesujące oligomeryczne 1,2,3-triazole **52** oraz rotaksany **51** zostały otrzymane w drodze katalizowanej kukurbiturylem **53** cykloaddycji bisazydków i bisacetylenów (Schemat 17). Reakcja nie przebiega bez makrocyklicznego katalizatora **53**, (był on już wcześniej wykorzystany w tej cykloaddycji, silnie stabilizując jej stan przejściowy [35]) [36].

Kolejne dwa zastosowania cykloaddycji Huisgena dotyczą modyfikacji powierzchni kryształów krzemu i krzemionki [37] oraz złota [38] grupami organicznymi (Schemat 18). Obie charakteryzują się wysokimi wydajnościami i prostotą eksperymentalną stanowiąc konkurencyjną drogę dla dotychczas stosowanych metod.



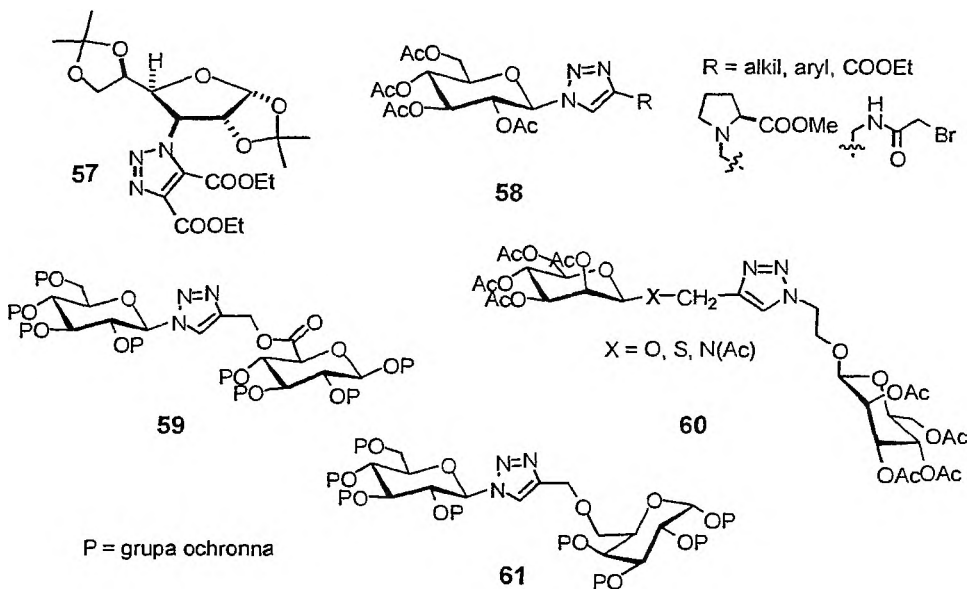
Schemat 18

Inne zastosowania reakcji Huisgena w chemii materiałów obejmują syntezę biblioteki nowych barwników fluoroscencyjnych **54** z azydokumaryny i prostych alkinów [39], nowych chromoforów np. **55** dla absorpcji dwufotonowej i fotoluminescencji [40] oraz rozpuszczalnych pochodnych kaliksarenów **56** [41].

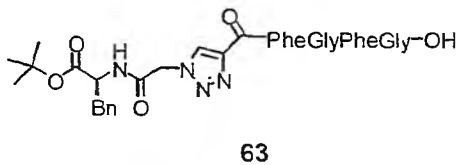
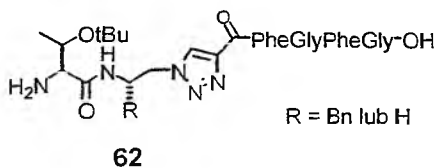


2.3. ZASTOSOWANIE DO MODYFIKACJI PRODUKTÓW NATURALNYCH I ZWIĄZKÓW SYNTETYCZNYCH

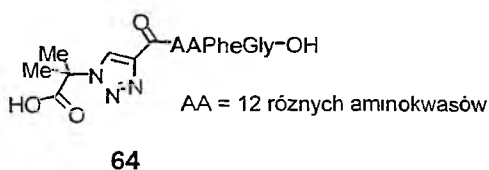
1,3-Dipolarna cykloaddycja jest chętnie wykorzystywana do modyfikacji produktów naturalnych i biocząsteczek. Najwcześniej stosowana była w chemii cukrów, najpierw do syntezy prostych pochodnych 1,2,3-triazolowych np. **57–58** [42–44] a ostatnio do łączenia jednostek cukrowych np. **59–61** [29, 43 44] oraz syntez modyfikowanych cukrów o ciekawej architekturze z wykorzystaniem łączników poliazydkowych np. **36** [29,44]. Łącznik 1,2,3-triazolowy był także wykorzystany do syntez bibliotek pochodnych cukrów w fazie stałej [45] i płytce do mikromiareczkowania [46].



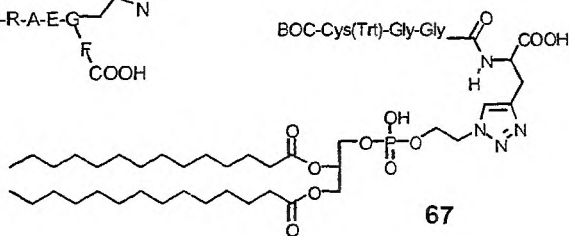
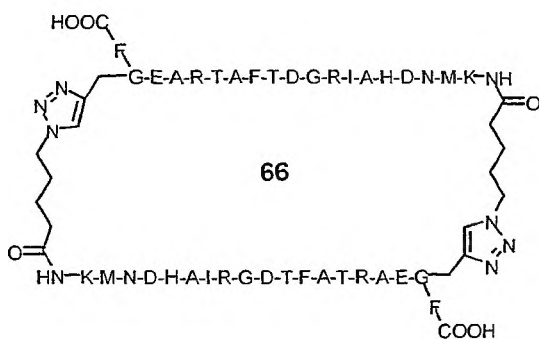
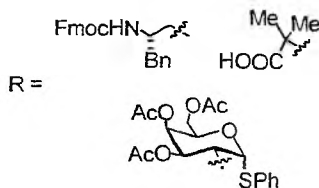
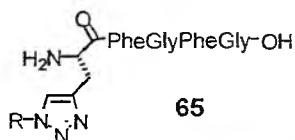
W zakresie chemii białek reakcja Huisgena została wykorzystana przez Meldala do efektywnej syntezy w fazie stałej modyfikowanych peptydów **62–65** zawierających fragment 1,2,3-triazolowy z różnymi podstawnikami [7b]. Ostatnio zespół Sharplessa opisał interesującą cyklodimeryzację peptydów zawierających resztę L-propargilglicyny i terminalny kwas 5-azydowalerianowy prowadzącą do struktur o dużych pierścieniach, np. 124 członowym **66** [47] a Moroder wykorzystał cykloaddycję do syntezy semisyntetycznych lipoprotein **67** [48].



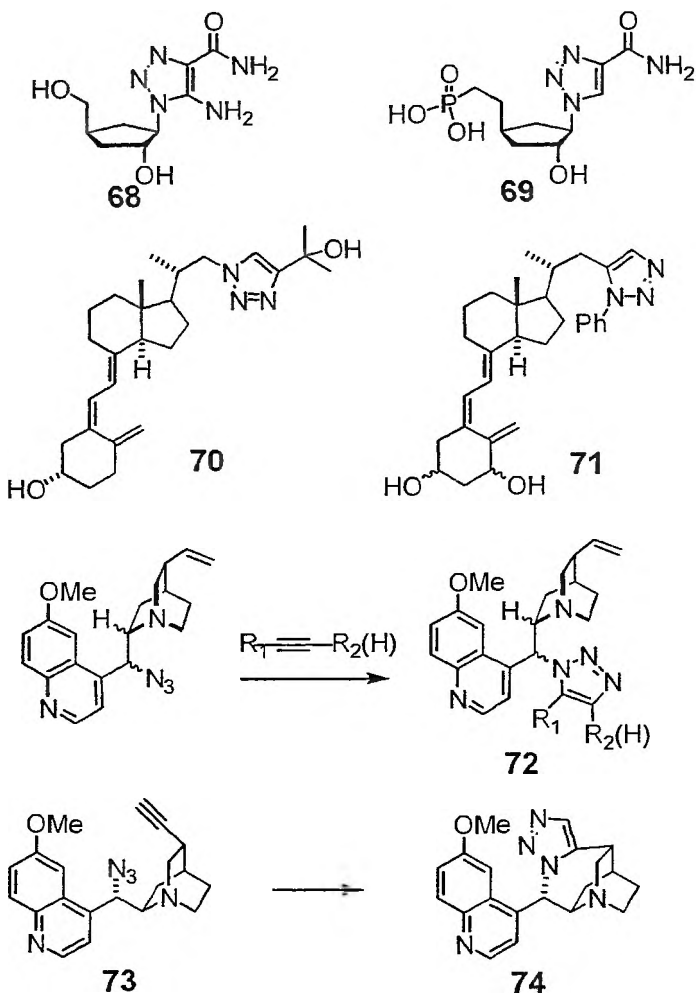
R = Bn lub H



AA = 12 różnych aminokwasów



Reakcja Huisgena została także wykorzystana do syntezy analogów przeciw-wirusowej rybawiryny – 1,2,3-triazoli **68** i **69** o umiarkowanej aktywności przeciwko wirusowi HIV-1 [49], analogów witaminy D3 **70** i **71** [50] oraz do syntezy biblioteki pochodnych 1,2,3-triazolowych alkaloidów chinowca **72** [51]. *O*-Mesylany 10,11-didehydropochodnych alkaloidów chinowca traktowane azydkiem sodu ulegają wewnątrzcząsteczkowej cykloaddycji dając interesujące struktury bicykliczne **73** [52].



3. PERSPEKTYWY

Niespełna 4 lata po ogłoszeniu koncepcji *click chemistry* zespół Sharplessa oraz inne grupy badawcze opublikowały ponad 70 prac pokazując, że przy pomocy jednej tylko efektywnej reakcji jaką jest 1,3-dipolarna cykloaddycja Huisgena można skutecznie i szybko wytwarzać „właściwości”. Szeroki zakres tych prac sięgający od chemii medycznej do chemii materiałów jest najlepszym dowodem skuteczności *click chemistry*. Jest zatem prawdopodobne, że chemia *click* stanowić będzie komplementarną do już stosowanych strategii „wytwarzania właściwości” a także przyczyni się do zmiany filozofii syntezy organicznej zgodnie z myślą: nie jak zrobić ale jak zrobić lepiej i szybciej? „Odkurzenie” starych bądź opracowanie nowych

reakcji spełniających wymogi chemii *click*⁶ może być niekiedy cenniejszą inwestycją, niż optymalizacja nieefektywnych lub trudnych reakcji, zwłaszcza w perspektywie ich przyszłych zastosowań.

PODZIĘKOWANIA

Prof. Jackowi Gawrońskiemu dziękuję za twórcze dyskusje a Komitetowi Badań Naukowych (KBN) za finansowanie (grant nr. 7 T09A 040 25).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Angew. Chem.*, 2001, **40**, 2005.
- [2] (a) R. Mannhold, H. Kubinyi, G. Folkers, W. Bannwarth, B. Hinzen (red.), *Combinatorial Chemistry: From Theory to Application*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005; (b) K.C. Nicolaou, R. Hanco, W. Hartwig (red.), *Handbook of Combinatorial Chemistry: Drugs, Catalysts, Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002; (c) nieocenionym źródłem informacji jest czasopismo *Journal of Combinatorial Chemistry* wydawane przez ACS.
- [3] R.S. Bohacek, C. McMartin, W.C. Buida, *Med. Res. Rev.*, 1996, **16**, 3.
- [4] H.C. Kolb, K.B. Sharpless, *Drug Discovery Today*, 2003, **8**, 1128.
- [5] (a) R. Huisgen, [w:] *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*. (red. A. Padwa). Wiley, New York 1984, **1**; (b) A. Padwa, [w:] *Comprehensive Organic Synthesis*, tom 4, (red. B. Trost), Pergamon: Oxford, 1991, 1069; (c) R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1963, **14**, 565; (d) R. Huisgen, *Angew. Chem.* 1963, **75**, 742–754; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1963, **14**, 633.
- [6] (a) A.R. Katritzky, Y. Zhang, S.K. Singh, *Heterocycles*, 2003, **60**, 1225 i prace tam cytowane (b) A.C. Tome, *Sci. Synth.*, 2004, **13**, 415;
- [7] (a) V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2596; (b) C.W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 3057; (c) W.G. Lewis, F.G. Magallon, V.V. Fokin, M.G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 9152; (d) K.B. Sharpless, V. Fokin, V. Rostovsev, L. Green, F. Himo, *Pat. Appl.* 2003, WO 03/101972, *Chem. Abstr.*, 2004, **140**, 27830.
- [8] (a) Z.-X. Wang, H.-L. Qin, *Chem. Commun.*, 2003, 2450; (b) Z. Li, T.S. Seo, J. Ju, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 3143.
- [9] np. A.R. Katritzky, S.K. Singh, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 9077; zobacz też prace [10b, 29, 31].
- [10] (a) K. Kacprzak, *Synlett*, 2005, 943; (b) P. Appukkuttan; W. Dehaen; V.V. Fokin; E. Van der Eycken, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 4223; (c) A.K. Feldman, B. Colasson, V.V. Fokin, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 3897.
- [11] (a) B.E. Blass, K.R. Coburn, A.L. Faulkner, W.L. Seibel, A. Srivastava, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 2153; (b) L. Garanti, G. Molteni, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 1133.
- [12] (a) I. Akritopoulou-Zanze, V. Gracias, S.W. Djuric, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 8439; (b) B. Khatnitsky, D. Dallinger, C.O. Kappe, *J. Comb. Chem.*, 2004, **6**, 884.

* Pewien postęp w tym zakresie daje się zauważyć w obszarze tzw. zielonej chemii, która wychodząc z pobudek ekologicznych promuje reakcje o wysokiej skuteczności atomowej (brak odpadów oraz produktów ubocznych), łatwo dostępne media reakcyjne i techniki izolacji. Zobacz np. J. Gawroński, K. Gawrońska, K. Kacprzak, M. Kwit, *Współczesna synteza organiczna. Wybór eksperymentów*. PWN, Warszawa 2004, rozdział 7.

- [13] (a) H.J. Smith, C. Simons (red.), *Enzymes and Their Inhibitors: Drug Development*, CRC Press, 2004; (b) *Burger's Medicinal Chemistry Drug Discovery* (red. D.J. Abraham), Wiley, New Jersey 2003.
- [14] (a) W.G. Lewis, L.G. Green, F. Grynspan, Z. Radić, P.R. Carlier, P. Taylor, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1053; (b) R. Manetsch, A. Krasinski, Z. Radić, J. Raushel, P. Taylor, K.B. Sharpless, H.C. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 12809.
- [15] A. Krasinski, Z. Radić, Z. Manetsch, J. Raushel, P. Taylor, K.B. Sharpless, H.C. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6686.
- [16] V.P. Mocharla, B. Colasson, L.V. Lee, S. Roper, K.B. Sharpless, Ch.-H. Wong, H.C. Kolb, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 116.
- [17] L.V. Lee, M.L. Mitchell, S.-J. Huang, V.V. Fokin, K.B. Sharpless, Ch.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9588.
- [18] A. Brik, J. M. Y.-Ch. Lin, J.H. Elder, D.S. Goodsell, A.J. Olson, V.V. Fokin, K.B. Sharpless, Ch.-H. Wong, *ChemBioChem*, 2003, **4**, 1246.
- [19] H. Lin, Ch.T. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 13998.
- [20] X. Fu, Ch. Albermann, Ch. Zhang, J.S. Thorson, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 1513.
- [21] P.F. van Swieten, M.A. Leeuwenburgh, B.M. Kessler, H.S. Overkleeft, *Org. Biomol. Chem.*, 2005, **3**, 20.
- [22] Q. Wang, T.R. Chan, R. Hilgraf, V.V. Fokin, K.B. Sharpless, M.G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3192.
- [23] N.J. Agard, J.A. Prescher, C.R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 15046.
- [24] (a) A.J. Link, M.K.S. Vink, D.A. Tirrell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 10598; (b) A.J. Link, D.A. Tirrell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 11164.
- [25] A. Deiters, T.A. Cropp, M. Mukherji, J.W. Chin, J.Ch. Anderson, P.G. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11782.
- [26] A.E. Speers, B.F. Cravatt, *Chemistry&Biology*, 2004, **11**, 535.
- [27] A.E. Speers, G.C. Adam, B.F. Cravatt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4686.
- [28] (a) T.S. Seo, Z. Li, H. Ruparel, J. Ju, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 609; (b) Z. Li, T.S. Seo, *J. Ju, Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 3143.
- [29] F. Pérez-Balderas, M. Ortega-Muñoz, J. Morales-Sanfrutos, F. Hernández-Mateo, F.G. Calvo-Flores, J.A. Calvo-Asín, J. Isac-García, F. Santoyo-González, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 1951.
- [30] K. Kacprzak, dane niepublikowane.
- [31] P. Wu, A.K. Feldman, A.K. Nugent, C.J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J.M.J. Frechet, K.B. Sharpless, V.V. Fokin, *Angew.Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 3928.
- [32] B. Helms, J.L. Mynar, C.J. Hawker, J.M.J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 15020.
- [33] W.H. Binder, Ch. Kluger, *Macromolecules*, 2004, **37**, 9321.
- [34] J.A. Opsten, J.C.M. van Hest, *Chem. Commun.*, 2005, 57.
- [35] (a) W.L. Mock, A. Irra, J.P. Wepsiec, M. Adhya, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 5302; (b) W.L. Mock, *Top. Curr. Chem.*, 1995, **175**, 1.
- [36] (a) T.C. Krasia, J.H.G. Steinke, *Chem. Commun.*, 2002, 22; (b) D. Tuncel, J.H.G. Steinke, *Chem. Commun.*, 2002, 496.
- [37] T. Lummerstorfer, H. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B.*, 2004, **108**, 3963.
- [38] J.K. Lee, Y.S. Chi, I.S. Choi, *Langmuir*, 2004, **20**, 3844.
- [39] K. Sivakumar, F. Xie, B.M. Cash, S. Long, H.N. Barnhill, Q. Wang, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 4603.
- [40] M. Parent, O. Mongin, K. Kamada, C. Katan, M. Blanchard-Desce, *Chem. Commun.*, 2005, 2029.
- [41] E.-H. Ryu, Y. Zhao, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 1035.
- [42] J. Marco-Contelles, C.A. Jimenez, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 10511.
- [43] R.A. Akula, D.P. Temelkoff, N.D. Artis, P. Norris, *Heterocycles*, 2004, **63**, 2719.

- [44] S. Chittaboina, F. Xie, Q. Wang. *Tetrahedron Lett.*, 2005. **46**, 2331.
- [45] (a) M. Moore, P. Norris. *Tetrahedron Lett.*, 1998. **39**, 7027; (b) S. Freeze, P. Norris. *Heterocycles*, 1999, **51**, 1807.
- [46] F. Fazio, M.C. Bryan, O. Blixt, J.C. Paulson, Ch.-H. Wong. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002. **124**, 14397.
- [47] S. Punna, J. Kuzelka, Q. Wang, M.G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005. **44**, 2215.
- [48] H.J. Musiol, S. Dong, M. Kaiser, R. Bausinger, A. Zumbusch, U. Bertsch, L. Moroder, *ChemBioChem*, 2005, **6**, 1.
- [49] Y. Saito, V. Escuret, D. Durantel, F. Zoulim, R.F. Schinazi, L.A. Agrofolio, *Bioorg. Med. Chem.*, 2003. **11**, 3633.
- [50] (a) P.L. Suarez, Z. Gandara, G. Gomez and Y. Fall. *Tetrahedron Lett.*, 2004. **45**, 4619; (b) B.Ch. Suh, H.B. Jeon, G.H. Posner and S.M. Silverman, *Tetrahedron Lett.*, 2004. **45**, 4623.
- [51] K. Kacprzak, M. Migas, A. Plutecka, U. Rychlewska, J. Gawroński, *Heterocycles*, 2005, **65**, ...
- [52] S. Roper, M.H. Franz, R. Wartcho and H.M.R. Hoffmann, *Org. Letters*, 2003. **5**, 2773.

Praca wpłynęła do Redakcji 13 maja 2005

EFEKT ANOMERYCZNY

ANOMERIC EFFECT

Andrzej Nowacki, Andrzej Wiśniewski

*Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański,
ul. J. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk*

Abstract

Wstęp

1. Stany równowag konformacyjnych pochodnych cykloheksanu
2. Stany równowag konformacyjnych β -pochodnych oksanu i 1,3-dioksanu
3. Efekt anomeryczny α -pochodnych tetrahydropiranu
4. Wpływ rozpuszczalnika i polarności badanej cząsteczki na efekt anomeryczny pochodnych oksanu i 1,4-dioksanu
5. Efekt *endo*-anomeryczny monosacharydów i ich pochodnych
6. Efekt *egzo*-anomeryczny *O*-glikozydów
7. Odwrotny efekt anomeryczny

Piśmiennictwo cytowane



Prof. Andrzej Wiśniewski urodził się w 1948 r. w Starym Barkoczynie (woj. Pomorskie). Studia wyższe odbył na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w latach 1966–1971. Stopień doktora uzyskał w 1981, doktora habilitowanego w 1993, tytuł profesora nauk chemicznych w 2002 r. Od 1972 r. pracuje na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, a od roku 2000 jest kierownikiem Zakładu Chemii Cukrów tego Wydziału. Jest współautorem 45 oryginalnych publikacji, 3 książek i 5 patentów. Wypromował 6 doktorów. Zajmował się badaniami nad dehydratacją-cyklizacją alditoli, a obecnie pracuje m.in.

nad czwartorzędowymi solami amoniowymi pochodnych cukrów, syntezą specyficznych disacharydów budujących naturalne glikokoniugaty oraz badaniem struktury krystalograficznej badanych indywidualów.



Dr Andrzej Nowacki urodził się w 1970 r. w Sępólnie (woj. warmińsko-mazurskie). Studia magisterskie ukończył w 1995 r. na kierunku chemia, Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Stopień doktora uzyskał w 2003 r. pod kierunkiem prof. dra hab. Andrzeja Wiśniewskiego. Od roku 1997 pracuje na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w Zakładzie Chemii Cukrów na stanowisku młodszego specjalisty, a od roku 2004 na stanowisku adiunkta.

Jest współautorem 9 publikacji i 7 komunikatów na zjazdach krajowych.

Prace badawcze dotyczą tworzenia i izomeryzacji glikozydów.

ABSTRACT

Conformational equilibrium of cyclohexane derivatives depends on the location of the substituents in carbocyclic ring. Equatorial location of non-hydrogen substituents dominates over axial one because in the latter case there exist unfavourable 1,3-diaxial interactions. The solvent effect on the equilibrium is well known. Diequatorial conformer of *trans*-1,2-dibromocyclohexane is favoured over the diaxial one in polar solvents, while diaxial conformer is favoured in non-polar solvents. Conformational equilibrium of *cis*-1,3-hexanediol is controlled by intramolecular hydrogen bond, whose strength depends on the solvent polarity (Fig. 3) [19].

Replacement of one or more methylene groups by oxygen atoms in carbocyclic ring changes conformational equilibrium of variously substituted tetrahydropyrans or dioxane derivatives as is shown in Figs. 5 and 6. Conformational equilibrium of α -substituted tetrahydropyran depends on the structure and chemical character of the substituent. Electron-withdrawing groups favour axial orientation. This phenomenon is called *endo*-anomeric effect, (AE) [17] and is characteristic for compounds with C-X-C-Y structural fragment, where X is N, O or S and Y is F, Cl, Br, O, N or S. This effect is revealed in non-polar solvents, while the equatorial orientation of C-I-substituent is preferred in strongly polar solvents [14]. The effect is associated with shortening of the X-C-I and elongation of the C-I-Y bonds (Fig. 11) [26]. Hyperconjugation of the non-bonding orbital of oxygen atom and antibonding σ^* orbital of the C-I-Y bond is responsible for this effect [9-11, 23]. Gibbs free energy of the anomeric effect decreases in the order: halogen atom > OR > SR > OH > NH₂ > C. Conformational *or/and* anomeric equilibrium of sugars and its derivatives is controlled by anomeric effect and so called instability factors (IF). Non-bonded interactions between groups in the sugar ring, i.e. IF, are well known and exhaustively discussed in the literature [33-35].

In the molecules of glycosides and their derivatives apart from *endo*-anomeric effect, also *exo*-anomeric effect is present, which determines the spatial orientation of the aglycon in relation to the sugar ring [17]. The latter effect concerns both anomers and favours such an aglycon orientation in which the dihedral angle O-5-C-1-O-1 C is *+sc* (for α -D-anomer) and *-sc* for β -D-anomer. The above mentioned arrangement enables hyperconjugation of non-bonding sp^3 orbital of O-1 (*exo*) atom with the antibonding orbital of O-5-C-1 bond. This effect is responsible for the spatial structure of some polysaccharides.

Nitrogen substituents (especially those with a positive charge) and carbon substituents are preferably located in the equatorial orientation due to the so called reverse anomeric effect (RAE) [18]. This effect is characteristic for *N*-(glycopyranosyl)pyridinium-, imidazolium and similar salts [32, 42, 43]. Some authors suggest that RAE does not exist and the equilibrium state of such compounds depends on the *exo*-anomeric or steric effects [45, 46-48].

Keywords: conformational equilibria, *exo*- and *endo*-anomeric effect, reverse anomeric effect

Słowa kluczowe: równowagi konformacyjne, efekt *egzo*- i *endo*-anomeryczny, odwrotny efekt anomeryczny

WSTĘP

Najważniejszym w chemii organicznej czynnikiem stereoelektronowym, ze względu na swoją niezwykłość nazywanym „fenomenem”, jest efekt anomeryczny. Został odkryty w roku 1955 przez T.J. Edwarda [1], a nazwę zaproponował R.U. Lemieux – specjalista w dziedzinie chemii cukrów – w roku 1958 [2]. Zjawisko to ma swój początek właśnie w tej dziedzinie i dlatego z pewnością w nazwie znalazł się rdzeń ‘anomer’. W tym czasie termin odnosił się do tendencji przyjmowania położenia aksjalnego przez elektroujemny podstawnik pierścienia piranozy przy C-1, co było niezgodne z przewidywaniami odnoszącymi się do pochodnych cykloheksanu. To zjawisko występuje również w odpowiednich pochodnych oksanu (tetrahydropiraniu), tianu, 1,3- i 1,4-dioksanu, 1,3-di- i 1,3,5-tritianu oraz piperydyny i 1,4-diselenanu czyli sześcioczłonowych związków heterocyklicznych. Dotyczy on również łańcuchowych α -podstawionych eterów, hemiacetali, hemiketali, acetali i ich siarkowych analogów. Wachlarz wymienionych związków pozwala słusznie podejrzewać, że to zjawisko przebadano intensywnie i wszechstronnie. Mylne byłoby jednak stwierdzenie, że poznano go w pełni. Celowość badań i aktualne stanowisko badaczy zgrabnie ujmują dwa zdania różnych autorów, które przytoczono tu w oryginale:

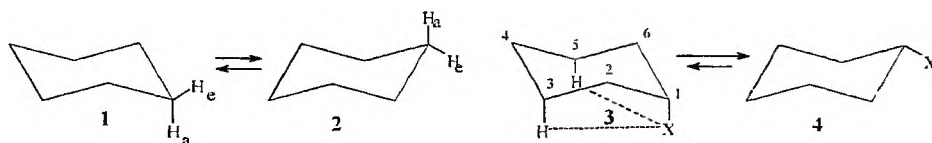
We believe that this survey, based on theoretical conformational analysis, will contribute to the final solution of the puzzle named the anomeric effect. – I. Tvaroska [3] i After 40 years discussion about the anomeric effect together with related effects, and about their causes, the opponents from two camps have finally decided on a type of compromise, which attempts to consider all, often contradictory, experimental data – J. Lehman [4].

Efekt anomeryczny jest skutkiem oddziaływań elektronowych. Innymi słowy, efekt anomeryczny dotyczy niezwykłego konformacyjnego zachowania się tych klas związków, które mają ugrupowanie C–X–C–Y, gdzie X = N, O lub S, natomiast Y = Br, Cl, F, N, O lub S [5]. Temu zjawisku poświęcono wiele uwagi w monografiach [3, 6–16]. Do najszerszej przebadanych grup połączeń należą te, w których X = tlen, a Y = azot, halogen i tlen. Efekt anomeryczny (E. A.) ze względu na swoją złożoność i pojawiające się przez ponad 40 lat nowe odkrycia doczekał się istotnych uściśleń, a także wprowadzenia odpowiednich terminów: efekt *endo*-anomeryczny (E. *endo*-A.) [17], efekt *egzo*-anomeryczny (E. *egzo*-A.) [17] i odwrotny efekt anomeryczny [18].

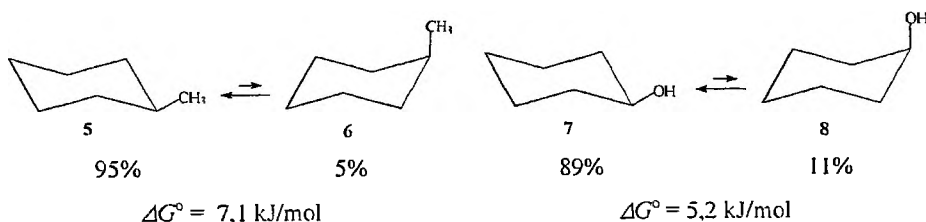
Konformacyjne równowagi anomerów pochodnych piranoz, zasadniczy cel badań wielu chemików, łatwe do badania metodami spektroskopowymi, zależne są nie tylko od E. A. ale także od oddziaływań sterycznych w pierścieniu piranozowym.

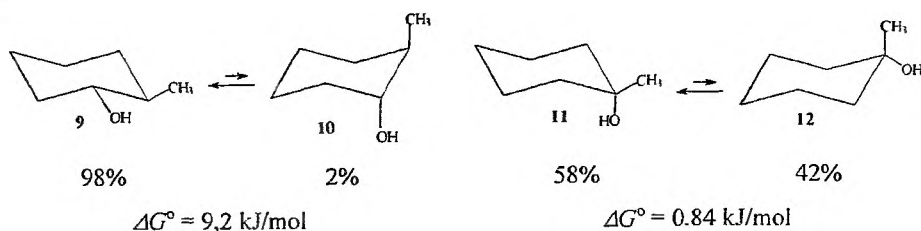
1. STANY RÓWNOWAG KONFORMACYJNYCH POCHODNYCH CYKLOHEKSANU

Łatwo zauważyć na podstawie modeli (najbardziej odpowiednie do tego celu są modele Dreidinga), że cykloheksan występuje głównie w postaci dwu (nierozróżnialnych) usztywnionych konformacji 1 i 2, najniższej energetycznych, wolnych od napięć torsyjnych, kątowych i oddziaływań van der Waals'a.

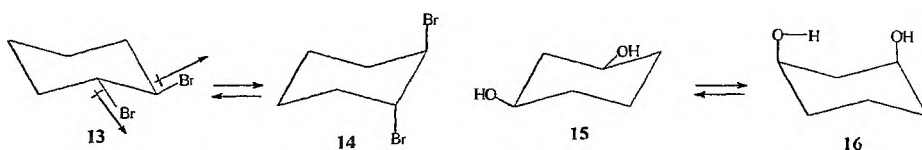


Monopodstawione pochodne cykloheksanu mogą występować w dwu rozróżnialnych konformacjach krzesłowych tj. z podstawnikiem ulokowanym aksjalnie (3) i drugiej konformacji z podstawnikiem ekwatorialnym (4). Obroty wokół pierścieniowych wiązań C-C (bez ich rozerwania) umożliwiają szybkie przekształcenie jednego konformera w drugi i odwrotnie, co powoduje ustalenie się stanu równowagi dynamicznej zależnej od czynników sterycznych. Stałą równowagi wyznacza się doświadczalnie metodami spektroskopowymi, najczęściej metodą ^1H NMR. Konformer 3 jest niekorzystny energetycznie z powodu występowania oddziaływań 1,3-diaksjalnych (zaznaczonych linią kropkowaną). W projekcji Newmana to oddziaływanie jest przedstawiane jako skośne (synklinalne) ułożenie dwu układów: X-C-1-C-2-C-3 i X-C-1-C-6-C-5. Znajomość stałej K umożliwia obliczenie różnicy energii swobodnej (Gibbsa) ΔG° z równania $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, gdzie R jest stałą gazową, a T temperaturą w skali Kelvina. Trzy poniższe przykłady równowag w temperaturze 25°C , 5 \rightleftharpoons 6, 7 \rightleftharpoons 8, 9 \rightleftharpoons 10 ilustrowane wzorami strukturalnymi, nie wymagają żadnych wyjaśnień. Natomiast w przypadku geminalnie podstawionego cykloheksanu 11 \rightleftharpoons 12 wartość ΔG° jest zaskakująco niska i wskazuje na nieznacznie większą preferencję do przyjmowania pozycji ekwatorialnej przez grupę $-\text{CH}_3$ niż $-\text{OH}$.





Preferencje do lokowania dużych objętościowo podstawników w położeniach ekwatorialnych zależne są również od ich elektroujemności (dokładniej, wielkości momentów dipolowych wiązań C–X) i polarności rozpuszczalnika.



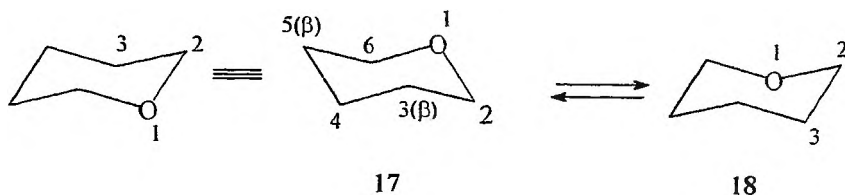
Oddziaływanie dipoli wiązań C–Br w cząsteczce *trans*-1,2-dibromocykloheksanu (**13**) przesuną stan równowagi w niepolarnym rozpuszczalniku (CCl_4) w stronę diaksjalnego izomeru (**14** – 68%), a rozpuszczalniki polarne, zgodnie z oczekiwaniem, uprzywilejowują konformer diekwatorialny **13**. W stanie równowagi *trans*-1,2-dichlorocykloheksanu w CCl_4 jest tylko 48% izomeru diaksjalnego.

Równowaga konformacyjna *cis*-1,3-cykloheksanodiolu zależy od sterycznej możliwości utworzenia wiązania wodorowego (**16**) [19], które w roztworach alkoholowych lub wodnym znika całkowicie lub prawie całkowicie na rzecz międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, stabilizując tym samym konformer **15**. Jest to również związane z lepszą solwatacją ekwatorialnych grup –OH niż aksjalnych. Abraham i wsp. [19] obliczyli, że $\Delta G^\circ \mathbf{15} \rightleftharpoons \mathbf{16} = \sim 1 \text{ kJ/mol}$ (w rozpuszczalnikach o niskiej stałej elektrycznej ϵ , np. CCl_4) i $\Delta G^\circ > 4 \text{ kJ/mol}$ (w rozpuszczalnikach o wysokiej ϵ). Istnienie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w kryształach konformeru **16** udowodnili Uhlman i Vasella [20].

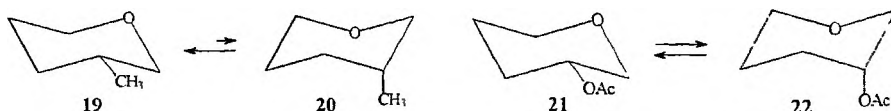
2. STANY RÓWNOWAG KONFORMACYJNYCH POCHODNYCH PODSTAWIONEGO OKSANU I 1,3-DIOKSANU

Wprowadzenie atomu tlenu do pierścienia cykloheksanu nie zmienia istotnie podstawowej charakterystyki konformacji. Struktury **17** i **18** tworzą mieszaninę nierozróżnialnych konformerów.

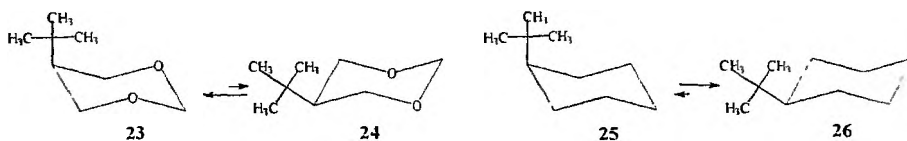
Wprowadzenie podstawnika w położenie β (tj. 3) pierścienia oksanu (tetrahydropirany – THP) może powodować, w porównaniu z analogiczną pochodną cykloheksanu, ustalenie się równowagi o znacząco różnej wartości ΔG° .



Różnica energii swobodnej ΔG° pomiędzy konformerami 19 i 20 wynosi tylko 5,4 kJ/mol, natomiast wartość ΔG° konformerów analogicznej pochodnej cykloheksanu $5\rightleftharpoons 6$ wynosi 7,1 kJ/mol. Oznacza to, że w mieszaninie $19\rightleftharpoons 20$ jest 7% izomeru aksjalnego. Wprowadzenie innego rodzaju podstawnika (np. grupy $-\text{OAc}$) powoduje bardziej wyraźnie widoczne skutki w równowadze $21\rightleftharpoons 22$, bo w mieszaninie jest po około 50% każdego z izomerów. Dla porównania, analogiczna pochodna cykloheksanu (octan cykloheksylu) tworzy mieszaninę równowagową, w której przeważa konformer z ekwatorialną grupą $-\text{OAc}$ (75%).



Wprowadzenie dwóch atomów tlenu do sześciocząłowego pierścienia zwiększa udział izomeru 23, natomiast w stanie równowagi pochodnej cykloheksanu występuje prawie 100% konformeru 26. Taki wynik wskazuje, że również związek 26, w którym podstawnik *tert*-butylowy jest w pozycji ekwatorialnej, nie jest wolny od napięć sterycznych. Wprowadzenie do pierścienia dwóch atomów tlenu skutkuje tym, że w konformerze 23 znikają naprężenia steryczne wywołane oddziaływaniami 1,3-diaksjalnymi.



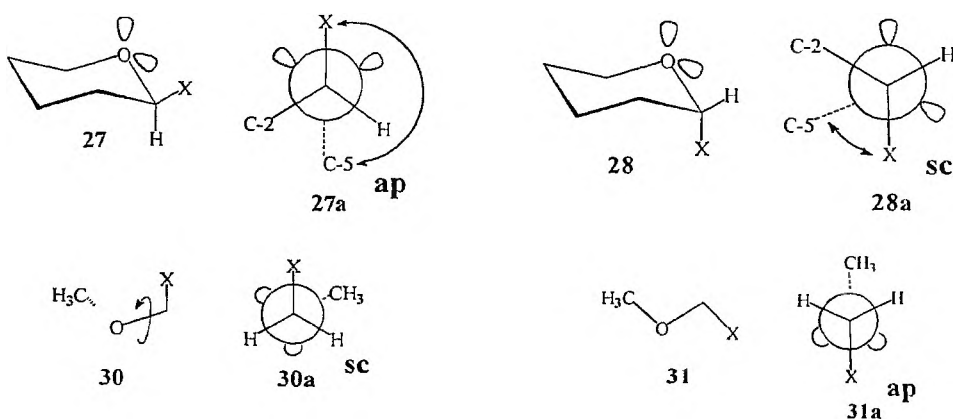
Podsumowując, krótsze wiązanie C–O (143 pm) w stosunku do wiązania C–C (153 pm) nie powoduje istotnych zmian w geometrii pierścienia tetrahydropiranoowego w stosunku do cykloheksanowego, natomiast pojawienie się w pierścieniu sześciocząłowym jednego lub dwu atomów tlenu znacząco wpływa na stany równowagi β -podstawionych oksanów i 1,3-dioksanów.

3. EFEKT ANOMERYCZNY β -POCHODNYCH TETRAHYDROPIRANU

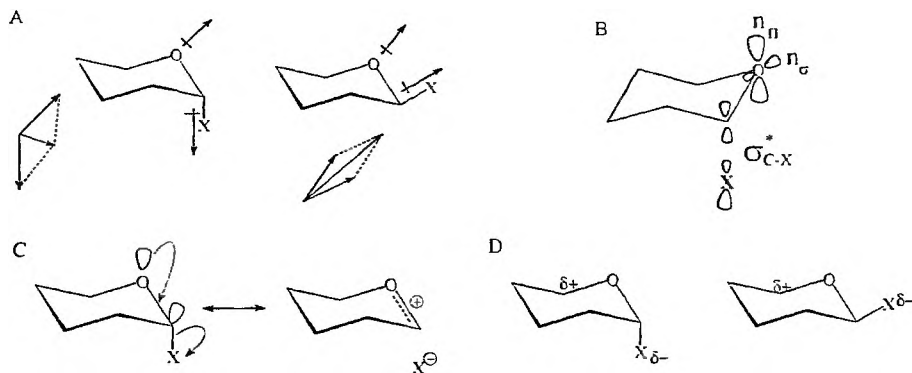
Obecność elektroujemnego podstawnika w pozycji α (2 w innym sposobie oznaczenia) powoduje szczególną preferencję takiej konformacji, w której wspomniany podstawnik znajdzie się w pozycji aksjalnej (28).



Można to uzasadnić oddziaływaniami elektronowymi i sterycznymi. Obrót wokół wiązania C–O w pierścieniu tetrahydropiranyowym bez jego rozerwania powoduje przekształcenie konformera 28 w 29 lub odwrotnie, co umożliwia tworzenie stanu równowagi konformacyjnej. Z kolei zmiana konfiguracji atomu węgla izomeru 28 powoduje powstanie izomeru 27, co odpowiada anomeryzacji w przypadku pochodnych piranoz. Struktury 27 i 29 są energetycznie nierozróżnialne ponieważ tworzą parę enancjomerów. Badanie efektu anomerycznego i obliczanie jego wielkości dla pochodnych THP może być dokonywane z jednakowo dobrym skutkiem na przykładzie równowagi 28 \rightleftharpoons 29 jak i 27 \rightleftharpoons 28. W literaturze badane równowagi przedstawiane są wyłącznie za pomocą tego ostatniego zapisu, co może być spowodowane wzorowaniem się na pierwszej propozycji prezentowania takich równowag. Natomiast obie formy zapisu, całkowicie różne, znajdują zastosowanie w omawianiu równowag konformacyjnych oraz reakcji anomeryzacji pochodnych piranoz. Przedstawiona równowaga konformacyjna 30 \rightleftharpoons 31 wynika również z możliwości obrotu wokół wiązania C–O, tym razem, w cząsteczce acyklicznej (łańcuchowej). Przestrzenne ułożenie, wspólnego dla struktur 27, 28, 30 i 31 układu C–O–C–X najlepiej ilustrują ich projekcje Newmana 27a, 28a, 30a oraz 31a.



W rozpatrywanych przykładowo strukturach, stabilniejsze (o niższej energii) występują w konformacjach synklinalnych (*sc*, *gauche*) tj.: **28** i **30**, natomiast struktury o konformacji antiperiplanarnej **27** i **31** są mniej stabilne, co jest niezgodne z przewidywaniami opartymi wyłącznie o czynniki steryczne. Lemieux, jak to powiedziano we wstępie, nazwał ten stereo-elektronowy „fenomen” efektem anomerycznym. Późniejsze odkrycia, a w szczególności wyniki badań krystalograficznych i obliczeń kwantowo-chemicznych, skłoniły badaczy do wprowadzenia bardziej szczegółowych terminów. I tak: uogólniony efekt anomeryczny zawiera w sobie efekt *endo*- i *egzo*-anomeryczny (wynikające odpowiednio z obrotu wokół wiązania C–O w pierścieniu i poza nim), a odwrotny efekt anomeryczny dotyczy pochodnych tetrahydropirany i piranoz, w których anomeryczny atom węgla wiąże się z atomem obdarzonym cząstkowym lub pełnym ładunkiem dodatnim (ściślej należałoby używać określenia: niedomiar albo deficyt ładunku ujemnego). Zgodnie z tytułem tego podrozdziału poruszony zostanie teraz wyłącznie efekt *endo*-anomeryczny i to w odniesieniu do α -pochodnych THP.



W literaturze można spotkać cztery sposoby zrozumiałego i logicznego przedstawienia tego tematu, oparte o schematy A, B, C i D.

Powyższe zapisy uwypuklają:

A: oddziaływania elektrostatyczne tj. destabilizację izomeru antyperiplanarnego poprzez niemal równoległe zorientowane dipole [1]

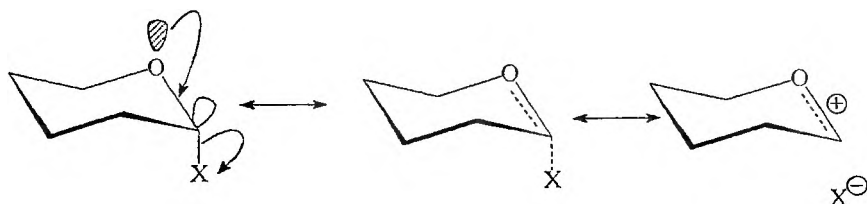
B: hybrydyzację sp^2 atomu tlenu, nierównocенność wolnych par elektronowych i możliwość delokalizacji jednej pary elektronowej i antywiążącego orbitala σ^* wiązania C–X [10, 21, 22],

C: strukturę rezonansową (podwójne wiązanie – brak wiązania, udoskonalona propozycja zapisu B określana również hiperkoniugacją) [9–11] i obecność atomu tlenu w hybrydyzacji sp^3 , zaproponowane przez Fuchsa [23]

D: rozkład cząstkowych ładunków w wiązaniach C–O i C–X [24, 25].

Zapis C po niewielkim uzupełnieniu jest wynikiem kompromisu badaczy zajmujących się tą tematyką. Ten zapis uwypukla oddziaływanie orbitali HOMO

(ang. *highest occupied molecular orbital*), aksjalnie zorientowanej wolnej pary elektronowej atomu tlenu sp^3 z LUMO (ang. *lowest unoccupied molecular orbital*), antywiążącym orbitalem σ^* wiązania C–X.



Zawartość procentową konformera aksjalnego **28** w mieszaninie równowagowej **28**↔**29** powstałej w CCl_4 w temp. $25^\circ C$ (jeśli nie zaznaczono inaczej) przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość procentowa konformera aksjalnego **28** w mieszaninie równowagowej **28**↔**29** powstałej w CCl_4 w temp. $25^\circ C$

Podstawnik X	Cl ^a	Br ^a	OMe ^b	OAc	SMe	OH	NHMe	CO ₂ Me
% izomeru 28 (α)	96	96	82	73	69	47	18	6

^a bez rozpuszczalnika – czysta substancja ciekła

^b w przypadku *O*-glikozydów (w tym także di-, oligo- i polisacharydów) występuje także E. *egzo-A*, przeciwdziałający efektowi *endo-A*, o którym będzie mowa w podrozdziale 5.

Tabela 2. Wartości energii swobodnej Gibbsa efektu anomerycznego dla wybranych pochodnych

Podstawnik X	$\Delta G^\circ_{(oksan)}$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ_{(cykloheksan)}$ (kJ/mol)	$\Delta G(EA)$ (kJ/mol)
Cl	7,5	-2,5	10,0
Br	7,5	-2,1	9,6
OMe	3,8	-2,7	6,5
SMe	2,1	-4,2	6,3
OH	-0,4	-3,8	3,4
NHMe	-3,8	-5,4	1,6
CO ₂ Me	-5,9	-5,4	-0,5

Entalpia i energia Gibbsa efektu anomerycznego może być wyliczona ze stanów równowagi. Najczęstszym sposobem określania wartości E. A. jest porównanie stabilności 2-podstawionej pochodnej THP i analogicznej pochodnej cykloheksanu. Zakładając podobieństwo konformacji i oddziaływań sterycznych ww. pochodnych,

energia Gibbsa efektu anomerycznego w stanie równowagi $27 \rightleftharpoons 28$ może być wyrażona następującym równaniem $\Delta G(\text{EA}) = \Delta G^{\circ}_{(\text{oksanu})} - \Delta G^{\circ}_{(\text{cykloheksanu})}$, gdzie $\Delta G^{\circ}_{(\text{oksanu})}$ jest różnicą standardowej energii swobodnej pochodnej oksanu (THP), $\Delta G^{\circ}_{(\text{cykloheksanu})}$ jest analogiczną wielkością pochodnej cykloheksanu. Wartości energii Gibbsa efektu anomerycznego dla wybranych pochodnych zestawiono w Tabeli 2.

Wyniki zamieszczone w Tabelach 1 i 2 pozwalają ustalić kolejność zmniejszania się wielkości E. A. w zależności od rodzaju aksjalnego podstawnika przy C-1: halogen > OR > SR > OH > NH₂ > C.

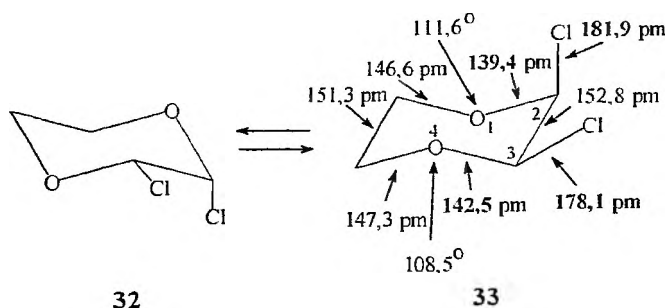
Dokładne przyjrzenie się udoskonalonemu zapisowi C (Rys. 9) pozwala podejrzewać, że wiązanie C–O winno ulec skróceniu, a C–X wydłużeniu. Potwierdzenia tego szukano w analizie krystalograficznej. Mała trwałość α -halogenopochodnych THP uniemożliwiła wykonanie pomiarów krystalograficznych, co zwróciło uwagę badaczy na krystaliczne pochodne łańcuchowe zawierające analogiczny fragment strukturalny. W przypadku tego typu związków (CH₃–O–CH₂–X) powinno się obserwować podobne zmiany w długościach wiązań. Analiza krystalograficzna potwierdza te przypuszczenia. Długości wiązań w łańcuchowym układzie CH₃–O–CH₂–X są następujące:

X = F	142,4 pm	136,2 pm	138,5 pm
X = Cl	142,1 pm	136,2 pm	182,2 pm.

Wiązanie H₂C–O uległo znacznemu skróceniu od standardowej wielkości 142,5 pm (143 pm w innych źródłach) do 136,2 pm, natomiast ocena stopnia zmiany długości wiązania C–X jest trudna, ponieważ nie jest łatwo wskazać odpowiednie wartości standardowe. Długość tego wiązania znacznie maleje wraz z liczbą elektroujemnych podstawników przy tym samym atomie węgla. I tak: wiązanie C–F ma długość 138,5 pm w CH₃F, 135,8 pm w CH₂F₂, 132,6 pm CHF₃ i 131,7 pm w cząsteczce CF₄. (Podobną sytuację obserwujemy w przypadku innych pochodnych halogenometanu). W takiej sytuacji właściwsze wydaje się porównywanie długości aksjalnych wiązań C–X (występuje E. *endo*-A.) z ekwatorialnymi (brak E. *endo*-A.) pochodnych oksanu i dioksanu. Idealnym przykładem jest *cis*-2,3-dichloro-1,4-dioksan otrzymany i badany krystalograficznie przez Altone [26]. W tej cząsteczce mamy zarówno układ α C–Cl (aksjalny) jak i α C–Cl (ekwatorialny) w stosunku do pierścieniowych atomów tlenu. W jednym eksperymencie krystalograficznym mierzone są długości obu wiązań C–Cl, co oznacza, że błędy pomiarów znoszą się.

Szybko ustalająca się równowaga $32 \rightleftharpoons 33$ w temperaturze pokojowej dostarcza mieszaniny racemicznej. Widmo ¹H-NMR w temperaturze pokojowej jest nieczytelne z powodu zbyt dużej szybkości inwersji konformacji. Obniżenie temperatury do –120°C powoduje zmniejszenie szybkości zmiany konformacji i czyni widmo ¹H-NMR bardzo czytelnym. Natomiast w temperaturze –140°C udaje się uzyskać kryształy z tetrachlorometanu w postaci bezbarwnych igieł. Do analizy rentgenograficznej wybrano kryształ zawierający wyłącznie cząsteczki o strukturze (33). Cząsteczka w kryształach przyjmuje niemal idealną konformację krzesłową. Analiza

potwierdza oczekiwane zmiany długości wiązań. I tak: wiązanie C-2-Cl_a jest dłuższe od C-3-Cl_e o 181,9–178,1 = 3,8 pm i endocykliczne wiązanie O-1-C-2 jest krótsze od również endocyklicznego C-3-O-4 o 142,5–139,4 = 3,1 pm. Warto również zwrócić uwagę na różne wartości kątów C–O–C dla układów połączonych z aksjalnym atomem chloru (111,6° – większym niż tetraedyczny) i z ekwatorialnym (108,5° – mniejszym niż tetraedyczny).



4. WPŁYW ROZPUSZCZALNIKA I POLARNOŚCI BADANEJ CZĄSTECZKI NA EFEKT ANOMERYCZNY POCHODNYCH OKSANU I 1,4-DIOKSANU

Zależność stanu równowagi 2-podstawionej pochodnej THP $28 \rightleftharpoons 29$ (punkt 3) od rodzaju rozpuszczalnika, a ściślej od jego przenikalności elektrycznej przedstawia Tabela 3.

Tabela 3. Zależność stanu równowagi 2-podstawionej pochodnej THP $28 \rightleftharpoons 29$ (punkt 3) od rodzaju rozpuszczalnika

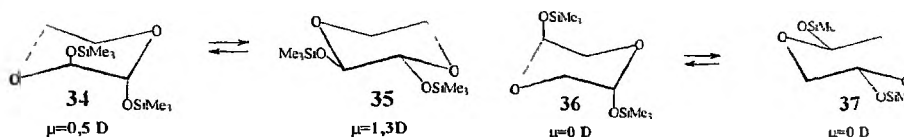
rozpuszczalnik	przenikalność elektryczna ϵ	procentowa zawartość konformera aksjalnego 28				
		Cl	F	OH	OMe	SMe
–		98,3(96)	94(97)		72	
1,4-dioksan	2,21	97,8	90,6		77	
CCl ₄	2,24	98	91,7	47	82, 83	69
benzen	2,28				82	66
CS ₂	2,64				80	
CHCl ₃	4,43	96,9	87,5		71	59
pirydyna	12,40	96,3	85,6	55		
aceton	20,70	96,5	86,1		72	

Tabela 3. Ciąg dalszy

metanol	32,70	94,1	77,6		69	54
acetonitryl	37,50	95,1	81		65-68	50
DMSO	46,68	95,9	84,1	45	74	
woda	78,30	78,4	37,0	17	52	

W przypadku chloro- i fluoropochodnej przewidywany udział konformery 28 obliczony został teoretycznie w oparciu o program PCILO [27-29], (w nawiasach podano wartości eksperymentalne)

Wyniki doświadczalne układają się w pewną prawidłowość choć z wyjątkami. Te wyjątki świadczą o tym, że wartość ϵ nie jest jedyną miarą oddziaływań rozpuszczalnika z substancją w nim rozpuszczoną. Jeśli dokonać znanego w literaturze zabiegu przemilczenia wyjątków, jak to uczynił Juaristi [14], to równowaga konformacyjna 2-metoksyoksanu jest wyłącznie zależna od wartości ϵ . Wielkość efektu anomerycznego maleje wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika (wzrostem ϵ), w którym bada się stan równowagi konformacyjnej. Najsilniej manifestuje swoje występowanie w tetrachlorometanie, a najslabiej w wodzie.



Jeśli polarność rozpuszczalnika wpływa na stan równowagi, to i polarność badanej cząsteczki powinna zmieniać stężenia równowagowe konformery. Potwierdzają to wyniki równowag $34 \rightleftharpoons 35$ i $36 \rightleftharpoons 37$ mierzonych w temperaturze pokojowej i zestawione w Tabeli 4.

Tabela 4. Zależność pomiędzy zawartością procentową konformery a jego polarnością

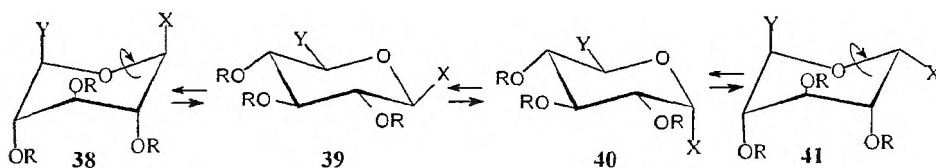
rozpuszczalnik	zawartość konformery 34	zawartość konformery 36
tetrachlorometan	63%	25%
chloroform (d)	53%	32%
aceton (d ₆)	60%	41%
acetonitryl (d ₁)	60%	46%
metanol (d ₄)	50%	

Wyniki wskazują na niewielką preferencję diaksjalnego konformery w CCl_4 (34, polarnego, $\mu = 0,5$ D) w równowadze $34 \rightleftharpoons 35$ i jego zawartość wzrasta wraz z obniżaniem ϵ . Tej zależności nie obserwujemy w przypadku równowagi izomerów

apolarnych $36 \rightleftharpoons 37$. W mieszaninie równowagowej przeważa konformer diekwatorialny (37. apolarny, $\mu = 0$), a zawartość izomeru diaksjalnego 36 wzrasta wraz ze wzrostem przenikalności elektrycznej ϵ rozpuszczalnika, czyli przeciwnie do wcześniej podanej zależności.

5. EFEKT *endo*-ANOMERYCZNY MONOSACHARYDÓW I ICH POCHODNYCH

Monosacharydy i ich pochodne mogą w rozpuszczalnikach tworzyć równowagi konformacyjne i anomeryczne jak to przedstawiono na schemacie.



X = OH, OAc, OBz, halogen; R = H, Me, Ac, Bz; Y = H, Me, CH₂OR

Równowagi konformacyjne $38 \rightleftharpoons 39$ i $40 \rightleftharpoons 41$ są analogią wcześniej omawianej równowagi $28 \rightleftharpoons 29$, tym razem na położenie stanu równowagi mają wpływ również steryczne oddziaływania podstawników właściwych odpowiednio anomerom β -D (także α -L) i α -D (także β -L) aldopiranoz. Przemiana $39 \rightleftharpoons 40$ przedstawia równowagę anomeryczną. Zamieszczone wzory opisują konfiguracje jedynie D-ksylo i D-gluko. Efekt *endo*-anomeryczny pojawiający się we wszystkich trzech równowagach preferuje aksjalną orientację podstawnika przy C-1 (oznaczonego jako X) w malejącym szeregu F > O > N > C. Ten szereg obejmuje pierwiastki drugiego okresu układu okresowego. Jest oczywiste, że E. A. dotyczyć będzie także pierwiastków trzeciego okresu tj. Cl, S, P i Si. Nie wszystkie pochodne piranoz zawierające w swych cząsteczkach atomy wymienionych pierwiastków doczekały się w równym stopniu wnikliwej analizy wyjaśnienia skutków omawianego efektu. Wybrane zostaną jedynie te wyniki doświadczalne, które najlepiej (najdobitniej) potwierdzają ogólnie akceptowane przyczyny E. A. Wiele wyników znacznie odbiega od wartości oczekiwanych i te, tymczasem, są przemilczane. Należy mieć nadzieję, że w przyszłości (jak sugeruje to I. Tvaroska [3] w przytoczonym cytacie na początku tego artykułu) uda się ułożyć „pełny obrazek z puzzli” o nazwie efekt anomeryczny.

a. Halogenki (F, Cl, Br, I) *O*-acylo- i *O*-alkiloglikopiranozyli z aksjalnym podstawnikiem przy C-1 (38, 40) wykazują bardzo silny efekt *endo*-anomeryczny i bardzo słaby (zaniedbywalny) efekt *egzo*-anomeryczny (patrz dalej) tzn. hiperkoniugacji pary elektronowej halogenu z orbitalem antywiążącym wiązania C–O (wewnątrz pierścienia). Bez uszczerbku dla sedna sprawy można uznać, że omawiane halogenki wykazują jedynie efekt *endo*-anomeryczny. Natomiast ich anomery tzn. z ekwa-

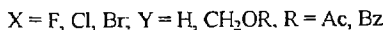
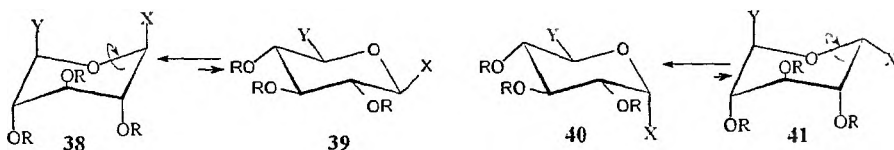
toriałnie zorientowanym podstawnikiem przy C-1 (39, 41), są mniej trwałe i jeśli mogą, izomeryzują do trwalszego anomeru i/lub konformeru. Skłonność tych izomerów do przekształcania się w trwalszy anomer czyni je najbardziej reaktywnymi odczynnikami w reakcjach na centrum anomerycznym.

b. Obecność atomu tlenu przy C-1 jest charakterystyczna dla wolnych monosacharydów występujących w roztworach (najczęściej wodnych) głównie w postaci równowagowych mieszanin piranoz, których stałe równowagi zależne są od sumy tzw. czynników nietrwałości (wielkości oddziaływań sterycznych w pierścieniu piranozowym i wielkości efektu anomerycznego). Per-*O*-acylo- (najczęściej *O*-acetylo- lub *O*-benzoilo-)glikopiranozy tworzyć mogą mieszaniny równowagowe zależnie od sumy ww. czynników. Obecność atomu tlenu przy C-1 jest również charakterystyczna dla najliczniejszej grupy pochodnych cukrów tj. glikozydów alkilu lub aryłu oraz di-, oligo- i polisacharydów. W ich cząsteczkach, obok efektu *endo*-anomerycznego, występuje także efekt *egzo*-anomeryczny (skierowany przeciwnie), którego przyczyny i wywołane przez niego skutki zostaną omówione w punkcie 6.

c. Stan równowagi anomerycznej glikozyloamin i związków *N*-glikozylowych zależy od polarności całego podstawnika przy C-1. Malejącą zawartość aksjalnego anomeru tego typu związków w mieszaninie równowagowej w zależności od rodzaju podstawnika przy C-1 przedstawić można w następującej kolejności: $\text{N}^+\text{PPh}_3 > \text{N}_3 > \text{NHCOCF}_3 > \text{NH}_2 > \text{NHAc} > \text{NH=PPh}_3 > \text{imidazol} > \text{imidazolium} > \text{pirydynium}$.

d. Stan równowagi związków C-glikozylowych zależy od sumy efektów sterycznych w pierścieniu glikozylowym, nie obserwujemy tu E. A. Natomiast grupa karbometoksylova ($-\text{CO}_2\text{Me}$) [30, 31] i karbamoilowa ($-\text{CONH}_2$) [31] przy pseudoanomerycznym atomie węgla wywołuje tzw. odwrotny efekt anomeryczny. O nim będzie mowa w punkcie 7.

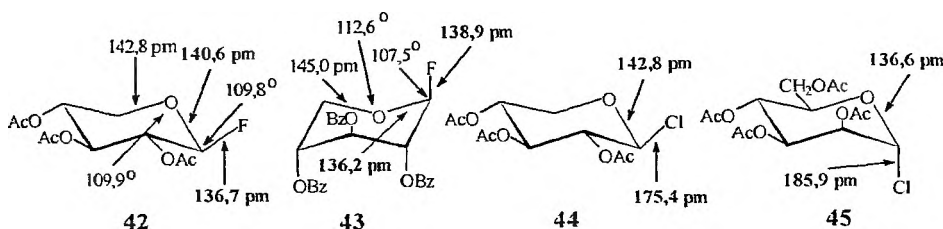
Zawarte w punktach a, b i c skondensowane informacje na temat efektu *endo*-anomerycznego warto wesprzeć kilkoma dalszymi w tej samej kolejności jako ad a, ad b i ad c.



ad a. Równowagi konformacyjne anomerów α i β halogenków per-*O*-acylo-D-ksylo- i -D-glukopiranozyli przedstawione są zapisami 38 \rightleftharpoons 39 i 40 \rightleftharpoons 41.

Anomery α halogenków per-*O*-acetylowych i per-*O*-benzoilowych pochodnych D-ksylo- i D-glukopiranozyli (40 \rightleftharpoons 41) występują w roztworach (niezależnie od polarności rozpuszczalnika) prawie wyłącznie w konformacji ${}^4\text{C}_1$ (40), a zawartość β

konformera z ekwatorialnym X jest jedynie śladowa lub niewykrywalna. Anomery β halogenków per-*O*-acetylowych i per-*O*-benzoiłowych pochodnych D-ksylo- i D-glukopiranozylu (**38**–**39**) występują głównie w konformacji 1C_4 zależnie od rodzaju X, R i rozpuszczalnika. Większa zawartość konformera **38** pochodnych pentoz niż heksoz wynika z występującej w heksopiranozach destabilizacji powodowanej przez aksjalny podstawnik $-\text{CH}_2\text{OR}$. Działanie efektu *endo*-anomerycznego tj. skrócenia wiązania O-5–C-1 i wydłużenia C-1–X (**43**, **45**) dobrze dokumentują wyniki analiz krystalograficznych. Takich zmian długości analogicznych wiązań nie obserwujemy w przypadkach anomerów ekwatorialnych **42** i **44**.



ad b. Równowaga anomeryczna wolnych monosacharydów D-ksylozy i D-glukozy przedstawiona została na Rys. 13. (**39**–**40**) R=H. Warto w tym miejscu wymienić poznane i ilościowo oszacowane tzw. czynniki nietrwałości (C. N.) tj. niewiązaniowe oddziaływania 1,3: (O_a-H_g) = 1,9 kJ/mol, (C_a-H_g) = 3,8 kJ/mol, (O_a-O_g) = 6,3 kJ/mol, (C_a-O_g) = 10,5 kJ/mol; 1,2 *gauche*: ($\text{O}-\text{O}_g$) = 1,5 kJ/mol, ($\text{C}-\text{O}_g$) = 1,9 kJ/mol i E. A. pochodnych piranoz: z układem 2-deoksy = 3,6 kcal/mol, z C-2-(OH)_e = 2,3 kJ/mol, z C-2-(OH)_a = 4,2 kJ/mol, z [C-2-(OH)_a i C-3-(OH)_a] = 3,6 kJ/mol, z układem 2,3-dideoksy = 3,6 kJ/mol. Wartości oddziaływań 1,3 i 1,2 *gauche* wyznaczone zostały ze stałych równowag mieszanin odpowiedniego cyklitolu i kwasu borowego w temperaturze 40°C; ustalające się równowagi zostały przebadane bardzo wnikliwie przez Angyala [33–35]. Wartości E. A. zostały wyznaczone ze stałych równowag odpowiednich aldopiranoz z uwzględnieniem pozostałych czynników nietrwałości. Zawartość procentową anomeru aksjalnego wybranych aldopiranoz w wodnym roztworze w temperaturze 25°C przedstawia Tabela 5.

Tabela 5. Zawartość procentowa anomeru aksjalnego wybranych aldopento-aldohexopiranoz w wodnym roztworze w temperaturze 25°C

pentoza	Σ C N. (kJ/mol)		% anomeru α	heksoza	Σ C N. (kJ/mol)		% anomeru α
	α	β			α	β	
arabinoza	12,1	13,4	65	alloza	16,3	12,4	20
liksoza	8,6	10,5	71	galaktoza	11,9	10,5	36
ksyloza	8,2	6,7	32–35	glukoza	10,5	8,6	32–37
ryboza	14,4	10,5	26	mannoza	10,4	12,4	67–69

Za stan równowagi odmian piranozowych wolnych cukrów w roztworze wodnym odpowiadają nie tylko wyżej podane czynniki nietrwałości i efekt *endo*-anomeryczny, lecz także hydrofilowość odmian piranozowych [36]. Tworzące się wiązania wodorowe w procesie hydratacji faworyzują anomer ekwatorialny.

Eterowe osłanianie grup hydroksylowych zmniejsza hydrofilowość cząsteczki cukru, co ma wpływ na zmiany w równowadze konformacyjnej. Wpływ obecności podstawników *O*-metylowych w pierścieniu D-mannopiranozy na zawartość anomeru aksjalnego w wodnym roztworze w temperaturze 25°C [35] przedstawiono w Tabeli 6.

Tabela 6. Zawartość procentowa anomeru α w mieszaninie równowagowej D-mannozy i jej pochodnych

heksopiranoza i jej pochodne	zawartość % anomeru α
D-mannoza	67–69
2- <i>O</i> -metylo-D-mannopiranoza	75
2,3-di- <i>O</i> -metylo-D-mannopiranoza	80
2,3,4-tri- <i>O</i> -metylo-D-mannopiranoza	86

Per-*O*-acetylowe i per-*O*-benzoilowe pochodne aldopento- i aldoheksopiranoz zachowują się podobnie jak wcześniej omawiane halogenki acyloglikopiranozyli. Anomery aksjalne są stabilniejsze niż anomery ekwatorialne.

Równowaga konformacyjna anomeru α (**40**↔**41**) w roztworze acetonowym zarówno pochodnych *O*-acetylowych jak i *O*-benzoilowych o konfiguracji D-ksylo, D-gluko i wielu jeszcze innych jest zdecydowanie przesunięta w stronę konformeru **40**, (X=OAc, R=Ac, niemal 100%). Natomiast równowaga konformacyjna anomerów β (**38**↔**39**), również w roztworze acetonowym, zależy od Y tzn. od tego, czy mamy do czynienia z hekso- czy pentopiranozą. W przypadku pochodnych D-glukozy, ze względu na silne destabilizujące 1,3 oddziaływanie grupy CH₂OAc (Y) z grupami OAc przy C-1 i C-3 (**38**, X=OAc, R=Ac konformacja ¹C₄) równowaga jest niemal całkowicie przesunięta w stronę (**39**, konformacja ⁴C₁). Z kolei, stany równowagi konformacyjnej pochodnych β -D-ksylo- i D-rybopiranozy (pentoz), gdzie brak takiego oddziaływania, są inne (Tabela 7).

Wartości liczbowe zawarte w dwu ostatnich wierszach Tabeli 7 wydają się zaskakujące z dwu powodów. Po pierwsze, w przypadku 1,5-anhydropentitolu nie występuje efekt *endo*-anomeryczny, bo przy C-1 zamiast grupy *O*-Ac lub *O*-Bz znajduje się atom wodoru, a mimo to obserwujemy znaczącą zawartość konformeru ¹C₄. Po drugie, objętościowo większa grupa *O*-Bz bardziej uprzywilejowuje konformer ¹C₄ niż mniejsza grupa *O*-Ac. Za ten stan rzeczy prawdopodobnie odpowiedzialna jest płaska struktura grupy *O*-benzoilowej, która wykazuje słabsze niekorzystne oddziaływania 1,3-diaksjalnie zorientowanych podstawników w porównaniu z analogicznie usytuowanymi grupami *O*-Ac. Przy znacznym zatłoczeniu grup jak w po-

chodnej D-rybo (wszystkie podstawniki po jednej stronie pierścienia) całkowicie zanika różnica oddziaływań tych dwu rodzajów grup *O*-acylowych.

Tabela 7. Zawartość procentowa anomeru β w mieszaninie równowagowej D-ksylozy i D-rybozy oraz ich pochodnych

pentoza i 1,5-anhydropentitol	Zawartość % w konformery 1C_4	
	pochodna <i>O</i> -Ac	pochodna <i>O</i> -Bz
β -D-ksylopiranoza	28	39
β -D-rybopiranoza	57	56
1,5-anhydroksylitol	13	19
1,5-anhydrorybitol	24	46

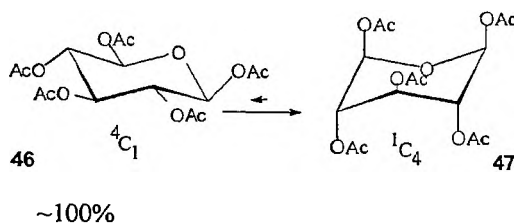
W przypadku *per-O*-acylowych pochodnych piranoz w środowisku słabo kwaśnym pochodzącym od niewielkiego dodatku bezwodnego kwasu mineralnego, kwasu Lewisa lub kationitu obserwujemy dość szybko ustalający się stan równowagi anomerów, zwłaszcza w nieco podwyższonej temperaturze. Badanie równowagi $39 \rightleftharpoons 40$ izomerów zawierających różne Y pozwala ocenić wpływ tej grupy na wielkość efektu *endo*-anomerycznego. Zawartość anomeru aksjalnego **40** (X=OAc, R=Ac) w roztworze acetonowym w zależności od rodzaju Y zestawiono w Tabeli 8.

Tabela 8. Zawartość anomeru aksjalnego **40** w roztworze acetonowym w zależności od rodzaju podstawnika przy C-5

Y	H	CH ₃	CH ₃ I	CH ₂ Cl	CH ₂ OAc	CH ₂ OTs
% anomeru 40	83	83	84	86	86	91

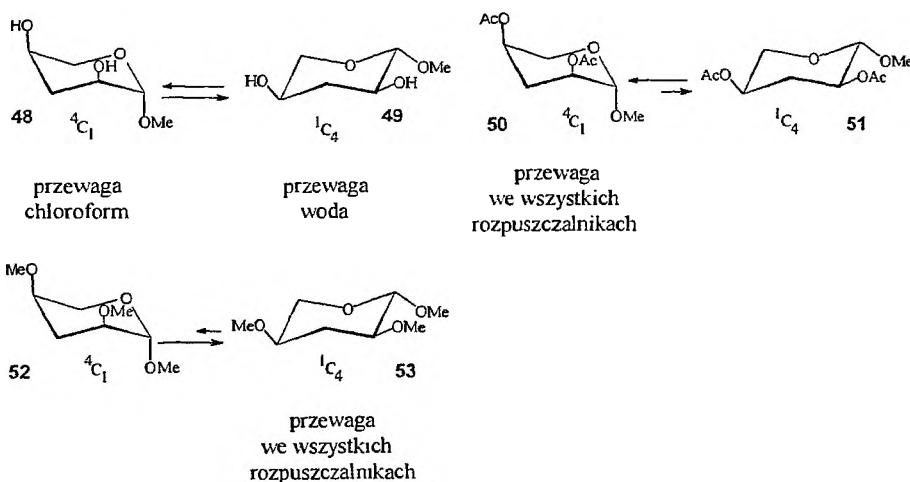
Można jednoznacznie stwierdzić, że rodzaj podstawnika przy C-5 nie wpływa w istotny sposób na wielkość efektu *endo*-anomerycznego.

Godnym odnotowania jest przypadek *per-O*-acetylowej pochodnej 5(R)-hydrok-sy-D-ksylopiranozy, w której występują dwa efekty *endo*-anomeryczne.



Struktura **47** zawierająca wyłącznie aksjalne grupy *O*-Ac, w tym dwie wynikające z preferencji efektu *endo*-anomerycznego, występuje w stanie równowagi **46**⇌**47** w ~100%. Wielkość efektu *endo*-anomerycznego, w tym przypadku, znacznie przekracza wielkość niekorzystnych oddziaływań aksjalnie usytuowanych grup *O*-Ac przy C-2, C-3 i C-4.

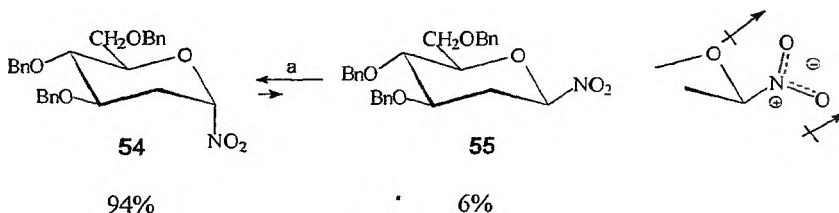
Wszystkie glikozydy, di-, oligo- i polisacharydy o konfiguracji α anomerycznego atomu węgla wykazują, zgodnie z oczekiwaniem, efekt *endo*-anomeryczny. Wielkość tego efektu w wymienionych grupach związków jest mniejsza niż w przypadku *per-O*-acyloaldopiranoz (w stanie równowagi anomerów D-glukopiranozydu metylu w lekko zakwaszonym metanolu jest tylko 67% izomeru α , konformacja 4C_1), co wynika z konkurencyjnego efektu *egzo*-anomerycznego, omawianego w punkcie 6. Dydaktycznym przykładem ilustrującym wpływ polarności badanej cząsteczki i polarności rozpuszczalnika na stan równowagi konformacyjnej jest 3-deoksy- β -L-erytropentopiranozyd metylu i jego pochodne. Uogólniony efekt anomeryczny zależny od rodzaju *O*-podstawników w pierścieniu (czyli polarności cząsteczki) i polarności rozpuszczalnika obrazują równowagi.



Stany równowag **48**⇌**49**, **50**⇌**51** i **52**⇌**53** dokumentują i potwierdzają bardzo przejrzystość wpływ wszystkich dotychczas wymienionych czynników na wielkość E. A. W przypadku równowagi **48**⇌**49** obok E. A. należy uwzględnić występowanie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego (w chloroformie).

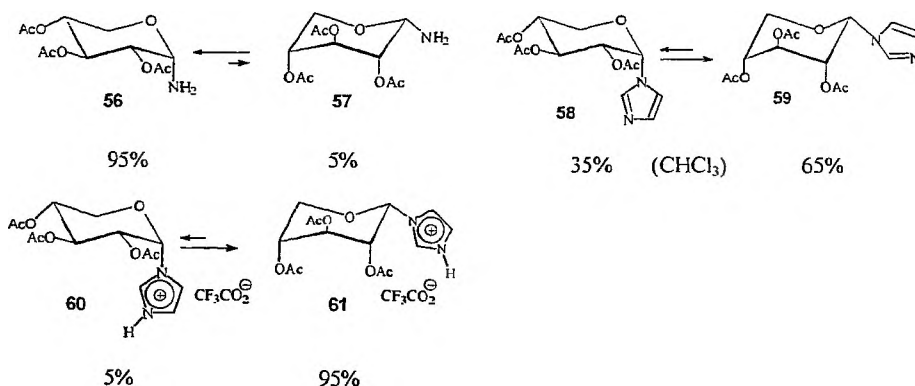
ad c. Ustalony szereg malejącej przewagi anomeru aksjalnego nad ekwatorialnym, zależnie od podstawnika przy C-1 zmienia się następująco: $\text{NO}_2 > \text{N}^+\text{PPh}_3 > \text{N}_3 > \text{NHCOF}_3 > \text{NH}_2 > \text{NHAc} > \text{}^+\text{NH}=\text{PPh}_3 > \text{imidazol} > \text{imidazolium} > \text{pirydynium}$, tzn. występowania silnego efektu *endo*-anomerycznego na początku szeregu i silnego odwrotnego efektu anomerycznego na końcu szeregu. Zaskakująco wysoką pozycję w powyższym szeregu zajmuje grupa $-\text{NO}_2$. Struktury rezo-

nansowe wskazują, na cząstkowy ładunek dodatni na atomie azotu, więc można by oczekiwać przewagi anomeru ekwatorialnego w równowadze $54 \rightleftharpoons 55$.



a: CHCl_3 , 37°C , anionit IRA 193

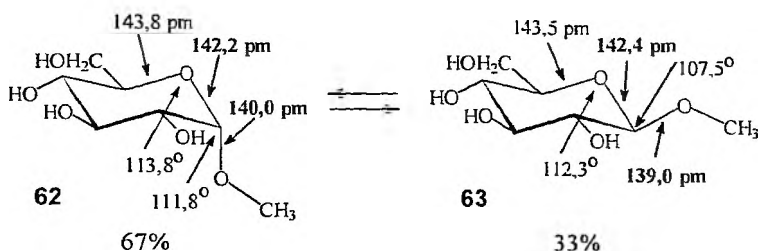
Jest jednak inaczej, niż można by oczekiwać, co być może zależy od układu 2-deoksy badanego związku, podwyższonej temperatury i katalizy anionowej. Być może jest to przykład, który nie tworzy „układanki” o nazwie efekt anomeryczny. Nam wydaje się to w pełni zasadne, bo w cząsteczce **55** niemal równolegle zorientowane dipole destabilizują ją. Zatem logicznym jest wysoka zawartość **54** w równowadze $54 \rightleftharpoons 55$. Warto w tym miejscu nadmienić, że inne pochodne z grupą C-1- NO_2 , opisane w literaturze, charakteryzują się podobnym stanem równowagi. Potwierdzeniem powyższego szeregu są równowagi konformacyjne $56 \rightleftharpoons 57$, $58 \rightleftharpoons 59$ i $60 \rightleftharpoons 61$.



6. EFEKT *egzo*-ANOMERYCZNY *O*-GLIKOZYDÓW

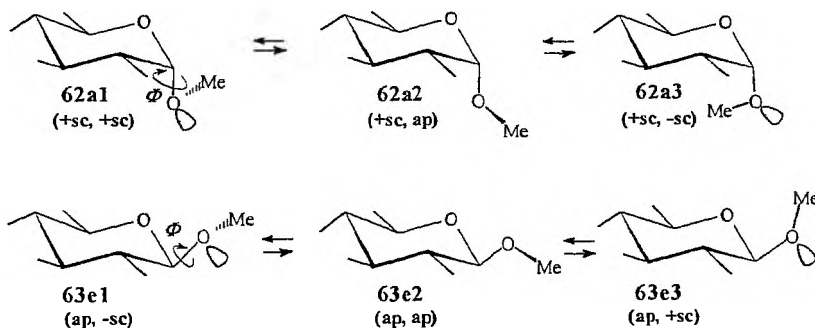
Efekt *egzo*-anomeryczny dotyczy przenikania (hiperkoniugacji) wolnej pary elektronowej egzogenego (glikozydowego) atomu tlenu i antywiążącego orbitala σ^* wiązania C-1-O-5 obu anomerów *O*-glikozydów. Deslongchamps [9] przewidział, że bariera rotacji wokół wiązania C-1-O-1 powinna być wyższa niż obserwowana w przypadku alkanów. Przestrzenna orientacja fragmentu C-5-O-5-C-1-O-1-

$-C_{\text{aglikon}}$ *O*-glikozydu decyduje o występowaniu i wielkości efektu *egzo*- i *endo*-anomerycznego. Trwałość izomerów występujących w mieszaninie równowagowej $62 \rightleftharpoons 63$ jest związana z długością odpowiednich wiązań. Struktury krystalograficzne obu anomerów dokumentują powyższe stwierdzenia.



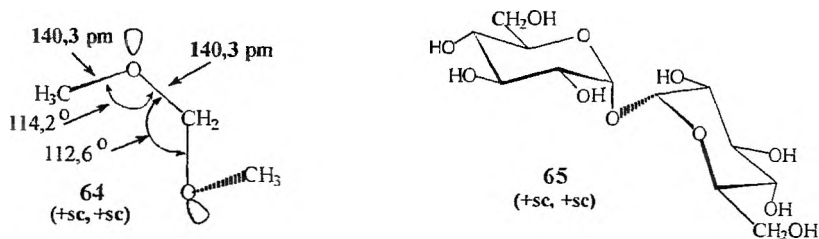
Uogólniony efekt anomeryczny (*endo*- + *egzo*-) występujący w cząsteczkach **62** i **63** jest odpowiedzialny za niemal identyczną długość wiązania O-5-C-1 obu anomerów, natomiast silniejszy efekt *egzo*-anomeryczny w ekwatorialnym izomerze **63** powoduje skrócenie (zgodnie z oczekiwaniem) wiązania C-1-O-1 o 1 pm. Rotacja wokół wiązania C-1-O-1 umożliwia powstanie trzech rotamerów dla każdego związku **62** i **63** o różnej wielkości minimum energetycznych, które przedstawiono strukturami **62a1**, **62a2**, **62a3** i **63e1**, **63e2** oraz **63e3**. Struktury **62a1** i **63e1** są najstabilniejsze.

Efekt *endo*-anomeryczny występuje tylko w przypadkach konformerów przedstawionych strukturami **62a1**, **62a2** i **62a3**, bo synklinalna orientacja układu C-5-O-5-C-1-O-1 umożliwia hiperkonjugację aksjalnie zorientowanej wolnej pary elektronowej pierścieniowego atomu tlenu i antywiążącego orbitala σ^* wiązania C-1-X.



Efekt *egzo*-anomeryczny występuje w przypadku rotamerów przedstawionych strukturami **62a1** i **62a3** oraz **63e1** i **63e3**, bo przestrzenna orientacja układu $C_{\text{aglikon}}-O-1-C-1-O-5$ umożliwia hiperkonjugację orbitali wymienionych w tym punkcie. Jednak struktury **62a3** i **63e3** są niekorzystne energetycznie ze względu na steryczne oddziaływania aglikonu (grupy metylowej) odpowiednio z C-3-H i C-5-H oraz z heterocyklicznym atomem tlenu i C-2-H.

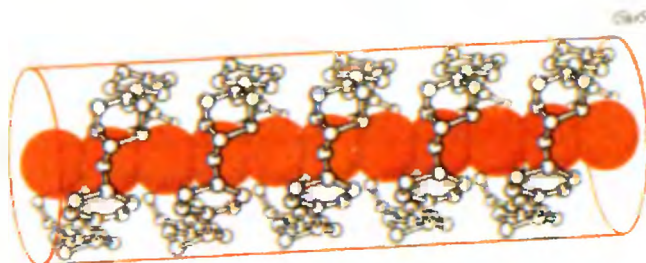
Gwoli rzetelności naukowej należy wspomnieć o pracach Kishi'ego i współpracowników [38–40], w których autorzy kwestionują istnienie efektu *egzo*-anomerycznego uważając, że za trwałość odpowiednich rotamerów *O*-glikozydów odpowiadają jedynie czynniki steryczne. Odkryty przez Astrupa [41] korzystny energetycznie rotamer dimetoksymetanu (kąt dwuścienny C–O–C–O wyznaczony metodą dyfrakcji elektronów wynosi $66,3^\circ$) nie jest odosobniony w przyrodzie, a jego skutkiem jest architektura α, α -trehalozy (oś symetrii C_2), poli-oksymetylenu i amylozy (składnika skrobi) tj.: (1→4)- α -D-glukanu.



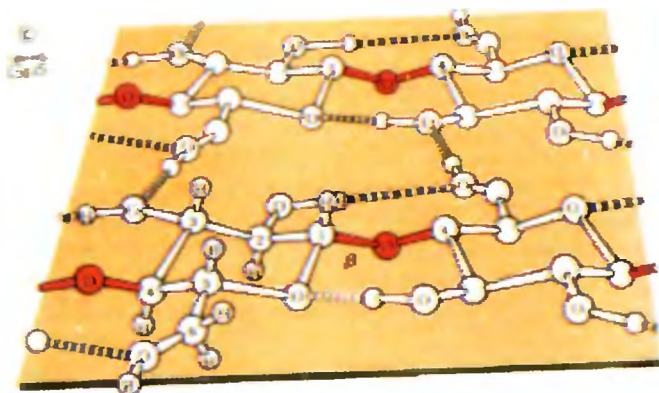
Synklinalne ułożenie w przestrzeni drugiej połowy cząsteczki względem pierwszej umożliwia występowanie efektu *egzo*-anomerycznego oraz istnienie osi symetrii C_2 , co widać wyraźnie w przypadku dimetoksymetanu (64) i α, α -trehalozy (65). Struktura helikalna (1→4)- α -D-glukanu wynika z występowania obu omawianych efektów (konformacje +sc, +sc) w cząsteczce tego polimeru. Synklinalne ułożenie każdej jednostki sacharydowej względem następnej wymusza skręt, który w przypadku sześciu powtarzających się jednostkowych operacji prowadzi do uzyskania pełnego skoku śruby. Amyloza ma właśnie taką strukturę helikalną. Ilustruje to bardzo przejrzystie przedstawiony poniżej rysunek [42]:



Podobnie jak w α , β i γ cyklodekstrynach, zewnętrzna część amylozy jest hydrofilowa, a wewnętrzna – hydrofobowa. Hydrofobowe wnętrze helisy (1 \rightarrow 4)- α -D-glukanu umożliwia wnikanie do niej hydrofobowego jodu rozpuszczonego w alkoholu i powstawanie charakterystycznego ciemnoniebieskiego zabarwienia pochodzącego od powstałego kompleksu. Budowę tego kompleksu przedstawia Rys. 24 [42].

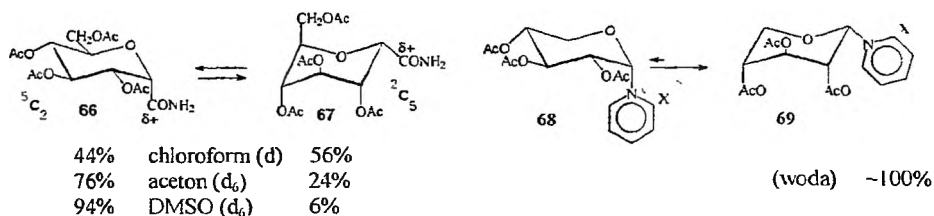


Natomiast struktura celulozy tj. (1 \rightarrow 4)- α -D-glukanu, w którym działa jedynie efekt *egzo*-anomeryczny, wymuszając dla tego polimeru strukturę rozciągniętej łamanej wstążki, jest nieco podobna do struktury polipeptydowej β -kartki [42].

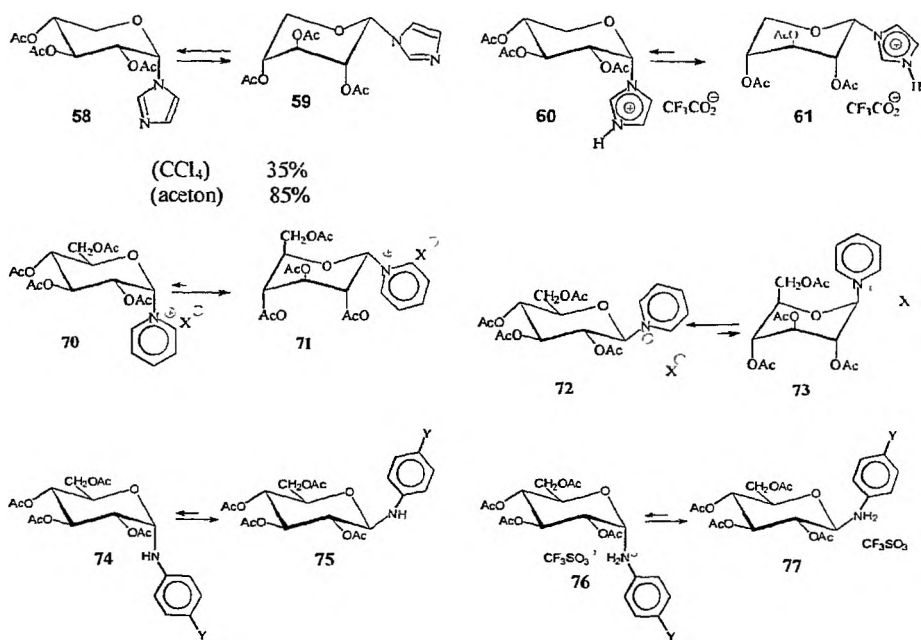


7. ODWROTNY EFEKT ANOMERYCZNY

Uważa się, że odwrotny efekt anomeryczny (RAE) pojawia się w cząsteczkach pochodnych piranoz zawierający przy C-1 podstawnik obdarzony cząstkowym ładunkiem dodatnim (np. grupa karbamoilowa) [32] lub pełnym ładunkiem dodatnim (np. pirydynium) [43, 44]. Najbardziej spektakularnymi przykładami są konformacyjne stany równowagowe $66 \rightleftharpoons 67$ i $68 \rightleftharpoons 69$ [45].



Jednak występowanie odwrotnego efektu anomerycznego w solach *N*-(glikopiranozylo)pirydyniowych i imidazoliowych oraz neutralnych *N*-(glikopiranozylo)imidazolach jest kwestionowane [46–48]. Te wątpliwości potwierdzają Jones, Kirby i wsp. [49] na podstawie uzyskanych wyników badań nad stanem równowagi 2,2'-dwupodstawionego 1,3-dioksanu. Natomiast autorzy pracy z 2000 roku dedykowanej pamięci J.T. Edwardsa i zatytułowanej *Is There a Generalized Reverse Anomeric Effect?* [50] uważają, że w poniższych stanach równowagi 58 59, 60 61, 70 71, 72 73, 74 75, 76 77 nie występuje odwrotny efekt anomeryczny (RAE), raczej efekt endo-anomeryczny, wzmocniony dla pochodnych sprotonowanych lub o stanie równowagi decydują efekty steryczne.



Badanie równowagi $76 \rightleftharpoons 77$ było możliwe po wyczerpującym protonowaniu składników mieszaniny równowagowej $74 \rightleftharpoons 75$ za pomocą kwasu trifluorooctowego (TFA). W przypadku sprotonowanych związków, dla których Y = CF₃ lub NO₂ (pod-

stawniki „wyciągające” elektrony i zwiększające ładunek dodatni atomu azotu) równowaga $76 \rightleftharpoons 77$ jest wyraźniej przesunięta w kierunku izomeru ekwatorialnego **77** w rozpuszczalnikach apolarnych i mniej wyraźnie w rozpuszczalnikach polarnych niż dla pochodnych, w których Y=H, OMe. Autorzy sugerują w tym przypadku występowanie efektów sterycznych, a nie RAE. Te same wnioski autorzy wyciągają dla ich 5-tio analogów.

Ocena aktualnego stanu wiedzy na temat efektów anomerycznego i odwrotnego efektu anomerycznego podana przez I. Tvaroskę 12 lat temu okazała się trafna. Uzyskanie pełnego zrozumienia tych efektów, ich natury, ich pochodzenia i przewidywania skutków nimi powodowanych wymaga jeszcze wielu badań. Nic dziwnego, że ten „fenomen” jest nadal aktualnym i interesującym tematem badań wielu uczonych na całym świecie.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.T. Edward, *Chem. Ind. (London)*, 1955, 1102.
- [2] R.U. Lemieux, P. Chü, *Abstract of Papers, 133rd National Meeting of the American Society*, San Francisco, CA; American Chemical Society, Washington DC, 1958; 31N.
- [3] I. Tvaročka, T. Bleha, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 1989, 47, 45.
- [4] J. Lehman, *Carbohydrates, Structure and Biology*, Thieme, 1998.
- [5] A.J. de Hoog, H.R. Buys, C. Altona, E. Havinga, *Tetrahedron*, 1969, 25, 3365.
- [6] E.L. Eliel, N.L. Allinger, S.J. Angyal, G.A. Morrison, *Conformational Analysis*, Wiley, 1965.
- [7] E.L. Eliel, H.L. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1994.
- [8] R.U. Lemieux, [w:] *Molecular Rearrangements*, red. P. de Mayo, vol. 2, Interscience, 1964, 709.
- [9] J.F. Stoddart, *Stereochemistry of Carbohydrates*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- [10] P. Deslongchamps, *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon, New York, 1983.
- [11] V.G.S. Box, *Heterocycles*, 1982, 19, 1939; 1984, 22, 891; 1990, 31, 1157.
- [12] C. Romers, C. Altona, H.R. Buys, E. Havinga, *Topics Stereochem.*, 1969, 4, 39.
- [13] E. Juaristi, *Introduction to Stereochemistry and Conformational Analysis*, Wiley, New York, 1991.
- [14] E. Juaristi, G. Cuevas, *Tetrahedron*, 1992, 48, 5019.
- [15] A.J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer-Verlag, Berlin, 1983, 1–149.
- [16] P.M. Collins, R.J. Ferrier, *Monosaccharides, Their Chemistry and Their Roles in Natural Products*, John Wiley, 1995.
- [17] R.U. Lemieux, A.A. Pavia, J.C. Martin, K.A. Watanabe, *Can. J. Chem.*, 1969, 47, 4427.
- [18] R.U. Lemieux, A.R. Morgan, *Can. J. Chem.*, 1965, 43, 2205.
- [19] R.J. Abraham, E.J. Chambers, W.A. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1993, 1061.
- [20] P. Uhlman, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta*, 1992, 75, 1979.
- [21] E.A.C. Lucken, *J. Chem. Soc.*, 1959, 2954.
- [22] A. Cosse-Barbie, D.G. Watson, J.E. Dubois, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 163.
- [23] B. Fuchs, A. Ellenweig, E. Tartakovsky, P. Aped, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, 287.
- [24] E.L. Eliel, C.A. Giza, *J. Org. Chem.*, 1968, 33, 3754.
- [25] S. Wolfe, *Acc. Chem. Res.*, 1972, 5, 102.
- [26] C. Altona, C. Romers, *Acta Cryst.*, 1963, 16, 1225.
- [27] I. Tvaroska, [w:] *Theoretical Chemistry of Biological Systems*, Ed. G. Naray-Szabo, 1986, 283.

- [28] I. Tvaroska, T. Kozar, *Theor. Chimica Acta*, 1986, 70, 99.
- [29] I. Tvaroska, T. Kozar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 6929.
- [30] C.B. Anderson, D.T. Sepp, *J. Org. Chem.*, 1968, 33, 3272.
- [31] E.L. Eliel, K.D. Hargrave, K.M. Pietrusiewicz, M. Manoharan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 3635.
- [32] M. Chmielewski, J.N. BeMiller, D.P. Cerretti, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 3903.
- [33] S.J. Angyal, D.J. McHugh, *Chem. Ind.*, 1956, 1147.
- [34] S.J. Angyal, *Austr. J. Chem.*, 1968, 21, 2737.
- [35] S.J. Angyal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1969, 8, 157.
- [36] M.D. Walkinshaw, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1987, 1903.
- [37] B. Aebischer, R. Hollenstein, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta*, 1983, 66, 178.
- [38] T.-C. Wu, P.G. Goekjian, Y. Kishi, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 4819.
- [39] P.G. Goekjian, T.-C. Wu, Y. Kang, Y. Kishi, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 4823.
- [40] S.A. Babirad, Y. Wang, P.G. Goekjian, Y. Kishi, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 4825.
- [41] E.E. Astrup, *Acta Chem. Scand.*, 1971, 25, 1494.
- [42] D.S. Kemp, F. Vellaccio, *Organic Chemistry*, Worth Publishers, Inc., 1980, 994.
- [43] R.U. Lemieux, A.R. Morgan, *Can. J. Chem.*, 1965, 43, 2205.
- [44] R.U. Lemieux, *Pure Appl. Chem.*, 1971, 25, 527.
- [45] A. Konitz, B. Dmochowska, A. Nowacki, W. Wojnowski, A. Wiśniewski, *Carbohydr. Res.* 2001, 333, 257.
- [46] P. Finch, A. G. Nagpurkar, *Carbohydr. Res.*, 1976, 49, 275.
- [47] B.M. Pinto, R.Y.N. Leung, *The Anomeric Effect and Associated Stereoelectronic Effects*; Ed. G.R.J. Thatcher, ACS Symposium Series 539; American Chemical Society, 1993
- [48] C.L. Perrin, K.B. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 6825
- [49] P.G. Jones, A.J. Kirby, I.V. Komarov, P.D. Wothers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1998, 1695.
- [50] K.D. Randell, B.D. Johnston, D.F. Green, B.M. Pinto, *J. Org. Chem.*, 2000, 65, 220.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 marca 2005

ADSORPCJA FENOLI NA WĘGLU AKTYWNYM

ADSORPTION OF PHENOLS ON ACTIVATED CARBON

**Andrzej Dąbrowski^{1*}, Przemysław Podkościelny¹,
Zbigniew Hubicki¹, Mariusz Barczak¹, Erich Robens²**

¹ *Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin, Polska*

² *Instytut Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Uniwersytet J. Gutenberga,
Duesbergweg 10-14, D-55099 Mainz, Niemcy*

* Autor, do którego powinna być kierowana korespondencja:

e-mail: dobrow@hermes.umcs.lublin.pl

Abstract

Wstęp

1. Charakterystyka węgla aktywnego jako podstawowego adsorbentu stosowanego w celu usuwania fenoli
 - 1.1. Prekursory węgla aktywnych
 - 1.2. Generowanie porowatości i chemicznego składu powierzchni węgla aktywnych
2. Adsorpcyjne usuwanie fenoli z roztworów wodnych za pomocą węgla aktywnego
 - 2.1. Dane adsorpcyjne – izotermi
 - 2.2. Wpływ struktury porowatej, powierzchniowych grup funkcyjnych oraz pH roztworu na adsorpcję fenoli
 - 2.2.1. Rola mikroporowatości węgla aktywnego
 - 2.2.2. Badania heterogeniczności węgla aktywnego w oparciu o funkcje rozkładu energii adsorpcji fenolu adsorbowanego z roztworów wodnych
 - 2.2.3. Kompleksowe ujęcie zagadnienia adsorpcji fenoli z roztworów wodnych
 - 2.3. Nieodwracalna adsorpcja fenoli
 - 2.4. Adsorpcja podstawionych fenoli
 - 2.5. Rola niedrogich prekursorów węgla aktywnego w adsorpcji fenoli
3. Adsorpcja fenoli na aktywnych włóknach węglowych

Podsumowanie

Lista symboli

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Andrzej Dąbrowski urodził się w 1947 r. Po skończeniu studiów chemicznych na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w 1970 r. uzyskał doktorat w 1976 r. Do chwili obecnej pracuje w Zakładzie Chemii Teoretycznej Wydziału Chemii UMCS. Jest autorem 3 monografii i ponad 120 prac naukowych. Jego zainteresowania naukowe dotyczą adsorpcji z fazy ciekłej i gazowej na powierzchni ciał stałych, chromatografii adsorpcyjnej, preparatyki i badań nowych adsorbentów.



Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki jest profesorem zwyczajnym na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Od 1998 roku kieruje Zakładem Chemii Nieorganicznej na Wydziale Chemii UMCS. Zajmuje się chemią i technologią pierwiastków rzadkich, substancjami wysokiej czystości, metodami separacji związków nieorganicznych oraz ochroną środowiska. Opublikował ponad 120 prac naukowych artykułów przeglądowych. Jest współautorem kilkunastu patentów i kilkudziesięciu opracowań dla przemysłu. Wypromował pięciu doktorów.



Prof. Erich Robens urodził się w 1924 r. W latach 1946–1953 studiował fizykę na Uniwersytecie J. Gutenberga w Moguncji. Od 1989 r. związany jest z Instytutem Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Uniwersytetu J. Gutenberga. Jego główne zainteresowania naukowe to: granica faz (adsorpcja – materiały porowate, teorie fraktalne, techniki pomiarowe w badaniach adsorbentów), elektrochemia, technika jądrowa. Jest autorem 13 książek, 8 rozdziałów w podręcznikach, ok. 300 publikacji oraz 58 patentów.



Dr Przemysław Podkościelny urodził się w 1966 r. W latach 1985–1990 studiował chemię na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Od 1990 roku zatrudniony w Zakładzie Chemii Teoretycznej na Wydziale Chemii UMCS. Doktorat uzyskał w 1996 r. Jego zainteresowania badawcze to: teoretyczny opis procesów adsorpcji na granicy faz ciało stałe/gaz oraz ciało stałe/roztwór, zastosowanie teorii fraktalnych do opisu adsorpcji oraz wykorzystanie zjawisk adsorpcji w ochronie środowiska.



Mgr Mariusz Barczak jest absolwentem Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Od bieżącego roku jest zatrudniony na stanowisku asystenta w Zakładzie Chemii Teoretycznej na Wydziale Chemii UMCS. Jego główne zainteresowania naukowe związane są z adsorpcją i syntezą nowych adsorbentów oraz wykorzystaniem procesów adsorpcji w ochronie środowiska.

ABSTRACT

Adsorption of phenolic compounds on activated carbons is considered based on survey of abundant literature on it. Phenols belong to a group of common environmental contaminants. Since they are highly toxic and, in general, not amenable to biological degradation, methods of treatment are continuously being modified and developed. Adsorption by activated carbons is the best and most frequently used method to remove phenols from waters. Numerous factors are known to have important influence on this phenomenon: type of carbon, carbon surface functionalities, pH value of the coexisting bulk liquid phase, oxygen availability, etc. In this review, we have tried to discuss the significance of the above-mentioned factors. The first chapter of the review deals with characterization of the activated carbon from the point of view of application for phenols uptake. The selection of precursors of activated carbon as well as generation of porosity and surface chemical composition are taken into account. Adsorption of phenolic compounds has been described critically, showing the development of investigations on the subject and presenting some of the most important results. A special attention is paid to the effect of surface functionalities and pH of solution. These two factors are considered together, because owing to the amphoteric character of a carbon surface its surface properties may be influenced by the pH value of the coexisting liquid bulk phase. The fundamental mechanisms of phenol adsorption have been emphasized i.e. „ π - π interactions” and „donor-acceptor complex formation”, taking into account the influence of the so-called „solvent effect”. Energetic heterogeneity of activated carbons is presented on the basis of adsorption energy distribution functions, calculated by using algorithm based on a regularization method. Analysis of these functions provides significant comparative information about their heterogeneity. Problems associated with irreversible adsorption from aqueous solutions of phenols and their surface polymerization are reported in vast paragraph. We concluded that the presence of molecular oxygen and its amount has a significant influence on the adsorption capacity of activated carbon for phenol and its derivatives. Oxidative coupling in the presence of molecular oxygen causes irreversible adsorption (chemisorption). Effects of different substituents of phenols are considered too. Bigger size and/or larger number of groups of an adsorbate lead to a higher heterogeneity for the same surface. It has been stressed that, neither of the substituent groups was involved directly in the interaction with the carbon surface, but they contribute to the electron-acceptor characteristics of the aromatic ring of the solute. The cheap precursors of activated carbons from the waste materials are also described in our review. Finally, some remarks dealing with application of novel adsorbents for phenols adsorption, such as activated carbon fibers are discussed.

Keywords: adsorption, phenolic compounds, activated carbon, heterogenous sorbents, energy distribution function, reversible and irreversible adsorption, environmental protection

Słowa kluczowe: adsorpcja, fenole, węgiel aktywny, sorbenty heterogeniczne, funkcja rozkładu energii, adsorpcja odwracalna i nieodwracalna, ochrona środowiska

WSTĘP

Pochodne fenoli należą do grupy związków chemicznych zanieczyszczających środowisko. Obecność tych związków nawet w małych stężeniach może być przeszkodą w użyciu wody, ponieważ powodują jej nieprzyjemny smak i zapach oraz mogą wywierać negatywny wpływ na różne procesy biologiczne. Uważa się, że większość tych związków to toksyczne związki rakotwórcze. Przemysłowe źródła zanieczyszczeń takie jak: rafinerie ropy naftowej, zakłady zgazowania węgla, urządzenia petrochemiczne itp. wytwarzają duże ilości fenoli. Są one również szeroko wykorzystywane jako półprodukty w syntezie tworzyw sztucznych, farb, pestycydów, insektycydów itp. Degradacja tych substancji oznacza zatem obecność fenolu i jego pochodnych w środowisku naturalnym. Podstawowe informacje dotyczące fenoli umieszczono w Tabeli 1 [1].

Tabela 1. Podstawowe informacje dotyczące fenolu i jego pochodnych [1]

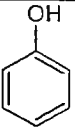
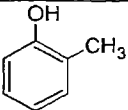
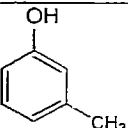
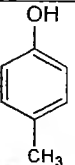
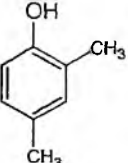
fenol	Temperatura wrzenia (°C)	pK_a w 25°C	Rozpuszczalność w wodzie w 25°C (g L ⁻¹)	Krytyczny potencjał oksydacyjny (COP) (V)
	182	9,89	93,00	1,089
	191	10,20	25,00	1,040
	202	10,01	26,00	1,080
	202	10,17	23,00	1,038
	211	10,58	–	0,895

Tabela 1. Ciąg dalszy

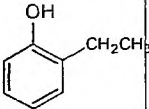
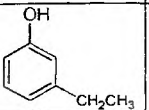
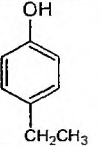
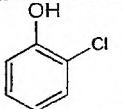
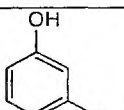
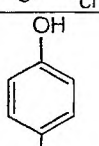
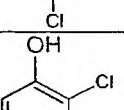
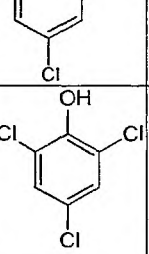
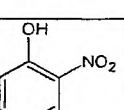
	207	10,20	znikoma rozp	-
	214	10,07	znikoma rozp	-
	218	10,00	znikoma rozp	-
	204	8,52	28,00	1,094
	214	8,97	26,00	-
	220	9,37	27,00	1,094
	210	7,90	4,50	-
	246	5,99	28,60	1,103
	215	7,17	2,00	1,433

Tabela 1. Ciąg dalszy

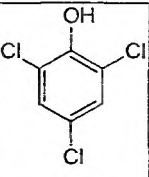
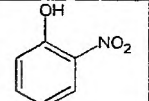
	246	5,99	28,60	1.103
	215	7,17	2,00	1,433

Tabela zawiera wzór strukturalny związku, temperaturę wrzenia, kwasowość wyrażoną poprzez pK_a , rozpuszczalność w wodzie i tzw. krytyczny potencjał oksydacyjny (COP, ang. *critical oxidation potential*) [2]. Wartości COP charakteryzują reaktywność fenoli w reakcjach utleniania, w których dochodzi do formowania wiązań węgiel–węgiel między pierścieniami aromatycznymi fenoli.

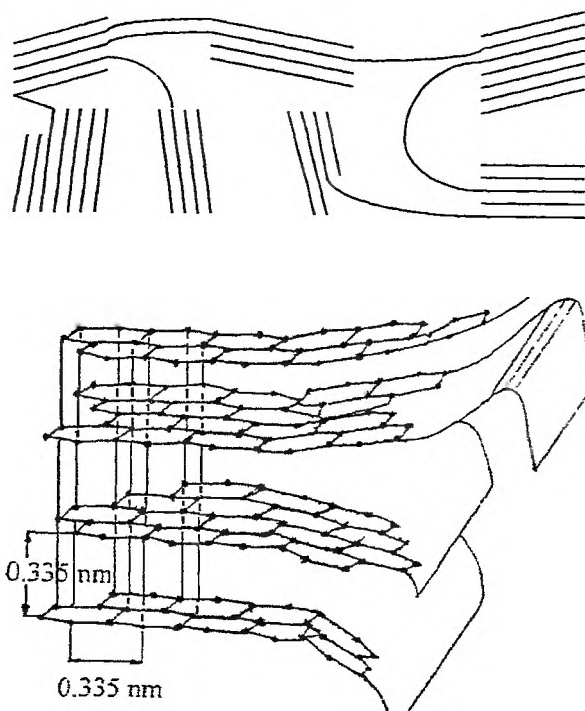
Znane są różne metody usuwania fenoli z wody. Adsorpcja na węglach aktywnych jest najlepszą i najczęściej stosowaną metodą. Spośród innych metod wymienić należy biodegradację (tlenową lub beztlenową), napowietrzanie, utlenianie za pomocą ozonu, wiązanie fenoli za pomocą żywic jonowymiennych itp.

Węgłe aktywne posiadają znakomite własności adsorpcyjne dla związków organicznych o względnie małej masie cząsteczkowej, jak np. fenole. Typowy przykład struktury węgla aktywnego pokazano na Rysunku 1 [3]. Najczęściej stosuje się węgle aktywne w formie proszkowej lub granulowanej, aczkolwiek inne formy przyciągają coraz większą uwagę – między innymi aktywne włókna węglowe (ang. *activated carbon fibers*) – otrzymywane głównie z izotropowego węgla oraz smoly, włókna w postaci tkaniny (ang. *cloths*), otrzymywane np. z jedwabiu wiskozowego oraz włókna w formie filcu (ang. *felt*) [4].

Ustalono, że na pojemność adsorpcyjną węgla aktywnego w przypadku adsorpcji związków aromatycznych z fazy ciekłej mają wpływ następujące czynniki [5]:

- fizyczna natura adsorbentu – struktura porowata, zawartość popiołu, powierzchniowe grupy funkcyjne (chemizm powierzchni);
- natura adsorbentu, jego pK_a , obecne grupy funkcyjne, polarność, masa oraz wielkość cząsteczki;
- właściwości roztworu takie jak pH, siła jonowa, i stężenie adsorbentu.

Ważne są także takie czynniki jak: rodzaj prekursora węgla aktywnego, rozpuszczalność adsorbentu w wodzie oraz obecność tlenu rozpuszczonego w wodzie lub jego brak [6]. Mnogość czynników wpływających na pojemność adsorpcyjną utrudniała wprowadzenie jednolitej procedury otrzymywania równowagowych danych adsorpcyjnych. W literaturze funkcjonowało więc wiele różnych izoterm adsorpcji dla tej samej pary adsorbent-adsorbat [7].



Rysunek 1. Węgiel aktywny: a) struktura węgla aktywnego. b) sieć grafitowa węgla aktywnego (wartość 0,335 nm jest minimalną odległością warstw) [3]

Pomimo obszernych badań dotyczących czynników mających wpływ na adsorpcję fenoli, jej mechanizm jest nadal niezbyt dobrze rozumiany i powinien być przedmiotem dalszych badań. Sporną kwestię stanowi zwłaszcza rola powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych.

Adsorpcja fenoli z roztworów wodnych na węglach aktywnych jest jednym z najszerzej badanych zjawisk, wśród możliwych zastosowań adsorpcji z fazy ciekłej. Praktycznie jedyną monografią przedstawiającą obszerny opis tego zagadnienia jest przeglądowa praca Radovic i wsp. [8]. W porównaniu z powyżej wspomnianą monografią, niniejsza praca podkreśla zwłaszcza rolę efektów heterogeniczności towarzyszących adsorpcji fenoli oraz prezentuje szerzej zjawisko nieodwracalnej adsorpcji fenoli wraz z jej mechanizmem.

Pierwszy rozdział pracy dotyczy charakterystyki węgla aktywnego z punktu widzenia zastosowania do adsorpcji fenoli. Wzięto przede wszystkim pod uwagę wybór prekursorów węgla aktywnego oraz proces generowania porowatości oraz chemicznego składu powierzchni węgla aktywnego. Następny rozdział opisuje adsorpcję fenoli na węglach aktywnych w oparciu o bogatą literaturę przedmiotu. Specjalną uwagę poświęcono wpływom powierzchniowych grup funkcyjnych i pH roztworu na adsorpcję. Wpływ tych dwu czynników rozważono razem w jednym

paragrafie, ponieważ wiadomo, że zarówno proces protonowania powierzchni jak i fenoli może być kontrolowany poprzez ustalenie określonego pH roztworu. Problemy związane z nieodwracalną adsorpcją fenoli z wodnych roztworów oraz zjawisko polimeryzacji na powierzchni węgla rozważono w paragrafie 2.3. W następnej sekcji rozważono wpływ różnych podstawników fenoli na zjawisko ich adsorpcji. W paragrafie 2.5 zaprezentowano natomiast pewne istotne uwagi dotyczące tanich prekursorów węgla aktywnych. Ostatni rozdział poświęcono adsorpcji fenoli na aktywnych włóknach węglowych.

1. CHARAKTERYSTYKA WĘGLA AKTYWNEGO JAKO PODSTAWOWEGO ADSORBENTU STOSOWANEGO W CELU USUWANIA FENOLI

1.1. PREKURSORY WĘGLI AKTYWNYCH

Prawie każdy materiał węglowy może być użyty jako prekursor w preparatyce węgla aktywnego. Drewno, łupiny orzechów i pestki owoców, torf, węgiel drzewny, węgiel brunatny, węgiel kamienny, koks, itp. są materiałami charakteryzującymi się wysoką zawartością pierwiastka C i w konsekwencji są one odpowiednie do produkcji węgla aktywnego. Należy podkreślić, że materiały węglowe za wyjątkiem węgla kopalnych charakteryzują się również niską zawartością substancji nieorganicznych. Wyboru surowca dokonuje się biorąc pod uwagę następujące kryteria [4]:

- niska zawartość substancji nieorganicznej w materiale węglowym,
- łatwość aktywacji (np. koks kalcynowany jest trudnym materiałem w obróbce, podczas gdy węgiel drzewny (ang. *wood char*) łatwo poddaje się aktywacji),
- dostępność i koszty.
- niska degradacja podczas składowania.

Tabela 2. Surowce do produkcji węgla aktywnych [9]

Surowiec	Światowe zużycie surowca (ton/rok)
Drewno	130 000
Węgiel kamienny	100 000
Węgiel brunatny	50 000
Łupiny orzecha kokosowego	35 000
Torf	35 000
Pozostałe	10 000

Wybór surowca zależy także od przewidywanej roli powierzchniowych grup funkcyjnych dla konkretnych zastosowań adsorpcyjnych. Tanie prekursorzy z materiałów odpadowych stosowane do preparatyki węgla aktywnego opisano w paragrafie 2.5. Najczęściej stosowane surowce ukazano w Tabeli 2 [9], natomiast właściwości stosowanych surowców oraz typ węgla aktywnego, preparowanego zazwyczaj na ich bazie, pokazano w Tabeli 3 [10].

Tabela 3. Właściwości materiałów stosowanych do produkcji węgla aktywnego [10]

Surowiec	Zawartość węgla %	Części lotne %	Gęstość $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Zawartość popiołu %	Tekstura węgla aktywnego
Miękkie drewno	40–45	55–60	0,4–0,5	0,3–1,1	Miękki, duża pojemność porów
Twarde drewno	40–42	55–60	0,55–0,8	0,3–1,2	Miękki, duża pojemność porów
Lignina	35–40	58–60	0,3–0,4	–	Miękki, duża pojemność porów
Skorupy orzechów	40–45	55–60	1,40	–	Twardy, duża pojemność mikroporów
Lignit	55–70	25–40	1,0–1,35	5–6	Twardy, mała pojemność porów
Miękki węgiel	65–80	20–30	1,25–1,5	2–12	Pośrednia twardość, pośrednia objętość porów
Koks naftowy	70–85	15–20	1,35	0,5–0,7	Pośrednia twardość, pośrednia objętość porów
Półtwardy węgiel	70–75	10–15	1,45	5–15	Twardy, duża pojemność porów
Twardy węgiel	85–95	5–15	1,5–1,8	2–15	Twardy, duża pojemność porów

1.2. GENEROWANIE POROWATOŚCI I CHEMICZNEGO SKŁADU POWIERZCHNI WĘGLI AKTYWNYCH

Wszystkie węgle aktywne posiadają strukturę porowatą, zazwyczaj z małą ilością chemicznie związanych heteroatomów (głównie tlenu i wodoru). Węgiel aktywny może zawierać ponadto nawet do 20% substancji mineralnych, które są wykazywane jako zawartość popiołu.

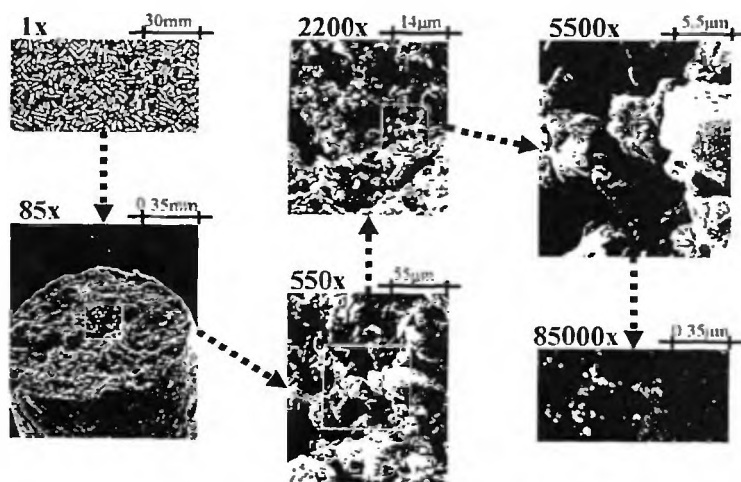
Węgłe aktywne posiadają powierzchnie charakteryzujące się dużą heterogenicznością. Składają się na nią heterogeniczność geometryczna i chemiczna. Pierwsza jest rezultatem różnic w rozmiarach i kształtach porów, jak również pęknięć, istnienia stopni, wgłębień, itp., druga natomiast jest związana zarówno z obecnością różnych grup funkcyjnych, głównie tlenowych, które są ulokowane najczęściej na krawędziach turbostratycznych krystalitów jak również z istnieniem różnych zanieczyszczeń powierzchni. Zarówno chemiczna jak i geometryczna heterogeniczność przyczynia się do wyjątkowych właściwości sorpcyjnych węgli aktywnych [11, 12].

Porowata struktura węgla aktywnego jest funkcją użytego prekursora, zastosowanej metody aktywacji oraz stopnia aktywacji [4]. Wyróżnia się dwa rodzaje akty-

wacji, fizyczną i chemiczną. Główne różnice pomiędzy obiema metodami są następujące: fizyczna aktywacja zakłada proces dwuetapowy, zazwyczaj prowadzony przy wysokiej temperaturze. Chemiczna aktywacja jest natomiast procesem jednoetapowym prowadzonym przy dużo niższej temperaturze. Wydajność procesu jest wyższa niż w przypadku fizycznej aktywacji [4].

Fizyczna aktywacja polega na karbonizacji surowca w atmosferze obojętnej, a następnie częściowe zgazowanie zwęglonej próbki za pomocą pary wodnej, CO_2 lub mieszaniny tych związków. Rodriguez [13] badał rozwój mikro- i mezoporowatości dla dwóch serii węgla aktywnych sporządzonych w oparciu o pestki oliwek, przy czym węgle pierwszej serii preparowano poprzez zgazowanie za pomocą CO_2 , natomiast węgle drugiej za pomocą pary wodnej. Dla użytego materiału węglowego rozwój mikroporowatości był podobny dla obu związków aktywujących, z maksimum przypadającym dla 40–50% „wypału” – ubytku masy próbki (ang. *mass burn-off*). W przypadku CO_2 dalsze zgazowanie dało spadek objętości mikroporów, natomiast użycie pary wodnej powodowało ciągły wzrost mikroporowatości oraz wzrost mezoporowatości wraz z wzrostem wielkości wypału.

Podczas chemicznej aktywacji surowiec jest impregnowany za pomocą takich związków jak H_3PO_4 lub ZnCl_2 , następnie poddawany pirolizie i płukany w celu usunięcia związku aktywującego. Podczas pirolizy zachodzi wówczas dehydratacja materiału celulozowego, czego skutkiem jest zwęglenie i aromatyzacja szkieletu węglowego oraz wytworzenie struktury porowatej. Używane związki chemiczne są środkami odwadniającymi i zapobiegają tworzeniu się smoły (ang. *tar*). Wydajność procesu jest względnie duża, w przybliżeniu o 30% większa niż w przypadku fizycznej aktywacji. Inne zalety chemicznej aktywacji to: prostota (nie ma potrzeby karbonizacji surowca), niższe temperatury aktywacji oraz duży rozrost struktury porowatej [4].



Rysunek 2. Różne powiększenia ukazujące strukturę węgla aktywnego w postaci tabletek [16]

W zależności od natury materiału wyjściowego oraz warunków prowadzenia reakcji (np. temperatury) mogą być otrzymane różne rozmiary porów, obejmujące obszar mikro-, mezo- i makroporów [14, 15]. Mikropory są to pory o szerokościach nieprzekraczających 2 nm, mezopory są porami o szerokościach między 2 a 50 nm, natomiast makropory obejmują pory o szerokościach przekraczających 50 nm [14, 15]. Rysunek 2 przedstawia przykład węgla aktywnego wytwarzanego w postaci tabletek (ang. *pelletized active carbon*) [16].

Właściwości adsorpcyjne węgla aktywnego są określone zarówno przez odpowiednio rozwiniętą geometryczną strukturę porów, jak też poprzez chemiczny charakter ich powierzchni wewnętrznej, a szczególnie obecność tlenu i wodoru w grupach powierzchniowych. Pochodzenie tych grup związane jest z użyciem określonego rodzaju surowca, procesem aktywacji lub tzw. obróbki końcowej (ang. *post-treatment*).

Zdolność węgla do chemisorpcji tlenu jest większa niż zdolność do adsorpcji jakichkolwiek innych substancji. Tlen ulega chemisorpcji na powierzchni węgla aktywnego tworząc grupy funkcyjne węgiel–tlen, które mogą mieć charakter kwasowy, zasadowy, lub obojętny, jednakże, powierzchniowe grupy funkcyjne nie są formowane wyłącznie na skutek reakcji z tlenem, ale mogą być również wynikiem reakcji z wieloma innymi utleniającymi gazami (np. O_3 , N_2O , NO , CO_2 , itp.) lub cieczami (np. HNO_3 , $NaClO$, H_2O_2 , itp.). Temperatura, w której „świeży” węgiel aktywny jest poddany ekspozycji na działanie tlenu określa naturę tych kompleksów tlenowych. Ogólnie, jeśli odgazowane węgle są poddane działaniu tlenu w temperaturze 200–700°C, adsorbują znaczące ilości związków o charakterze zasadowym. Jednak, jeśli odgazowane węgle są poddane działaniu tlenu poniżej 200°C i powyżej 700°C, mogą adsorbować takie związki o charakterze kwasowym jak fenole [17]. Zakres podanych wyżej temperatur nie jest sztywny i nie ma żadnego ostrego przejścia pomiędzy właściwościami kwasowymi i zasadowymi.

Grupy funkcyjne i zdelokalizowane elektrony struktury grafitowej określają chemiczny charakter powierzchni węgla aktywnego [18]. Tlen, na przykład może być obecny w różnych formach takich jak karboksyle, fenole, laktony, aldehydy, ketony, grupy chinonowe, hydrochinonowe, bezwodniki, struktury eteryczne. Wymienione grupy mogą także oddziaływać pomiędzy sobą. Pewne grupy np. karbonylowa, karboksylowa, hydroksylowa i laktonowa mają charakter kwasowy. Istnienie grup pyronowych, chromenowych i chinonowych świadczy o charakterze zasadowym powierzchni węgla.

Zaproponowano proste procedury stosowane w celu generowania różnych typów grup tlenowych na węglu aktywnym. Tlenki na powierzchni, powstałe poprzez obróbkę chemiczną oraz termiczne utlenianie za pomocą tlenu, tzw. „utlenianie na sucho” (ang. *dry oxidation*) w temperaturze poniżej 400°C tworzą grupy karboksylowe i hydroksylowe, natomiast powyżej 400°C tworzą grupy karbonylowe, chinonowe i hydrochinonowe [19].

W celu scharakteryzowania powierzchniowych grup tlenowych używa się różnych technik eksperymentalnych, w szczególności: miareczkowanie kwas-zasada, fotoelektronowa spektroskopia rentgenowska (XPS, ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), temperaturowo programowana desorpcja (TPD, ang. *Temperature Programmed Desorption*), itd. Na przykład, w ramach metody XPS za pomocą dekonwolucji spektrum identyfikuje się pewną liczbę pików. Z każdym pikiem Gaussowskim koresponduje określona energia wiązania i wskazuje na określony typ grupy powierzchniowej, w której dany pierwiastek (tzn. węgiel lub tlen) jest zawarty. Dodatkową informacją otrzymaną ze spektrum XPS jest procentowa zawartość pierwiastka w danej grupie funkcyjnej. Rozkłady struktur węglowych oraz tlenowych, znalezione w oparciu o spektra XPS C_{1s} i XPS O_{1s} są publikowane w formie tabelaryzowanej [20, 21].

Charakter powierzchni węgla jest określony na podstawie pH zawiesiny węglowej, przy czym w przypadku adsorpcji fenoli pożądanym jest charakter zasadowy powierzchni węgla. Metoda miareczkowania Boehma jest używana w celu określenia liczby tlenowych grup funkcyjnych. Ilość zasadowych grup funkcyjnych winna być dominująca w przypadku adsorpcji fenoli [11].

2. ADSORPCYJNE USUWANIE FENOLI Z ROZTWORÓW WODNYCH ZA POMOCĄ WĘGLA AKTYWNEGO

2.1. DANE ADSORPCYJNE – IZOTERMY

Obszernym źródłem danych adsorpcji związków organicznych z roztworów wodnych na węglach aktywnych są prace przeglądowe Cooksona [19], Dobbsa i Cohena [22], Perricha [23] oraz Deryło-Marczewskiej i Jarońca [24]. Dobbs i Cohen [22] opublikowali obszerną listę izoterm adsorpcji wielu toksycznych związków organicznych (zaliczanych przez Environmental Protection Agency jako podstawowe zanieczyszczenia wody). Faust i Aly [25] zebrali względnie dużą liczbę izoterm adsorpcji na dostępnych komercyjnie węglach, jednak większa część ich rezultatów pochodziła z pracy Dobbsa i Cohena.

Większość tych danych stanowią te dla roztworów rozcieńczonych, gdzie nie obserwuje się plateau na izotermie, dlatego można je dopasować teoretycznie za pomocą izoterm Freundlicha. Stałe izoterm Freundlicha w przypadku adsorpcji różnych fenoli z wodnych roztworów na komercyjnych węglach aktywnych zamieszczono w Tabeli 4 [22]. Tabela ta prezentuje także zakres stężeń oraz pH roztworu. Deryło-Marczewska i Jaroniec [24] opublikowali listę danych literaturowych zarówno dla układów mono- oraz wieloskładnikowych. Wiele badań adsorpcji z fazy ciekłej przeprowadzono poprzez dopasowywanie parametrów równań Freundlicha, Langmuira lub Polanyi'ego do danych eksperymentalnych. Podejście takie jest stosowne do charakteryzowania konkretnych danych, jednak ma ograniczone znaczenie

do przewidywania adsorpcji w warunkach spoza ram eksperymentu, ponieważ założenia powyższych modeli w stopniu niewystarczającym odzwierciedlają proces adsorpcji.

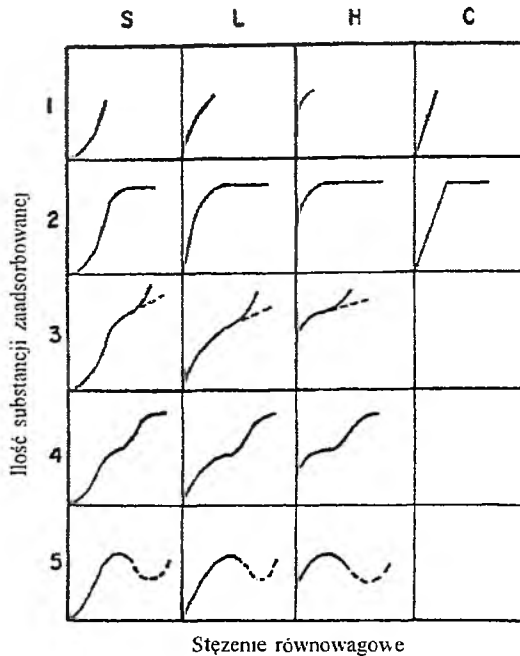
Tabela 4. Stałe izotermy Freundlicha dla adsorpcji podstawionych fenoli z roztworów wodnych na węglu aktywnym (Filtrisorb 300, Calgon Corporation) [22]

Adsorbat	K_F	$1/n$	Zakres stężeń roztworu mg L^{-1}	pH
2-chlorofenol	51,0	0,41	$0,50 < c < 15$	3,9
2,4-dichlorofenol	147,0	0,35	$0,20 < c < 20$	3,0
	157,0	0,15	$0,01 < c < 20$	5,3
	141,0	0,29	$0,20 < c < 20$	9,0
2,4-dimetylofenol	78,0	0,44	$0,60 < c < 20$	3,0
	70,0	0,44	$0,10 < c < 20$	5,8
	108,0	0,33	$0,10 < c < 10$	9,0
2,4-dinitrofenol	160,0	0,37	$0,03 < c < 9$	3,0
	33,0	0,61	$1,00 < c < 10$	7,0
	41,0	0,25	$2,00 < c < 10$	9,0
2-nitrofenol	101,0	0,26	$0,02 < c < 19$	3,0
	99,0	0,34	$0,10 < c < 19$	5,5
	85,0	0,39	$0,20 < c < 18$	9,0
4-nitrofenol	80,2	0,17	$0,06 < c < 18$	3,0
	76,2	0,25	$0,10 < c < 20$	5,4
	71,2	0,28	$0,20 < c < 20$	9,0
pentachlorofenol	260,0	0,39	$0,40 < c < 9$	3,0
	150,0	0,42	$0,20 < c < 9$	7,0
	100,0	0,41	$0,20 < c < 9$	9,0
fenol	21,0	0,54	$2,00 < c < 10$	3,9
2,4,6-trichlorofenol	219,0	0,29	$0,09 < c < 19$	3,0
	155,1	0,40	$0,60 < c < 18$	6,0
	130,1	0,39	$0,40 < c < 18$	9,0

* $q_c = K_F c^{1/n}$, gdzie q_c jest to równowagowa pojemność adsorpcyjna (mg g^{-1}), c jest to równowagowe stężenie substancji (mg L^{-1}), K_F jest stałą Freundlicha ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$), oraz $1/n$ jest parametrem równania Freundlicha

Kształt izotermy dostarcza pewnych jakościowych informacji o naturze oddziaływań substancji rozpuszczonej z powierzchnią.

Na Rysunku 3 przedstawiono klasyfikację różnych kształtów izoterm podaną przez Gilesa i wsp. [26, 27]. Wyróżnia się cztery charakterystyczne klasy izoterm w oparciu o konfigurację początkowego fragmentu izotermy (tzn. klasy oznaczone jako S, L, H, C). Istnienie podgrup jest związane z kształtem izotermy przy wyższych stężeniach. Klasa oznaczona jako L (klasa Langmuira) jest obserwowana najczęściej w przypadku adsorpcji fenoli z wody na węglach aktywnych i jest określona poprzez początkowy fragment izotermy, który jest wklęsły względem osi stężenia. Typ L oznacza, że pierścień aromatyczny adsorbuje się równolegle do powierzchni oraz nie ma dużego współzawodnictwa między adsorbatem i rozpuszczalnikiem w adsorpcji na miejscach aktywnych. Klasę H wyróżnia się z powodu niezwykle silnej adsorpcji występującej nawet przy bardzo małych stężeniach, co uwidacznia się poprzez istnienie punktu przegięcia na osi rzędnych.



Rysunek 3 Klasyfikacja izoterm wg Gilesa [26, 27]

2.2. WPLYW STRUKTURY POROWATEJ, POWIERZCHNIOWYCH GRUP FUNKCYJNYCH ORAZ PH ROZTWORU NA ADSORPCJĘ FENOLI

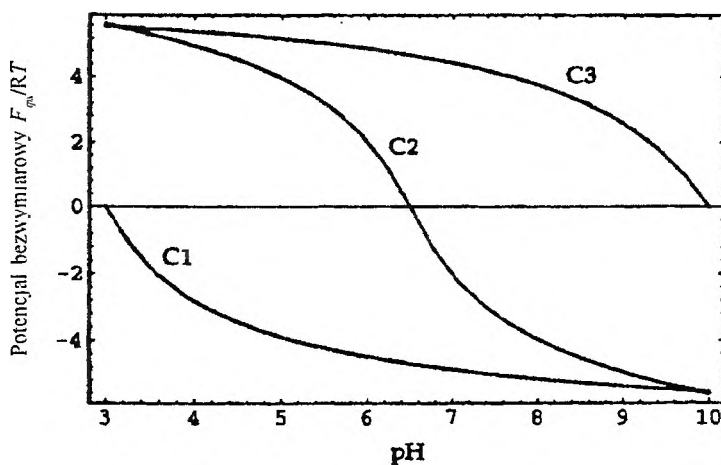
Coughlin i Ezra [28] po raz pierwszy wskazali na znaczący wpływ utleniania powierzchni węgla na adsorpcję fenolu. Na powierzchni węgla po procesie utleniania zauważyli głównie grupy karboksylowe oraz hydroksylowe i bardzo małą ilość grup karbonylowych, co pozwoliło im na wyciągnięcie wniosku, że grupy karboksylowe i hydroksylowe hamują adsorpcję fenolu oraz powodują zwiększenie powinowactwa wody do powierzchni węgla, zatem cząsteczki rozpuszczalnika mogą efektywnie blokować część mikroporów. Powyższe zjawisko wyjaśniono w oparciu o mechanizm adsorpcji fenoli poprzez oddziaływania dyspersyjne typu π - π pomiędzy podstawowymi płaszczyznami węgla (ang. *basal plane*) i pierścieniem aromatycznym adsorbatu. Tlen związany z krawędziami grafitowymi „lokalizuje” elektrony i poprzez to oddziaływanie elektrony są usuwane z układu π -elektronowego płaszczyzny podstawowej. W konsekwencji oddziaływanie π - π jest osłabione.

Mattson i wsp. [29] badali naturę specyficznych oddziaływań pomiędzy fenolem, *m*-nitrofenolem i *p*-nitrofenolem oraz powierzchnią węgla aktywnego przy zastosowaniu refraksometrii w podczerwieni (ang. *infrared reflection spectroscopy*). Zaproponowano mechanizm adsorpcji, polegający na tym, że fenol i jego pochodne adsorbują się na powierzchni węgla aktywnego poprzez tworzenie kompleksów typu

„donor–akceptor”, pomiędzy grupą karbonylową działającą jako donor elektronów oraz pierścieniem aromatycznym substancji rozpuszczonej (akceptor elektronów).

W przeciwieństwie do powierzchniowych grup karboksylowych i hydroksylowych, powierzchniowe grupy chinonowe (lub karbonylowe) powodują zwiększenie adsorpcji *p*-nitrofenolu [30]. Wyjaśnienie tego zjawiska upatrywano w tym, że grupy karbonylowe ułatwiają adsorpcję fenoli poprzez tworzenie kompleksów donorowo-akceptorowych z pierścieniami aromatycznymi adsorbentu, tak jak poprzednio zaproponował Mattson i wsp. [29].

Z powodu amfoterycznego charakteru powierzchni węgla tzn. obecności kwasowych i zasadowych grup funkcyjnych, właściwości powierzchniowe silnie zależą od pH ciekłej fazy objętościowej. Wpływ powierzchniowych grup funkcyjnych na adsorpcję związków organicznych, włączając słabe elektrolity takie jak fenole jest zazwyczaj znacząco bardziej skomplikowany do oszacowania niż wpływ porowatości adsorbentu. Należy bowiem rozważyć wpływ ładunku powierzchniowego węgla, jak również stopień jonizacji substancji rozpuszczonej [31]. Ładunek powierzchniowy węgla jest funkcją pH roztworu. Rysunek 4 przedstawia zależność potencjału powierzchni od pH przy założeniu adsorpcji na pewnych typach (hipotetycznych) węgla aktywnych [8]. Wartość pH, w którym ładunek powierzchniowy ma wartość zero jest nazywany punktem zerowego ładunku (PZC, ang. *Point of Zero Charge*). Dla typowych amfoterycznych węgli powierzchnia jest dodatnio naładowana dla $pH < pH_{PZC}$ i negatywnie naładowana dla $pH > pH_{PZC}$. Z kolei punkt izoelektryczny (IEP) oznaczają wartość pH zerowego potencjału ζ . W praktyce, pH_{IEP} jest położony zazwyczaj blisko pH_{PZC} , ale dla węgli aktywnych ma mniejszą wartość niż pH_{PZC} [32].



Rysunek 4. Zależność potencjału powierzchni od pH dla trzech hipotetycznych węgli aktywnych
 C1 – „kwasowy” węgiel ($pH_{PZC} = 8,0$); C2 – typowy (amfoteryczny) węgiel ($pH_{PZC} = 6,5$);
 C3 – „zasadowy” węgiel ($pH_{PZC} = 10,0$) [8]

Powszechnie przyjmuje się, że dla $\text{pH} < \text{p}K_a$ adsorpcja niezjonizowanych związków organicznych nie zależy od ładunku powierzchniowego węgla aktywnego. Jednak dla $\text{pH} > \text{p}K_a$ fenole są zdysocjowane i adsorpcja ich form jonowych jest już uzależniona od w.w. ładunku.

Wpływ pH na adsorpcję fenolu po raz pierwszy zinterpretował Snoeyink i wsp. [33]. Pokazał, że ilość zaadsorbowana maleje zarówno przy wysokich jak i przy niskich wartościach pH roztworu. Wartość $\text{p}K_a$ dla fenolu wynosi 9,89, zatem powyżej tej wartości pH fenol adsorbuje się na powierzchni w formie jonowej. Jednak, działanie odpychające pomiędzy powierzchnią i jonami fenolanowymi powoduje zredukowanie adsorpcji. Zmniejszenie adsorpcji fenolu przy niskich pH jest spowodowane natomiast obecnością dodatkowych protonów, które uczestniczą w konkurencyjnej adsorpcji z cząsteczkami fenolu na „karbonylowych” miejscach aktywnych [33]. Puri [34] także podkreślił ważną rolę grup karbonylowych w adsorpcji fenolu na powierzchni węgla aktywnego.

Mahajan i wsp. [35] badając adsorpcję fenolu na czystym graficie oraz na graficie z domieszką boru potwierdzili eksperymentalnie tezę wysuniętą przez Coughlina i Ezrę [28]. Ich wyniki pokazały, że podstawienie boru w sieci polikrystalicznego grafitu, wraz z jednoczesnym usunięciem elektronów π z grafitu spowodowało spadek adsorpcji fenolu z wodnego roztworu.

Ze względu na heterogeniczność powierzchni węgli aktywnych należy wziąć pod uwagę obecność różnych potencjałów adsorpcyjnych rozłożonych na całej powierzchni adsorbentu. Ponadto, niektóre z miejsc adsorpcyjnych jonizują się pod wpływem pH roztworu i siły jonowej. Ponieważ pH roztworu i siła jonowa nie są stałe, ułamek form zjonizowanych w roztworze zmienia się, podobnie jak powierzchniowa gęstość ładunku. Obydwie formy, zjonizowana i cząsteczkowa, są przyciągane do powierzchni przez potencjał związany z heterogenicznością powierzchni. Jednakże na wszystkie jony działają dodatkowe siły: przyciągania, gdy jony mają ładunek przeciwnego znaku niż powierzchnia i odpychania, gdy ładunek jonów i powierzchni są tego samego znaku. Dlatego też sformułowanie teorii, która uwzględni wpływ pH na adsorpcję słabych elektrolitów wymagało podania ilościowego opisu zmian gęstości ładunku powierzchniowego wraz ze zmianą pH oraz opisu heterogeniczności powierzchni.

Nowoczesny model, który opisywałby wpływ wyżej wymienionych czynników, musi wziąć pod uwagę istnienie podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz. Müller i wsp. [31] zaproponowali taki model opisujący adsorpcję słabych organicznych elektrolitów z rozcieńczonych roztworów wodnych uwzględniając adsorpcję obojętnych i zjonizowanych form na powierzchni, której ładunek zależy od pH roztworu i siły jonowej. Według nich powierzchnia ciała stałego posiada przynajmniej dwa rodzaje grup ulegających dysocjacji tzn. kwasowe i zasadowe:



Jak widać z powyższych równań H^+ i OH^- są jonami, które determinują zmiany ładunku na powierzchni węgla aktywnego – powierzchniowa gęstość ładunku q_s jest proporcjonalna do różnicy pomiędzy ilością grup zasadowych i kwasowych. Przy wysokim pH powierzchnia jest naładowana ujemnie, a przy niskim pH dodatnio (przy pewnej wartości pH liczba grup kwasowych równa jest liczbie grup zasadowych – ta wartość to tzw. punkt ładunku zerowego-PZC). Ponadto jony H^+ i OH^- są także obecne w roztworze, więc to właśnie one są odpowiedzialne za tworzenie się podwójnej warstwy elektrycznej, a co za tym idzie determinują różnicę potencjału elektrostatycznego pomiędzy powierzchnią a roztworem. W wodnym roztworze adsorbujące się na powierzchni jony „czują” oddziaływanie z elektrycznie naładowaną powierzchnią – oddziaływanie to opisuje wspomniany wyżej potencjał elektrostatyczny, rozciągający się od powierzchni ciała stałego w głąb roztworu, aż do miejsca gdzie roztwór jest obojętny elektrycznie. Na granicy faz musi być zachowana elektroobojętność, dlatego też gęstość ładunku powierzchniowego q_s jest balansowana przez gęstość ładunku spowodowaną adsorbującymi się jonami organicznymi q_{ads} oraz gęstość ładunku rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej q_d , tak, że:

$$q_s + q_{ads} + q_d = 0 \tag{3}$$

Gęstość ładunku powierzchniowego q_s jest określana na podstawie miareczkowania powierzchniowego w nieobecności adsorbujących się związków organicznych (zakłada się tutaj, że stopień jonizacji grup powierzchniowych nie jest znacząco zmieniany przez adsorpcję substancji organicznych).

Gęstość ładunku wynikająca z obecności zaadsorbowanych jonów organicznych q_{ads} jest proporcjonalna do ilości tych jonów na powierzchni. Wyznaczenie tej wielkości wymaga znajomości izoterm adsorpcji dla roztworów jonowych jako funkcji potencjału powierzchniowego ψ_0 .

Teoria podwójnej warstwy elektrycznej Gouya i Chapmana dla elektrolitów symetrycznych tzn. takich, gdzie $z_+ = |z_-| = z$ wiąże wielkości q_d i ψ_0 zależnością:

$$q_d = -\frac{2\varepsilon RT}{zF\lambda_d} \sinh \frac{zF\psi_0}{2RT} \tag{4}$$

gdzie ε to przenikalność dielektryczna wody, R – stała gazowa, T – temperatura bezwzględna, F – stała Faradaya, $\lambda_d = [\varepsilon RT/F^2 2I]^{1/2}$ jest długością Debye’a. Siła

jonowa I dana jest jako: $I = \frac{1}{2} \sum_i c_{e(i)} z_i^2$

przy założeniu, że ładunek powierzchni zależy tylko od ładunku podwójnej warstwy elektrycznej. W równaniu 4 założono, że powierzchniowa gęstość ładunku rozciąga się na całej powierzchni, ładunek powierzchniowy jest balansowany tylko ładunkiem dyfuzyjnej części podwójnej warstwy elektrycznej a oddziaływania między jonami są wyłącznie natury kolumbowskiej.

Müller i wsp. [36] podali równanie izotermy adsorpcji na powierzchniach homoj i heterogenicznych zarówno dla roztworów jedno jak i wieloskładnikowych. Izoterma ta w sposób ilościowy uwzględnia wpływ pH na: i) dysocjację substancji rozpuszczonych, ii) ładunek powierzchniowy, iii) heterogeniczność powierzchni.

Badania eksperymentalne dotyczące adsorpcji aniliny, kwasu benzoowego i *p*-nitrofenolu (jak również mieszanin tych związków) na dwóch węglach aktywnych, NORIT/2 i B 10/2, potwierdziły słuszność zaproponowanego modelu. Prekursorem węgla Norit/2 był torf, natomiast węgla B 10/2 materiał torfowo-węglowy [36]. Dla badanych roztworów nie zaobserwowano wpływu siły jonowej na adsorpcję z roztworów niezjonizowanych. Znaczący wzrost adsorpcji dotyczył całkowicie bądź częściowo zjonizowanych roztworów i wzrost ten jest zgodny z przewidywaniami teorii – aby go określić wystarczy jedynie znać gęstość ładunku powierzchniowego (wyznaczoną poprzez miareczkowanie powierzchniowe) przy danej sile jonowej. Wzrost adsorpcji przy wzroście siły jonowej tłumaczy się kompresją podwójnej warstwy elektrycznej. Dodatek soli zmniejsza odpychający potencjał elektryczny pozwalając tym samym na zbliżanie się do powierzchni coraz większej liczby jonów. Ponadto rośnie liczba miejsc adsorpcyjnych, których potencjał adsorpcyjny wynikający z heterogeniczności powierzchni przeważa nad odpychającym potencjałem elektrycznym. Ładunek powierzchniowy q_d ma znaczenie jedynie przy małym pokryciu powierzchni, dopóki ładunek pochodzący od adsorbowanych zjonizowanych form jest mniejszy niż początkowy ładunek powierzchniowy. Ładunek powierzchniowy można zaniedbać, kiedy adsorbowane jony mają znaczący wpływ na całkowity ładunek powierzchni. Dlatego też wpływ pH na adsorpcję słabych elektrolitów organicznych wynika z: i) wpływu pH na dysocjację oraz ii) specyfiki powierzchni adsorpcyjnej węgla aktywnego.

Autorzy wyciągnęli także wniosek, że związki aromatyczne adsorbują się na powierzchni węgla aktywnego poprzez oddziaływanie pierścienia aromatycznego z powierzchnią węgla oraz, że zmiany w gęstości elektronowej pierścienia aromatycznego mają wpływ na powinowactwo adsorpcyjne [28, 36]. Wpływ elektrostatycznych oddziaływań zilustrowano pokazując stopniowy spadek adsorpcji *p*-nitrofenolu ze wzrostem pH z 2,05 do wartości 10,6 dla węgla charakteryzującego się $pH_{pzc} = 5,8$.

Koganovskii i wsp. [37] dowiedli eksperymentalnie, że w granicach małych stężeń równowagowych wpływ na adsorpcję fenoli ma nie tylko objętość porów; wpływ grup powierzchniowych jest również znaczący. Im większa jest wartość stosunku stężenia grup kwasowych do grup zasadowych tym mniejsza jest adsorpcja substancji rozpuszczonej.

Zawadzki [38], przy zastosowaniu spektroskopii FTIR (ang. *Fourier Transform Infrared*) wywnioskował, że utlenianie powierzchni węgla nie zawsze prowadzi do spadku adsorpcji fenolu. W przeciwieństwie do innych badaczy, pokazał, że adsorpcja fenolu wzrasta po utlenieniu powierzchni. Wyjaśnił on to zjawisko dowodząc, że utlenianie powierzchni powoduje wzrost energii wiązania pomiędzy fenolem i po-

wierzchnią węgla, gdzie główną rolę odgrywają wiązania wodorowe pomiędzy fenolem a tlenkami powierzchniowymi. Wyciągnął wniosek, że wpływ współzawodnicstwa między substancją rozpuszczoną i rozpuszczalnikiem w adsorpcji na aktywnych miejscach powierzchniowych jest nieistotny i nie może wpływać na spadek adsorpcji fenolu po reakcji utleniania powierzchni węgla za pomocą HNO_3 . Jednak jego badania były wykonane przy relatywnie dużych wartościach adsorpcji fenolu, gdzie dominują oddziaływania typu adsorbat-adsorbat.

Istotne badania Jankowskiej i wsp. [39] pokazały, że grupy powierzchniowe o charakterze zasadowym grają dominującą rolę w adsorpcji fenolu. Autorzy wywnioskowali, że objętość mikroporów węgla ogranicza adsorpcję fenolu, natomiast aktualna adsorpcja fenolu poniżej tej wartości jest określona poprzez charakterystykę kwasowo-zasadową powierzchni węgla.

Mazet i wsp. [40] badali naturę chemiczną powierzchni węgla proszkowego i jej wpływ na adsorpcję szeregu związków organicznych. Podano wartości potencjałów elektrokinetycznych zeta wraz z wartościami pH_{IEP} . W Tabeli 5 przedstawiono rezultaty adsorpcji fenolu. Widać malejącą wartość adsorpcji wraz ze wzrostem pH (w korelacji ze zmianą wartości potencjału zeta z dodatnich na ujemne w tym samym przedziale pH). Autorzy wyciągnęli wniosek, że ładunek elektryczny węgla aktywnego jest ważnym czynnikiem w adsorpcji związków organicznych.

Tabela 5. Wpływ pH na adsorpcję fenolu na węglu aktywnym AC (Filtrisorb 400, Chemviron.) [40]

	Grupy zasadowe, meq g ⁻¹	Grupy kwasowe, meq g ⁻¹	pH	potencjał dzeta mV	pojemność adsorpcyjna mmol g ⁻¹
Oryginalny AC	0,26	1,05	3,0	-4	1,02
			5,6	-20	0,78
			7,2	-28	0,73
Ogrzewany AC (800°C, 4 h)	0,377	0,12	3,0	14	0,99
			5,6	3	1,08
			7,2	-4	0,93
AC utleniany za pomocą HNO_3	0,10	1,92	5,6	-26	0,43
			7,2	-32	0,37

Na doniosłą rolę oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy fenolami i powierzchnią węgla wskazano w pracy Moreno-Castilli i wsp. [41]. Węgłe aktywne otrzymano na podstawie oryginalnych (seria AP) oraz zdeminerlizowanych (seria CP) hiszpańskich węgla bitumicznych. Nazwy opatrzone przy tym liczbą określającą czas aktywacji (w godzinach). Tabela 6 przedstawia fragmentaryczne rezultaty badań Moreno-Castilli i wsp. Dla celów ilustracyjnych wybrano węgle CP-5 i CP-10. Przy-

kładowo, próbka CP-10 charakteryzująca się największą powierzchnią właściwą i najbardziej rozwiniętą porowatością posiada najwyższą pojemność adsorpcyjną w stosunku do wszystkich fenoli. Jednak, wartość pH, przy którym pojemność adsorpcyjna maleje zależy od różnicy pomiędzy zewnętrzną (ang. *external*) gęstością powierzchniową ładunku a wewnętrzną (ang. *internal*), jak wskazują wyniki pomiarów elektroforetycznych oraz miareczkowania. Tak więc, np. w przypadku węgla CP-5 charakteryzującego się $pH_{IEP} = 3,4$ wobec $pH_{IEP} = 5$ dla CP-10, spadek następuje przy pH o około dwie jednostki mniejszym niż w przypadku CP-10. Jest to konsekwencją faktu, że w przypadku węgla CP-5, większa liczba ujemnie naładowanych miejsc adsorpcyjnych jest generowana przy niższych wartościach pH. Autorzy wyciągnęli wniosek, że zmiana gęstości powierzchniowej ładunku węgla aktywnych ma wpływ na ich pojemność adsorpcji.

Tabela 6. Adsorpcja fenoli na węglach aktywnych CP-5 oraz CP-10 przy niekontrolowanym pH. Monowarstwową adsorpcję scharakteryzowano za pomocą równania Langmuira [41]

AC	S_{BET} m ² g ⁻¹	V_2 cm ³ g ⁻¹	V_3 cm ³ g ⁻¹	V_{water} cm ³ g ⁻¹	pH _{IEP}	Adsorpcja, mg g ⁻¹				
						fenol	<i>p</i> -krezol	MCP	MAP	PNP
CP-5	905	0,10	0,12	0,50	3,4	196,7	233,0	197,4	174,0	256,0
CP-10	1114	0,13	0,14	0,65	5,0	218,0	289,0	234,4	218,4	286,4

Uwagi: MCP – *m*-chlorofenol, MAP – *m*-aminofenol, PNP – *p*-nitrofenol. V_2 i V_3 – objętości porów o szerokościach, odpowiednio, 3,7–50 nm oraz ponad 50 nm. V_{water} – obj. porów dostępna dla H₂O

Nelson i Yang [42] zaproponowali kompleksacyjny model powierzchniowy (ang. *surface complexation model*) w celu oszacowania wpływu pH na adsorpcję chlorofenoli na węglach aktywnych. Autorzy wprowadzili stałe jonizacji oddzielnie dla kwasowych (A) (np. grupy karboksylowe) i zasadowych (B) (np. grupy pyronowe) grup funkcyjnych na powierzchni węgla i zastosowali procedurę optymalizacyjną w celu obliczenia stężenia powierzchniowych miejsc adsorpcyjnych, odpowiednio AH oraz BH⁺. Interesującym jest, że w pracy Vidica i wsp. [43] podano całkowite ilości kwasowych i zasadowych grup funkcyjnych na tym samym adsorbencie (jako wynik miareczkowania) przynajmniej o jeden rząd wielkości mniejsze niż te uzyskane przez Nelsona i Yanga [42].

Halhoul i wsp. [44] badali wpływ temperatury na adsorpcję fenolu. Autorzy wykazali, że spadek pH nie ma wpływu na pojemność adsorpcyjną zastosowanego węgla drzewnego, natomiast wzrost temperatury powoduje zwiększenie adsorpcji fenolu.

Singh i wsp. [45] wskazali na rolę wiązań wodorowych pomiędzy wodorem zawartym w grupie –OH fenolu oraz tlenem zawartym w grupach funkcyjnych powierzchni. Autorzy obliczyli także średnicę cząsteczki fenolu równą 0,62 nm. Jest godnym podkreślenia fakt, że średnicę równą 0,6 nm uzyskano na podstawie symulacji komputerowych ciekłego fenolu przez Mooneya i wsp. [46].

Liu i Pinto [47] analizowali wpływ pH na adsorpcję fenolu w celu oszacowania słuszności teorii IAS (ang. *Ideal Adsorbed Solution*). Spadek adsorpcji fenolu z pH = 6,3 do pH = 3,07 wyjaśniono poprzez zwiększoną adsorpcję jonów H⁺ na karbonylowych miejscach aktywnych co zmniejsza adsorpcję fenolu. Spadek ilości zaadsorbowanego fenolu przy wzroście pH od 6,3 do 11,35 przypisuje się zarówno większej rozpuszczalności zdysocjowanego fenolu przy pH > pK_a oraz wzrostowi sił odpychania pomiędzy zdysocjowaną formą adsorbatu i powierzchnią węgla.

Míchoť i wsp. [48] badali adsorpcję fenolu na węglu aktywnym przy pH ~11,5 (warunki elektrostatycznego odpychania) i wyciągnęli wniosek, że adsorpcja fenolu na węglu aktywnym jest głównie kontrolowana przez porowatą strukturę adsorbentu i zachodzi według mechanizmu objętościowego zapelniania.

Leng i Pinto [49] badali wpływ właściwości powierzchni węgla aktywnych na adsorpcję wybranych związków aromatycznych. Dowiedziono, że zwiększone stężenie powierzchniowych grup karboksylowych powoduje obniżenie pojemności adsorpcyjnej, ponieważ następuje zwiększenie adsorpcji wody oraz osłabienie oddziaływań dyspersyjnych z podstawowymi płaszczyznami węgla.

Deryło-Marczewska i Marczewski [50] zaproponowali ogólny model opisujący proces adsorpcji *p*-nitrofenolu z wodnych roztworów rozcieńczonych na węglu aktywnym. Przedstawiono eksperymentalne izotermy adsorpcji *p*-nitrofenolu dla odpowiednio, pH = 1,7, 2,2, 6,0, 9,5 oraz 10,5, przy czym izotermy adsorpcji dla pH poniżej 6 pokrywały się. Dla takich wartości pH stopień dysocjacji *p*-nitrofenolu jest bardzo mały (pK_a = 7,15) i zgodnie z modelem, adsorpcja niezjonizowanego związku nie zależy od pH oraz ładunku powierzchniowego. Jednak, izotermy mierzone dla pH > pK_a mocno różniły się, ponieważ w takich warunkach *p*-nitrofenol jest zdysocjowany w dużym stopniu i adsorpcja jego formy jonowej zależy od ładunku powierzchniowego. Dobra zgodność pomiędzy danymi eksperymentalnymi i krzywymi teoretycznymi potwierdza poprawność zaproponowanego modelu.

Finqueneisel i wsp. [51] badali adsorpcję na węglach aktywnych otrzymanych z węgla brunatnego pod kątem ulepszenia ich właściwości adsorpcyjnych poprzez łagodne utlenianie (ang. *mild oxidation*) tzn. utlenianie w warunkach uniemożliwiających destrukcję struktury porowatej węgla. Ich badania demonstrowują, że wyjściowe właściwości adsorpcyjne mogą być mocno zwiększone poprzez łagodne i krótkie utlenianie w około 300°C. Właściwości otrzymanych adsorbentów były podobne do komercyjnych węgla aktywnych, natomiast ich powierzchnie właściwe były mniej rozwinięte (około 400 m² g⁻¹). Łagodne utlenianie prowadzi do przekształcenia ultramikroporowatej struktury powierzchni węgla w strukturę mikroporowatą. Wzrost ilości grup zasadowych wyjaśnia wzrost pojemności adsorpcyjnej (około 1,5 raza) utlenionych węgla w przypadku adsorpcji *p*-nitrofenolu. Zasadowość powierzchni przypisywano głównie obecności grup pyronowych. Jednak, nawet w przypadku utleniania przeprowadzonego w łagodnych warunkach, grupy karboksylowe utworzone poprzez działanie HNO₃ na powierzchnię węgla mogą blokować wejścia mikroporów i w konsekwencji, blokują dostęp cząsteczek fenolu do aktywnych miejsc adsorpcyjnych [52].

Nevskaia i wsp. [53, 54] badali adsorpcję fenolu z roztworów wodnych na komercyjnych węglach aktywnych. Mikroporowate węgle były poddawane działaniu HNO_3 . W wyniku działania utleniającego nastąpił duży wzrost w ilości grup karboksylowych, bezwodników, grup nadtlenkowych, oraz fenolowych na powierzchni węgla (na podstawie wyników TPD). Adsorpcja fenolu zmalała znacząco w porównaniu z węglami wyjściowymi, jako wynik znaczącego wzrostu ilości grup powierzchniowych o charakterze kwasowym. Z drugiej strony, tlenowe grupy powierzchniowe umiejscawiają się głównie na wejściach do mikroporów. Nastąpiła także zmiana kształtu izoterm z typu L do tzw. izoterm schodkowych (ang. *stepped*) oraz zaobserwowano krótszy czas niezbędny do osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej w porównaniu z oryginalnymi węglami aktywnymi. Zmiana kształtu izotermy może być interpretowana jako wynik specyficznego oddziaływania cząsteczek wody z tlenowymi grupami powierzchniowymi, które działają hamująco na adsorpcję fenolu przy niższych stężeniach równowagowych. W przypadku adsorpcji na niemodyfikowanych węglach fenol pokrywa prawie całą powierzchnię. Dla węgla powierzchniowo utlenionego, stopień pokrycia maleje do 67–69%. W innej pracy, Nevskaia i wsp. [54] pokazali, że dla niemodyfikowanego węgla mechanizm adsorpcji oparty jest głównie na oddziaływaniu pomiędzy elektronami π fenolu oraz elektronami π węgla, podczas gdy po procesie utleniania powstają kompleksy donorowo-akceptorowe pomiędzy powierzchniowymi grupami tlenowymi o charakterze zasadowym oraz aromatycznymi pierścieniami fenolu.

2.2.1. Rola mikroporowatości węgla aktywnego

Oprócz kompleksowych badań obejmujących łączny wpływ struktury porowatej oraz chemizmu powierzchni węgla na adsorpcję fenoli istnieją badania, które jedynie koncentrują się na wpływie mikroporowatości na adsorpcję.

Teng i Hsieh [55] badali adsorpcję fenolu na węglach aktywnych otrzymanych z węgla kamiennego o różnej zawartości tlenu. Ilość zaadsorbowanego fenolu wzrosła wraz ze wzrostem powierzchni właściwej S_{BET} i objętości porów. Autorzy wyciągnęli wniosek, że węgle otrzymane z prekursorów o większej zawartości tlenu charakteryzowały się większymi powierzchniami właściwymi i dlatego wykazywały większe pojemności sorpcyjne dla fenolu. Stosunek pojemności adsorpcji obliczonej na podstawie ich modelu do SBET maleje wraz ze stopniem wypału węgla (ang. *burn-off*), co sugeruje, że wzrost trajektorii dyfuzji podczas wypału zmniejsza dostępność fenolu do powierzchni węgla. Wytlumaczyć to można faktem, iż pojemność adsorpcyjna maleje wraz ze wzrostem wielkości cząstki węgla, ponieważ trajektoria dyfuzji wzrasta wraz ze wzrostem rozmiarów cząstki. Pojemność adsorpcyjna zależy także od rozmiarów porów. Węgla posiadające szersze pory są faworyzowane z powodu dużych pojemności adsorpcyjnych w stosunku do fenolu. Autorzy stwierdzili również, że ilość zaadsorbowanego fenolu maleje wraz ze wzrostem temperatury.

Hsieh i Teng [56] badali adsorpcję fenolu na węglach aktywnych o różnym stopniu aktywacji. Węgłe aktywne o różnym stopniu porowatości były otrzymane poprzez karbonizację australijskiego węgla kamiennego. Zarówno powierzchnia oraz objętość porów rosły jednocześnie wraz ze stopniem wypału, jednakże średnia wartość średnicy porów wzrosła nieznacznie wraz ze wzrostem wielkości wypału, wskazując, że nastąpiło raczej pogłębienie porów niż ich rozszerzenie po aktywacji CO_2 . Na podstawie funkcji rozkładu rozmiarów mikroporów otrzymanych z równania Dubinina-Stoeckliego widać, że węgle charakteryzujące się większym stopniem wypału mają szerszy rozkład porów i większy średni rozmiar porów. Pokazano, że funkcją mezoporów było jedynie dostarczenie cząsteczek fenolu do mikroporów a ilość fenolu zaadsorbowanego przez mezopory była praktycznie do pominięcia.

Juang i wsp. [57] badali rolę mikroporowatości węgla aktywnego w adsorpcji fenolu. Autorzy pokazali, że wzrastająca temperatura aktywacji z 750°C do 840°C prowadzi do wzrostu powierzchni właściwej S_{BET} , powierzchni zewnętrznej (ang. *external surface area*), oraz wzrostu całkowitej objętości porów (w tym mikroporów). Jednakże wzrost objętości mikroporów był mniejszy niż mezo- i makroporów wraz ze wzrostem temperatury aktywacji. Wszystkie izotermy eksperymentalne były dobrze dopasowywane za pomocą równania Langmuira. Z drugiej strony, stosunek pojemności monowarstwy i objętości mikroporów dla fenolu (tzn. q_m/V_{micro}) zawsze malał wraz ze wzrostem objętości mikroporów, wskazując że adsorpcja fenolu nie jest zupełnie ograniczona do mikroporów.

2.2.2. Badania heterogeniczności węgla aktywnego w oparciu o funkcje rozkładu energii adsorpcji fenolu adsorbowanego z roztworów wodnych

Wiadomo, że heterogeniczne właściwości adsorbentów są głównie opisywane poprzez funkcje rozkładu energii adsorpcji AED (ang. *adsorption energy distribution*).

Jest godne podkreślenia, że Podkościelny i wsp. [12] wykorzystali literaturowe dane eksperymentalne Tenga i Hsieha [55] w celu zbadania efektów heterogeniczności towarzyszących adsorpcji fenolu z roztworów wodnych na węglach aktywnych serii BW i MT (patrz Tabela 7). Dwa australijskie węgle bitumiczne Black Water (BW) oraz MT Thorley (MT) użyto jako materiał wyjściowy do preparatyki węgla aktywnych. Równanie Langmuira-Freundlicha (LF) wybrano jako odpowiednie w celu obliczenia wartości pojemności monowarstwy [11, 12, 58–62]. Równanie to ma postać następującą:

$$\theta_i(c_e) = \frac{q_{\text{mon}}}{q_e} = \frac{(K_{\text{LF}}c_e)^m}{1 + (K_{\text{LF}}c_e)^m} \quad (5)$$

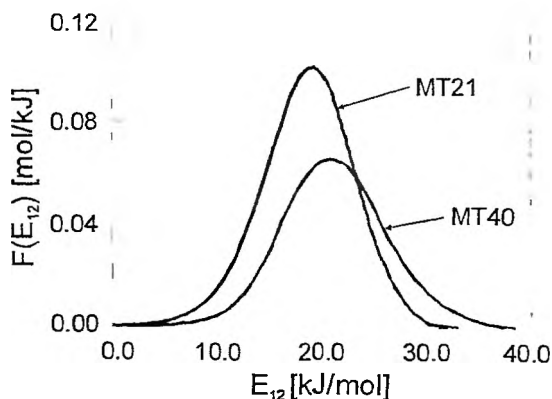
gdzie $\theta(c_e)$ jest to stopień pokrycia powierzchni adsorbentu, q_e jest to całkowita ilość zaadsorbowana subst. rozpuszczonej, q_{mon} jest to pojemność monowarstwy, c_e jest to stężenie równowagowe (ang. *equilibrium concentration*) subst. rozpuszczonej, K_{LF} jest to stała równowagi, m jest parametrem heterogeniczności, $0 < m$.

W przypadku adsorpcji ciekłej mieszaniny dwuskładnikowej „1 + 2” na heterogenicznej powierzchni ciała stałego, każde miejsce adsorpcyjne jest charakteryzowane poprzez różnicę energii adsorpcji obu składników $E_{12} = E_1 - E_2$, w tym przypadku fenolu (1) i wody (2). Dla roztworów rozcieńczonych, całkowity stopień pokrycia powierzchni fazy powierzchniowej może być przedstawiony w następującej formie [63–65]:

$$\theta_1(c_e) = \int_{E_{12\text{min}}}^{E_{12\text{max}}} \frac{\Phi x \exp(E_{12}/RT)}{1 + \Phi x \exp(E_{12}/RT)} F(E_{12}) dE_{12} \quad (6)$$

gdzie $\Phi = \Phi(c_e, \theta_1)$ jest to funkcja zależna od przyjętego modelu adsorpcji [63, 64]; $F(E_{12})$ jest znormalizowaną funkcją rozkładu, charakteryzującą heterogeniczność adsorbentu, $E_{12} = E_1 - E_2$; $x = c_e/c_e^{\text{sol}}$, gdzie c_e^{sol} jest rozpuszczalnością substancji; R – stała gazowa, T – temperatura.

W celu odwrócenia równania 6 względem funkcji rozkładu energii adsorpcji $F(E_{12})$ użyto programu INTEG opartego na metodzie regularyzacji [63–68].



Rysunek 5 Funkcje rozkładu energii adsorpcji: dla węgla aktywnych: MT21 i MT40 [12]

Rysunek 5 przedstawia porównanie funkcji rozkładu energii adsorpcji dla węgla aktywnych MT21 oraz MT40. Pik funkcji rozkładu energii dla węgla MT40 jest niższy, bardziej rozszerzony i przesunięty ku wyższej energii w porównaniu do pików odpowiadającym węglowi MT21 (maksimum przy ok. 19,5 kJ mol⁻¹). Jak oczekiwano, funkcje (AED) „podążają” ku wyższej energii wraz ze wzrostem objętości mikroporów. Poza tym, stają się niższe i bardziej rozszerzone (pokrywają większy

zakres możliwych wartości energii adsorpcji). Powyższe zjawisko dobrze koresponduje ze zmianami wartości parametru heterogeniczności (tzn. wartości parametru heterogeniczności stają się mniejsze) w równaniu Langmuira-Freundlicha.

Tabela 7 Charakterystyka struktury węgla aktywnych serii BW i MT oraz parametry liniowej formy równania Langmuira- Freundlicha (5) [12]

Węgiel	S_{BET} $m^2 g^{-1}$	V_{porc} $cm^3 g^{-1}$	V_{micro} $m^3 g^{-1}$	V_{mezo} $cm^3 g^{-1}$	\bar{d} nm	q_{mon} $mmol g^{-1}$	m	K_{LF}
BW17	204	0,10	0,0940	0,0060	2,0	0,803	0,860	1,553
BW51	300	0,22	0,1452	0,0748	2,9	0,862	0,780	3,381
MT21	321	0,17	0,1513	0,0187	2,1	1,239	0,747	2,075
MT40	528	0,29	0,2465	0,0435	2,2	1,683	0,522	7,489

Gdzie V_{porc} – suma objętości mikroporów oraz mezoporów

Wpływ pH na adsorpcję fenoli może być wyjaśniony w przekonujący sposób w oparciu o ostatnie badania László [11, 20, 69–71]. Węgłe aktywne otrzymane z politereftalanu etylenu (PET) [20] oraz z poliakrylonitrylu (PAN) [70] były użyte zarówno w celu adsorpcji fenolu jak i 2,3,4-trichlorofenolu z roztworów wodnych o charakterze kwaśnym (pH = 3), zasadowym (pH = 11), jak również z roztworów niezbuforowanych (zobacz Tabele 8, 9). Jako przykład, poniżej pokazano rezultaty adsorpcji fenoli na węglu APET [11]. Eksperymentalne izoterm adsorpcji fenolu i 2,3,4-trichlorofenolu na węglu aktywnym APET w temp. pokojowej w roztworze kwaśnym (pH = 3), niezbuforowanym i zasadowym (pH = 11) należą do typu L2 wg klasyfikacji Gilesa [26, 27], z wyjątkiem izoterm dla 2,3,4-trichlorofenolu dla roztworu niezbuforowanego, która reprezentuje typ H2 (patrz: Rysunek 4).

Tabela 8. Dane uzyskane na podstawie adsorpcji azotu dla węgla aktywnych APET i APAN [11]

Prekursor	Węgiel	S_{BET} $m^2 g^{-1}$	V_p $cm^3 g^{-1}$	V_{micro} $cm^3 g^{-1}$	V_{ext} $cm^3 g^{-1}$	\bar{r} nm
politereftalan etylenu (PET)	APET	1170	0,625	0,425	0,200	1,07
poliakrylonitryl (PAN)	APAN	544	0,278	0,266	0,012	1,02

\bar{r} jest to średni promień porów, $\bar{r} = 2V_p/S_{BET}$ (zakładając cylindryczną geometrię porów)

W przypadku adsorpcji fenolu na węglu APET, kolejność wartości pojemności monowarstwy była następująca: pH = 11 < pH = 3 < niezbuforowany, podczas gdy dla 2,3,4-trichlorofenolu: pH = 11 < niezbuforowany < pH = 3 (patrz: Tabela 10). Wartość parametru heterogeniczności, m dla fenolu wzrastała w szeregu: niezbuforowany < pH = 3 < pH = 11. To oznacza, że powierzchnia ma najbardziej heterogeniczny charakter dla roztworu niezbuforowanego, zaś najmniej dla pH = 11

(m jest bliższy jedności). W przypadku 2,3,4-trichlorofenolu, kolejność wartości m nie zmieniła się.

Tabela 9. Elementarny skład powierzchni według analizy XPS jak również, odpowiednio, procentowy rozkład struktur węglowych, tlenowych i azotowych dla węgla APAN i APET [21]

Próbka	węgiel at. %	tlen at. %	azot at. %	O/C	N/C
APAN	89,3	5,4	5,3	0,060	0,059
APET	95,7	4,3	–	0,045	–
rozkład struktur węgla (at. %)					
	I ^a	II ^a	III ^a	IV ^a	V ^a
APAN	50,4	22,3	7,9	5,5	3,4
APET	60,0	18,1	8,1	5,3	4,2
rozkład struktur tlenu (at. %)					
	I ^b	II ^b	III ^b		
APAN	1,2	2,8	1,3		
APET	1,2	3,1	–		
rozkład struktur azotu (at. %)					
	I ^c	II ^c	III ^c	IV ^c	
APAN	1,7	1,8	1,3	0,5	
APET	–	–	–	–	

^a I – węgiel (grafit), II – grupa wodorotlenowa lub eterowa, III – grupa karbonylowa, IV – grupa karboksylowa lub estrowa, V – wzbudzenia $\pi-\pi^*$ w pierścieniu aromatycznym

^b I – C=O, II – tlen „karbonylowy” zawarty w estrach, amidach, bezwodnikach karboksylowych oraz tlen w grupach wodorotlenowych lub eterach, III – tlen zawarty w grupach karboksylowych

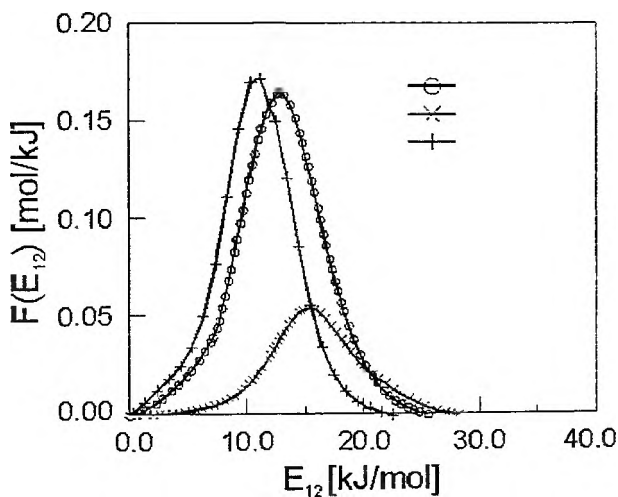
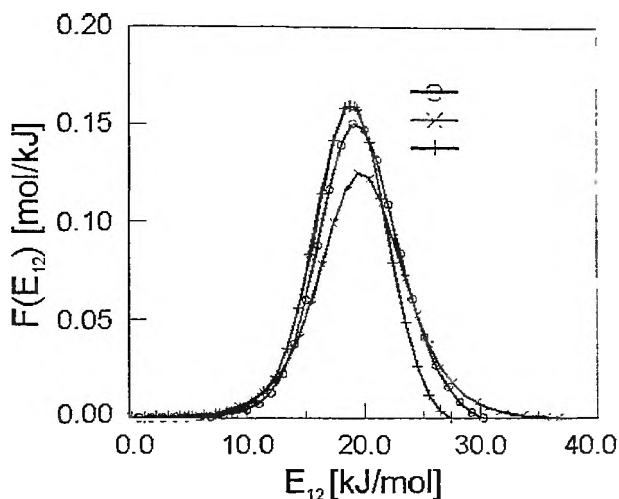
^c I – struktury pirydynowe, II – struktury pirolowe, III – czwartorzęd. azot, IV – tlenki azotu

Tabela 10. Parametry równania Langmuira-Freundlicha dla węgla APET [11]

substancja	odczyn roztworu	q_{max} mmol/g	m	K_{LF}	ω_{LF} Nm ²
fenol	pH = 3	2,227	0,941	1,901	0,873
	niezburowany	2,590	0,892	5,350	0,750
	pH = 11	1,282	0,980	2,559	1,516
2,3,4-trichlorofenol	pH = 3	3,475	0,931	18,371	0,559
	niezburowany	3,064	0,799	731,804	0,634
	pH = 11	1,851	0,988	51,397	1,050

Uwaga: $\omega_{LF} = S_{BET}/q_{\text{max}} N_A$ gdzie N_A jest to liczba Avogadro

Rysunek 6a przedstawia obliczone wartości funkcji rozkładu energii adsorpcji dla fenolu na węglu APET. Pik dla (pH = 3) jest niższy, szerszy i przesunięty ku nieznacznie wyższej energii w porównaniu do pików dla pH = 11. Najniższy i najszerszy pik, pokrywający najszerszy zakres energii adsorpcji E_{12} odpowiada adsorpcji z roztworu niezbuforowanego.



Rysunek 6 a) Funkcje rozkładu energii adsorpcji dla fenolu zaadsorbowanego na węglu APET.
 b) Funkcje rozkładu energii adsorpcji dla 2,3,4-trichlorofenolu zaadsorbowanego na węglu APET [11]

Rysunek 6b przedstawia funkcje rozkładu energii adsorpcji dla 2,3,4-trichlorofenolu na węglu APET. Sekwencja pików jest taka sama, jak w przypadku fenolu, i jest dobrze skorelowana z sekwencją wartości parametrów heterogeniczności, m , dla równania LF. Na podstawie funkcji rozkładu $F(E_{1,2})$ widać, że energia adsorpcji fenolu na węglu APET jest większa o około 20 kJ mol^{-1} niż wody. Dla 2,3,4-trichlorofenolu wartości te wynoszą odpowiednio $11\text{--}15 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Rysunek 6b). Dane literaturowe dotyczące wartości entalpii przy przeniesieniu fenolu z roztworu na powierzchnię węgla aktywnego potwierdzają poprawność energii adsorpcji otrzymanych w tej pracy [72–74]. Barton i wsp. [72] na przykład pokazali, że charakterystyczna energia adsorpcji fenolu wynosi pomiędzy 19 a 22 kJ mol^{-1} .

Udowodniono [11, 20], że możliwe oddziaływania pomiędzy powierzchnią węgla i fenolami to: i) oddziaływania donorowo-akceptorowe pomiędzy pierścieniem aromatycznym fenolu i tlenowymi grupami powierzchniowymi o charakterze zasadowym, ii) oddziaływania dyspersyjne pomiędzy aromatycznym pierścieniem fenolu i elektronami struktury grafitowej, iii) elektrostatyczne efekty przyciągania i odpychania w przypadku obecności jonów.

Dla $\text{pH} = 3$, zarówno grupy funkcyjne na powierzchni węgla jak i fenole są w formie niezjonizowanej, $\text{pH} < \text{p}K_a$. Grupy powierzchniowe są albo neutralne albo naładowane dodatnio. Jak można wnioskować na podstawie wartości stałej równowagi równania LF, oddziaływanie pomiędzy powierzchnią węgla i fenolami jest najslabsze w tym przypadku i może być przypisane efektom dyspersyjnym. Słabe oddziaływanie fenolu z powierzchnią jako wynik konkurencyjnej adsorpcji z cząsteczkami wody skutkuje mniejszym stężeniem powierzchniowym niż w przypadku 2,3,4-trichlorofenolu. Zwiększone oddziaływanie w przypadku trichlorofenolu jest spowodowane zjawiskiem „wyciągania” elektronów przez trzy chlorowe podstawniki, co skutkuje obniżeniem całkowitej gęstości elektronowej pierścienia aromatycznego adsorbentu.

W przypadku adsorpcji z roztworów niezbuforowanych, zarówno fenole jak i grupy powierzchniowe współistnieją w ich formach protonowanych (ang. *protonated*) oraz pozbawionych protonów (ang. *deprotonated*) w zależności od wartości $\text{p}K_a$ ($\text{p}K_a = 9,89$ dla fenolu i $7,59$ dla 2,3,4-trichlorofenolu). Wszystkie trzy typy oddziaływań powierzchnia–fenol mogą istnieć równocześnie. W przypadku fenolu, dysocjacja jest do pominięcia. Proces konkurencyjnej adsorpcji z cząsteczkami wody nadal ma miejsce, na co wskazuje względnie duża wartość powierzchni siadania dla zaadsorbowanej molekuly, ω_{LF} . Większa wartość stałej dysocjacji K_a 2,3,4-trichlorofenolu świadczy o dysocjacji i obecności jonów trichlorofenolanowych, tak więc jonowe przyciąganie musi działać pomiędzy jonami trichlorofenolanowymi i dodatnio naładowanymi miejscami aktywnymi. Mocne oddziaływania jonowe są odzwierciedlone przez typ H izotermii i duże wartości stałej równowagi K_{LF} .

Przy $\text{pH} = 11$, fenole dysocjują, na jony fenolanowe, podczas gdy grupy powierzchniowe są neutralne lub naładowane ujemnie. Elektrostatyczne odpychanie pomiędzy ładunkami o tym samym znaku obniża pojemności adsorpcyjne w przy-

padku fenolu i 2,3,4-trichlorofenolu. Poza tym, aniony fenolanowe są bardziej rozpuszczalne w roztworze wodnym, więc zanim nastąpi adsorpcja muszą być zerwane mocniejsze wiązania adsorbat-woda. Mogą wystąpić także oddziaływania o charakterze dyspersyjnym. Atomy tlenu w niezdysonowanych grupach zasadowych mogą tworzyć wiązania donorowo-akceptorowe, na co wskazują pośrednie wartości K_{LF} , zwłaszcza w przypadku 2,3,4-trichlorofenolu. Konkurencyjna adsorpcja molekuł wody musi także być wzięta pod uwagę, ponieważ powierzchnia dostępna dla jednej zaadsorbowanej molekuły, ω_{LF} , obliczona w oparciu o równanie LF wykazuje najwyższą wartość dla pH = 11 w przypadku adsorpcji obu fenoli.

2.2.3. Kompleksowe ujęcie zagadnienia adsorpcji fenoli z roztworów wodnych

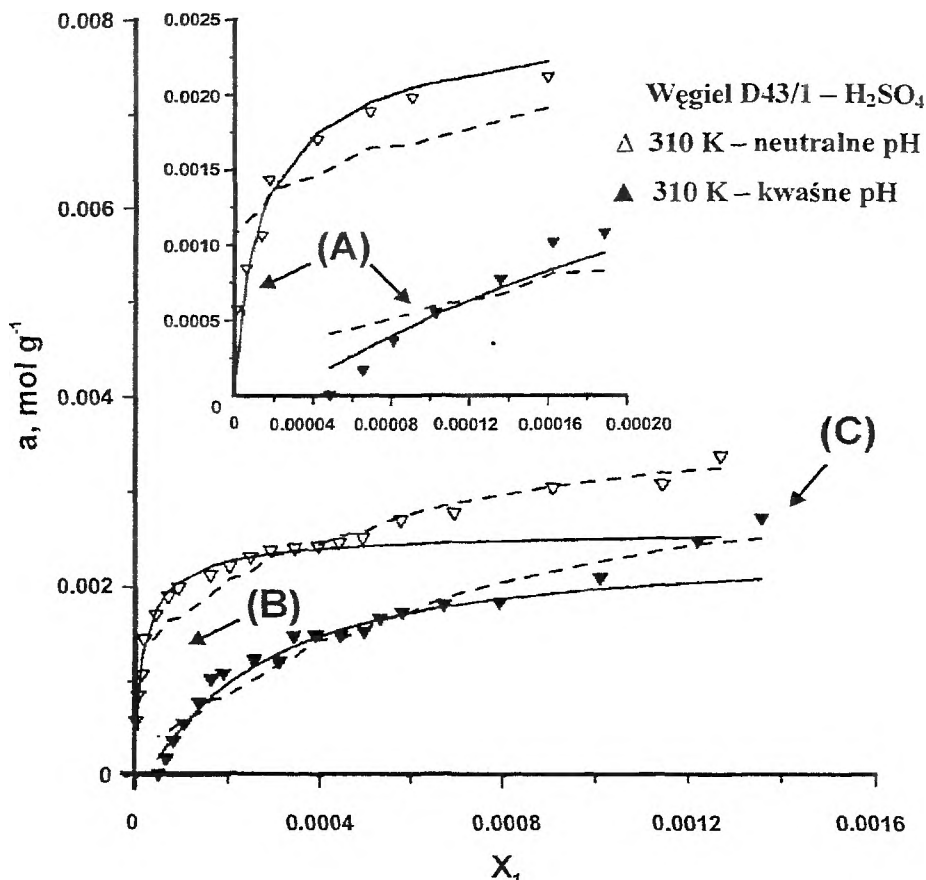
W obszernej pracy przeglądowej, Radovic i wsp. [8] wskazali na dwa możliwe mechanizmy adsorpcji fenolu na węglach aktywnych. Pierwszy mechanizm określony poprzez oddziaływania $\pi-\pi$ (Coughlin i Ezra [28]) i drugi określony poprzez tworzenie kompleksów donorowo-akceptorowych (Mattson i wsp. [29]). Autorzy przytoczyli przy tym liczne przykłady przemawiające za i przeciw powyższym mechanizmom.

Na szczególną uwagę zasługują jednak kompleksowe badania Terzyka [75, 76] opisujące zależność adsorpcji fenolu od temperatury (w zakresie 300–320°C) oraz pH (dla pH = 1,5 i pH = 7) na węglach aktywnych różniących się chemicznym składem powierzchni jednak charakteryzujących się prawie identyczną charakterystyką porów. Opisano rezultaty dla wyjściowego węgla aktywnego D43/1 (Carbo-Tech, Essen, Niemcy), oraz dla węgla zmodyfikowanego odpowiednio za pomocą HNO_3 , dymiącego H_2SO_4 , oraz NH_3 . Pokazano, stosując metodę Nguyena i Do (ND) [77], że chemiczna modyfikacja nie ma istotnego wpływu na porowatość węgla, oraz że metoda ND prowadzi do takich samych rezultatów jak teoria funkcjonalu gęstości DFT (ang. *density functional theory*). Otrzymane za pomocą TPD rezultaty posłużyły opisowi chemicznych struktur obecnych na powierzchni. Analiza termogravimetryczna wykazała, że ilość chemicznie związanych molekuł fenolu jest niewielka. Adsorpcja dla pH = 1,5 była mniejsza dla wszystkich badanych węgla niż w przypadku obojętnego pH. Zastosowanie modeli quasi-Freundlicha (q-F) [78], Dubinina-Astakhova (DA) [73] oraz miary „adsorbowlności” (ang. *adsorbability*) [79] do opisu izoterm wraz z pomiarami entalpii prowadzi do mechanizmu adsorpcji fenolu dla kwaśnego oraz obojętnego pH. Równanie Dubinina-Astakhova ma następującą postać:

$$N_a = N_{am} \exp\{-[RT \ln(c_s/c_e)/\beta_s E_{os}]^4\} \quad (7)$$

gdzie N_a – adsorpcja, N_{am} – maksymalna adsorpcja w mikroporach, R i T – odpowiednio, stała gazowa i temperatura, β_s – współczynnik powinowactwa (dla fenolu

równy 1), E_{33} – charakterystyczna energia adsorpcji fenolu, c_e i c_s – odpowiednio, stężenie równowagowe fenolu i stężenie nasycenia (ang. *saturation concentration*) w temperaturze T .



Rysunek 7. Stadia fizycznej adsorpcji fenolu dla obojętnego oraz kwaśnego pH (węgiel D43/1- H_2SO_4 przy $T = 310$ K wybrano jako przykład; linia ciągła – krzywa teoretyczna przy zastosowaniu równania DA, linia przerywana – krzywa teoretyczna przy zastosowaniu równania q-F) [75].

(A) Przedział nieskończonych rozcieńczeń: obojętne pH, adsorpcja zależy od $c_e + c_{c(0,01)}$; kwaśne pH, adsorpcja zależy od c_e ; (B) przedział zapełniania mikroporów: obojętne pH, wartość E_{33} jest kontrolowana przez $c_c = O + c_l$ oraz średnicę porów (wielkość średnia), N_{33} jest określone przez c_e ; kwaśne pH, E_{33} maleje (adsorpcja protonów), N_{33} jest określone przez c_e ; (C) przedział stosowalności równania q-Freundlicha: obojętne pH, adsorpcja kontrolowana przez $c_c = O + c_b$, kwaśne pH, obserwuje się gorsze dopasowanie

Wyciągnięto wniosek, że mechanizm adsorpcji fenolu jest określony nie tylko poprzez oddziaływania π - π i tworzenie kompleksów donorowo-akceptorowych, lecz także poprzez tzw. „wpływ rozpuszczalnika” (ang. *solvent effect*). Ten zazwyczaj

pomijany efekt, razem z dwoma wyżej wymienionymi występuje równocześnie podczas adsorpcji i mocno modyfikuje właściwości adsorpcyjne węgla względem fenolu. Wpływ składu chemicznego powierzchni węgla na adsorpcję fenolu maleje wraz ze wzrostem temperatury. Ten efekt może być spowodowany nie tylko wpływem temperatury na adsorpcję wody, lecz także zmianą w stopniu uwodnienia molekuł substancji rozpuszczonej. Zjawisko adsorpcji wody przez węgiel aktywny oraz zmiana energii oddziaływań fenol-woda wraz ze wzrostem temperatury mocno zmienia mechanizm adsorpcji fenolu. Ta zdolność wydaje się być wiodącym czynnikiem utrzymującym równowagę pomiędzy oddziaływaniami typu $\pi-\pi$ i tworzeniem kompleksów typu donor-akceptor.

Terzyk [75] wyróżnił trzy następujące etapy w mechanizmie adsorpcji fenolu na badanych węglach aktywnych: i) adsorpcja przy nieskończonym rozcieńczeniu, ii) zapełnianie mikroporów, iii) adsorpcja w większych mikroporach i mezoporach (patrz Rysunek 7).

W przypadku adsorpcji z nieskończone rozcieńczonego roztworu, istnieje liniowa korelacja pomiędzy średnią wartością „adsorbowności” fenolu obliczonej dla badanych węgli i całkowitego stężenia powierzchniowych zasad (c_b) oraz kwasowych grup karboksylowych (c_{COOH}). Grupy karboksylowe oraz część najbardziej zasadowych grup powodują zmniejszenie adsorpcji fenolu przy małych stężeniach. W przypadku adsorpcji dla $pH = 1,5$, wartość „adsorbowności” jest skorelowana z wartością entalpii immersji węgla w wodzie oraz z całkowitą zawartością powierzchniowych grup kwasowych (c_a) oraz pH_{pzc} . Tak więc, dla $pH = 1,5$, im bardziej polarna jest powierzchnia węgla, tym mniejsza jest wartość „adsorbowności” fenolu. Można przypuszczać, że „w nieskończonym rozcieńczeniu i neutralnym pH , dodatni ładunek powierzchni pochodzący z adsorpcji protonów przez najmocniejsze powierzchniowe zasady prowadzi do wzrostu adsorpcji wody (w porównaniu z niemodyfikowanym węglem) i blokowania części najbardziej aktywnych miejsc adsorpcyjnych adsorbujących fenol (wpływ rozpuszczalnika). Ten sam efekt jest powodowany przez niezdisocjowane kwasowe grupy powierzchniowe i oba zjawiska zmniejszają „adsorbowność” fenolu w porównaniu do niemodyfikowanego węgla.

W zakresie adsorpcji w mikroporach, otrzymane korelacje pomiędzy E_{os} (charakterystyczna energia adsorpcji fenolu w równaniu DA) i stężeniem grup powierzchniowych pokazują, że istnieje współzawodnictwo pomiędzy procesem zapełniania najmniejszych mikroporów gdzie „oddziaływania $\pi-\pi$ są wzmocnione poprzez zwiększenie potencjału adsorpcyjnego w porównaniu z płaską powierzchnią” i adsorpcją na miejscach aktywnych ulokowanych w większych mikroporach. W tym przypadku, grupy karbonylowe i zasadowe są aktywne w procesie adsorpcji fenolu poprzez tworzenie kompleksów donorowo-akceptorowych. Wzrost temperatury prowadzi do stopniowego zanikania wpływu chemicznego składu powierzchni na wielkość adsorpcji. Dlatego, w wysokich temperaturach istnieje korelacja pomiędzy E_{os} i uśrednioną wartością średnicy mikroporów. Ponieważ różnice w uśrednionych wartościach średnic mikroporów po modyfikacji węgla są małe, porowata struktura węgla określa mechanizm adsorpcji fenolu w wyższych temperaturach i neutralnym pH ” [75].

Analiza histerezy na izotermach adsorpcji/desorpcji i porównanie adsorpcji fenolu w obecności tlenu (ang. *oxic conditions*) lub jego nieobecności, (ang. *anoxic conditions*) prowadzą do mechanizmu nieodwracalnej adsorpcji fenolu (patrz [75] oraz paragraf 2.3).

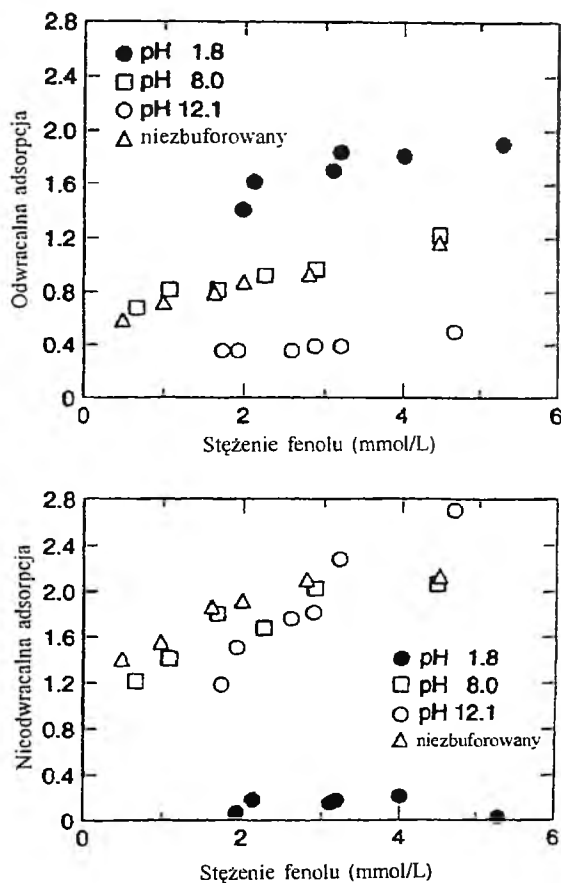
2.3. NIEODWRACALNA ADSORPCJA FENOLI

Zjawisko odwracalnej adsorpcji fenolu ma wielkie znaczenie dla regeneracji i reaktywacji węgla aktywnego, ponieważ pewne fenole i ich pochodne mogą adsorbować się na węglu w sposób nieodwracalny. Tak zaadsorbowany fenol nie może być desorbowany w wodzie lub na skutek ogrzewania do temp. rzędu 800°C [28, 29, 33, 80].

Magne i Walker [80] po raz pierwszy zbadali szczegółowo nieodwracalność adsorpcji fenolu. Zauważyli, że słabo zaadsorbowany fenol (tzn. ulegający tylko fizysoadsorpcji) może ulegać chemisorpcji wraz z upływem czasu lub na skutek wzrostu temperatury w przypadku adsorpcji na komercyjnym węglu aktywnym. Wiedząc, że chemisorpcja jest hamowana poprzez obecność tlenowych kompleksów powierzchniowych, autorzy wyciągnęli wniosek, że miejscami odpowiedzialnymi za chemisorpcję fenolu są miejsca aktywne wolne od tlenu, ułożone głównie na krawędziach warstw grafitowych. Fizysoadsorpcja natomiast rozciąga się na całej powierzchni.

Grant i King [2] wyjaśnili naturę oraz mechanizm nieodwracalnej adsorpcji fenolu. W przeprowadzonych przez nich eksperymentach nieodwracalnie zaadsorbowany fenol był ekstrahowany acetonem. Roztwory poekstrakcyjne były analizowane za pomocą spektrometrii masowej. Rezultaty jasno wskazują, że polimeryzacja fenolu ma miejsce na powierzchni węgla aktywnego. Ilość polimeru zmniejsza się wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej. Produkty reakcji utleniania fenolu zawierają zwykle dimery, oraz wyższe polimery. W większości przypadków, utlenianie fenoli polega na usunięciu atomu wodoru z każdej cząsteczki fenolu i tworzenie pośrednich rodników, które łączą się poprzez wiązania węgiel–węgiel w pozycjach *ortho-* i/lub *para-* do grup hydroksylowych. Wiązania węgiel–tlen są tworzone rzadziej. Grant i King wykazali również, że obecność jakichkolwiek pierwiastków nieorganicznych obecnych na powierzchni węgla nie powoduje reakcji utleniania polegającego na łączeniu się pierścieni aromatycznych za pomocą wiązań węgiel–węgiel (OCR, ang. *oxidative coupling reaction*). Wpływ pH na całkowitą ilość zaadsorbowaną, z wyróżnieniem odwracalnej i nieodwracalnej adsorpcji pokazano na Rysunku 8. Wszystkie podstawione fenole badane przez Granta i Kinga charakteryzują się nieodwracalną adsorpcją. Kolejność wielkości nieodwracalnej adsorpcji jest następująca: *p*-metoksyfenol > > 2,4-dimetylfenol = *p*-chlorofenol > fenol > *p*-nitrofenol. Reaktywności tych związków, widoczne w reakcjach OCR dobrze korespondują z powyższą kolejnością. Reaktywności mogą być skorelowane z wartościami krytycznych potencjałów oksydacyjnych (COP, ang. *critical oxidation potential*) [81], które są wyszczególnione w ostatniej kolumnie Tabeli 1. Fieser [81] testował fenole za pomocą środków utle-

niających o znanych potencjałach redoks w celu określenia potencjału, który jest wystarczający do utlenienia danego związku w alkoholowym roztworze wodnym w temp. 25°C. Wartości COP stanowią względną miarę łatwości utleniania danego związku. Kilka wartości COP zawartych w Tabeli 1 było obliczonych na podstawie przybliżonych wartości ustalonych przez Fiesera dla podstawników fenoli, odpowiednio *orto*- i *para*-. Jak pokazują badania Granta i Kinga [2], wzrost ilości tlenu powoduje wzrost ilości nieodwracalnie zaadsorbowanego fenolu.



Rysunek 8. Odwracalnie i nieodwracalnie zaadsorbowany fenol z roztworów wodnych przy różnych wartościach pH, na węglu Columbia (Witco, $S_{\text{bet}} = 900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), w temp. 80°C po okresie 5 dni [2]

Wiadomym jest, że zmiana temperatury jest ważnym czynnikiem wpływającym na adsorpcję na węglu aktywnym. Ponieważ adsorpcja jest procesem egzotermicznym, pojemności adsorpcyjne powinny maleć wraz ze wzrostem temperatury. Grant i King [2] badali także wpływ temperatury na reakcje polimeryzacji fenoli na węglu

aktywnym indukowane za pomocą tlenu rozpuszczonego w wodzie. Odkryli oni, że wyższa temperatura zwiększa stopień polimeryzacji i w ten sposób zwiększa pojemność adsorpcyjną.

Polimeryzacja poprzez OCR fenolu na węglach była dalej badana i potwierdzona w szeregu pracach [1, 6, 43, 75, 82–89]. Badania Vidica i Suidana [6] ukazują, że na pojemność adsorpcyjną węgla aktywnego dla wielu fenoli istotny wpływ ma nie tylko obecność molekularnego tlenu, lecz także jego ilość i może to być jednym z kluczowych czynników, które wyjaśniają różnice w kształtach izoterm adsorpcji publikowanych dla tych samych par adsorbent-adsorbat. Tlen indukuje reakcje polimeryzacji na powierzchni węgla aktywnego, więc w celu otrzymania danych w oparciu o „prawdziwą” równowagę adsorpcyjną konieczna jest procedura oznaczona jako *anoxic* (adsorpcja w warunkach beztlenowych). Procedura ta wymaga usunięcia tlenu z naczyń laboratoryjnych. Dlatego, wszystkie eksperymentalne procedury opisane dotychczas w literaturze mogą być oznaczone jako *oxic*, gdyż ilość tlenu biorąca udział w tych reakcjach nie jest kontrolowana. Pojemności adsorpcyjne otrzymane na podstawie tych procedur są znacznie wyższe niż pojemności wyznaczone poprzez procedury typu *anoxic*. Każda ilość fenolu zaadsorbowana powyżej ilości przewidzianej przez izotermę otrzymaną w warunkach beztlenowych może być przypisana reakcjom polimeryzacji. Pojemność adsorpcyjna węgla Filtrasorb 400 GAC (Calgon Carbon Co., Pittsburgh, USA) dla adsorpcji 2-metylofenolu osiągnąca w „warunkach tlenowych” (ang. *oxic conditions*) była o 200% większa od tej otrzymanej w nieobecności tlenu. Podobne zjawisko obserwowano w przypadku adsorpcji fenolu, 2-chlorofenolu, i 3-etylofenolu. Co więcej, ekstrakcja 2-metylofenolu z powierzchni węgla ujawniła, że prawie 100% oryginalnie zaadsorbowanego związku może być odzyskana z powierzchni węgla GAC za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikiem, jeśli tylko adsorpcja była przeprowadzana w nieobecności tlenu. Przeciwnie, jedynie 10–30% zaadsorbowanego związku można odzyskać z powierzchni GAC w przypadku adsorpcji w „warunkach tlenowych”.

Pokazano, że ilość rozpuszczonego tlenu biorącego udział w adsorpcji fenoli jest liniowo proporcjonalna do ilości nieodwracalnie adsorbowanego związku [1]. Wartości krytycznych potencjałów oksydacyjnych użyto w celu ustalenia względnej podatności ku polimeryzacji (patrz Tabela I).

Abuzaid i Nakhla [82] badali wpływ temperatury na zwiększenie pojemności adsorpcyjnej węgla F-400 GAC (Fisher Scientific, USA). Autorzy przeprowadzili badania adsorpcji fenolu i o-krezolu w obojętnym pH i temperaturze odpowiednio 8, 21 i 35°C, w warunkach „tlenowych” i „beztlenowych”. Pokazano, że fizyczna adsorpcja mierzona poprzez pojemność adsorpcyjną w „warunkach beztlenowych” maleje wraz ze wzrostem temperatury. Wzrost adsorpcji spowodowany polimeryzacją był najwyższy w temperaturze 35°C w „warunkach tlenowych”.

Powierzchniowe grupy funkcyjne mogą także wpływać na katalityczne właściwości węgla. Voudrias i wsp. [90] pokazali, że usunięcie grup funkcyjnych przed utlenieniem za pomocą chloru spowodowało mniejszą efektywność węgla w dimery-

zacji 2,4-dichlorofenolu. Badania Chandrana i wsp. [91] pokazały, że węgle typu zasadowego (H) promują OCR, podczas gdy węgle typu kwasowego (L) nie wykazują tych zdolności. Abuzaid i wsp. [88] zidentyfikowali dwa dimery fenolu, 2-dihydrokso-1,1-bifenyl i 4-fenoksyfenol, jako produkty reakcji polimeryzacji.

Tessmer i wsp. [92] określili wpływ grup funkcyjnych zawierających tlen na powierzchni węgla aktywnego na nieodwracalną adsorpcję fenoli w obecności rozpuszczonego tlenu. Autorzy zademonstrowali, że obecność kwasowych grup powierzchniowych przeciwdziała adsorpcji fenoli w „warunkach tlenowych” poprzez redukcję ich efektywności w promocji adsorpcji poprzez OCR. Eliminacja kwasowych grup funkcyjnych oraz umożliwienie tworzenia grup zasadowych poprzez odgazowanie w temp. 900°C może zwiększyć katalityczne właściwości węgla aktywnego. Obecność grup zasadowych zawierających tlen (np. grup chromenowych, pironowych) jest kluczowym czynnikiem w promocji nieodwracalnej adsorpcji. Odgazowanie ma wpływ na adsorpcję fenoli tylko poprzez zmianę ilości i składu kompleksów tlenowych. Odgazowanie w wyższej temperaturze (np. 1200°C) powoduje eliminację tlenowych kompleksów, dając węgiel o charakterze bardziej zasadowym. Większe uporządkowanie struktury oraz zdelokalizowane elektrony na powierzchni węgla mogą zwiększyć zasadowość węgla, lecz nie zwiększają jego zdolności w promocji nieodwracalnej adsorpcji.

Tabela 11. Wpływ „chemii powierzchni węgla” oraz rozpuszczonego tlenu na adsorpcję 2-chlorofenolu [43]

Węgiel ^a	Grupy kwasowe $\mu\text{eq g}^{-1}$	Grupy zasadowe $\mu\text{eq g}^{-1}$	S_{BET} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	warunki	K_F (mg g^{-1}) ($\frac{L}{\text{mg}^{-1}})^{1/n}$	Odzysk adsorbentu ^b (%)	Nieodwracalna adsorpcja ^c
B2 (pH = 7,2)	71	122	818	oxic	246,0	6–38	0,284
				anoxic	128,2	82–100	
B2-500 (pH = 9,8)	41	159	735	oxic	270,4	20–43	0,345
				anoxic	115,8	80–92	
B2-900 (pH = 11,0)	0	188	716	oxic	297,1	13–31	0,424
				anoxic	115,0	94–100	
B2-1200 (pH = 11,1)	–	213	471	oxic	111,2	54–60	0,199
				anoxic	88,3	82–99	
B2-900 Ox (pH = 6,2)	134	392	—	oxic	240,8	29–40	0,325
				anoxic	117,7	87–99	

^a Modyfikowany węgiel aktywny (handlowy) (F400, Calgon Carbon Corp) poddany ogrzewaniu w Ar do temp 500°C, 900°C oraz 1200°C lub zanurzony 2 tygodnie w wodzie wysyczonej O₂

^b Zawartość procentowa 2-chlorofenolu zaadsorbowana na powierzchni węgla, która jest odzyskiwana za pomocą ekstrakcji metodą Soxhleta

^c Ilość 2-chlorofenolu (mg m^{-2}), która nie mogła być wyekstrahowana

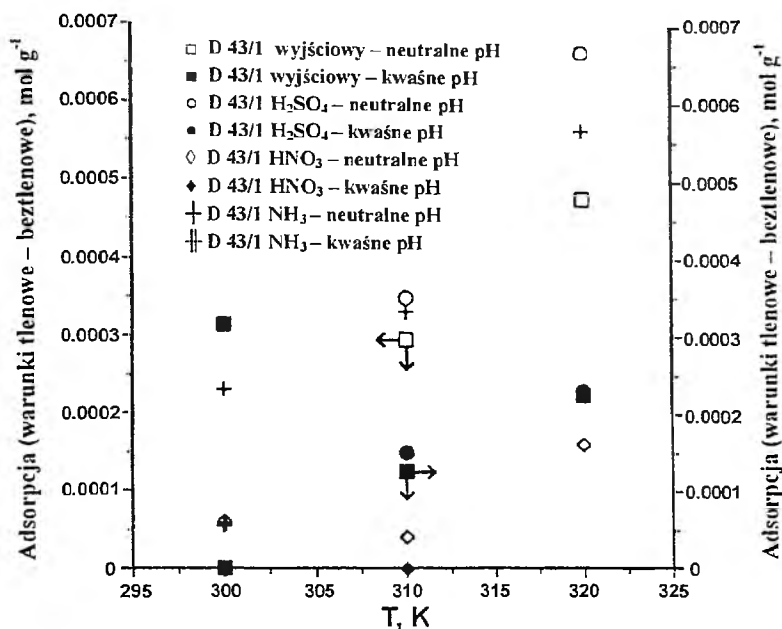
Badania na temat nieodwracalnej adsorpcji fenoli, opublikowane przez Vidica i wsp. [43] są także istotne. Autorzy pokazali, że wzrost temperatury odgazowywania węgla pociąga za sobą wzrost nieodwracalnej adsorpcji 2-chlorofenolu (Tabela 11). Ten efekt był obserwowany tylko do temp. 900°C. W przypadku węgla poddanego odgazowaniu w temp. 1200°C, nastąpił spadek nieodwracalnej adsorpcji fenolu. Na pojemność adsorpcyjną i nieodwracalną adsorpcję ma więc wpływ obecność grup powierzchniowych a nie takie efekty odgazowania jak destrukcja porów, obecność zanieczyszczeń na powierzchni, itp.

Pewna część fenolu jest chemisorbowana na powierzchni, natomiast inna ulega polimeryzacji w obecności molekularnego tlenu [93]. Rezultaty badań także pokazały, że dihydroksyfenyle i fenoksyfenole stanowią główne produkty reakcji na powierzchni. Badania izotopowe pokazały, że powierzchniowe atomy węgla nie biorą udziału bezpośrednio w tych reakcjach, lecz tylko je katalizują. Zastosowano ekstrakcję w stanie nadkrytycznym (SFE, ang. *supercritical fluid extraction*) jak również ekstrakcję rozpuszczalnikową w celu regeneracji węgla aktywnego. Jednak, zważywszy na to, że adsorbat uległ chemisorpcji zastosowanie SFE nie poprawiło całkowitego stopnia ekstrakcji [93].

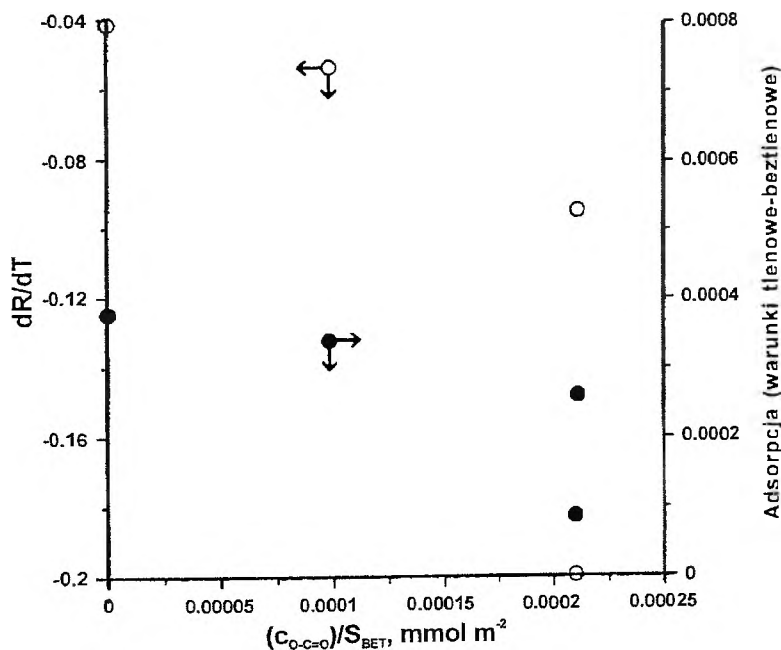
Zawadzki i Biniak [94] opublikowali interesujące badania na temat mechanizmu oddziaływań pomiędzy tlenem a powierzchnią węgla. Autorzy stwierdzili w oparciu o wyniki otrzymane przy pomocy spektroskopii FTIR, że jony nadtlenkowe tworzą się jako pierwszy etap adsorpcji tlenu przez powierzchnię węgla. Iony te ulegają dalszemu przegrupowaniu na powierzchni węgla, tworząc powierzchniowe związki tlenowe.

Loughlin i wsp. [95] wskazali na różnice w kinetyce adsorpcji fenolu na węglach w obecności (lub nieobecności) tlenu. Autorzy wyjaśnili zaobserwowane różnice jak następuje: zarówno cząsteczki tlenu i fenolu dyfundują na powierzchnię węgla i są adsorbowane. Reakcja zachodzi na powierzchni węgla i jest przez niego katalizowana. Uznali, że reakcja pomiędzy fenolem i tlenem jest pierwszego rzędu tzn. dysocjacja cząsteczek tlenu ma miejsce przed reakcją z fenolem. Natomiast, w przypadku reakcji rzędu drugiego, zaadsorbowane cząsteczki tlenu reagują bezpośrednio z cząsteczkami fenolu.

Terzyk [75] przeprowadził szczegółową analizę nieodwracalnej adsorpcji fenolu biorąc pod uwagę rezultaty analizy wartości histerezy na izotermach adsorpcji-desorpcji, jak również różnice pomiędzy adsorpcją wyznaczoną w „warunkach tlenowych” oraz „beztlenowych”. Rysunek 9 pokazuje rozbieżności pomiędzy wartościami adsorpcji wyznaczonymi w „warunkach tlenowych” oraz „beztlenowych” przy pH = 1,5 oraz w środowisku obojętnym. Zaobserwowano wzrost adsorpcji fenolu w „warunkach tlenowych” w porównaniu do adsorpcji w nieobecności rozpuszczonego tlenu. Z drugiej strony, spadek pH powoduje zmniejszenie powyższej różnicy.



Rysunek 9. Korelacja pomiędzy powierzchnią laktonów, zmianami temperatury w rezystancji węgla R i różnicą adsorpcji fenolu „w warunkach tlenowych” oraz „bztlenowych” przy obojętnym pH [75]

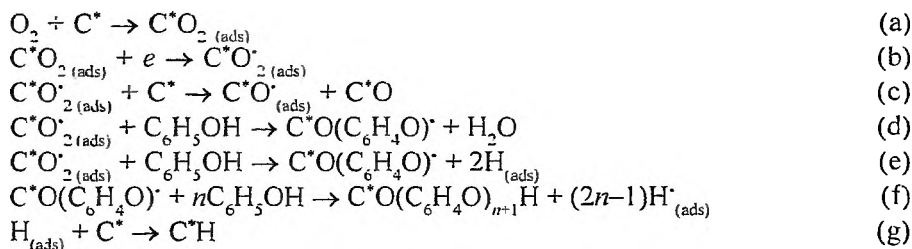


Rysunek 10. Korelacja pomiędzy powierzchnią laktonów, zmianami temperatury w rezystancji węgla R i różnicą adsorpcji fenolu „w warunkach tlenowych” oraz „bztlenowych” przy obojętnym pH [75]

Grant i King [2] zaobserwowali to samo zjawisko. Okazało się, że różnica pomiędzy adsorpcją w „warunkach tlenowych” oraz „beztlenowych” w obojętnym pH jest funkcją stężenia powierzchniowych grup laktonowych. Laktony wywierają duży wpływ na temperaturową zależność rezystancji węgla (R , ang. *carbon resistance*) (Rysunek 10) i zmniejszają tzw. „work function” elektronów [75].

Im większe jest stężenie grup laktonowych, tym mniejsza jest nieodwracalna adsorpcja fenolu. Zatem, laktony są również odpowiedzialne za zmniejszenie różnicy pomiędzy adsorpcją w „warunkach tlenowych” oraz „beztlenowych”. Przy wartościach kwasowych pH, różnica pomiędzy adsorpcją w „warunkach tlenowych” oraz „beztlenowych” zależy od potencjału „reagowania” węgla (ang. *potential response of carbon*) – im większa jest ta wartość, tym mniejsza jest różnica [96].

Na podstawie własnych wyników badań, jak również rezultatów uzyskanych przez innych badaczy, Terzyk [75] przedstawił następujący mechanizm polimeryzacji fenolu:



gdzie n jest zawarte w przedziale od 1 do 7 [2].

Molekuły, zarówno tlenu i fenolu dyfundują na powierzchnię węgla i są tam adsorbowane. Na powierzchni zachodzi reakcja, katalizowana przez węgiel. Jeśli reakcja ta jest pierwszego rzędu, dysocjacja molekuł tlenu następuje przed reakcją z fenolem (c). Natomiast, jeśli reakcja jest reakcją rzędu drugiego (d), zaadsorbowane cząsteczki tlenu reagują bezpośrednio z cząsteczkami fenolu. Dlatego, mechanizm nieodwracalnej adsorpcji fenolu, opisany w punktach (a)–(g) jest określony obecnością wolnych rodników nadtlennokowych na powierzchni węgla. Mechanizm ten potwierdza wyniki badań prezentowane przez Loughlina i wsp. [95].

2.4. ADSORPCJA PODSTAWIONYCH FENOLI

Wpływ grup funkcyjnych obecnych w cząsteczkach fenoli na adsorpcję tych związków jest bardzo istotny. Dlatego, można w tym miejscu postawić następujące pytanie: które podstawniki obecne w pierścieniu aromatycznym będą powodować zmniejszenie, a które zwiększenie ilości zaadsorbowanego związku?

Mattson i wsp. [29] badali oddziaływania pomiędzy fenolem, *m*-nitrofenolem, i *p*-nitrofenolem oraz powierzchnią węgla aktywnego. Autorzy wyciągnęli wniosek, że żaden z podstawników nie jest bezpośrednio zaangażowany w oddziaływanie

z powierzchnią, natomiast podstawniki mają wpływ na elektronowoakceptorową charakterystykę pierścienia aromatycznego fenolu. Np. grupa $-\text{NO}_2$ działa jako grupa silnie przyciągająca elektrony (ang. *electron withdrawing group*) redukując całkowitą gęstość elektronową układu elektronów π pierścienia, tak więc oddziaływanie o charakterze przyciągającym z powierzchnią węgla jest zwiększone w porównaniu z oddziaływaniem fenolu z powierzchnią. Snoeyink i wsp. [33] również odnotowali wyższą adsorpcję *p*-nitrofenolu niż fenolu.

Yonge i wsp. [97] analizowali wpływ grup funkcyjnych na stopień nieodwracalnej adsorpcji podstawionych fenoli. Ich wyniki umieszczono w Tabeli 12. Yonge i wsp. [97] uświadomili sobie silny indukcyjny wpływ grup etylowej i metoksyowej, dzięki którym otrzymujemy mocniejsze wiązania z powierzchnią węgla. czego wynikiem jest wyższy stopień nieodwracalnej adsorpcji. Tabela 13 ukazuje rezultaty otrzymane przez Caturłę i wsp. [98]. Dla węgli charakteryzujących się mniejszym stopniem wypału i większą mikroporowatością efekt sita molekularnego przeciwdziała adsorpcji fenoli.

Tabela 12. Adsorpcja podstawionych fenoli na węglu aktywnym (Filtrisorb 400, Calgon Carbon Corp.) [97]

Fenol	Stale Freundlicha		Nieodwracalna adsorpcja (%)
	K_F	n	
fenol	0,313	0,296	85
4-izopropylofenol	1,204	0,124	87
2-etylofenol	1,954	0,069	91
<i>o</i> -metoksyfenol	2,200	0,059	97
<i>o</i> -krezol	2,035	0,066	94

Tabela 13. Wartości adsorpcji fenoli, w postaci znormalizowanych powierzchni jako funkcja stopnia wypału (ang. *burn-off*) dla węgla aktywnego sporządzonego w oparciu o pestki oliwek [98]

próbka	Roztwór niezbuforowany			Roztwór zasadowy (pH > 13)		
	S_{PCP}/S_P	S_{DCP}/S_P	S_{DNP}/S_P	S_{PCP}/S_P	S_{DCP}/S_P	S_{DNP}/S_P
8% wypału	0,95	0,78	0,66	0,95	0,75	0,67
19% wypału	1,06	0,96	0,87	0,88	0,82	0,84
34% wypału	1,05	1,11	1,10	0,94	0,96	0,96
52% wypału	1,10	1,16	1,23	0,98	1,03	1,07

P – fenol, PCP – 4-chlorofenol, DCP – 2,4-dichlorofenol, DNP – 2,4-dinitrofenol

Nelson i Yang [42] badali adsorpcję chlorofenoli (o pK_a między 5 a 9) na komercyjnym węglu aktywnym. Autorzy wysunęli hipotezę, że adsorpcja chlorofenoli jest zgodna z ich modelem kompleksacyjnym, wprowadzającym wzajemnie niezależne stałe równowagi dla kwasowych i zasadowych grup powierzchniowych węgla.

Istotne badania dotyczące adsorpcji podstawionych fenoli były przeprowadzone przez Moreno-Castillę i wsp. [41]. Autorzy stwierdzili, że pojemności adsorpcyjne węgla aktywnego zależą przede wszystkim od stopnia aktywacji węgla, hydrofobowości podstawników fenoli i rozpuszczalności fenoli w wodzie. Dlatego pojemność adsorpcyjna rośnie wraz ze wzrostem powierzchni właściwej i porowatości, ze wzrostem hydrofobowości podstawnika, oraz ze spadkiem rozpuszczalności podstawionego fenolu w wodzie. Fenole, takie jak *p*-nitrofenol, *m*-chlorofenol i *p*-krezol posiadające grupy hydrofobowe są adsorbowane bardziej niż fenol i *m*-aminofenol, mające grupy hydrofilowe.

Wpływ właściwości powierzchniowych węgla i obecności rozpuszczonego tlenu na adsorpcję fenolu i *o*-krezolu w obojętnym pH był badany przez Lenga i Pinto [49]. Autorzy zdefiniowali tzw. współczynnik polimeryzacji (ang. *polymerization factor*) w celu przedstawienia ilościowego wzrostu adsorpcji w „warunkach tlenowych”. Powyższy wzrost autorzy przypisali OCR i zauważyli spadek adsorpcji ze wzrostem zawartości tlenu na powierzchni. Zwiększoną adsorpcję *o*-krezolu autorzy wyjaśnili większą skłonnością ku powierzchniowej polimeryzacji, a nie rolą rozpuszczalności lub wpływom powierzchni. Nie zauważono żadnej korelacji pomiędzy stałą Freundlicha KF i powierzchnią właściwą S_{BET} , co według autorów wskazuje na to, iż adsorpcja fenoli stanowi swoistą kombinację fizysorpcji i powierzchniowej polimeryzacji.

Deng i wsp. [99] badali adsorpcję podstawionych fenoli na modyfikowanych węglach aktywnych za pomocą K_2CO_3 . Adsorpcja rosła w następujący sposób: fenol < 3-krezol < 2,3-dimetylfenol < 4-chlorofenol < 4-nitrofenol. Autorzy potwierdzili duży wpływ grup chlorowych i nitrowych na redukcję gęstości elektronowej pierścienia aromatycznego. W rezultacie wzrasta oddziaływanie o charakterze przyciągającym pomiędzy fenolami a powierzchnią węgla, co prowadzi oczywiście do wzrostu pojemności adsorpcji.

Zhou i wsp. [100] badali adsorpcję fenoli przy zastosowaniu różnych modeli: Langmuira, Freundlicha, Redlicha-Petersona oraz Jossens-Myersa. Stwierdzono wzrost adsorpcji w następującej kolejności: fenol < 4-krezol < *p*-nitrofenol, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi przez innych badaczy.

Deryło-Marczewska oraz Marczewski [62] przeprowadzili szczegółowe badania dotyczące adsorpcji 2-,3- i 4-chlorofenolu, oraz 2-,3- i 4-nitrofenolu z roztworów wodnych na węglach aktywnych RIB oraz RIAA (Norit n.v., Amersfoort, Holandia) (patrz Tabela 14). Izotermy adsorpcji porównano w celu zilustrowania wpływu typu grupy (chlorowa lub nitrowa) oraz jej pozycji na adsorpcję. Właściwości adsorpcyjne fenoli należących do danej serii zależą od właściwości kwasowych (pK_a), rozpuszczalności, oddziaływań (wewnątrzcząsteczkowe lub międzycząsteczkowe wią-

zania wodorowe) oraz efektów sterycznych zależnych od rozmiarów cząsteczki. Biorąc pod uwagę złożoność badanych układów adsorpcyjnych, trudno jest obliczyć oddzielny wkład poszczególnych czynników na rów e układy adsorpcyjne wykazywały się silnymi efektami heterogeniczności (parametry heterogeniczności m równania LF były mniejsze niż 0,5). Można wyciągnąć wniosek, że wyraźnie wyższe wartości parametru heterogeniczności m (tzn. mniejsze efekty heterogeniczności) są obserwowane w przypadku *orto*-pochodnych. Dzieje się tak, ponieważ z powodu bliskiej odległości dwie grupy funkcyjne *orto*-pochodnych mogą być „widziane” przez powierzchnię jako jedna grupa funkcyjna. Jednak, parametr m jest zazwyczaj najmniejszy (największa heterogeniczność) dla pochodnych *para*-. Większy rozmiar i/lub większa ilość grup adsorbentu prowadzą do wyższej heterogeniczności w przypadku tej samej powierzchni. Istnieje możliwość porównania zależności logarytmów równowagi adsorpcyjnej K ($K = K_{LF}$ w równaniu 5) z logarytmami ich rozpuszczalności. Współczynnik nachylenia linii regresji był równy $-1,02$. Rezultat ten jest zgodny z regułą Traube’go. Oznacza to, że główną przyczyną zmiany wartości stałej równowagi K jest zmiana rozpuszczalności adsorbentu.

Tabela 14. Charakterystyka węgla RIB i RIAA (Norit n.v., Amersfoort, Holandia) [62]

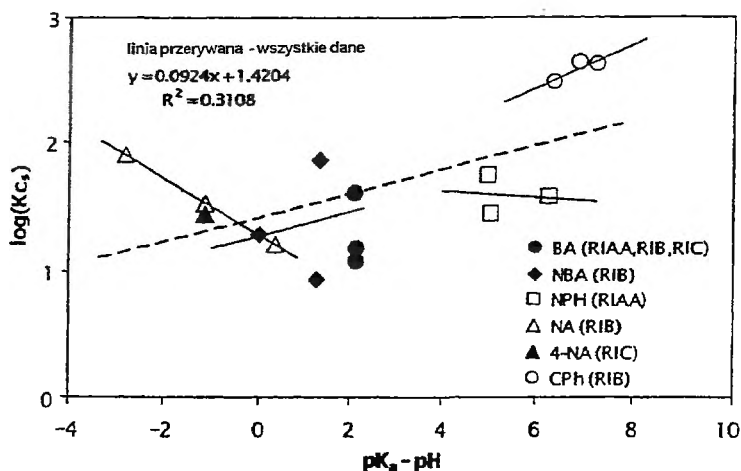
Węgiel	S_{BET} $m^2 g^{-1}$	I'_p $cm^3 g^{-1}$	I'_{micro} $cm^3 g^{-1}$	S_{ext} $m^2 g^{-1}$
RIB	1190	0,64	0,53	70
RIAA	975	0,50	0,45	25

Tabela 15. Wartości parametrów równania L-F (równanie 5) charakteryzujące adsorpcję substancji organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglu aktywnym w temp. 293 K [62]

Węgiel aktywny	Adsorbent	$\log K$	m
RIB	2-chlorofenol	0,12	0,36
	3-chlorofenol	0,32	0,37
	4-chlorofenol	0,29	0,31
RIAA	2-nitrofenol	0,28	0,49
	3-nitrofenol	-0,32	0,34
	4-nitrofenol	-0,19	0,34

Rysunek 11 przedstawia porównanie zależności „logarytmów Kc_s ” (Kc_s – zredukowana stała równowagi adsorpcji) od „różnicy $pK_a - pH$ ”. Wykres regresji wskazuje na to, że nie ma ogólnej korelacji dla wszystkich układów, jednak pewne pojedyncze korelacje są dobrze widoczne. Tak więc wzrost wartości ($pK_a - pH$) dla słabych kwa-

sów (spadek kwasowości i wzrost stężenia formy niezjonizowanej) powoduje wzrost wartości zredukowanych stałych równowagi adsorpcji, Kc_s . Można wyciągnąć wniosek, że dla *orto*-, *meta*- i *para*- pochodnych fenoli, wartości zredukowanych stałych równowagi Kc_s zazwyczaj wzrastają wraz ze wzrostem zawartości obojętnej formy dysocjującej substancji. Autorzy jednak nie mogli znaleźć żadnych danych na temat zależności pH od rozpuszczalności adsorbentu.



Rysunek 11. Korelacja pomiędzy wartościami Kc_s i jonizacją substancji dla różnych pochodnych benzenu na węglach RIAA, RIB i RIC. Indywidualne korelacje dla *orto*-, *meta*- i *para*-pochodnych oznaczono za pomocą linii ciągłych. Linia przerywana oznacza korelację dla wszystkich substancji. Skróty: BA – kwas benzoesowy; NBA – kwas nitrobenzoesowy; NPH – nitrofenol; NA – nitroanilina; 4-NA – 4-nitroanilina; CPh – chlorofenol [62]

2.5. ROLA NIEDROGICH PREKURSORÓW WĘGLA AKTYWNEGO W ADSORPCJI FENOLI

Zazwyczaj węgle aktywne nie są tanimi adsorbentami, stąd ich użycie wymaga zastosowania procedur regeneracyjnych [101, 102]. Może to być usprawiedliwione w przypadku rozdzielania i odzyskiwania cennego składnika, lecz nie w przypadku gdzie węgiel aktywny jest używany w celu oczyszczania wody lub ścieków przemysłowych. Stopniowa utrata węgla aktywnego podczas regeneracji może wpływać w zasadniczy sposób na opłacalność procesu [10]. Istnieje więc potrzeba produkcji tanich węgli aktywnych (jednorazowego użytku), które mogą być wykorzystane w celu kontroli zanieczyszczeń. Użycie węgla o doskonale zdefiniowanej strukturze powierzchni uzyskanych w oparciu o stosunkowo drogie materiały wyjściowe jest nieuzasadnione dla większości zastosowań w celach ekologicznych. Dlatego w celu produkcji tanich i efektywnych adsorbentów niezbędne jest: (a) użycie tanich prekur-

sorów węgla, (b) zastosowanie taniego procesu preparatyki, (c) zaniechanie procesu aktywacji [51].

Tanimi prekursorami węgla aktywnego mogą być materiały takie jak np. trawa, bambus, drzewo sosnowe, a nawet zużyte opony, odpadowe materiały polimerowe (politereftalan etylenu, celuloza, kopolimery poliakrylonitrylu), muł obecny w ściekach. Węgłe aktywne sporządzone z tych materiałów wykazują właściwości adsorpcyjne porównywalne do handlowych węgli aktywnych.

Tabela 16. Powierzchniowa charakterystyka węgli aktywnych [10]

Typ węgla aktywnego (prekursor)	Powierzchnia właściwa BET (m ² g ⁻¹)	Srednica porow BJH (nm)
Węgiel. Cecarbon GAC40	1141±10	4,6
Łupina orzecha kokosowego, 208C	1062±52	2,6
Drewno, Pica 103	1699±52	3,4
Węgiel. SP 207A	865±24	2,8
Trawa, typ 3 800/200/6	322±13	3,9
Opony, typ 4 800/200/24	346±30	-

Tabela 17. Stałe Freundlicha dla adsorpcji fenolu i *p*-chlorofenolu [10]

Typ węgla aktywnego (prekursor)	fenol		<i>p</i> -chlorofenol	
	K _F	<i>n</i>	K _F	<i>n</i>
Węgiel, SP207A	0,948	0,245	1,475	0,202
Drewno, Pica 103	0,770	0,436	1,726	0,398
Łupina orzecha kokosowego, 208C	1,206	0,278	2,118	0,259
Węgiel, Cecarbon GAC40	1,485	0,293	-	-
Trawa, typ 3 800/200/6	1,033	0,103	1,012	0,105
Opony, typ 4 800/200/24	0,967	0,272	1,296	0,243

Streat i wsp. [10] badali adsorpcję fenolu i *p*-chlorofenolu z roztworów wodnych przy użyciu tradycyjnych jak i nowatorskich węgli aktywnych otrzymanych ze słomy i zużytych opon (patrz Tabele 16, 17). Właściwości adsorpcyjne węgli aktywnych otrzymanych w oparciu o słomę oraz gumowe opony były porównywalne do standardowych węgli aktywnych produkowanych z węgla, drewna i skorup orzecha kokosowego [45]. Charakterystyka izoterm adsorpcji oraz badania kinetyki sorpcji fenolu i *p*-chlorofenolu wskazują na węgle otrzymane w oparciu o trawę jako na

atrakcyjny materiał do oczyszczania wody. Zużyte opony są ponadto obiecującym źródłem do otrzymywania węgla aktywnych z powodu dużej zawartości węgla. Ponieważ produkcja węgla aktywnych ze zużytych opon zamienia odpady trudne do utylizacji w użyteczne adsorbenty stosowane w celu usuwania zanieczyszczeń, dlatego jest to bardzo efektywna metoda redukcji zanieczyszczeń środowiska. Rezultaty eksperymentów dowodzą, że węgle aktywne sporządzone ze zużytych opon są odpowiednimi adsorbentami do oczyszczania wody [103].

Odpady z drewna bambusowego i sosnowego są atrakcyjne ekonomicznie w takich krajach jak np. Tajwan, ponieważ występują w dużych ilościach. Wykonano cykl prac w celu oceny możliwości użycia tajwańskiego bambusa do sporządzania adsorbentów stosowanych do usuwania zanieczyszczeń przemysłowych. Wu i wsp. [104] badali preparatykę węgla aktywnych z bambusa oraz ich właściwości adsorpcyjne (adsorpcja barwników i fenolu). Otrzymane rezultaty ujawniły, że węgle te, z ekonomicznego punktu widzenia, są wielce obiecującymi adsorbentami, w porównaniu z innymi adsorbentami handlowymi.

Pestki oliwek są kolejnym tanim prekursorem do preparatyki węgla aktywnych. Alaya i wsp. [105] badali właściwości adsorpcyjne węgla aktywnych sporządzonych z pestek oliwek za pomocą fizycznej i chemicznej aktywacji. Autorzy wykazali, że wspomniane węgle aktywne są obiecującymi sorbentami do adsorpcji *p*-nitrofenolu.

Węgle otrzymane z węgla kamiennego, a następnie poddane aglomeracji za pomocą oleju (ang. *oil-agglomerated bituminous coals*) mogą także być użyte jako prekursorzy sferycznych węgla aktywnych z niską zawartością popiołu mogących mieć wykorzystanie do oczyszczania wody [106]. Otrzymane węgle charakteryzują się wartościami powierzchni właściwej rzędu $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, dużymi objętościami porów, $0,40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, z przewagą mikroporów.

Tseng i wsp. [107] badali adsorpcję fenoli z fazy ciekłej przy użyciu węgla aktywnych sporządzonych z drewna sosnowego (patrz Tabela 18). Równowagę adsorpcyjną dla trzech fenoli (tzn. fenol, 3-chlorofenol, i *o*-krezol) z roztworów wodnych badano w temp. 30°C . Węgle otrzymane przy zastosowaniu dłuższego czasu aktywacji miały większą pojemność adsorpcyjną dla wszystkich badanych fenoli. Wartości odpowiednich stosunków pojemności adsorpcyjnych fenoli do objętości mikroporów wykazały, że ich adsorpcja nie zachodzi wyłącznie w obrębie mikroporów (patrz Tabela 19). Jeśli założyć adsorpcję fenolu wyłącznie w obrębie mikroporów adsorbentu, stosunek pojemności adsorpcyjnych do objętości mikroporów powinien pozostać stały. Jednak, te wartości dla fenoli najpierw maleją i osiągają plateau wraz ze wzrostem objętości mikroporów, wskazując, że adsorpcja nie występuje wyłącznie w obrębie mikroporów.

Tabela 18. Fizyczne właściwości węgla aktywnych otrzymywanych z drewna sosnowego przy zastosowaniu różnych czasów aktywacji [107]

t_A h	S_{BET} $m^2 g^{-1}$	S_{ext} $m^2 g^{-1}$	S_{micro}/S_{BET}	V_p $cm^3 g^{-1}$	V_{micro} $cm^3 g^{-1}$	$V_{w. czoł} / V_p$	\bar{d} nm
1,5	628	131,9	0,79	0,454	0,277	0,61	2,89
2,7	831	191,1	0,77	0,615	0,351	0,57	2,96
4,0	902	297,6	0,69	0,749	0,360	0,48	3,32

Tabela 19. Parametry równań izoterm dla adsorpcji fenoli w 30°C na węglach sporządzonych przy wykorzystaniu różnych czasów aktywacji [107]

Adsorbant	t_A (h)	Langmuir			Freundlich	
		K_L $m^3 g^{-1}$	q_{mon} $g kg^{-1}$	q_{mon}/S_{BET}	K_F $(g kg^{-1})(g m^{-3})^n$	$1/n$
fenol	1,5	0,030	216,3	0,34	3,94	0,243
	2,7	0,035	232,6	0,28	3,98	0,250
	4,0	0,034	240,6	0,27	3,98	0,256
3-chlorofenol	1,5	0,037	341,2	0,54	4,52	0,220
	2,7	0,057	367,7	0,45	4,57	0,237
	4,0	0,050	415,2	0,46	4,56	0,265
o-krezol	1,5	0,166	275,5	0,44	5,26	0,060
	2,7	0,138	328,5	0,40	5,28	0,088
	4,0	0,196	349,0	0,39	5,34	0,094

Obszerne badania wykonane przez węgierskich badaczy dotyczyły adsorpcji fenoli na porowatych węglach aktywnych otrzymanych z odpadowych materiałów polimerowych [11, 20, 21, 69–71, 108–110]. Przemysłowe pozbywanie się materiałów odpadowych w postaci gumy, tworzyw sztucznych, itp. polega na spopieleniu ich w odpowiednich urządzeniach. Jednak, ten typ zanieczyszczeń może być poddany recyklingowi dając węgiel aktywny. Odpadowe materiały polimerowe są bogate w chemicznie nietrwały węgiel oraz charakteryzują się niską zawartością popiołu, więc węgle aktywne z nich otrzymane posiadają właściwości adsorpcyjne porównywalne z węglami handlowymi. Jako przykład może służyć politereftalan etylenu (PET) – polimer stosowany zamiast szkła przy produkcji butelek do napojów i pojemników; celuloza stosowana do produkcji papieru i materiałów do pakowania oraz kopolimery poliakrylonitrylu (PAN) używane do produkcji włókien syntetycznych. Pomimo dużej zawartości węgla materiałów polimerowych, struktura porowata uzyskiwana

podczas preparatyki zależy w dużym stopniu od oryginalnej matrycy polimerowej. Osiągnięte wartości powierzchni właściwej węgla aktywnych są rzędu 540–1250 m² g⁻¹ i wykazują adsorpcję porównywalną do węgla handlowych (lub nawet wyższą w przypadku węgla uzyskanego w oparciu o PET).

Muł ściekowy może być uważany jako inny tani prekursor węgla aktywnych. Jest bogaty w materiał organiczny zawierający duży procent węgla i dlatego ma odpowiedni skład chemiczny, aby w wyniku pirolizy w kontrolowanych warunkach lub obróbce chemicznej stać się węglem aktywnym. Daje to podwójny zysk: redukcję objętości mułu ściekowego i produkcję cennego adsorbentu tańszego od węgla aktywnych obecnych w handlu. Tay i wsp. [111] zaprezentowali rezultaty badań porównawczych surowego (niemodyfikowanego) szlamu ściekowego (US, ang. *undigested sewage sledge*) oraz szlamu poddanego obróbce termicznej (30–70°C) w warunkach beztlenowych (DS, ang. *anaerobically digested sewage sledge*) w preparatyce węgla aktywnych. Wskazują one, że niemodyfikowany szlam, w porównaniu do modyfikowanego, ma wyższą zawartość węgla i niższą zawartość popiołu, i potencjalnie daje lepszy węgiel aktywny z wyższą wartością powierzchni właściwej BET, objętości porów, wyższą zawartością węgla, oraz większą wartością pojemności adsorpcyjnej (dla fenolu). Jednakże, wyjściowy materiał jest biologicznie bardziej szkodliwy i trudniejszy w obróbce, tak więc konieczny jest kompromis pomiędzy jakością węgla aktywnego, a trudnościami w zastosowaniu szlamu. W innej pracy, Tay i wsp. [112] badali preparatykę węgla aktywnego otrzymanego na podstawie szlamu poddanego obróbce termicznej w warunkach beztlenowych (DS) z dodatkiem skorup orzecha kokosowego. Wykazano, że już niskie stężenia użytego czynnika aktywowującego (ZnCl₂) powodują wzrost mikroporowatości produktu finalnego.

3. ADSORPCJA FENOLI NA AKTYWNYCH WŁÓKNACH WĘGLOWYCH

Węgłe aktywne w formie granulowanej lub proszkowej wykazują duże pojemności sorpcyjne niezbędne dla adsorpcji związków organicznych i są najczęściej używanymi adsorbentami stosowanymi do ich adsorpcji [10, 98, 113]. Jednak, wymiana adsorbentu nie jest czynnością prostą – zastosowanie formy proszkowej węgla aktywnego w adsorpcji z roztworów wymaga późniejszej filtracji. Poprzez użycie aktywnych włókien węglowych (ACF, ang. *activated carbon fibers*) można to wyeliminować [114, 115]. Pierwsza, pionierska praca na temat adsorpcji fenolu na aktywnych włóknach węglowych była opublikowana już w 1976 r. [116], lecz mimo to obecnie istnieje niewielka grupa prac na ten temat.

Aktywne włókna węglowe zyskują wzrastające zainteresowanie w ostatnich latach jako adsorbent do oczyszczania wody [117]. Materiałami wyjściowymi stosowanymi w celu preparatyki ACF są włókna poliakrylonitrylu (PAN), włókna celulozowe, włókna żywic fenolowych, lub włókna w formie tkanin (ang. *cloth*) i filcu (ang. *felt*). Najpierw są one poddawane pirolizie, potem aktywowane w przedziale

temperatur 700–1000°C w atmosferze ditlenku węgla lub pary wodnej [118]. Włókna aktywne są to materiały o wysokim stopniu mikroporowatości, które posiadają mikropory bezpośrednio połączone z powierzchnią zewnętrzną (ang. *external surface*) i średnice w zakresie od 5 do 21 Å [119].

Interesujące są badania wykonane przez Juanga i wsp. [120] dotyczące adsorpcji podstawionych fenoli z grupami –Cl lub –CH₃ z roztworów wodnych na aktywnych włóknach węglowych. Pojemności adsorpcyjne, zdefiniowane jako ilość zaadsorbowana korespondująca z plateau izotermy, tworzą następującą kolejność: 2,4-dichlorofenol > 4-chlorofenol > 3-chlorofenol > *o*-krezol > *m*-krezol > 2-chlorofenol > *p*-krezol > fenol. Tak więc, duże wartości adsorpcji obserwowano w przypadku fenoli z grupą(ami) –Cl w porównaniu do fenoli z grupą (-ami) –CH₃. Wiadomo, że grupy chlorowe są grupami elektronoakceptorowymi i redukują całkowitą gęstość elektronową układu π elektronów pierścienia, zwiększając, w ten sposób oddziaływanie przyciągające z powierzchnią węgla [10, 41].

Inne podejście zaproponowane przez Brasqueta i Le Cloireca [121] dotyczy efektów adsorpcji związków organicznych z roztworów wodnych na powierzchni aktywnych włókien węglowych w formie tkanin (ACC, ang. *activated carbon cloth*). Podstawowa charakterystyka stosowanych adsorbentów węglowych zawarta jest w Tabeli 20, natomiast parametry równania Freundlicha otrzymane dla różnych fenoli na włóknach CS 1501, RS 1301, oraz granulowanym węglu aktywnym NC 60 zawarto w Tabeli 21.

Tabela 20. Podstawowa charakterystyka badanych materiałów węglowych [121]

	CS 1501	RS 1301	NC 60
Nazwa firmy	Actitex	Actitex	Pica
Forma węgla	Tkanina	Tkanina	Granulki
Materiał wyjściowy	Sztuczny jedwab	Sztuczny jedwab	Łupiny orzecha kokosowego
Czynnik aktywujący	CO ₂	H ₂ O	CO ₂ -H ₂ O
Temperatura (°C)	1200	900	900
Powierzchnia właściwa BET (m ² g ⁻¹)	1689	1460	1173
Objętość porów (cm ³ g ⁻¹)	0,665	0,506	0,471
Objętość mikroporów (%)	96,40	68,20	94,50
Średnia średnica pora (Å)	6,9	7,3	7,3

Tabela 21. Parametry równania Freundlichaa dla adsorpcji fenoli na włóknach CS 1501, RS 1301, oraz na węglu aktywnym NC 60 [121]

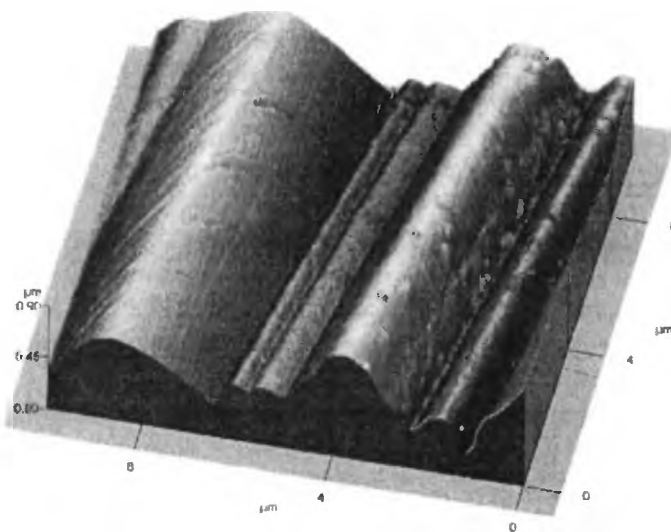
Fenole	Węgiel aktywny	K_F	$1/n$
<i>p</i> -chlorofenol	CS 1501	131,6	0,206
	RS 1301	141,2	0,271
	NC 60	122,7	0,220
<i>p</i> -nitrofenol	CS 1501	187,5	0,110
	RS 1301	196,2	0,153
	NC 60	174,7	0,150
fenol	CS 1501	56,0	0,354
	RS 1301	43,9	0,300
	NC 60	50,3	0,289
2-butylo-4-metylofenol	CS 1501	301,0	0,117
	RS 1301	207,7	0,167
	NC 60	74,5	0,328

$^a q_e = K_F \cdot c_e^{1/n}$, gdzie q_e jest to pojemność adsorpcyjna (mg g^{-1}), c_e jest to stężenie substancji rozpuszczonej (mg L^{-1}), K ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$), oraz $1/n$ jest to parametr równania Freundlicha.

Uzyskane wyniki wskazują na wyższe wartości adsorpcji dla włókien ACC niż dla granulowanego węgla aktywnego NC 60. Większość fenoli zawartych w Tabeli 20 jest lepiej usuwana przez bardziej mikroporowaty ACC-CS 1501 z powodu wysokiej wartości powierzchni właściwej ($S_{\text{BET}} = 1689 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), oraz dzięki bezpośredniemu połączeniu mikroporów z powierzchnią zewnętrzną. Związki charakteryzujące się większą masą, takie jak np. chlorofenole są lepiej adsorbowane przez materiały typu RS 1301, zawierające również mezopory. W przypadku włókien, szybkości adsorpcji były od 2 do 20 razy wyższe niż te otrzymane w przypadku granulowanego węgla aktywnego. Powodem tego jest duża powierzchnia zewnętrzna włókien oraz połączenia mikroporów z tą powierzchnią, co pociąga za sobą spadek oporu w przenikaniu masy. Niskie wartości średnic włókien ($10 \mu\text{m}$) w porównaniu do średnic granulki (1 mm) pozwalają na szybszą adsorpcję tej samej masy węgla aktywnego.

Brasquet i wsp. [122] badali włókna oparte o sztuczny jedwab w formie tkanin (ang. *woven cloth*) za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM). Dla ilustracji, włókna aktywowane za pomocą CO_2 w temperaturze 1200°C (Acti2) są przedstawione na Rysunku 12. Aktywne włókna węglowe były głównie mikroporowate. Izotermy adsorpcji fenolu wykonano w zarówno w obecności jak i nieobecności kwasów humusowych (są to duże cząsteczki w porównaniu z fenolem) w temperaturze $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Wysoka mikroporowatość

badanych włókien pozwala na steryczne eliminowanie kwasów humusowych, ponieważ ich cząsteczki mają znaczne rozmiary w porównaniu z cząsteczkami fenolu. Można zatem wnioskować, że aktywne włókna węglowe są lepsze niż granulowany węgiel aktywny, jeżeli chodzi o szybkość adsorpcji fenoli oraz selektywność.



Rysunek 12 Zdjęcie przedstawiające aktywne włókna węglowe Acti2 otrzymane za pomocą 3D AFM wielkość rzeczywista $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ [122]

PODSUMOWANIE

Największe zastosowanie węgla aktywnych wiąże się z oczyszczaniem wody z fenoli. Znane są liczne czynniki wpływające na ten proces: typ węgla, obecne grupy powierzchniowe, pH ciekłej fazy objętościowej, wpływ tlenu (ang. *oxic conditions*), dodatek elektrolitów, itd. W niniejszej pracy uwydatniono oraz przedyskutowano znaczenie powyżej wspomnianych czynników. Przedstawiono rozwój badań, zaprezentowano ostatnie najważniejsze osiągnięcia, wszystko w oparciu o literaturę przedmiotu aż do chwili obecnej. Ponadto, w oparciu o liczne prace naukowe dokonano przeglądu najbardziej istotnych aspektów adsorpcji dotyczących obecnych trendów i możliwych wizji w wyjaśnianiu mechanizmów adsorpcji fenolu i jego pochodnych na węglach aktywnych. Po lekturze przedstawionego materiału nasuwają się określone wnioski natury ogólnej, dotyczące poszczególnych zagadnień omawianych w pracy.

– Mechanizm adsorpcji

Uważa się, że mechanizm adsorpcji fenolu jest określony przez tzw. oddziaływania π - π oraz tworzenie kompleksów donorowo-akceptorowych. Spadek adsorpcji fenolu wraz ze wzrostem kwasowości powierzchni (na skutek powierzchniowego utleniania) tłumaczy się tym, że grupy kwasowe przeciwdziałają adsorpcji fenolu oraz powodują wzrost powinowactwa wody do powierzchni węgla (cząsteczki rozpuszczalnika mogą blokować efektywnie pewne mikropory). Za adsorpcję fenoli odpowiedzialne są zatem oddziaływania o charakterze dyspersyjnym typu π - π pomiędzy podstawową płaszczyzną węgla (ang. *basal plane*) i pierścieniem aromatycznym adsorbentu. Tlen przyłączony do krawędzi grafitu lokalizuje elektrony i poprzez to są one usuwane z układów π -elektronowych płaszczyzn podstawowych najmniejszych mikroporów. W konsekwencji, oddziaływania π - π są osłabione.

Możliwy jest również inny mechanizm. Przyjmuje się, że fenol i jego pochodne adsorbują się na węglu aktywnym na skutek tworzenia kompleksów donorowo-akceptorowych między tlenowymi grupami karbonyłowymi działającymi jako donory elektronów oraz aromatycznymi pierścieniami substancji rozpuszczonej, odgrywającymi rolę akceptorów.

Bardzo istotnym czynnikiem jest tzw. „wpływ rozpuszczalnika” (ang. *solvent effect*) który także powinien być wzięty pod uwagę. Może on znacznie wpływać na właściwości adsorpcyjne węgla. Jest związany z malejącą zdolnością adsorpcji wody przez węgiel wraz ze wzrostem temperatury. Powoduje również zmianę stopnia hydratacji molekuł adsorbentu. Zakłada się, że w obszarze adsorpcji w mikroporach, istnieje współzawodnictwo pomiędzy zapełnianiem najmniejszych mikroporów oraz adsorpcją na miejscach aktywnych znajdujących się w większych mikroporach. W przypadku adsorpcji w najmniejszych mikroporach, oddziaływania π - π są najmocniejsze – ma miejsce pierwotne zapełnianie mikroporów (ang. *primary micropore filling*). Powierzchniowe grupy karbonyłowe i grupy zasadowe, które biorą udział w tworzeniu kompleksów „donorowo-akceptorowych”, są głównie umiejscowione w większych mikroporach, i wzrost ich stężenia prowadzi do faworyzowania adsorpcji w tych porach. Istnienie efektu donorowo-akceptorowego uwidacznia się poprzez wzrost histerezy na izotermach adsorpcji-desorpcji wraz ze wzrostem zawartości grup karbonyłowych.

Wzrost temperatury prowadzi do zaniku wpływu chemicznego składu powierzchni węgla aktywnych na adsorpcję fenoli. W rezultacie, to porowata struktura węgla określa mechanizm adsorpcji fenolu w wyższych temperaturach.

– wpływ pH roztworu

Z powodu amfoterycznego charakteru powierzchni węgla (istnienie kwasowych i zasadowych grup funkcyjnych), na właściwości powierzchni ma wpływ wartość

pH ciekłej fazy objętościowej. Zakłada się, że dla $\text{pH} < \text{p}K_a$ adsorpcja związków niejonizowanych nie zależy od ładunku powierzchniowego węgla aktywnego. Jednak, dla $\text{pH} > \text{p}K_a$ dany fenol jest zdysocjowany i w związku z tym adsorpcja jego formy jonowej zależy od ładunku powierzchniowego. Zmiana gęstości powierzchniowej ładunku węgla aktywnych wpływa więc na ich pojemność adsorpcyjną. Zwykle ilość zaadsorbowana maleje zarówno dla niskich, jak i wysokich wartości pH (na przykład, wartość $\text{p}K_a$ dla fenolu wynosi 9,89, tak więc forma anionowa fenolu ulega adsorpcji). Odpychanie pomiędzy warstwą powierzchniową i jonami fenolanowymi skutkuje spadkiem adsorpcji. Dodatkowo, jony fenolanowe wykazują wyższą rozpuszczalność w wodzie niż niezdisocjowany fenol. Przy niskich pH, ma miejsce wzrost adsorpcji protonów, co hamuje adsorpcję fenolu na tych miejscach.

– wpływ podstawników fenolu na adsorpcję

Dla danego szeregu fenoli, właściwości adsorpcyjne zależą od czynników takich jak: $\text{p}K_a$, rozpuszczalność, możliwe formy oddziaływań z powierzchnią oraz efekty steryczne. Wyraźnie wyższe efekty heterogeniczności obserwuje się w przypadku pochodnych *para*. Poza tym, większy rozmiar i/lub większa liczba grup adsorbentu prowadzą do wyższej heterogeniczności dla tej samej powierzchni. Mniejsze efekty heterogeniczności są obserwowane w przypadku *orto*-pochodnych. Przyczyną tego może być bliskość grup funkcyjnych, które mogą być „widziane” przez powierzchnię jako pojedyncza grupa funkcyjna.

Pojemność adsorpcyjna fenoli rośnie wraz ze wzrostem hydrofobowości ich podstawników, oraz ze spadkiem rozpuszczalności w wodzie. Żadna z podstawionych grup nie jest jednak bezpośrednio zaangażowana w oddziaływanie z powierzchnią węgla; na przykład, grupy $-\text{NO}_2$ i $-\text{Cl}$ działają jako grupy mocno przyciągające elektrony, redukując tym samym całkowitą gęstość elektronową pierścienia aromatycznego, co powoduje zwiększone przyciąganie z powierzchnią węgla, w porównaniu z oddziaływaniem niepodstawionego fenolu z tą powierzchnią.

– wpływ molekularnego tlenu

Obecność molekularnego tlenu i jego ilość ma znaczący wpływ na pojemność adsorpcyjną węgla aktywnego względem fenolu i jego pochodnych. Obserwuje się wzrost adsorpcji fenolu w obecności rozpuszczonego tlenu w wodzie (ang. *oxic conditions*) w porównaniu do warunków beztlenowych (ang. *anoxic*). Reakcje utleniania typu OCR (ang. *oxidative coupling*) powodują nieodwracalną adsorpcję fenolu. Zakłada się, że miejscami aktywnymi (centrami adsorpcji) odpowiedzialnymi za chemisorpcję fenolu są miejsca nie zawierające tlenu, znajdujące się na krawędziach warstw grafitowych.

Obecność kwasowych grup powierzchniowych przeciwdziała zdolności węgla aktywnego w adsorpcji fenoli w „warunkach tlenowych” poprzez redukcję jego efektywności w promocji adsorpcji za pomocą reakcji OCR. Eliminacja kwasowych grup funkcyjnych oraz poparcie formowania grup zasadowych poprzez odgazowanie adsorbentu (np. w temperaturze 900°C) może zwiększyć zdolności katalityczne węgla aktywnego. Obecność grup zasadowych (np. chromenowych, pironowych) jest czynnikiem zwiększającym nieodwracalną adsorpcję. Udowodniono, że na nieodwracalną adsorpcję ma wpływ obecność grup powierzchniowych, natomiast nie mają wpływu efekty takie jak: destrukcja porów, uwolnienie zanieczyszczeń powierzchni, itp. Stopień polimeryzacji zależy od obecności powierzchniowych laktonów – im większe stężenie, tym mniejsza nieodwracalna adsorpcja fenolu. Zakłada się, że w postulowanym mechanizmie powierzchniowej polimeryzacji fenoli, jej głównym etapem jest tworzenie rodników nadtlennokowych.

Mimo niewątpliwej użyteczności powyższych wniosków, wskazane są dalsze obszernie badania dotyczące adsorpcji fenoli na węglach aktywnych.

LISTA SYMBOLI

c_e	stężenie równowagowe substancji w fazie ciekłej (symbol c – Tabela 4)
c_s	stężenie nasycenia (równ. 7)
\bar{d}	średnia wartość średnicy porów
E_{12}	różnica energii adsorpcji, $E_{12} = E_1 - E_2$
E_{os}	energia charakterystyczna adsorpcji subst. rozpuszczonej (równ. 7)
F	stała Faradaya
$\mathcal{F}(E_{12})$	funkcja rozkładu energii adsorpcji (równ. 6)
ζ_F	stała Freundlicha
I	siła jonowa
K_L	stała Langmuira
K_{LF}	stała Langmuira-Freundlicha (równ. 5)
m	parametr heterogeniczności (równ. 5)
n	parametr równania Freundlicha
N_a	ilość subst. zaadsorbowanej w mikroporach (równ. 7)
N_{am}	maksymalna adsorpcja w mikroporach (równ. 7)
pH_{IEP}	wartość pH, przy którym potencjał ζ ma wartość zero
pH_{PZC}	wartość pH, przy którym ładunek powierzchniowy ma wartość zero
q_{ads}	gęstość ładunku spowodowana adsorbującymi się jonami organicznymi
q_d	gęstość ładunku rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej
q_e	ilość subst. zaadsorbowanej (w równowadze)
q_{mon}	ilość subst. zaadsorbowanej odpowiadająca pokryciu monowarstwą
q_s	gęstość ładunku powierzchniowego adsorbentu uśredniony promień porów

R	stała gazowa
R	rezystancja węgla (ang. <i>carbon resistance</i>)
S_{BET}	powierzchnia właściwa adsorbentu (BET)
S_{ext}	powierzchnia zewnętrzna adsorbentu
S_{micro}	powierzchnia właściwa mikroporów
t_A	czas aktywacji
T	temperatura bezwzględna
V_2	objętość porów objętość szerokościach 3.7–50 nm (Tabela 6)
V_3	objętość porów objętość szerokościach ponad 50 nm (Tabela 6)
V_{ext}	objętość porów zdefiniowana jako $V_{\text{ext}} = V_p - V_{\text{micro}}$ (ang. <i>external pore volume</i>)
V_{meso}	objętość mezoporów
V_{micro}	objętość mikroporów
V_p	całkowita objętość porów (obj. ciekłego adsorbentu, który całkowicie zapełnia pory zawarte w jedn. masy adsorbentu) [14, 15]
V_{pore}	suma objętości mikro- i mezoporów (Tabela 7)
V_{water}	objętość porów dostępna dla H_2O (Tabela 6)
x	parametr równania 6
β_s	współczynnik powinowactwa (równ. 7)
ε	przenikalność dielektryczna wody (równ. 4)
ξ	potencjał dzeta (potencjał ξ)
θ_t	stopień pokrycia powierzchni adsorbentu
λ_d	długość Debye'a (równ. 4)
Φ	funkcja zależna od przyjętego modelu adsorpcji (równ. 6)
ψ_0	funkcja potencjału powierzchniowego (równ. 4)
ω_{LF}	powierzchnia dostępna dla jednej molekuly adsorbentu (Tabela 10)
ε	wartościowość jonu organicznego

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R.D. Vidic, M.T. Suidan, R.C. Brenner, *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**, 2079.
- [2] T.M. Grant, C.J. King, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, **29**, 264.
- [3] E. Robens, K.K. Unger, [w:] *Festschrift für Prof J.U. Keller; Technische Sorptionsprozesse*. R. Staudt (hrsg.), Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 554, VDI Verlag, Düsseldorf, 1998, 19.
- [4] F. Rodriguez-Reinoso, [w:] *Introduction to Carbon Technologies*, H. Marsh, E.A. Heintz. F. Rodriguez-Reinoso (eds.), 1997, **2**, 35.
- [5] F. Haghseresht, S. Nouri, J.J. Finnerty, G.Q. Lu, *J Phys Chem. B*, 2002, **106**, 10935.
- [6] R.D. Vidic, M.T. Suidan, *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25**, 1612.
- [7] R.G. Peel, A. Benedek, *Environ. Sci. Technol.*, 1980, **14**, 66.
- [8] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, [w:] *Chemistry and Physics of Carbon. A Series of Advances*, L.R. Radovic, (ed.), 2001, **27**, 227.
- [9] R.P. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [10] M. Streat, J.W. Patrick, M.J. Camporro Perez, *Water Res.*, 1995, **29**, 467.

- [11] K. László, P. Podkościelny, A. Dąbrowski, *Langmuir*, 2003, **19**, 5287.
- [12] P. Podkościelny, A. Dąbrowski, O.V. Marijuk, *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **205**, 297.
- [13] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.T. Gonzalez, *Carbon*, 1995, **33**, 15.
- [14] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603.
- [15] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Pure Appl. Chem.*, 1994, **66**, 1739.
- [16] Norit. *Aktivkohle – Eine Einführung*, Amersfoort, 2000.
- [17] T.C. Golden, R.G. Jenkins, Y. Otake, A.W. Scaroni, [w:] *The Electrochemistry of Carbon*, S. Sarangapani, J.R. Akridge, B. Schumm (eds.), The Electrochemistry Society, Princeton, 1984, 61.
- [18] C.A. León Y León, L.R. Radovic, [w:] *Chemistry and Physics of Carbon*, P.A. Thrower, (ed.), Marcel Dekker, New York, 1994, **24**, 214.
- [19] J.T. Cookson Jr., [w:] *Carbon Adsorption Handbook*, P.N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch (eds.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1978, 241.
- [20] K. László, A. Szűcs, *Carbon*, 2001, **39**, 1945.
- [21] K. László, E. Tombácz, K. Josepovits, *Carbon*, 2001, **39**, 1217.
- [22] R.A. Dobbs, J.M. Cohen. *Carbon Adsorption Isotherm of Toxic Organics*, EPA-600/8-80-23, V.S. Environmental Protection Agency, 1980.
- [23] J.R. Perrich, *Activated Carbon Adsorption for Wastewater Treatment*, Boca Raton, CRC Press, 1981, 252.
- [24] A. Derylo-Marczewska, M. Jaroniec, [w:] *Surf. Colloid Sci.*, E. Matijević (ed.), 1987, **14**, 301.
- [25] S.D. Faust, O.M. Aly, *Adsorption Processes for Water Treatment*, Butterworths, Boston, MA, 1987.
- [26] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, *J. Colloid Interface Sci.*, 1974, **47**, 755.
- [27] C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, *J. Colloid Interface Sci.*, 1974, **47**, 766.
- [28] R.W. Coughlin, F.S. Ezra, *Environ. Sci. Technol.*, 1968, **2**, 291.
- [29] J.S. Mattson, H.B. Mark Jr, M.D. Malbin, W.J. Weber Jr, J.C. Crittenden, *J. Colloid Interface Sci.*, 1969, **31**, 116.
- [30] B.D. Epstein, E. Dalle-Molle, J.S. Mattson. *Carbon*, 1971, **9**, 609.
- [31] G. Müller, C.J. Radke, J.M. Prausnitz, *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 369.
- [32] H.P. Boehm, *Carbon*, 2002, **40**, 145.
- [33] V. L. Snoeyink, W.J. Weber Jr., H.B. Mark, *Environ. Sci. Tech.*, 1969, **3**, 918.
- [34] B.R. Puri, [w:] *Chem. Phys. Carbon*, P.L. Walker Jr. (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1970, **6**, 191.
- [35] O.P. Mahajan, C. Moreno-Castilla, P.L. Walker Jr, *Sep. Sci. Technol.*, 1980, **15**, 1733.
- [36] G. Müller, C.J. Radke, J.M. Prausnitz, *J. Colloid Interface Sci.*, 1985, **103**, 466.
- [37] A.M. Koganovskii, A. Seidel, R.H. Radeke, *Khim. Tekhnol. Vody*, 1987, **9**, 500.
- [38] J. Zawadzki, *Chem. Phys. Carbon*, 1989, **21**, 147.
- [39] H. Jankowska, A. Świątkowski, J. Choma, *Active Carbon*, Ellis Harwood, New York, NY, 1991.
- [40] M. Mazet, B. Farkhani, M. Baudu, *Water Res.*, 1994, **28**, 1609.
- [41] C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M.V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, *Carbon*, 1995, **33**, 845.
- [42] P.O. Nelson, M. Yang, *Water Environ. Res.*, 1995, **67**, 892.
- [43] R.D. Vidic, C.H. Tessner, L.J. Uranowski, *Carbon*, 1997, **35**, 1349.
- [44] K.A. Halhouli, N.A. Darwish, N.M. Al-Dhoon, *Sep. Sci. Technol.*, 1995, **30**, 3313.
- [45] B. Singh, S. Madhusudhanan, V. Dubey, R. Nath, N.B.S.N. Rao, *Carbon*, 1996, **34**, 327.
- [46] D.A. Mooney, F. Muller-Plathe, K. Kremer, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **294**, 135.
- [47] X. Liu, N.G. Pinto, *Carbon*, 1997, **35**, 1387.

- [48] L.J. Michot, F. Didier, F. Villières, J.M. Cases, *Pol. J. Chem.*, 1997, **71**, 665.
- [49] C.-C., Leng, N.G. Pinto, *Carbon*, 1997, **35**, 1375.
- [50] A. Deryło-Marczewska, A.W. Marczewski, *Langmuir*, 1997, **13**, 1245.
- [51] G. Fingueneisel, T. Zimny, A. Albinia, T. Siemienińska, D. Vogt, J.V. Weber, *Fuel*, 1998, **77**, 549.
- [52] M. Franz, H.A. Arafat, N.G. Pinto, *Carbon*, 2000, **38**, 1807.
- [53] D.M. Nevskaya, A. Santianes, V. Munoz, A. Guerrero-Ruiz, *Carbon*, 1999, **37**, 1065.
- [54] D.M. Nevskaya, A. Guerrero-Ruiz, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **234**, 316.
- [55] H. Teng, C.-T. Hsieh, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1999, **74**, 123.
- [56] C.-T. Hsieh, H. Teng, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **230**, 171.
- [57] R.-S. Juang, R.-L. Tseng, F.-C., Wu, *Adsorption*, 2001, **7**, 65.
- [58] M. Jaroniec, R. Madey, *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [59] A. Deryło-Marczewska, M. Jaroniec, D. Gelbin, A. Seidel, *Chemica Scripta*, 1984, **24**, 239.
- [60] M. Jaroniec, A. Deryło, A. Marczewski, *Monats. Chem.*, 1983, **114**, 393.
- [61] A. Deryło-Marczewska, A.W. Marczewski, [w:] *Adsorpt. Sci. Technol.*, D.D. Do, (ed.), World Scientific, 2000, 174.
- [62] A. Deryło-Marczewska, A.W. Marczewski, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **196**, 264.
- [63] M. Heuchel, M. Jaroniec, R.K. Gilpin, P. Bräuer, M. von Szombathely, *Langmuir*, 1993, **9**, 2537.
- [64] M. Heuchel, P. Bräuer, M. von Szombathely, U. Messow, W.D. Einicke, M. Jaroniec, *Langmuir*, 1993, **9**, 2547.
- [65] M. Heuchel, M. Jaroniec, *Langmuir*, 1995, **11**, 1297.
- [66] M. v. Szombathely, P. Bräuer, M. Jaroniec, *J. Comput. Chem.*, 1992, **13**, 17.
- [67] P. Podkościelny, A. Dąbrowski, M. Bülow, M., *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **196**, 312.
- [68] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, M. Bülow, *Colloids Surf. A*, 2003, **212**, 109.
- [69] K. László, A. Bóta, L.G. Nagy, I. Cabasso, *Colloids Surf. A*, 1999, **151**, 311.
- [70] K. László, E. Tombácz, K. Josepovits, P. Kerepesi, *Proceedings of the ACS CARBON'01 Int'l Conference on Carbon*, Lexington (KY), USA, July 2001. CD-ROM of the Extended Abstracts, 2001.
- [71] K. László, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 2001, **117**, 5.
- [72] S.S. Barton, M.J.B. Evans, J.A.F. MacDonald, *Pol. J. Chem.*, 1997, **71**, 651.
- [73] F. Stoeckli, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, *Langmuir*, 2001, **17**, 3301.
- [74] F. Salvador, M.D. Merchán, *Carbon*, 1996, **34**, 1543.
- [75] A.P. Terzyk, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **268**, 301.
- [76] A.P. Terzyk, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2003, **21**, 539.
- [77] C. Nguyen, D.D. Do, *Langmuir*, 2000, **16**, 1319.
- [78] J.K. Garbacz, B. Rymian, E. Kopyńska, A. Dąbrowski, *Pol. J. Chem.*, 1991, **65**, 967.
- [79] I. Abe, K. Hayashi, M. Kitagawa, T. Urahata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1979, **52**, 1899.
- [80] P. Magne, P.L. Walker Jr., *Carbon*, 1986, **24**, 101.
- [81] L.F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 5204.
- [82] N. Abuzaid, G.F. Nakhla, *Sep. Sci. Technol.*, 1997, **32**, 1255.
- [83] R.D. Vidic, M.T. Suidan, U.K. Traegner, G.F. Nakhla, *Water Res.*, 1990, **24**, 1187.
- [84] R.D. Vidic, G.A. Sorial, S.P. Papadimas, M.T. Suidan, T.F. Speth, 1992, **84**, 98.
- [85] R.D. Vidic, M.T. Suidan, *J. Am. Water Works Assoc.*, 1992, **84**, 101.
- [86] G.F. Nakhla, N. Abuzaid, S. Farooq, S. Ala'ama, *Environ. Technol.*, 1992, **13**, 181.
- [87] N. Abuzaid, G.F. Nakhla, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**, 216.
- [88] N. Abuzaid, G.F. Nakhla, S. Farooq, E. Osei-Twum, *Water Res.*, 1995, **29**, 653.
- [89] L.J. Uranowski, C.H. Tessmer, R.D. Vidic, *Water Res.*, 1998, **32**, 1841.
- [90] E.A. Voudrias, R.A. Larson, V.L. Snoeyink, *Environ. Sci. Technol.*, 1985, **9**, 441.

- [91] S. Chandran, L.C. Hall, A.R. Bowers. Presented at the Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society, Washington, D.C. Aug. 1994.
- [92] C.H. Tessmer, R.D. Vidic, L.J. Uranowski, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 1872.
- [93] R. Humayun, G. Karakas, P.R. Dahlstrom, U.S. Ozkan, D.L. Tomasko, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**, 3089.
- [94] J. Zawadzki, S. Biniak, *Pol. J. Chem.*, 1988, **62**, 195.
- [95] K.F. Loughlin, M.M. Hassan, E.O. Ikhator, G.F. Nakhla, [w:] *Fundamentals of Adsorption, Proc. Int. Conf., 5th 1995*, M.D. LeVan (ed.), Kluwer, Boston, pub. 1996. 537.
- [96] A.P. Terzyk, G. Rychlicki, S. Biniak, J.P. Lukaszewicz, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **257**, 13.
- [97] D.R. Yonge, T.M. Keinath, K. Poznanska, Z.P. Jiang, *Environ. Sci. Technol.*, 1985, **19**, 690.
- [98] F. Caturla, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, R. Torregrosa, *J. Colloid. Interface Sci.*, 1988, **124**, 528.
- [99] X.H. Deng, Y.H. Yue, Z. Gao, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **192**, 475.
- [100] M.L. Zhou, G. Martin, S. Taha, F. Sant'Anna, *Water Res.*, 1998, **32**, 1109.
- [101] M.S. El-Geundi, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 1997, **15**, 777.
- [102] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, *Water Res.*, 1999, **33**, 2469.
- [103] P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, S.R. Mukai, H. Tamon, *Carbon*, 2003, **41**, 157.
- [104] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, R.-S. Juang, *J. Environ. Sci. Health*, 1999, **A34(9)**, 1753.
- [105] M.N. Alaya, M.A. Hourieh, A.M. Youssef, F. El-Sejarah, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2000, **18**, 27.
- [106] G. Gryglewicz, K. Grabas, E. Lorenc-Grabowska, *Carbon*, 2002, **40**, 2403.
- [107] R.-L. Tseng, F.-C. Wu, R.-S. Juang, *Carbon*, 2003, **41**, 487.
- [108] A. Bóta, K. László, L.G. Nagy, G. Subklew, H. Schlimper, M.J. Schwuger, *Adsorption*, 1996, **3**, 81.
- [109] A. Bóta, K. László, L.G. Nagy, T. Copitzky, *Langmuir*, 1997, **13**, 6502.
- [110] K. László, A. Bóta, L.G. Nagy, *Carbon*, 2000, **38**, 1965.
- [111] J.H. Tay, X.G. Chen, S. Jeyaseelan, N. Graham, *Chemosphere*, 2001, **44**, 53.
- [112] J.H. Tay, X.G. Chen, S. Jeyaseelan, N. Graham, *Chemosphere*, 2001, **44**, 45.
- [113] B.I. Dvorak, D.F. Lawler, G.E. Speitel, D.L. Jones, D.A. Badway, *Water Environ. Res.*, 1993, **65**, 827.
- [114] M.P. Cal, S.M. Larson, M.J. Rood, *Environ. Prog.*, 1994, **13**, 26.
- [115] M. Suzuki, *Carbon*, 1994, **32**, 577.
- [116] J. Economy, R.Y. Lin, *Appl. Polym. Symp.*, 1976, **29**, 199.
- [117] R.-S. Juang, R.-L. Tseng, F.-C. Wu, S.-H. Lee, *Separ. Sci. Technol.*, 1996, **31**, 1915.
- [118] C. Brasquet, P. Le Cloirec, *Carbon*, 1997, **35**, 1307.
- [119] A. Sakoda, K. Kawazoe, M. Suzuki, *Water Res.*, 1987, **21**, 712.
- [120] R.-S. Juang, F.-C. Wu, R.-L. Tseng, *J. Chem. Eng. Data*, 1996, **41**, 487.
- [121] C. Brasquet, P. Le Cloirec, *Langmuir*, 1999, **15**, 5906.
- [122] C. Brasquet, B. Rousseau, H. Estrade-Szwarckopf, P. Le Cloirec, *Carbon*, 2000, **38**, 407.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 listopada 2004



PCC Rokita SA, należąca do międzynarodowej grupy PCC działającej w branży chemicznej, energetycznej i transportowej, oferującej produkty na wielu rynkach świata i funkcjonującej w oparciu o standardy najwyższej jakości, poszukuje Kandydatów na stanowisko:

INŻYNIER CHEMIK – DORADCA TECHNICZNY

Nr ref. 53/DTR/2005

Miejsce pracy: Brzeg Dolny/Duisburg

Zatrudniona osoba będzie odpowiedzialna m.in. za: doradztwo w prowadzonych projektach inwestycyjnych, nadzór nad inwestycjami, ocenę projektów inwestycyjnych, znajdowanie podwykonawców, doradztwo techniczne, rozwój firmy i kreowanie projektów rozwojowych (konceptyjna praca nad nowymi projektami).

Od Kandydatów oczekujemy:

- wykształcenia chemicznego politechnicznego,
- biegłej znajomości języka angielskiego,
- minimum kilkuletniego doświadczenia w branży chemicznej,
- umiejętności przygotowywania planów inwestycyjnych,
- znajomości rozwiązań technologicznych w branży chemicznej,
- bardzo dobrych zdolności organizacyjnych i kreatywności,
- łatwości nawiązywania kontaktów interpersonalnych,
- zdolności negocjacyjnych,
- prawa jazdy kat. B.

Mile widziana będzie wiedza poparta doświadczeniem we wdrażaniu rozwiązań organizacyjnych obniżających koszty produkcji.

Osoby zainteresowane ofertą prosimy o przesyłanie zyciorysu zawodowego i listu motywacyjnego z podaną nazwą stanowiska oraz z pisemną zgodą na przetwarzanie danych osobowych do celu rekrutacji (zgodnie z Ustawą o Ochronie Danych Osobowych) na adres:

CWB „Partner” Sp. z o.o.
Dział Zarządzania Zasobami Ludzkimi
ul. Sienkiewicza 4, 56-120 Brzeg Dolny
e-mail: rekrutacje@cwbpartner.com.pl

Jednocześnie informujemy, że odpowiemy tylko na wybrane oferty.
Złożonych aplikacji nie odsyłamy.

**EKSTRAKCJA SEKWENCYJNA METALI
Z PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH**

**SEQUENTIAL EXTRACTION OF METALS
FROM ENVIRONMENTAL SAMPLES**

Jan Kalembkiewicz, Eleonora Sočo

*Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydział Chemiczny,
Politechnika Rzeszowska,
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów*

Abstract

Wstęp

1. Frakcje chemiczne metali
2. Procedury ekstrakcji sekwencyjnej
3. Ekstrakcja sekwencyjna metali

Gleba

Osady denne

Popioły przemysłowe i inne

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. inż. Jan Kalembkiewicz (ur. 1953), profesor nadzwyczajny (1993-) Politechniki Rzeszowskiej, absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Krakowskiej (1977), doktor nauk chemicznych (1984 r., Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin), doktor habilitowany nauk chemicznych (1992 r., Uniwersytet Wrocławski), pracownik naukowo-dydaktyczny Katedry Chemii Nieorganicznej i Analitycznej PRz (1977-).

Główne zainteresowania badawcze: fizykochemia układów ekstrakcyjnych i kompleksowanie metali, chemia popiołów i gleby, analiza śladów i specjacji nieorganicz-

nych w środowisku naturalnym i przemysłowym.

Autor ok. 60 publikacji i doniesień konferencyjnych (ok. 140). Dwukrotny stypendysta rządu francuskiego – staze w Uniwersytecie Sabaudzkim w Chambéry (1984) i E.H.I.C.S. w Strasburgu (1987/88). *Professor visiting* Uniwersytetu w Limoge (Francja, 1998) i Uniwersytetu w Ołomuńcu (Czechy, 2000 r.). Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego (1981) i Honorowy Członek Ukraińskiego Towarzystwa Chemicznego (1999).



Dr inż. Eleonora Soćo – adiunkt w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Politechniki Rzeszowskiej, absolwentka Wydziału Chemicznego PRz (1999 r.), doktor nauk chemicznych (2004 r.).

Tematyka prowadzonych badań: analiza frakcji chemicznych i przemian fizykochemicznych wybranych form muta- i kancerogennych chromowców w materiałach przemysłowych i środowiskowych.

Zainteresowania naukowe obejmują również specjację chemiczną wybranych metali w materiałach technologicznych i użytkowych w powiązaniu z możliwością ich

oddziaływania na środowisko.

ABSTRACT

The metals contribution in food chain: soil – plant – animal – man and influence of metals on the course of biochemical reactions in the environment depends among others on possibility of its transfer from sample to solutions. In practice mobility process of metals is investigated by performance of the sequential extraction of sample. The metals sequential extraction for a given sample depend among others on the type of sample, leaching reagent, conditions of the process, the initial condition of sample (environmental sample, air-dried sample) and chemical forms of metals presents in sample. Most often the studies evaluate the chemical fraction of metals in environmental sample as: exchangeable, carbonate, oxide, organic, sulfide and residue forms. Many procedures of sequential extraction of sample e.g. soil, bottom sediments and fly ash were described, which include group extraction of metals to solution.

Applied procedures of sequential extraction concern of group extraction of metals and doesn't selective for individual metals. Therefore, we have attempted to establish optimum conditions for researches of individual chemical fraction of metals in sample by sequential extraction method. Chemical fraction described as mobility in environmental conditions are frequently research in first and second step of sequential extraction. Next researches fractions of metals are mobile in environmental in specific conditions.

Among various methods of the sequential extraction, the Tessier [1–3], Rudd [4], BCR [5–8], Gatehouse [9], Kersten and Förstner [10], Psenner [11] and Sposito [12] procedures are most often used for environmental samples. The procedures sequential extraction of environmental samples, defined metals fraction and list of researches metals in sample are shown in Table 1. Analysis of chemical fraction of metals depends on quantity of steps method, strong of reagents and conditions of researches.

Keywords: environmental samples, sequential extraction, metals

Słowa kluczowe: próbki środowiskowe, ekstrakcja sekwencyjna, metale

WSTĘP

Specjacja funkcjonalna metali w materiałach środowiskowych łączona jest najczęściej z ich rolą w szeregach troficznych oraz z udziałem w przemianach biochemicznych i na obecnym etapie badana jest poprzez ekstrakcję sekwencyjną. Rozkład metalu lub jego form chemicznych pomiędzy różne frakcje materiałów środowiskowych i przemysłowych rzutuje na jego dostępność dla organizmów żywych biorących udział w przemianach biologiczno-chemicznych. Ekstrakcja sekwencyjna materiałów środowiskowych pozwala na określenie rozpuszczalności form chemicznych metali w nich zawartych, wskazującej na potencjalne zagrożenie wyługowania ich do wód gruntowych i włączenia do dalszego geochemicznego obiegu oraz dostępności mobilnych form metali dla roślin. Opisane w literaturze różne procedury ekstrakcji sekwencyjnej dotyczą głównie grupowego przeprowadzania składników (metali) badanego materiału do roztworu. Intensywny rozwój prac w ostatnich latach w zakresie specjacji metali poprzez ekstrakcję sekwencyjną próbek środowiskowych spowodował znaczne poszerzenie prowadzonych badań, szczególnie w zakresie definicji frakcji chemicznych metali w materiałach środowiskowych i przemysłowych, warunków ich badania i możliwości syntezy wyników, a przede wszystkim poprzez objęcie większej liczby metali występujących na poziomie makro- i mikroilości badaniami frakcji chemicznych.

Różnorodność procedur ekstrakcji sekwencyjnych opisywanych w literaturze powoduje, że należy okazać szczególną ostrożność w analizie i cytowaniu wyników różnych autorów, szczególnie w zakresie stosowania procedur do grupowego lub indywidualnego wydzielania metali z danej frakcji materiałów środowiskowych, badania ich „mobilności” oraz zagrożeń środowiska. Nie uwzględnienie stanu wyjściowego materiału próby (próba wilgotna, powietrznie sucha) i parametrów fizycznych (typ popiołu i gleby, średnica ziarna, temp. suszenia), a także warunków prowadzenia ekstrakcji sekwencyjnej (skład roztworu ługującego i roztwarzającego, czas, temperatura, stosunek molowy reagentów) może spowodować uzyskanie błędnych wyników o rozkładzie metalu pomiędzy różne frakcje w badanym materiale i w konsekwencji błędnych informacji o specjacji funkcjonalnej metali. Jest oczywiste, że wyługowanie niepełnej ilości metalu w jednym etapie ekstrakcji zwiększyć może jego ilość w etapie następnym. Reagenty i warunki ekstrakcji sekwencyjnej powinny zatem spełniać określone kryteria (decydujące o ich stosowaniu w praktyce): (i) składniki stosowanych roztworów nie powinny tworzyć trwałych, słabo rozpuszczalnych związków kompleksowych z jonami metali ekstrahowanymi z materiału środowiskowego do eluatu, (ii) pH roztworu powinno być niższe od pH wytrącania hydroksyosadów wydzielanego metalu, (iii) anion ekstrahenta powinien być anionem słabego kwasu i w warunkach ekstrakcji sekwencyjnej nie powinien tworzyć się mocny kwas z udziałem wymiennego jonu H^+ , (iv) warunki ekstrakcji sekwencyjnej w badaniach mobilnych frakcji metali powinny być zbliżone do warunków środowiskowych. Jeżeli bada się grupową ekstrakcję metali wówczas w praktyce trudno spełnić powyższe wymagania w odniesieniu do wszystkich jonów metali.

Metal pierwotny jak i wtórny (zanieczyszczenie) występuje w materiale środowiskowym w postaci różnych form chemicznych. Ocena jego mobilności poprzez ekstrakcję sekwencyjną powinna dotyczyć co najmniej trzech aspektów: (i) zawartości mobilnych form metalu mogących brać bezpośredni udział w bioobiegu, obejmujących rozpuszczalne w wodzie formy metali, formy jonowymiennie oraz nietrwałe kompleksowe połączenia metali, (ii) zawartości trwałych form metali jako potencjalnej rezerwy w bioobiegu obejmującej jony chemisorpcyjne, trudno rozpuszczalne sole, formy metali wchodzące w skład kompleksowych połączeń z materią organiczną, itp., (iii) zawartości izomorficznych zanieczyszczeń (domieszek) różnych form metali, szczególnie krzemianowych stanowiących strategiczną rezerwę metali w środowisku uwalnianych do bioobiegu w bardzo długich okresach czasu lub agresywnych warunkach.

Rozwiązania szczegółowe opisane w literaturze w zakresie ekstrakcji sekwencyjnej metali z próbek środowiskowych oraz badania ich frakcji chemicznych są niekiedy zróżnicowane, zwłaszcza w zakresie: (i) definiowania frakcji metali w próbkach, (ii) składu roztworów (reagentów) i warunków ekstrakcji sekwencyjnej, (iii) stanu odniesienia (wyjściowego) badanego materiału, (iv) jakościowej i ilościowej analizy frakcji chemicznych metali.

1. FRAKCJE CHEMICZNE METALI

Przez frakcję chemiczną metali charakteryzowaną w procesie ekstrakcji sekwencyjnej rozumie się część materiału środowiskowego, który w danych warunkach ekstrakcyjnych (rodzaj ekstrahenta, temperatura i czas procesu, pH, sposób przygotowania próbki do badań) przechodzi z próbki środowiskowej do roztworu. Do charakterystyki specjacji funkcjonalnej metali w glebie poprzez wydzielenie ich frakcji chemicznych (Rys. 1), najczęściej stosuje się 5-etapową metodę Tessiera [1, 13]. W wyniku ekstrakcji sekwencyjnej gleby charakteryzuje się frakcje chemiczne metali jako:

F(1). Frakcja I – wymienna (metale wymienne). Jest to frakcja metali rozpuszczalna w roztworach obojętnych (pH ~ 7). Zawiera ona metale w postaci związków łatwo rozpuszczalnych w warunkach środowiskowych, mogących migrować do wód podziemnych i być przyswajane przez rośliny. Zarazem jest to frakcja metali związana z procesem ich adsorpcji na powierzchni ciał stałych. Jest ona najłatwiej dostępna dla roztworów środowiskowych, a przejście metalu z fazy stałej (gleby) do roztworu może nastąpić podczas zmiany stanu fizykochemicznego układu, np. składu jonowego roztworu lub przesunięcia równowagi w układzie sorpcja-desorpcja.

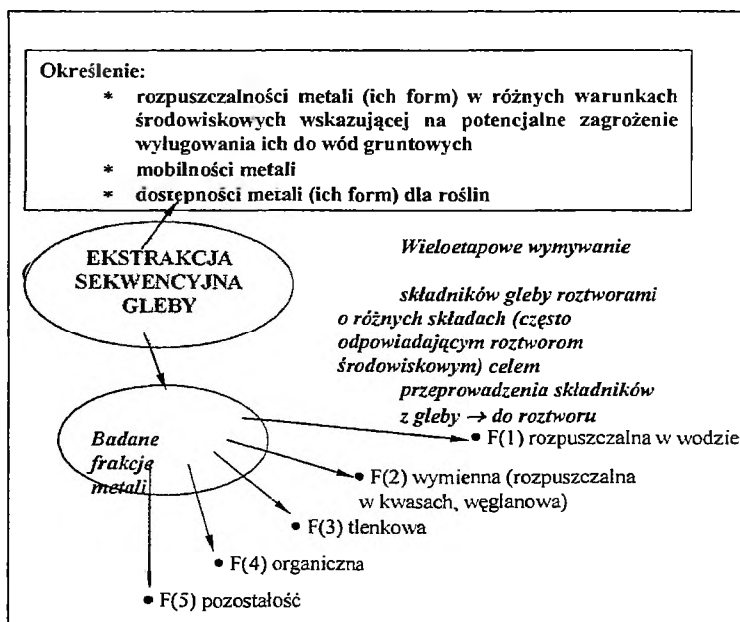
F(2). Frakcja II – węglanowa (metale związane z węglanami). Są to metale występujące w formie węglanów lub współstrącane z węglanami. Jest to frakcja obejmująca materię rozpuszczalną w środowisku słabo kwaśnym (pH ~ 5). Dotyczy ona metali uwalnianych z gleby w wyniku obniżania pH roztworu.

F(3). Frakcja III – tlenkowa (metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu). Frakcja obejmująca metale zaadsorbowane na rozwiniętej powierzchni wytraconych tlenków i wodorotlenków Fe i Mn. Frakcja glebowa metali wykazująca dużą wrażliwość na zmiany potencjału redoks. W wyniku redukcji Fe i Mn może nastąpić rozpuszczanie osadu i przejście metalu z fazy stałej (gleby) do roztworu. W warunkach beztlenowych jest ona najczęściej niestabilna.

F(4). Frakcja IV – organiczna (metale związane z materią organiczną). Metale frakcji IV-tej są najczęściej (przez określony czas) niedostępne dla roztworów nieagresywnych. Jednak z czasem zachodzące procesy rozkładu tlenowego bądź beztlenowego matrycy organicznej powodują ich przejście do roztworów lub innych frakcji.

F(5). Frakcja V – pozostałość (metale związane trwale z substancją glebową, najczęściej z minerałami). Zawiera ona głównie metale wbudowane w sieć krystaliczną minerałów pierwotnych i wtórnych wchodzących w skład gleby. Metale zawarte w tej frakcji są praktycznie niemobilne, a ich związki chemicznie bierne i biologicznie niedostępne. Frakcja V, nazywana jest także pozostałością rozpuszczalną.

Niekiedy po zakończeniu procesu ekstrakcji sekwencyjnej (etapy I–V) pozostaje część nieroztworzonej próby. Jest ona nazwana jako pozostałość sekwencyjnie nieekstrahowalna i oznaczana jako frakcja F(6) [14]. Badania składu chemicznego frakcji sekwencyjnie nieekstrahowalnej są możliwe jedynie na drodze całkowitej mineralizacji próby poprzez stapianie, np. z sodą.



Rysunek 1. Ekstrakcja sekwencyjna i frakcje chemiczne metali w glebie [15]

W obrębie frakcji tlenkowej F(3) niekiedy wyodrębnia się podfrakcję F(3a) jako metale związane z uwodnionymi tlenkami Fe i F(3b) jako metale związane z uwodnionymi tlenkami Mn [1].

Do tej pory nie zostały jednoznacznie zdefiniowane frakcje chemiczne metali możliwe do badania w warunkach ekstrakcji sekwencyjnej popiołu przemysłowego. Ekstrakcję sekwencyjną metali z popiołu bada się najczęściej w warunkach ustalonych przez Tessiera lub wg metody BCR dla gleby [1, 5–8, 13]. Ze względu na odmienne warunki tworzenia się gleby i popiołu przemysłowego (proces spalania węgla $t > 1000^{\circ}\text{C}$), w popiele nie stwierdza się np. frakcji węglanowej i organicznej metali, natomiast obecne mogą być nowe formy chemiczne metali (szkło, tlenki) wytworzone w procesie tworzenia popiołu. Uwzględniając warunki powstawania popiołu przemysłowego wyodrębniono w nim 6 frakcji metali możliwych do badania na drodze ekstrakcji sekwencyjnej (Tab. 1). Zostały one zdefiniowane jako:

Tabela 1. Frakcje metali w glebie i popiele badane metodami ekstrakcji sekwencyjnej [16]

Frakcja metalu			
L.p.	Gleba	Popiół	Charakterystyka
F(1)	Wymienna (pH ~ 7)	Rozpuszczalna w wodzie (pH ~ 7)	Frakcje metalu dostępne dla roztworów w warunkach środowiskowych o dużej mobilności
F(2)	Węglanowa	Rozpuszczalna w kwasach (pH ~ 5)	
F(3)	Tlenkowa	Zdolna do redukcji	Frakcje metalu poddawane badaniom w procedurach ekstrakcji sekwencyjnej o ograniczonej mobilności. W specyficznych warunkach frakcje F(3) i F(4) dostępne dla roztworów i mikroorganizmów.
F(4)	Organiczna	Pseudosiarczkowa	
F(5)	Pozostałość roztrawialna w HF/HCl lub $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$	Pozostałość roztrawialna w $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$ lub $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$	Frakcja F(5) praktycznie niedostępna dla roztworów w warunkach środowiskowych.
F(6)	Pozostałość nie ekstrahowalna (najczęściej brak lub ok. 2–5% masy wyjściowej gleby)	Pozostałość nie ekstrahowalna (najczęściej ok. 2% masy wyjściowej popiołu)	Niemobilne frakcje metalu w warunkach środowiskowych. Brak danych na temat składu frakcji metali i ich stężenia. Formy chemiczne metalu biernie dla roztworów (z wyłączeniem HF) i mikroorganizmów. Badania składu frakcji na drodze mineralizacji całkowitej próby poprzez stapianie, np. z sodą

F(1). Frakcja I – rozpuszczalna w wodzie, pH ~ 7 (wymienna). Frakcja zawierająca metale w postaci związków, mogących ulegać rozpuszczeniu w wodach opadowych migracji do wód podziemnych oraz być przyswajane przez rośliny.

F(2). Frakcja II – frakcja obejmująca formy metali rozpuszczalne w kwasach (pH ~ 5), mobilne w warunkach środowiskowych.

F(3). Frakcja III – zdolna do redukcji (tlenkowa), obejmująca formy metali ulegające rozpuszczeniu lub rozтворzeniu w roztworach o właściwościach redukujących (np. $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$).

F(4). Frakcja IV – pseudosiarczkowa, obejmująca formy metali utworzone m. in. z utlenionymi siarczkami w warunkach spalania węgla i tworzenia popiołu, ulegające rozтворzeniu w roztworze 30% H_2O_2 (pH = 2).

F(5). Frakcja V – pozostałość roztwarzalna. Frakcja obejmująca trwałe formy metali i nie podlegająca rozpuszczeniu lub rozтворzeniu w etapach I–IV. Może ona być dostępna dla roztworów i mikroorganizmów w specyficznych warunkach.

F(6) – pozostałość nieekstrahowalna popiołu. Frakcja metali chemicznie bierna dla roztworów (z wyłączeniem HF) [14].

2. PROCEDURY EKSTRAKЦИИ SEKWCENCYJNEJ

Procedury ekstrakcyjne materiałów środowiskowych stosuje się zarówno do ługowania jednostopniowego, jak i wielostopniowego (ekstrakcja sekwencyjna) [1–12, 17–24]. Jako czynniki ekstrakcyjne w procedurach ekstrakcji sekwencyjnej próbek środowiskowych stosuje się: a) obojętne elektrolity, np. $CaCl_2$, $MgCl_2$ [1], b) roztwory buforowe słabych kwasów, np. kwasu octowego lub szczawiowego [1, 9, 10], c) reagenty chelatujące, np. kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), kwas dietylenotriaminopentaoctowy (DTPA) [4, 12], d) reagenty redukujące, np. chlorowoderek hydroksyloaminy $NH_2OH \cdot HCl$, H_2O_2 w środowisku mocno kwaśnym [1, 5, 8–10], e) mocne kwasy utleniające i inne kwasy, np. HNO_3 , $HClO_4$, HCl [1, 4, 9–12], f) mocne zasady, np. $NaOH$ [11, 12], g) inne ekstrahenty – np. amoniak ($NH_3 \cdot H_2O$), HF , CH_3COOH [1, 5, 8]. Zdolność różnych reagentów ekstrakcyjnych do uwalniania jonów metali z badanej próby zależy od formy chemicznej jonu metalu w jakiej on występuje i/lub reaktywności danego odczynnika z poszczególnymi frakcjami badanego materiału. Ekstrahenty, takie jak słabe kwasy i reagenty chelatujące, uwalniają przede wszystkim metale związane koordynacyjnie w glebie, podczas gdy mocne kwasy i inne reagenty o właściwościach redukujących są zdolne do wymywania dodatkowych ilości metali z próby w rezultacie rozkładu (roztwarzania) stałej matrycy.

W praktyce stosuje się różne procedury ekstrakcji sekwencyjnej gleb, popiołów i osadów dennych: 5-etapową metodę Tessiera [1–3, 19, 25], 3-etapową metodę BCR – metoda ekstrakcji sekwencyjnej opracowana przez Komitet Biura Materiałów Odniesienia (Communities Bureau of References) [5–8], 5-etapową Gatehousea [9], 6-etapową Kerstena i Förstnera [10], 5-etapową Psennera [11], 5-etapową Rudda [4], 5-etapową Sposito [12] i inne [26]. Najbardziej powszechną metodą stosowaną w praktyce w odniesieniu do gleby jest metoda Tessiera i BCR. Porównanie składu roztworów stosowanych w różnych metodach ekstrakcji sekwencyjnych oraz nazwy frakcji metali wprowadzone przez autorów metod podano w Tabeli 2.

Tabela 2. Metody ekstrakcji sekwencyjnej próbek środowiskowych

Metoda	Ekstrahent	Badana frakcja metali	Uwagi
BCR [5, 8]	CH ₃ COOH	węglanowa	Ekstrakcja grupowa metali, metoda 3-etapowa
	NH ₂ OH·HCl / HNO ₃	tlenkowa	
	H ₂ O ₂ / CH ₃ COONH ₄ / HNO ₃	organiczna i siarczkowa	
Gatehousea [9]	H ₂ O	rozpuszczalna w wodzie	Ekstrakcja grupowa metali, metoda 5-etapowa
	CH ₃ COONH ₄ / CH ₃ COOH	wymienna	
	NH ₂ OH·HCl / CH ₃ COONH ₄ / CH ₃ COOH	tlenkowa	
	H ₂ O ₂ / HNO ₃ / CH ₃ COONH ₄	organiczna i siarczkowa	
	HClO ₄	pozostałość	
Kerstena i Forstnera [10]	CH ₃ COONH ₄	wymienna	Ekstrakcja grupowa metali, metoda 6-etapowa
	CH ₃ COOH / CH ₃ COONa	węglanowa	
	NH ₂ OH·HCl / HNO ₃	tlenkowa Mn	
	bufor szczawianowy	tlenkowa Fe	
	H ₂ O ₂ / HNO ₃ / CH ₃ COONH ₄	organiczna i siarczkowa	
	HNO ₃	pozostałość	
Psennera [11]	H ₂ O destylowana	rozpuszczalna w wodzie	Ekstrakcja grupowa metali, metoda 5-etapowa
	NaHCO ₃ + Na ₂ S ₂ O ₄	organiczna i humusowa	
	NaOH	humusowa	
	HCl	węglanowa, wodorotlenkowa Fe i siarczkowa	
	NaOH	kaolinitowa	
Rudda [4]	KNO ₃	wymienna	Ekstrakcja grupowa metali, metoda 5-etapowa
Tessiera [1]	MgCl ₂	wymienna	Ekstrakcja grupowa metali, metoda 5-etapowa
	CH ₃ COOH / CH ₃ COONa	węglanowa	
	NH ₂ OH·HCl / CH ₃ COOH	tlenkowa	
	H ₂ O ₂ / HNO ₃ / CH ₃ COONH ₄	organiczna	
	HF / HClO ₄ (5:1)	pozostałość	

Tabela 2. Ciąg dalszy

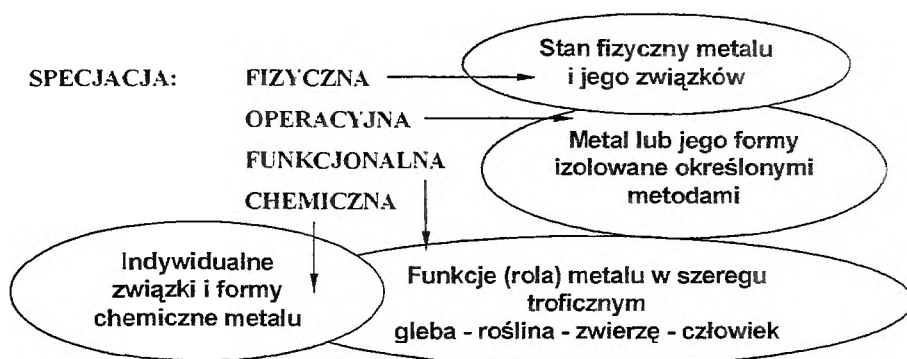
Sposito [12]	KNO_3	wymienna	Ekstrakcja grupowa metali metoda 5-etapowa
	H_2O	zaadsorbowana	
	NaOH	organiczna	
	Na_2EDTA	węglanowa	
	HNO_3	siarczkowa	
	$\text{NH}_2\text{OH HCl}$	redukowalna	
	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{CH}_3\text{COONH}_4$	tlenkowa	
	$\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$	pozostałość	
Kalembkiewicz i Sołó [19, 22]	MgCl_2	wymienna	Warunki optymalizo- wane dla Cr, metoda 5-etapowa
	$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$	węglanowa	
	$\text{NH}_2\text{OH HCl} / \text{CH}_3\text{COOH}$	tlenkowa	
	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{HNO}_3 / \text{CH}_3\text{COONH}_4$	organiczna	
	$\text{HNO}_3/\text{HClO}_4 (2:1)$	pozostałość	
Kalembkiewicz i Sitarz-Palczak [35]	CH_3COOH	rozpuszczalna w kwasach	Warunki optymalizo- wane dla Mn, metoda 4-etapowa

W różnych procedurach ekstrakcji sekwencyjnych frakcje metalu badane w bardzo zbliżonych warunkach eksperymentalnych noszą często różne nazwy, np. dla roztworów: $\text{CH}_3\text{COONH}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$ – frakcja wymienna wg Gatehousea [9], $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ – frakcja węglanowa wg Tessiera [1] oraz Kerstena i Förstnera [10]. Zatem nie nazwa frakcji metalu wprowadzona przez autora metody lecz warunki eksperymentalne badań danej frakcji w materiale środowiskowym stanowią podstawę oceny specjacji metalu w badanej próbce.

Ekstrakcja sekwencyjna jako metoda badania materiałów środowiskowych posiada wiele zalet: (i) warunki poszczególnych etapów stosowanych procedur ekstrakcyjnych są często porównywalne do warunków występujących w środowisku naturalnym, tzn. próby gleby, popiołu lub osadu dennego są poddawane procesom ługującym przez elektrolity występujące naturalnie w przyrodzie lub wprowadzane tam przez człowieka, (ii) może być stosowana do szacowania potencjalnej mobilności metalu (jego formy) w środowisku naturalnym, (iii) suma mas wszystkich frakcji wyekstrahowanych z próby powinna odpowiadać 100% masy wyjściowej próby. Przyjmuje się, że dla n -etapowej ekstrakcji sekwencyjnej materiału środowiskowego w wyniku której następuje całkowite rozтворzenie materiału suma udziałów masowych specjacji metali w formie frakcji chemicznych powinna być równa całkowitej

zawartości masy metali w badanej próbce, tzn. $[M]_{\text{alk}} = \sum_{i=1}^n [M]_i$ [27].

Analiza specjacyjna frakcji chemicznych metali w materiale środowiskowym może być definiowana: a) funkcjonalnie, biorąc pod uwagę funkcje, jakie dana frakcja może spełniać w układzie (formy mobilne, kationy wymienne, formy bioprzyswajalne metali), b) proceduralnie i/lub operacyjnie, tzn. zgodnie z metodą, reagentami lub ekstrahentami stosowanymi do wyizolowania grupowego różnych form pierwiastka (formy – jonowymienne, utleniające, adsorbowane, okludowane, itp.) c) indywidualnie jako analiza poszczególnych form chemicznych lub stopni utlenienia danego pierwiastka [28–34], d) fizycznie, jako określenie np. alotropu, składu izotopowego lub struktury krystalicznej metalu i jego związków – Rys. 2 [15].



Rysunek 2. Rodzaje specjacji metali w materiale środowiskowym [15]

Analiza frakcji chemicznych metali ma zastosowanie szczególnie w odniesieniu do materiałów środowiskowych oraz w badaniach odpadowych materiałów przemysłowych w aspekcie wykorzystania ich do ponownego przerobu oraz oceny zagrożenia środowiska naturalnego tymi materiałami. Zostały opisane badania frakcji chemicznych metali w popiołach lotnych [36–38], ściekach przemysłowych [3, 39–43], materiałach środowiskowych (gleba [2, 15, 17, 19–22, 25, 32–34, 38–74], powietrze [28–30, 75, 76], woda [33, 64, 66, 77–81]), osadach dennych [2, 5–7, 17, 23, 24, 82–88], materiałach biologicznych [82, 89, 90] i spożywczych [91].

Niezależnie od sposobu i warunków badania frakcji chemicznych metali w próbie środowiskowej określonych przez różne procedury ekstrakcji sekwencyjnej (Tab. 2), na końcowe wyniki analizy ilościowej frakcji chemicznych w znacznym stopniu rzutuje także stan wyjściowy próby (próba nie stabilizowana, próba powietrznie sucha) poddawanej analizie.

Badania frakcji chemicznych metalu w materiale środowiskowym prowadzi się najczęściej w warunkach laboratoryjnych na próbce tzw. powietrznie suchej, definio-

wanej jako próba lekko pyląca na powietrzu. Uzyskuje się ją najczęściej w czasie dwóch tygodni w atmosferze pokojowej. Stanowi ona układ heterogeniczny dwufazowy, w którym mogą przebiegać reakcje i przemiany międzyfazowe typu ciało stałe–gaz, oraz reakcje homogeniczne w obrębie jednej z faz (w praktyce przebieg reakcji chemicznych wewnątrz próby powietrznie suchej jest znacznie utrudniony). Materiał środowiskowy stosowany bezpośrednio do badań (materiał niestabilizowany, obecny w warunkach środowiskowych) jest natomiast układem trójfazowym z fazą ciekłą, stałą i gazową, i możliwości przebiegu zarówno przemian fizycznych (parowanie, sublimacja, krystalizacja, itp.) jak i chemicznych (hydroliza, kompleksowanie, wytrącanie) jest znacznie więcej. Przykładowe przemiany i procesy zachodzące w próbce gleby niestabilizowanej i powietrznie suchej podaje Schemat 1 [15].

Stan odniesienia w analizie gleby	
GLEBA NIESTABILIZOWANA	GLEBA POWIETRZNIE SUCHA
Układ trojfazowy	Układ dwufazowy
<i>Równowaga heterogeniczna</i>	<i>Równowaga heterogeniczna</i>
Gleba – roztwór glebowy – gaz	ciało stałe – gaz
Reakcje	Reakcje
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Wytrącania i rozpuszczania ▪ Hydrolizy ▪ Kompleksowania ▪ Hydratacji i dehydratacji ▪ Uwalniania i/lub absorpcji jonów ▪ Adsorpcji i desorpcji jonów i gazów ▪ Inne 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ wewnątrz gleby (przebieg reakcji znacznie ograniczony)
<i>Przebieg reakcji z udziałem wiązań chemicznych i oddziaływań międzycząsteczkowych</i>	<i>Przebieg reakcji z udziałem wiązań chemicznych</i>

Schemat 1. Porównanie stanu odniesienia gleby niestabilizowanej

Przeprowadzenie próby niestabilizowanej w próbę powietrznie suchą powoduje zanik fazy ciekłej. Ze względów analitycznych jest to korzystna operacja eliminująca z analizy dużą liczbę specjacji - związków i jonów metali obecnych w roztworze glebowym (popiołu, osadu dennego), natomiast uzyskane wyniki analizy metali nie mogą być bezpośrednio przypisywane dla próby środowiskowej (niestabilizowanej), której fizykochemia jest bardzo różna od fizykochemii gleby, popiołu czy osadu dennego powietrznie suchego. Zatem niemożliwe jest przenoszenie wyników analitycznych uzyskanych dla próby powietrznie suchej na próbę niestabilizowaną (środowiskową) z pominięciem badań empirycznych. Fakt pomijania stanu wyjściowego

próby w ocenie wyników doświadczalnych rodzić może liczne błędy interpretacyjne w zakresie oceny jakościowej i ilościowej frakcji chemicznych metali i uniemożliwiać porównywanie wyników uzyskiwanych w różnych laboratoriach badawczych [34, 92]. Uzyskanie pewnych wyników w analizie frakcji chemicznych metali w materiałach środowiskowych (z wyjątkiem oznaczania zawartości całkowitej metali) wymaga przestrzegania specyficznych i niezbędnych warunków prowadzenia analizy.

Dane literaturowe wskazują, że źródłem błędów w analizie materiałów środowiskowych są przede wszystkim następujące etapy analizy: pobieranie próby [82, 92–99], utrwalaanie, rozdrobnienie, ujednorodnienie materiału oraz przeprowadzenie składników próby do roztworu, w tym ekstrakcja sekwencyjna [6, 7, 23, 24, 86, 93, 94, 100–103], zagęszczanie oraz wydzielenie składników z roztworu [28–30, 104–108], oznaczanie metalu lub określonej jego formy chemicznej [28–30, 109].

3. EKSTRAKCJA SEKWENCYJNA METALI

Dane literaturowe na temat ekstrakcji sekwencyjnej próbek środowiskowych w zestawieniu: metal lub jego forma, materiał badany, autor procedury, literatura podano w Tab. 3.

Tabela 3. Przegląd danych literaturowych na temat ekstrakcji sekwencyjnej materiałów środowiskowych

Metal lub jego forma	Badany materiał	Metoda/autor	Literatura
Cr	osad rzeczny	BCR	[5,6,8]
	osad denny	Sahuquillo i inni	[7]
	gleba	Armienta i inni	[53]
	osad denny	Albores i inni	[8]
	osad denny	Sobczyński i inni	[85, 87]
	osad denny	Asikainen i Nikolaidis	[24]
	gleba	Werniche i inni	[60]
	gleba, osad denny, materiał biologiczny	Das i Chakraborty	[110]
	gleba	Gatehouse i inni	[9]
	gleba	Riberio i Nielsen	[57]
	gleba	Balasoju i inni	[48]
	kompost	Ciba i inni	[111]
	gleba	Lilleengen i Wibetoe	[112]
osad przybrzeżny	Alvarez i inni	[113]	
gleba	Kalembkiewicz i Socho	[14, 19–22, 27, 114–116]	
popiół przemysłowy	Kalembkiewicz i Socho	[117]	
Cr(VI)	gleba	Wang i Ithori	[118]
	gleba	Rüdel i Terytze	[56]
	gleba	Kalembkiewicz i Socho	[14, 20, 21, 119, 120]
Co	gleba	Lilleengen i Wibetoe	[112]
	popiół przemysłowy	Kalembkiewicz i Socho	[117]

Tabela 3. Ciąg dalszy

Cd	osad rzeczny	BCR	[5]
	osad denny	Sahuquillo	[7]
	osad denny	Sobczyński i Siepak	[87]
	osad denny	Sobczyński i inni	[85, 86]
	gleba, osad denny, materiał biologiczny	Das i Chakraborty	[110]
	odpad pościekowy	Rudd i inni	[4]
	osad denny	Kersten i Förstner	[10]
	gleba	Sposito i inni	[12]
	osad denny	Tessier	[1]
	gleba	Zyrin i Sadovnikova	[26]
kompost	Ciba i inni	[111]	
osad prz. brzeżny	Alvarez i inni	[113]	
Cu	osad rzeczny	BCR	[5, 6, 8]
	osad denny	Sahuquillo	[7]
	osad denny	Albores i inni	[8]
	osad denny	Sobczyński i Siepak	[87]
	osad denny	Sobczyński i inni	[85, 86]
	gleba, osad denny, materiał biologiczny	Das i Chakraborty	[110]
	odpad pościekowy	Rudd i inni	[4]
	osad denny	Kersten i Forstner	[10]
	gleba	Sposito i inni	[12]
	osad denny	Tessier	[1]
gleba	Riberio i Nielsen	[57]	
gleba	Balasoit i inni	[48]	
gleba	Zyrin i Sadovnikova	[26]	
kompost	Ciba i inni	[111]	
Ni	osad rzeczny	BCR	[5, 8]
	osad denny	Sahuquillo	[7]
	osad denny	Albores i inni	[8]
	osad denny	Sobczyński i Siepak	[87]
	osad denny	Sobczyński i inni	[85, 86]
	gleba, osad denny, materiał biologiczny	Das i Chakraborty	[110]
	odpad pościekowy	Rudd i inni	[4]
	osad denny	Kersten i Forstner	[10]
	gleba	Sposito i inni	[12]
	osad denny	Tessier	[1]
kompost	Ciba i inni	[111]	
popiół przemysłowy	Kalembkiewicz i Soćo	[117]	
Zn	osad rzeczny	BCR	[5, 6, 8]
	osad denny	Sahuquillo	[7]
	osad denny	Albores i inni	[8]
	osad denny	Sobczyński i Siepak	[87]
	osad denny	Sobczyński i inni	[85, 86]
	gleba, osad denny, materiał biologiczny	Das i Chakraborty	[110]
	odpad pościekowy	Rudd i inni	[4]
	osad denny	Kersten i Forstner	[10]
	gleba	Sposito i inni	[12]
	osad denny	Tessier	[1]
gleba	Zyrin i Sadovnikova	[26]	
kompost	Ciba i inni	[111]	
osad przybrzeżny	Alvarez i inni	[113]	

Tabela 3. Ciąg dalszy

Pb	osad rzeczny	BCR	[5, 8]
	osad denny	Sahuquillo	[7]
	osad denny	Albores i inni	[8]
	osad denny	Sobczyński i Siepak	[87]
	osad denny	Sobczyński i inni	[85, 86]
	gleba, osad denny, materiał biologiczny	Das i Chakraborty	[110]
	odpad pościekowy	Rudd i inni	[4]
	osad denny	Kersten i Forstner	[10]
	gleba	Sposito i inni	[12]
	osad denny	Tessier	[1]
gleba	Zyrin i Sadovnikova	[26]	
kompost	Ciba i inni	[111]	
osad przybrzeżny	Alvarez i inni	[113]	
Fe	osad denny	Sobczyński i Siepak	[87]
	osad denny	Sobczyński i inni	[85, 86]
	gleba, osad denny, materiał biologiczny	Das i Chakraborty	[110]
	osad denny	Kersten i Forstner	[10]
kompost	Ciba i inni	[111]	
popiół przemysłowy	Kalembkiewicz i Socho	[117]	
Mn	osad denny	Sobczyński i Siepak	[87]
	osad denny	Sobczyński i inni	[85, 86]
	gleba, osad denny, materiał biologiczny	Das i Chakraborty	[110]
	osad denny	Kersten i Forstner	[10]
	gleba	Kalembkiewicz i Sitarz-Palczak	[121]
popiół przemysłowy	Kalembkiewicz i Sitarz-Palczak	[16, 35, 122]	
As	gleba	Riberio i Nielsen	[57]
	gleba	Balasoii i inni	[48]
	gleba	Zyrin i Sadovnikova	[26]
Hg	gleba	Zyrin i Sadovnikova	[26]
	kompost	Ciba i inni	[111]

Gleba

Armienta i inni [53] zastosowali metodę ekstrakcji sekwencyjnej wg Tessiera do ekstrakcji Cr z gleby. Oznaczano zawartość Cr(VI) i Cr(III) w powierzchniowych warstwach gleby i próbkach gleby z głębokości 30 cm z silnie zanieczyszczonego chromem terenu. Stwierdzono, że Cr w bardziej zanieczyszczonych glebach jest w sposób uprzywilejowany związany z uwodnionymi tlenkami Fe i Mn. Mniej zanieczyszczone gleby zawierają Cr związany przede wszystkim w postaci siarczku i z materią organiczną. Cr(III) jest zatrzymywany głównie w powierzchniowej warstwie gleby. Zmiany w charakterze fizycznym gleby, względna zasobność w różne składniki gleby i charakter źródła zanieczyszczenia stanowią główne powody zmiany stężenia Cr na różnych głębokościach gleby. Lilleengen i Wibetoe [112] badali zawartość ekstrahowalnego Cr i Co z próbek gleby, stosując jako ekstrahenty EDTA i CH₃COOH. Stwierdzono, że stopień wydzielenia dla Cr wynosił 0,3–1,0% natomiast dla Co 2,5–24%.

W pracy [60] opisano badania laboratoryjne ekstrakcji Cr z gleby przy użyciu HCl w celu badania frakcji rozpuszczalnej w kwasach. Wang i Ihori [118] przeprowadzili badania nad opracowaniem szybkiej metody ekstrakcji Cr(VI) z gleby z przeznaczeniem do badania gruntów. Badania ługowania Cr(VI) przeprowadzono dla czterech typów gleb. Chrom(VI) ekstrahowano roztworami K_2HPO_4/KH_2PO_4 oraz K_2SO_4 i CH_3COONH_4 w wodzie dejonizowanej. Badano wpływ czasu ekstrakcji na stopień wydzielenia Cr(VI) w roztworach K_2HPO_4/KH_2PO_4 oraz K_2SO_4 i po 10 minutach wytrząsania oznaczono 85% całkowitej zawartości Cr(VI) obecnego w próbce, natomiast po 1 godzinie – 90% Cr(VI) dla każdego typu gleby. Stężenie Cr(VI) ekstrahowanego z gleby typu Kanamatsuchi roztworem K_2HPO_4/KH_2PO_4 lub K_2SO_4 osiągało maksimum po 4 godzinach wytrząsania, natomiast po 6 godzinach zaczęło ponownie maleć. Dla pozostałych badanych gleb nie zaobserwowano spadku stężenia Cr(VI) w roztworach wraz z wydłużaniem czasu ekstrakcji ($t < 16$ godzin). Stężenie Cr(VI) analizowanego w glebie z wykorzystaniem metody ekstrakcji sekwencyjnej dla wszystkich badanych gleb było wyższe w ekstraktach z K_2HPO_4/KH_2PO_4 i K_2SO_4 od stężenia Cr(VI) w ekstraktach z CH_3COONH_4 . Stwierdzono ponadto, że roztwór K_2HPO_4/KH_2PO_4 nie jest odpowiednim reagentem do ekstrakcji Cr(VI) w przypadku jego oznaczania metodą spektrofotometryczną (równocześnie z Cr(VI) ekstrahowana jest materia organiczna z gleby zabarwiająca roztwory ekstrakcyjne, a tym samym wpływająca na wyniki oznaczeń). Z tego powodu roztwór K_2SO_4 jest uważany za najbardziej odpowiedni do szybkiego ekstrakcyjnego wydzielania i oznaczania Cr(VI) w materiale glebowym [118].

Selektywną ekstrakcję oraz badania mineralogiczne zastosowano do oceny źródła i potencjalnej dostępności Cr w glebach utworzonych na bazie skał ultrazasadowych [57]. W roztworach glebowych Cr(VI) oznaczono spektrofotometrycznie metodą difenylokarbazydową, a zawartość całkowitą Cr za pomocą ICP–AES. Podstawowe źródło mineralogiczne Cr stanowiły getyt i chromit. Za pomocą KH_2PO_4 wyekstrahowano z gleby do 90 mg Cr(VI)/kg masy próby, natomiast poziom Cr wymywanego przez KCl był bardzo niski, wskazując jednocześnie, że wymywalny Cr był głównie obecny w badanych glebach w formie toksycznej jako Cr(VI) [57].

Sposito, Lund i Chang [12] wykonali ekstrakcję sekwencyjną gleby w celu wydzielenia Ni, Cu, Zn, Cd i Pb w postaci frakcji wymiennej, zaadsorbowanej, organicznej, węglanowej i siarczkowej. Najwyższe stężenia metali odnotowano odpowiednio: dla Ni we frakcji siarczkowej, Cu – organicznej oraz Zn, Cd i Pb – węglanowej. Stwierdzono, że stopień frakcjonowania metali ciężkich z gleb utlenionych wzrasta odpowiednio do ich ruchliwości [110]. Zaproponowano ekstrakcję sekwencyjną opartą na specyficznej izolacji rozpuszczalnych (przez ekstrakcję rozpuszczalnikową) i nierozpuszczalnych (przeprowadzonych do roztworu przez mineralizację) składników organicznych gleby [110].

Rüdel i Terytze [56] w celu wyekstrahowania Cr(VI), poddali glebę wytrząsaniu z mieszaniną roztworu siarczanu(VI) glinu i buforu fosforanowego. Aby zapobiec konkurencyjnym reakcjom redoks, związki utleniające zredukowano dodatkiem siar-

czanu(IV) sodu, a następnie związki redukujące zostały utlenione przez chloran(I) sodu. Po reakcji Cr(VI) z 1,5-difenylokarbazydem oznaczano jego stężenie fotometrycznie. Przy zastosowaniu tej metody wykrywalne stężenia Cr(VI) w glebach wynoszą 0,2–25 mg/kg. Liczne analizy gleb wykazały, że gleby zanieczyszczone Cr pochodzenia antropogenicznego charakteryzowały się względnie wysoką zawartością rozpuszczalnego Cr(VI), natomiast tylko śladowe ilości Cr(VI) wykastahowano z gleb o wysokiej zawartości Cr pochodzenia geologicznego. W pracy [57] opisano metodę ekstrakcji sekwencyjnej gleby z obszarów przemysłowych zanieczyszczonej Cr, Cu i As. Próbkę gleby została scharakteryzowana pod względem zawartości całkowitej metali ciężkich (Cu, Cr, metaliczny As) oraz ich frakcji chemicznych. Stwierdzono, że zanieczyszczona gleba zawierała znikomy ułamek Cu, Cr i As w formie frakcji „rozpuszczalnej i wymiennej”, a pierwiastki te były związane pierwotnie z fazą „amorficzno-kryształiczną tlenków Fe”. fazą „podłoża organicznego” i/lub odporną fazą „niereaktywną”. Za zidentyfikowane cechy gleby odpowiada układ żelazo – glin – krzem, który zawsze nadaje próbce żółtawy kolor i daje te same wyniki mikroanalizy jakościowej w przypadku obecności: Al, Si, Cr, Fe i As związanych z innymi pierwiastkami. Balasoiu i wsp. [48] opisali wpływ składu gleby oraz jej charakteru fizyko-chemicznego na retencję i rozkład Cu, Cr i As w dziewięciu glebach sztucznie zanieczyszczonych chromowanym arsenianem miedzi. Do ustalenia liczby próbek gleby i ich składu zastosowano projektowanie statystyczne mieszaniny. Do określenia partycjonowania Cu i Cr oraz specjacji As [As(III) lub As(V)] zastosowano ekstrakcję sekwencyjną oraz zmodyfikowaną ekstrakcję rozpuszczalnikową. Stwierdzono, że gleba torfowa silnie wpływa na pojemność buforową i retencję Cu i Cr. Średnia retencja metali w glebach mineralnych była niska (58% Cu i 23% Cr), nie mniej wzrastała znacząco w glebach organicznych (96% Cu i 78% Cr). Z kolei, zarówno organiczne jak i mineralne gleby wykazywały bardzo wysoką sorpcję w stosunku do As (71–81%). Poziomy zawartości Cu i Cr w formie rozpuszczalnej lub wymiennej (frakcja F1) w glebach wysoko organicznych były bardzo niskie, natomiast poziomy zawartości form silnie związanych z podłożem organicznym (frakcja F(4)) były o wiele wyższe. W przeciwieństwie do gleb wysokoorganicznych, w glebach mineralnych stwierdzono 47% Cu i 18% Cr we frakcji wymiennej (F1). W rezultacie, w średnio i wysoko organicznych, zanieczyszczonych glebach metale Cu i Cr były obecne w mniej mobilnej i mniej biodostępnej formie, natomiast w glebach mineralnych faza labilna badanych metali była dominująca.

Analizowano zawartość frakcji wodorozpuszczalnej F(1), jonowymiennej F(2) i organicznej F(3) Cu w glebach [26]. Stwierdzono, że w glebach zawarte jest poniżej 1% form Cu rozpuszczalnych w wodzie a ich zawartość wzrasta do 2,7% w glebach torfowych oraz do 11,4% w czarnoziemach w przeliczeniu na całkowitą zawartość Cu w glebie. Udział Cu jonowymiennej w glebie jest zmienny i zawarty w przedziale 0,25%–25% jej ogólnej zawartości. Zawartość frakcji organicznej Cu w glebie dochodzić może do 10%, a jej zawartość we frakcji ilastej gleby do 40%. Zawartość frakcji organicznej Cu jest wyższa od zawartości frakcji organicznej Mn, Mo i B, niższa natomiast od zawartości frakcji Zn w badanej glebie [26].

Analizowano zawartość Zn i Cd w glebie w postaci frakcji rozpuszczalnej w wodzie, rozpuszczalnej w kwasach, wymiennej, organicznej, zaadsorbowanej na związkach Fe oraz frakcji minerałów pierwotnych (krzemionka, pozostałość) [26]. Najbardziej efektywnym ekstrahentem frakcji wymiennej Zn i Cd z pośród $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i NaNO_3 jest $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Frakcje wymienna Cd i Zn stanowi odpowiednio 56,1%–83,7% i 35,5% zawartości całkowitej badanego metalu. Zn organiczny (związany z matrycą organiczną) stanowi od 19,3 do 31,8%, natomiast nie stwierdzono obecności Cd we frakcji organicznej gleby, co wyjaśnia się utrudnionym wiązaniem Cd z kwasami humusowymi. Zn zaadsorbowany na tlenkach Fe stanowi 64–80% całkowitej jego zawartości w glebie, natomiast zawartość zaadsorbowana Cd jest ok. 8 razy mniejsza od zawartości analogicznej frakcji Zn.

Badano zawartość Hg we frakcji wymiennej w glebie stosując jako ekstrahent NaNO_3 , natomiast formy Hg związane z materią organiczną izolowano za pomocą HCl. Stwierdzono, że efektywność ekstrakcji form Hg poprzez działanie HCl na glebę wynika z dużej kwasowości ekstrahenta i obecności w jego składzie ligandu chlorkowego Cl^- tworzącego z rtęcią trwale rozpuszczalne kompleksy [26]. Mała ekstrahowalność form mobilnych Hg innymi reagentami (np. NaNO_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$) wskazuje, że Hg znajduje się w glebie w trwałym związku ze składnikami gleby. Autorzy pracy [26] wskazują, że ekstrakcja gleby HCl powoduje wydzielenie form Hg związanych z mineralnymi składnikami gleby a także częściowo z materią organiczną. Fakt szybkiego i trwałego (w warunkach środowiskowych) wiązania Hg przez humus zawarty w glebie znajduje potwierdzenie w wynikach eksperymentalnych prac [26].

Badano zawartość As wymiennego (rozpuszczalnego w H_2O), frakcję arsenianów trwale związanych z węglanami (ekstrahent – $\text{CH}_3\text{COONH}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), oraz formy As: trudnorozpuszczalne (rozkład krzemianów), okludowane (NH_4F), związane z tlenkami Fe (H_2SO_4) oraz związane z aktywnymi tlenkami Fe (NaOH) [26]. Stwierdzono, że 63% zawartości As związana jest z krzemianami oraz z aktywnymi tlenkami Fe.

Przeprowadzono ekstrakcję sekwencyjną gleby celem wyekstrahowania Pb [z frakcji wymiennej, rozpuszczalnej w kwasach i trudnodostępnej. Stwierdzono, że w glebie zawarte jest ok. 60% form Pb wymiennego ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\text{pH} = 7$), ok. 38% frakcji Pb rozpuszczalnego w kwasach oraz ok. 2% Pb trudnodostępnego (HNO_3) [26].

Osady denne

Badano 3-stopniową ekstrakcję sekwencyjną Cr, Cd, Cu, Ni, Pb i Zn z osadów rzecznych wg procedury BCR [5]. Jako ekstrahenty zastosowano CH_3COOH , $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ oraz $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ celem charakterystyki frakcji wymiennej, tlenkowej i zaadsorbowanej metali. W pracy opisano optymalne warunki instrumentalnego oznaczenia Cr za pomocą FAAS i ETAAS oraz efekty matrycowe różnych reagentów

stosowanych do ekstrakcji sekwencyjnej. Pozostałe metale – Cd, Cu, Ni, Pb i Zn oznaczano za pomocą FAAS.

Sahuquillo i in. [7] zaproponowali trójstopniową ekstrakcję sekwencyjną metali (Cr, Ni, Cu, Cd, Zn i Pb) z osadów dennych za pomocą kwasu octowego, chlorowodoru hydroksyloaminy i octanu amonu jako ekstrahentów. Zawartość metali w poszczególnych ekstraktach oznaczono metodami FAAS i ETAAS. Davidson i inni [6] badali trójstopniową procedurę ekstrakcji sekwencyjnej BCR metali z osadów rzecznych. Etap (1) obejmował ekstrakcję kwasem octowym, etap (2) – chlorowodorkiem hydroksyloaminy (pH 2), etap (3) – nadtlenkiem wodoru (utlenianie), a następnie ekstrakcję octanem amonu (pH 2). W ekstraktach analizowano metodą FAAS Cr, Cu i Zn. Zaobserwowano wpływ innych metali na wynik oznaczenia Cr w ekstraktach CH_3COOH i $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Albores i wsp. [8] przeprowadzili ekstrakcję sekwencyjną osadów dennych wykorzystując metodę Tessiera oraz BCR. W uzyskanych roztworach wodnych oznaczano Cr, Cu, Ni, Pb i Zn. Sobczyński i Siepak [87] wykorzystali metodę ekstrakcyjną Tessiera do wydzielenia Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Pb i Ni z osadów dennych jeziora Jarosławieckiego i Strzeszyńskiego, natomiast Sobczyński, Zerbe, Elbanowska i Siepak [85, 86] – ekstrakcję sekwencyjną wg Tessiera w celu wydzielenia Cr, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn z osadów dennych Jeziora Góreckiego. Autorzy [24] opracowali procedurę ekstrakcji sekwencyjnej do identyfikacji i ilościowego oznaczania Cr w osadach dennych. Stwierdzono, że w badanych warunkach 66% całkowitej ilości Cr ($225 \mu\text{g/g}$) jest ekstrahowane, w tym 25% Cr znajduje się w formie frakcji jonowymiennej, 11% jest wbudowane w materię organiczną, natomiast 30% jest związane z tlenkami żelaza i manganu. Pozostałe 34% Cr jest ściśle związane z matrycą osadu. Alvarez i inni [113] przeprowadzili dwie ekstrakcje sekwencyjne celem frakcjonowania Cd, Cr, Pb i Zn w powierzchniowych osadach przybrzeżnych. Porównano zawartość całkowitą metali z sumą zawartości metali w poszczególnych frakcjach. Stwierdzono brak zachowania bilansu masowego w rozkładzie Zn i Cd. W celu oszacowania rozkładu metali pomiędzy różne frakcje geochemiczne stężenie Cd, Cr, Pb i Zn mierzono w wodnych ekstraktach metodą ICP-AES. Zawartość całkowitą metali oznaczano po całkowitym rozkładzie próbki w silnych kwasach. Technikę mineralizacji weryfikowano stosując materiał odniesienia (MURST-ISS-Al) [113].

Das i Chakraborty [110] opisali metody analizy specjacyjnej (gleba, osady denne, materiały biologiczne) z zastosowaniem ekstrakcji sekwencyjnej i ekstrakcji selektywnej oraz podali techniki instrumentalne stosowane do badania różnych form chemicznych metali w wymienionych próbkach stałych. Gatehouse, Russell i Van Moort [9] przeprowadzili ekstrakcję sekwencyjną gleby w celu wyodrębnienia 5-ciu frakcji metali, określanych jako: frakcja rozpuszczalna w wodzie (H_2O destylowana), frakcja wymienna ($\text{CH}_3\text{COONH}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$), frakcja tlenkowa Mn i Fe ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ w $\text{CH}_3\text{COONH}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$), frakcja organiczna i siarczkowa (30% H_2O_2 w HNO_3 , a następnie $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), pozostałość (HClO_4). Rudd i współ. [4] przeprowadzili ekstrakcję sekwencyjną odpadów pościekowych w celu wydzielenia Cd, Cu, Ni, Pb

i Zn. Badania wskazały, że najwyższe stężenia metali występują: Pb i Zn – we frakcji organicznej ekstrahowanej $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Cd i Ni – we frakcji węglanowej ekstrahowanej Na_2EDTA (pH 6,5), natomiast Cu – we frakcji siarczkowej (HNO_3). Kersten i Förstner [10] opisali ekstrakcję sekwencyjną osadów dennych w celu wydzielenia Ni, Pb, Cu, Zn, Cd, Fe i Mn z uwzględnieniem frakcji wymiennej ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), węglanowej ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$), tlenkowej Mn ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ w HNO_3), tlenkowej Fe (bufor szczawianowy), organicznej i siarczkowej (30% H_2O_2 w HNO_3 następnie $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ w HNO_3) oraz pozostałości (HNO_3). Autorzy stwierdzili, że Fe i Mn występują głównie we frakcji węglanowej, natomiast Zn, Cu i Cd we frakcji organicznej i siarczkowej. Psenner, Pucsko i Sager [11] prowadzili ekstrakcję sekwencyjną osadów dennych jezior w celu wydzielenia organicznych i nieorganicznych fosforanów w postaci 5-ciu frakcji: rozpuszczalnej w wodzie (H_2O destylowana), organicznej i humusowej ($\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), humusowej (NaOH), węglanowej, wodorotlenkowej Fe i siarczkowej (HCl), kaolinitowej (NaOH). Tessier, Campbell i Bisson [1] dokonali analizy specyjacyjnej metali w osadach dennych wykorzystując procedurę ekstrakcji sekwencyjnej. Poszczególne frakcje metali zdefiniowali jako: F(1) – frakcja wymienna (MgCl_2), F(2) – frakcja węglanowa ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$), F(3) – frakcja tlenkowa ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ w CH_3COOH), F(4) – frakcja organiczna (30% H_2O_2 w HNO_3 , pH = 2) a następnie $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ w HNO_3), F(5) – pozostałość (HF/HClO_4 (5:1)). Tessier, Rapin i Carigan [123] przeprowadzili ekstrakcję sekwencyjną osadów dennych jezior w celu wydzielenia Cd, Cu, Ni, Pb i Zn oraz zbadali adsorpcję metali przez wodorotlenek żelaza. Stwierdzono duże zdolności adsorpcyjne osadów dennych przy wysokim pH. Metoda Psennera [11] była zastosowana dla badania specjacji składników nieorganicznych w osadach rzeki Dunaj.

Popioły przemysłowe i inne

Ekstrakcja sekwencyjna zaproponowana przez Tessiera [1] oraz wg procedury BCR [5] bywa najczęściej stosowana w praktyce także do innych wybranych próbek środowiskowych (popioły) [14, 16, 117], kompost [111]. Ekstrakcji sekwencyjnej metali z popiołu przemysłowego poświęcono prace: Cr [14, 117], Co, Ni, Fe [117], Mn [16, 35, 122]. Opracowano warunki indywidualnego wydzielenia frakcji chemicznych metali (Cr, Mn) [14, 16, 117]. Stwierdzono, że badane frakcje metali w popiele ze względu na wzrost zawartości metalu tworzą szeregi: (i) rozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna w kwasach, redukowalna i tlenkowa i pozostałość (Cr, Co, Ni, Fe) [14, 117] a także (ii) redukowalna, rozpuszczalna w kwasach, tlenkowa oraz pozostałość (Mn). Udziały frakcji mobilnych badanych metali w popiele stanowią do 10% całkowitej ich zawartości.

Ciba i inni [111] oznaczali Fe, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Cd i Hg w kompoście. Przeprowadzono proces ekstrakcji sekwencyjnej wg metody Tessiera badając mobilność i biodostępność metali. Uzyskano zadowalający stopień wydzielenia metali stosując

jako mieszaninę mineralizującą 10% HNO_3 i 1 mol dm^{-3} HF. Zawartość metali w eluatach oznaczano za pomocą ASA.

PODSUMOWANIE

Ekstrakcja sekwencyjna próbek środowiskowych (gleba, osady dennie, popioły przemysłowe), jako wieloetapowa metoda wymywania i ługowania metali pozwala na badanie frakcji chemicznych metali oraz ich mobilności w środowisku naturalnym i dostępności dla fauny i flory. Zawartość całkowita metalu w materiale środowiskowym (makroskładniki, ślady, ultraślady) nie stanowi kryterium w zakresie badań ich frakcji chemicznych i mobilności w warunkach środowiskowych. Badaniami fizykochemicznymi objęte są przede wszystkim metale ciężkie lub ich formy szczególnie toksyczne dla ekosystemów Cr(VI). Pełna procedura ekstrakcji sekwencyjnej materiałów środowiskowych w połączeniu z ich roztwarzaniem i/lub mineralizacją pozwala na badanie metali i ich form obecnych we frakcjach: wymiennej i rozpuszczalnej w wodzie, węglanowa i rozpuszczalna w kwasach (zaadsorbowana), tlenkowej, organiczna (redukowalna) oraz tzw. pozostałości ekstrahowalnej i nieekstrahowalnej.

Zakres analizy frakcji chemicznych metali zależy od etapowości metody (od 3-ech do 6-ciu etapów), agresywności reagentów i warunków badań. Stosowane procedury ekstrakcji sekwencyjnej dotyczą najczęściej grupowego wydzielania metali i nie zawsze są selektywne w odniesieniu do indywidualnych metali. W wielu przypadkach selektywność reagentów można zmienić poprzez zmianę składu stosowanych ekstrahentów i warunków procesu.

Końcowy wynik ekstrakcji sekwencyjnej oraz analizy frakcji chemicznych metali w materiałach środowiskowych, niezależnie od składu ekstrahenta i warunków prowadzenia ekstrakcji sekwencyjnej, zależy od szeregu innych parametrów, w tym wyjściowego stanu fizykochemicznego próby (próbka niestabilizowana, powietrznie sucha).

Do badań „analogicznych” frakcji metali w materiale środowiskowym stosuje się w praktyce ekstrahenty o różnych składach (w różnych procedurach), co znacznie utrudnia porównywanie wyników. Czas badania próbki (przeprowadzenia eksperymentu) może być bardzo różny w zależności od zastosowanej metody. np. w metodzie Tessiera – 5 dni, Millera i McFee’go – 77 godzin (ok. 3 dni).

Frakcje chemiczne metali określane jako mobilne w warunkach środowiskowych badane są najczęściej w pierwszych dwóch etapach ekstrakcji sekwencyjnej (frakcja wymienna i zaadsorbowana). Pozostałe frakcje metali badane w kolejnych etapach ekstrakcji sekwencyjnej mogą być dostępne dla roztworów i mikroorganizmów w środowisku w specyficznych warunkach.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, *Anal. Chem.*, 1979, **51**, 844.
- [2] W. Salomons, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1993, **51**, 3.
- [3] M. Legret, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1993, **51**, 161.
- [4] T. Rudd, D.L. Lake, I. Mehrotra, R.M. Sterritt, P.W.W. Kirk, J.A. Campbell, *Sci. Total Environ.*, 1988, **74**, 149.
- [5] R.P. Thomas, A.M. Ure, C.M. Davidson, D. Littlejohn, G. Rauret, R. Rubio, J.F. Lopez-Sanchez, *Anal. Chim. Acta*, 1994, **286**, 423.
- [6] Ch.M. Davidson, R.P. Thomas, S.E. McVey, R. Perala, D. Littlejohn, A.M. Ure, *Anal. Chim. Acta*, 1994, **291**, 277.
- [7] A. Sahuquillo, J.F. Lopez-Sanchez, R. Rubio, G. Rauret, V. Hatje, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, **351**, 197.
- [8] A.F. Albores, B.P. Cid, E.F. Gomez, E.F. Lopez, *Analyst*, 2000, **125**, 1353.
- [9] S. Gatehouse, D.W. Russell, J.C. Van Moort, *J. Geochem. Explor.*, 1977, **8**, 483
- [10] M. Kersten, U. Förstner, *Wat. Sci. Tech.*, 1986, **18**, 121.
- [11] R. Psenner, R. Pucsko, M. Sager, *Arch. Hydrobiol./Suppl.*, Stuttgart, 1984, **1**, 111.
- [12] G. Sposito, L.J. Lund, A.C. Chang, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1982, **46**, 260.
- [13] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, *J. Geochem. Explor.*, 1982, **16**, 77.
- [14] E. Soço, *Badania ekstrakcji sekwencyjnej Cr i chemii Cr w popiele przemysłowym i glebie*, Praca doktorska, Rzeszów 2004.
- [15] J. Kalembkiewicz, E. Soço, S. Kopacz, Ya. I. Korenman, *Laboratorium. Aparatura. Badania*, 2001, **6(6)**, 22.
- [16] J. Kalembkiewicz, E. Sitarz-Palczak, *Ann. Pol. Chem. Soc.*, 2004, **3**, 1117.
- [17] A.M. Ure, P.H. Quevauviller, H. Muntau, B. Griepink, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1993, **51**, 135.
- [18] D. Baralkiewicz, J. Siepak, *Polish J. Environ. Stud.*, 1999, **8**, 201.
- [19] J. Kalembkiewicz, E. Soço, *Polish J. Environ. Stud.*, 2002, **11**, 245.
- [20] J. Kalembkiewicz, S. Kopacz, E. Soço, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 2001, **46**, 369.
- [21] J. Kalembkiewicz, E. Soço, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 2003, **10**, 253.
- [22] J. Kalembkiewicz, E. Soço, *Bull. Sci. Univ. Baia Mare (Romania)*, 2003, **17**, 231.
- [23] J. Zerbe, T. Sobczyński, J. Siepak, *Ekologia i Technika*, 1995, **3**, 7.
- [24] M. Asikainen Jay, P. Nikolaidis Nikolaos, *Ground Water Monit. Rem.*, 1994, **14**, 185.
- [25] R. Calvet, S. Bourgeois, J.J. Masky, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1990, **48**, 31.
- [26] *Khimiya razhelykh metallov, mysh'yaka i molibdena v pochvakh*, red. N.G. Zyrin, L.K. Sadovnikova, Izd. Moskovskogo Universiteta, Moskva, 1985.
- [27] J. Kalembkiewicz, E. Soço, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Chemia*, 2002, **18(194)**, 33.
- [28] *New horizons and challenges in environmental analysis and monitoring*, ed. J. Namieśnik, W. Chrzanowski, P. Żmijewska, Centre of Excellence in Environmental Analysis and Monitoring, Gdańsk, 2003.
- [29] *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*, red. J. Namieśnik, Z. Jamrógiewicz, WNT, Warszawa, 1998.
- [30] *Metody instrumentalne w kontroli zanieczyszczeń środowiska*, red. J. Namieśnik, Politechnika Gdańska, Gdańsk 1992.
- [31] *Trace element speciation: Analytical methods and problems*, ed. G.E. Batley, CRC, Boca Raton, Florida 1989.

- [32] A. Hulanicki. *Specjacja w wodach i osadach dennych – tematyka zbieżna czy rozbieżna?* [w:] *Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych*, red. J. Siepak, UAM Poznań, 1998, s. 7.
- [33] R. Świetlik, J. Dojlido. *Metody analizy specjacyjnej chromu w próbkach wody*, [w:] *Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych*, red. J. Siepak, UAM Poznań, 1998, s. 19.
- [34] J. Kalembkiewicz, *Laboratorium. Aparatura. Badania*, 1999, 4, 9.
- [35] J. Kalembkiewicz, Sitarz-Palczak E., *Pol. J. Env. Stud.*, 2005, 14, 41.
- [36] D. Kirk, C. Chan, H. Marsh, *J. Haz. Mat.*, 2002, 90, 39.
- [37] L.N. Fleming, H.N. Abinteh, H.I. Inyang, *J. Soil Cont.*, 1996, 5, 53.
- [38] M.L. Allan, L.E. Kukacka, *Waste Manag. Res.*, 1995, 15, 193.
- [39] K. Unlu, S. Haskok, *Waste Manag. Res.*, 2001, 19, 217.
- [40] I. Bojanowska, *Polish J. Environ. Stud.*, 2002, 11, 117.
- [41] J. Rao, P. Thanikaivelan, K. Sreeram, B. Nair, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, 1372.
- [42] E. Barrado, F. Prieto, J. Medina, F. Lopez, *J. Alloys Comp.*, 2002, 335, 203.
- [43] T. Panswad, O. Chavalparit, C. Chandung, J. Anotai, *Waste Manag. Res.*, 2001, 19, 450.
- [44] B.L. Finley, D.J. Paustenbach, *J. Soil Cont.*, 1997, 6, 649.
- [45] M.D. Szulczewski, P.A. Helmke, W.F. Bleam, *Environ. Science & Technol.*, 1997, 31, 2956.
- [46] J. Kim, J. Dixon, *Soil Sci. Plant Nutrition.*, 2002, 48, 483.
- [47] J. Chung, T. Sa. *Comm. Soil Chem. Plant Anal.*, 2001, 32, 1719.
- [48] C. Balasoiu, G. Zagury, L. Deschenes, *Sci. Tot. Environ.*, 2001, 280, 239.
- [49] M. Fernandes, F. Calouro, M. Abreu, *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 2002, 33, 2259.
- [50] P. Alumaa, U. Kirso, V. Petersell, E. Steinnes, *Inter. J. Hygiene Environ. Health*, 2002, 204, 375.
- [51] M. Page, C. Page, *J. Environ. Eng.*, 2002, 128, 208.
- [52] S. Wang, C. Vipulanandan, *Environ. Eng. Sci.*, 2001, 18, 301.
- [53] M.A. Armienta, R. Rodriguez, N. Cencieroz, F. Juarez, O. Cruz, *Environ. Pollut.*, 1996, 91, 391.
- [54] P. Fodor, L. Fischer, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, 351, 454.
- [55] G. Dönmez, Z. Aksu, *Proc. Biochem.*, 2002, 38, 781.
- [56] H. Rüdél, K. Terytze, *Chemosphere*, 1999, 39, 697.
- [57] A.B. Riberio, A.A. Nielsen, *Geoderma*, 1997, 76, 253.
- [58] S.E. Fendorf, *Geoderma*, 1995, 67, 55.
- [59] M. Pantsar-Kallio, S. Reinikainen, M. Oksanen, *Anal. Chim. Acta*, 2001, 439, 9.
- [60] G. Werniche, R. Wienberg, J. Gerth, M. Wilichowski, *Anal. Chim. Acta*, 1993, 2, 1497.
- [61] E.C. Fleming, M.J. Cullinane, *Anal. Chem.*, 1992, 40, 333.
- [62] K. Kurtman, D. Seifert, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1990, 338, 73.
- [63] P. Fedor, L. Fischer, *Anal. Chem.*, 1995, 351, 453.
- [64] A.R. Chakraborty, R.K. Mishro, *Talanta*, 1992, 11, 131.
- [65] M. Llobat-Estelles, A. Mauri-Aucejo, M. Lopez-Catalan, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, 2001, 371, 358.
- [66] M. Kabaciński, D. Baralkiewicz, J. Siepak, *Aspekty analityczne oznaczania Cr(III) obok Cr(VI) w próbkach wód naturalnych*, [w:] *Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych*, red. J. Siepak, UAM Poznań, 1998, s. 39.
- [67] Y.I. Korenman, S. Kopacz, J. Kalembkiewicz, L. Filar, B. Papiak, *J. Chem. Anal.*, 2000, 55, 25.
- [68] C. Gindorf, L. Singheiser, K. Hilpert, *Steel Res.*, 2001, 72, 528.
- [69] F. Kazi, P. Cooper, *Waste Manag. Res.*, 2002, 22, 293.
- [70] A. Tunceli, A. Turker, *Talanta*, 2002, 57, 1199.
- [71] M. Gardner, S. Comber, *Analyst*, 2002, 127, 153.
- [72] Li Y., Pradhan N., Foley R., Low G., *Talanta*, 2002, 57, 1143.
- [73] H. Gurleyuk, D. Wallschläger, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16, 926.

- [74] R. Martens. *Soil Biol. Biochem.*, 2001, **33**, 973.
- [75] J. Namieśnik, W. Wardencki, *Polish J. Environ. Stud.*, 2002, **11**, 211.
- [76] W. Matczak, J. Chmielnicka. *Chem. Anal.*, 1990, **27**, 431.
- [77] Y. Li, H. Xue. *Anal. Chim. Acta*. 2001. **448**, 121.
- [78] D. Baralkiewicz, J. Siepak, *Chem. Anal. (Warsaw)*. 1999. **44**. 879.
- [79] C. De-Xun, C. Yu- Zhen, *Chem. Anal.*, 1999. **171**. 18.
- [80] T. Becquer. C. Quantin, M. Sicot. J. P. Boudot. *Sci. Total Environ.*. 2003. **301**. 251
- [81] A. Alicilar. D. Ozer. *Fresenius Environ. Bull.*. 2001. **10**. 679.
- [82] *Determination of Trace Elements*, ed. Z.B. Alfassi, VCH, Balaban Publ., New York 1994.
- [83] S. Baran, P. Oleszczuk, A. Lesiuk, E. Baranowska. *Polish J. Environ. Stud.*, 2002, **11**, 299.
- [84] J. Kwapiński, D. Wiechula, *Formy występowania wybranych metali ciężkich w osadzie dennym Zbiornika Goczałkowice*, [w:] *Chemia i ochrona środowiska*. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 1993, s. 142.
- [85] T. Sobczyński, J. Zerbe. H. Elbanowska. J. Siepak, *Archives of Environmental Protection*, 1997. **3-4 (23)**, 125.
- [86] J. Zerbe, T. Sobczyński, H. Elbanowska. J. Siepak, *Polish J. Environ. Stud.*. 1999, **8**, 331.
- [87] T. Sobczyński, J. Siepak, *Specjacja metali ciężkich w osadach dennych jezior*, [w:] *Analiza specyjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych*, red. J. Siepak, UAM Poznań, 1998. s. 67.
- [88] R. Ramessur, T. Ramjeawon. *Environ. Internat.*, 2002, **28**, 315.
- [89] *Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology*, ed. P. Bratter, P. Schramel. W. De Gruyter, Berlin, 1988.
- [90] W. Żyrnicki, Borkowska-Burnecka J., *Wiad. Chem.*, 1997, **51**, 9.
- [91] D. Baralkiewicz, Z. Karaś, J. Siepak, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1997, **42**, 691.
- [92] S. Rubel, *Możliwości sprawdzenia wiarygodności wyników analizy*, Materiały z Konferencji Naukowej nt.: „Analityka chemiczna w badaniach środowiska naturalnego”. Warszawa. 1997.
- [93] J. Namieśnik, J. Lukasiak, Z. Jamrógiewicz, *Pobieranie próbek środowiskowych do analizy*, PWN, Warszawa 1995.
- [94] J. Namieśnik, Z. Jamrógiewicz, M. Pilarczyk, L. Torres, *Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy*, WNT, Warszawa 2000.
- [95] C.F. Boutron, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1990, **337**. 482.
- [96] PN-97/R-04031 – Analiza chemiczno-rolnicza gleby. Pobieranie próbek.
- [97] R. Anderson. *Sample Pretreatment and Preparation*, Wiley J. and Sons (ACOL), Chichester 1987.
- [98] K. Vercootere, R. Cornelis, L. Mees, P. Quevauviller. *Analyst*, 1998, **123**, 965.
- [99] BN-81/0623/01 – Popioły lotne i żużle z kotłów opalanych węglem kamiennym i brunatnym. Pobieranie i przygotowywanie próbek.
- [100] M. Zemberyova, L. Smirnova, M. Vackova, *Agrochemia*, 1991, **31**, 282.
- [101] E. Diaz-Barrientos, L. Madrid, F. Cabrera, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1991, **22**, 15.
- [102] R. Ajlec, M. Cop, J. Stupar, *Analyst*, 1988, **113**, 585.
- [103] A. Benedetti. M.T. Dell'Ababe, F. Alianiello, *Fresenius Environ. Bull.*, 1992, **1**, 323.
- [104] J.D. Hwang, W.J. Wang, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1995, **30**, 231.
- [105] M. Hoenig, A.M. de Kersatiec, *Spectrochim. Acta Part B*, 1996, **51**, 1297.
- [106] J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczyński. *Analiza śladowa. Metody rozdzielania i zagęszczania*, WNT, Warszawa 1982.
- [107] Z. Marczenko, *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*, Ellis Horwood, Chichester 1986, p. 236.
- [108] *Preconcentration Techniques for Trace Elements*, ed. Z.B. Alfassi, C.M. Wai, CRC Press, London 1992.
- [109] J. Kalembkiewicz, E. Soćo, *Wiad. Chem.*, 2002, **56**, 855.

- [110] A.K. Das, R. Chakraborty, *Talanta*, 1995, **42**, 1007.
- [111] J. Ciba, M. Zolotajkin, J. Kluczka, K. Loska, J. Cebula, *Waste Manag.*, 2003, **23**, 897.
- [112] B. Lilleengen, G. Wibetoe, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **372**, 187.
- [113] M.B. Alvarez, M.E. Malla, D.A. Batistoni, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, **369**, 81.
- [114] J. Kalembkiewicz, E. Sočo, S. Kopacz, *Ecolog. Cong. Int. J.*, 2004, **7**, 5-10.
- [115] J. Kalembkiewicz, E. Sočo, *Zesz. Probl. Postęp. Nauk Roln. PAN*, 2003, **493**, 127.
- [116] J. Kalembkiewicz, S. Kopacz, E. Sočo, *Proceedings International Symposium „CHEMISTRY FORUM” 2000*, Warsaw, 2000, p. 101.
- [117] J. Kalembkiewicz, E. Sočo, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 2004, **11**, 347.
- [118] N.T. Wang, K.B. Ithori, *Nippon Dojo Hiriyogaku Zasshi*, 1995, **66**, 663; *wg Chem. Abstr.* 1996, **124**, 85638r.
- [119] J. Kalembkiewicz, E. Sočo, S. Kopacz, Y.I. Korenman, *Ann. Pol. Chem. Soc.*, 2001, p. 127.
- [120] J. Kalembkiewicz, E. Sočo, Y.I. Korenman, *Proceedings Interanional Forum „ANALYTICS & ANALYSTS”*, Voronezh, Russia, 2003, **2**, 1.
- [121] J. Kalembkiewicz, E. Sitarz-Palczak, *Pol. J. Soil. Sci.*, 2002, **35**, 75.
- [122] J. Kalembkiewicz, E. Sitarz-Palczak, *Bull. Sci. Univ. Baia Mare*, 2003, **17**, 225.
- [123] A. Tessier, F. Rapin, R. Carigan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985, **49**, 183.

Praca wpłynęła do Redakcji 5 maja 2005

**ZASTOSOWANIE KWERCETYNY, MORYNY
I ICH SULFONOWYCH POCHODNYCH
W TERAPII I PRZEMYSŁE SPOŻYWCZYM**

**THE APPLICATION OF QUERCETIN, MORIN
AND THEIR SULFONIC DERIVATIVES
IN THERAPY AND FOOD INDUSTRY**

Maria Kopacz, Anna Kuźniar

*Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydział Chemiczny Politechniki
Rzeszowskiej, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów*

Abstract

Wstęp

Aktywność biologiczna i działanie terapeutyczne kwercetyny, moryny
i ich sulfonowych pochodnych

Konserwacja żywności

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. Maria Kopacz, prof. PRz ukończyła studia w roku 1964 na Wydziale Matematyki Fizyki i Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. W latach 1964–1972 pracowała na Wydziale Farmaceutycznym Akademii Medycznej we Wrocławiu i tam w roku 1972 uzyskała stopień doktora nauk farmaceutycznych. W latach 1972–1975 pracowała w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej. Od 1975 r. pracuje na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. W 1993 r. uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego nauk chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, a od 1994 r. jest profesorem nadzwyczajnym Politechniki Rzeszowskiej

Jej zainteresowania koncentrują się wokół chemii związków kompleksowych flawonoidów i ich sulfonowych pochodnych z jonami metali p-, d- i f-elektronowymi w aspekcie poznawczym i praktycznym.

Dr inż. Anna Kuźniar – ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej, gdzie bezpośrednio po dyplomie podjęła pracę jako asystent i w 2004 r. obroniła pracę doktorską. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemicznego PRz.

Specjalizuje się w fizykochemicznych badaniach związków kompleksowych metali z flawonoidami i ich pochodnymi.

ABSTRACT

Flavonoids (derivatives of 2-phenyl- γ -benzopyrone) are a large group of biologically active plant products. As a common component of daily nutrition, flavonoids can modulate many biological processes. Therapeutic properties of flavonoids have been well known for many years. Originally, the object of interest was medicinal plants. The papers by Szent-György in the thirties of the 20-th century aroused interest in flavonoids. Szent-György revealed that a lemon compound belonging to flavonoids – hesperidin has a synergic effect with Vitamin C and prevents scurvy [1].

Quercetin (3,5,7,3',4'-pentahydroxyflavone) and morin (3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone), Fig. 1, are the most widespread flavonoids. Due to their properties these compounds find application in therapy as viral antigens, bactericide and anti-tumor agents [30, 31, 35–39].

Owing to a convenient position of oxygen in the 5C–OH and 4C=O as well as 3C–OH and 4C=O groups, morin and quercetin form chelate complexes with ions of p-, d- and f-electron metals. Some researchers think, that biological activity of flavonoids is connected with their complexation capacity. Therapeutic action can show both the molecule and its metabolite. The application of quercetin and morin is restricted due to their insolubility in water. Their sulfonic derivatives are well soluble in water and show biological activity as their mother compounds. Therefore, the latter can be more useful for therapy purposes.

Keywords: flavonoids, quercetin, morin, sulfonic derivatives, biological activity, food preservation

Słowa kluczowe: flawonoidy, kwercetyna, moryna, sulfonowe pochodne, aktywność biologiczna, konserwacja żywności

WSTĘP

W żywności i organizmie ludzkim przebiegają niekorzystne reakcje utleniania, zwłaszcza lipidów i nienasyconych kwasów tłuszczowych, prowadzące do powstania rodników nadtlenkowych i wodoronadtlenkowych. Rodniki pośredniczą w uszkodzeniach komórek przyczyniając się do karcinogenezy, mutagenezy i cytotoksyczności [2, 3].

Reakcje utleniania mogą być hamowane przez tzw. przeciwutleniacze, które występując w małych stężeniach w stosunku do substratu, opóźniają lub zapobiegają jego utlenieniu.

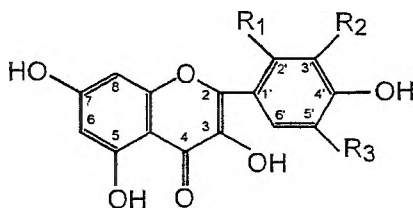
Do naturalnych przeciwutleniaczy należą m.in. flawonoidy, które oddziałują na jednej z kilku możliwych dróg [4, 5]:

- jako substancje redukujące,
- jako związki zmiatające wolne rodniki,
- hamujące działanie enzymów utleniających, jak np. lipoksygenaz,
- zapobiegające reakcjom powodowanym przez pojedynczy aktywny atom tlenu,
- tworzące kompleksy z metalami katalizującymi reakcje utlenienia.

Działania zapobiegawcze i lecznicze flawonoidów wynikają głównie z ich właściwości antyoksydacyjnych i zdolności do wiązania kationów metali.

Flawonoidy łatwo oddające wodór z grupy hydroksylowej redukują nadtlenki i wodoronadtlenki oraz unieczynniają wolne rodniki [6]. Reagując z jednoatomowym tlenem, unieczynniają go, ograniczając jego zdolność do zapoczątkowania wolnorodnikowych reakcji łańcuchowych. Natomiast reagując z wolnymi rodnikami, przerywają fazę propagacji w reakcji łańcuchowej [2].

Do przeciwutleniaczy z grupy flawonoidów należą m.in. kwercetyna, moryna oraz ich sulfonowe pochodne; katechiny, hydroksychalkony. Na Rys.1 przedstawiono wzory strukturalne kwercetyny, moryny i ich sulfonowych pochodnych.



Rysunek 1. Wzory strukturalne:
 kwercetyny ($R_1 = H$, $R_2 = OH$, $R_3 = H$);
 moryny ($R_1 = OH$, $R_2 = H$, $R_3 = H$);
 kwasu kwercetyno-5'-sulfonowego, QSA ($R_1 = H$, $R_2 = OH$, $R_3 = SO_3H$)
 i soli sodowej kwasu moryno-5'-sulfonowego, NaMSA ($R_1 = OH$, $R_2 = H$, $R_3 = SO_3Na$)

Miejsce i stopień hydroksylacji, polarność, stopień dysocjacji, oraz trwałość w środowisku reakcji badanego związku i powstających rodników ma zasadnicze

znaczenie w aktywności przeciwutleniającej polifenoli. Stwierdzono również, że skuteczność ochrony przed utlenieniem zależy od stężenia związków polifenolowych [7]. W pracach [8–14] przedstawiono rolę flawonoidów jako naturalnych przeciwutleniaczy oraz badano zależność między ich strukturą a aktywnością antyoksydacyjną.

Za istotne dla zmiatania wolnych rodników uznano:

- występowanie w pierścieniu B przynajmniej dwóch grup *o*-hydroksylowych,
- obecność podwójnego wiązania pomiędzy 2C i 3C sprzężonego z grupą 4CO.
- występowanie układu 5C–OH–4CO–3C–OH, który jest zdolny do chelatowania metali.

Wszystkie te warunki spełnia kwercetyna i jej sulfonowe pochodne. Natomiast moryna nie posiada grup *o*-hydroksylowych w bocznym pierścieniu fenylovym.

AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA I DZIAŁANIE TERAPEUTYCZNE KWERCETYNY, MORYNY I ICH SULFONOWYCH POCHODNYCH

Flawonoidy stanowią dużą grupę związków występujących w roślinach. Są związkami biologicznie czynnymi, które przedostając się do organizmu z pokarmem roślinnym modulują wiele procesów biologicznych [15, 16]. Biologiczna aktywność flawonoidów zależy głównie od ich właściwości antyoksydacyjnych i hamowania procesów z udziałem wolnych rodników [17, 18].

Pierwsze zastosowanie flawonoidów w terapii pochodzi od autorów węgierskich, którzy wprowadzili w 1936 r. preparat o nazwie „Citrin” stosowany w schorzeniach kapilar (naczyni włosowatych), samoistnych krwawieniach do skóry i błon śluzowych (plamicy) oraz hemoragicznych dżeczach (skazach krwotocznych) [1].

Obecnie prowadzone są również szerokie badania nad wykorzystaniem właściwości leczniczych flawonoidów występujących w roślinach. Efekt terapeutyczny – przeciwzapalny i znieczulający wyciągów z roślin leczniczych *Acacia pennata* i *Geranium sanguineum L* jest spowodowany obecnością flawonoidów, w tym kwercetyny i moryny [19, 20].

Właściwości biologiczne kwercetyny, która jest aglikonem rutyny (3-(L-ramnozo-D-glukozydo)-5,7,3',4'-tetrahydroksyflawonolu) jednego z najbardziej rozpowszechnionych flawonoidów są obecnie przedmiotem wnikliwych badań z uwagi na działanie antyoksydacyjne i hamowanie uwalniania mediatorów alergicznych z komórek tucznych [15, 21]. Kwercetyna ponadto wykazuje zdolność do hamowania wzrostu różnych komórek nowotworowych w warunkach *in vitro* [22, 23]. Niektóre flawonoidy, m.in. kwercetyna, modulują także transport leków przez błony biologiczne [24].

Moryna należąca do tej samej grupy związków wykazuje działanie antyoksydacyjne, bakteriobójcze, przeciwnowotworowe. Jest inhibitorem utleniania adrenaliny i hamuje działanie wielu enzymów [25–29].

W pracach [30–40] podkreślona jest rola kwercetyny i innych flawonoidów jako inhibitora procesów utlenienia zachodzących w organizmie.

W Tabeli 1 zestawiono możliwe działanie biologiczne kwercetyny i moryny. Wiele efektów zaobserwowanych i podanych w pracach [43–57] jest wynikiem badań wstępnych, często kontrowersyjnych. Za najbardziej poznaną i ustaloną aktywność flawonoidów należy uznać wzmacnianie i uszczelnianie naczyń krwionośnych, a także działanie antyoksydacyjne polegające m.in. na ochronie wit. C i adrenaliny przed utlenieniem.

Tabela 1. Działanie biologiczne kwercetyny (Q) i moryny (Mor)

Typ aktywności	Flawonoid	Literatura
Zwiększenie wytrzymałości naczyń krwionośnych	Q	[41]
Działanie moczopędne	Mor	[41]
Chronienie adrenaliny przed utlenianiem	Q, Mor	[41]
Hamowanie działania enzymów	Mor	[41]
Aktywowanie enzymów	Q	[41]
Redukowanie jodu w tarczycy	Q	[41]
Działanie bakteriobójcze	Mor	[41]
Działanie przeciwwirusowe	Q	[41]
Hamowanie działania antybiotyków	Q	[41]
Działanie antyhistaminowe	Q	[41, 42]
Przeciw bieguncie	Q, Mor	[42]
Przeciw <i>Helicobacter pylori</i>	Q	[42]
Ochrona krwinek czerwonych przed szkodliwym wpływem azbestu	Q	[43]
Działanie przeciwzapalne	Q, Mor	[42, 44–46]
Pobudzanie czynności serca	Q, Mor	[41, 47]
Przeciwnowotworowa	Q	[42, 48, 49]
Inhibicja utleniania LDL	Q, Mor	[50–53]
Redukcja skutków stresu oksydacyjnego	Q	[54]
Zapobieganie zaćmie	Q	[55]
Antidotum na jad węża (<i>Bothrops jararaca</i>)	Q, Mor	[56]
Przeciwcukrzycowe	Q	[42, 57]

W reakcjach, w których biorą udział jony metali (Cu, Fe), sugeruje się ich chelatowanie. a przez to inhibowanie układu generującego wolne rodniki, np. Fe(II)/H₂O₂. Autorzy prac przeglądowych [58, 59] zwracają uwagę na działanie przeciwpalne, antyalergiczne, przeciwnowotworowe, inhibitujące enzymy i inne. Najlepiej zbadane są właściwości kwercetyny; jest to jeden z flawonoidów najczęściej występujący w diecie.

W pracy [42] opisano właściwości flawonoidów jako klasy naturalnych leków. Istotny wpływ na działanie terapeutyczne ma ich dostępność dla organizmu. Większość polihydroksyflawonów obecnych w pożywieniu nie jest przyswajalna. Wchłaniane są cząsteczki pozbawione grup cukrowych, które ulegają przemianom metabolicznym. Działanie terapeutyczne wykazywać może zarówno cząsteczka jak i jej metabolit.

W pracy [60] porównywano w testach *in vitro* właściwości antyoksydacyjne dziesięciu związków fenolowych (m.in. kwercetyny i moryny) zawartych w winie oraz ich czternastu metabolitów (kwasów: 4-hydroksyfenylooctowego, 3-hydroksyfenylooctowego, 4-hydroksy-3-metoksyfenylooctowego, hipurowego i in.). Stwierdzono, że właściwości fenolowych metabolitów są bardzo zbliżone do właściwości związków wyjściowych.

Kwercetyna wprowadzona w wysokich dawkach, wymieniana jest jako związek mutagenny i kancerogenny. Stwierdzono, że średnie spożycie kwercetyny wynoszące ok. 16 mg dziennie jest dawką bezpieczną, nie powodującą zagrożenia nowotworem, a raczej może zapobiegać niektórym schorzeniom [61].

Aktywne działanie flawonoidów wykorzystywane jest także w dermatologii [62]. Związki te przydatne są w leczeniu dermatoz. W kosmetykach najczęściej stosuje się wyciągi otrzymane m.in. z białej i zielonej herbaty, pestek winogron, miłorzębu japońskiego i arniki. Surowce te skutecznie zapobiegają objawom trądziku różowatego, działają łagodząco, ściągająco i oczyszczająco.

W pracy [63] zbadano wpływ podawania kwercetyny pacjentom przed podjęciem leczenia za pomocą *cis*-platyny (*cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂). Stwierdzono, że kwercetyna zmniejsza nefrotoksyczność stosowanego leku przeciwnowotworowego. Uzyskany efekt ochronny zależy od dawki flawonoidu. Podobne badania przeprowadzono w pracy [64]. Dotyczyły one niekorzystnego wpływu leków przeciwnowotworowych: adriamycyny (doxorubicin) i mitomycyny C na komórki układu sercowo-naczyniowego. Efekt ochronny zaobserwowano w przypadku podawania hydratu moryny. Autorki pracy [65] otrzymały nowe połączenia *cis*-platyny z kwercetyną [*cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂-kwercetyna] i [*cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂-Cr-kwercetyna] i zbadaly ich właściwości spektroskopowe. Obydwa związki określiły jako potencjalne antymutageny.

W pracach [66, 67] badano możliwość uszkodzenia DNA przez metale. Materiałem badawczym były limfocyty narażone na CdCl₂ i komórki śluzówki okrężnicy narażone na NiCl₂. Kwercetyna okazała się być czynnikiem zmniejszającym rozmiar uszkodzeń, a w przypadku limfocytów skracala także czas potrzebny do ich regeneracji. Jako mechanizm działania zaproponowano chelatowanie metalu i regenerację pod wpływem flawonoidu enzymów odpowiedzialnych za naprawę DNA.

W publikacji [68] zbadano *in vivo* wpływ różnych flawonoidów na zmniejszenie toksyczności związków miedzi na grzyb *Alternaria alternata* i stwierdzono, że flawonoidy chelatują miedź i obniżają aktywność związków grzybobójczych. Najefektywniejsza okazała się kwercetyna i moryna; rutyna i naringenina były znacznie mniej skuteczne. Stwierdzono również, że kwercetyna wykazuje pewną selektywność w wiązaniu metali. Najchętniej wiąże Cu, a następnie Ni > Co, Cd, Zn.

W pracy [69] wykazano korzystny wpływ sulfonowych pochodnych kwercetyny (soli disodowej kwasu kwercetyno-5',8-disulfonowego, Na₂QDSA; soli sodowej kwasu kwercetyno-5'-sulfonowego, NaQSA-5' i soli sodowej kwasu kwercetyno-8-sulfonowego, NaQSA-8) w przewlekłym zatruciu fluorkiem amonu u szczurów. Uzyskane wyniki mogą być wykorzystane w profilaktyce zatruc związkami fluoru u człowieka. Należy podkreślić, że sulfonowe pochodne kwercetyny i moryny są dobrze rozpuszczalne w wodzie i nietoksyczne. Dlatego też mogą znaleźć większe zastosowanie w lecznictwie niż ich substancje macierzyste. Przeprowadzone badania toksyczności ostrej LD₅₀ pochodnych kwercetyny – QSA (kwasu kwercetyno-5'-sulfonowego), NaQSA-5' i Na₂QDSA na zwierzętach dowiodły, że związki te podane drogą doustną lub dootrzewnową są nietoksyczne, a podane drogą dożylną są toksyczne w małym stopniu [70].

Synteza i badania związków kompleksowych sulfonowych pochodnych kwercetyny doprowadziły do wniosku, że mogą być one odtrutkami dla metali ciężkich (Hg, Cd, Pb) [71, 72]. Badania na szczurach wykazały, że szczególnie aktywną odtrutką jest NaQSA. NaQSA okazała się skuteczną odtrutką w leczeniu ostrego zatrucia chromem(VI) u szczurów. Podana dożołądkowo w jednorazowej dawce 100 mg/kg jest skuteczną odtrutką i zmniejsza śmiertelność zwierząt, a także toksyczny wpływ chromu na przewod pokarmowy oraz narządy mięszkowe [73].

Ponadto sulfonowe pochodne kwercetyny – QSA, Na₂QDSA oraz kompleks Fe(II)–QSA wykazują aktywność przeciwdrobnoustrojową na szczep bakterii *Staphylococcus aureus*, a kompleks Zn(II)–QSA ma szerokie spektrum przeciwbakteryjne, niszczy bakterie szczepów: *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus niger*, *Escherichia coli* a także grzyby *Candida albicans* [70].

Badano również aktywność komórek makrofagowych J774A.1 w obecności NaQSA, NaMSA i ich kompleksów z magnezem i żelazem(II). Największą zdolność do hamowania generacji azotanów(III) i interleukiny 12p40 wykazał kompleks Fe(II)–QSA [74]. Aktywność przeciwnowotworową tych związków badano w warunkach *in vitro* na dwóch liniach komórkowych: L₁₂₁₀ – mysia białaczka limfocytowa i P-815 – mysia białaczka mastocytowa. Stwierdzono, że sulfonowe pochodne kwercetyny i moryny wykazują słabszą aktywność przeciwnowotworową w porównaniu do związków wyjściowych. Spadek aktywności tych związków można skompensować zwiększeniem ich stężenia w roztworze, ponieważ sulfonowe pochodne są dobrze rozpuszczalne w wodzie.

W pracy [75] autorzy badali antyoksydacyjne właściwości sulfonowych pochodnych kwercetyny i ich kompleksów z metalami metodą FRAP (ang. *Ferric*

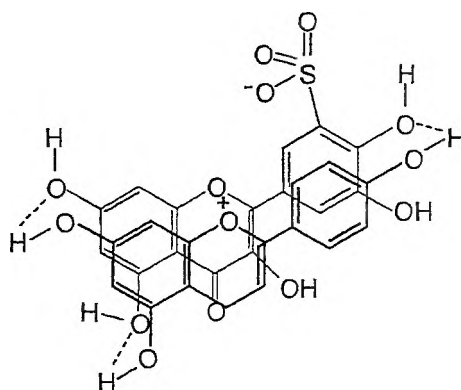
Reducing/Antioxidant Power). Stwierdzili, że kompleksy Zn(II), Cu(II), Mg(II) i Fe(II) z QSA są znacznie lepszymi antyoksydantami niż kwercetyna i nie wykazują cytotoksyczności.

KONSERWACJA ŻYWNOŚCI

Obecnie wiele badań poświęconych jest użyciu naturalnych przeciwutleniaczy – polihydroksyflawonów jako dodatków do konserwacji żywności. Naturalne przeciwutleniacze są znacznie bardziej bezpieczne niż dodatki chemiczne [76] i łatwiej można uzyskać zgodę o dopuszczeniu ich do konserwacji żywności.

Autorzy pracy [77] stwierdzili, że dodatek procyanidyn ((+)katechiny: (-)epikatechiny oraz jej dimeru i trimeru, odpowiednio: procyanidyny B₂ i C₁) z nasion winogron, owoców pigwowca i głogu, a szczególnie flawonoidów z tarczycy bajkalskiej (*Skutellaria bajcalensis*) chroni oleje słonecznikowe i wiesiołkowe przed utlenieniem w czasie przechowywania w podwyższonej temperaturze.

W pracy [78] wykazano, że dodatek sulfonowych pochodnych niektórych flawonoidów, m.in. QSA i kwasu moryno-6,3'-disulfonowego, hamuje w środowisku kwaśnym fotochemiczny rozpad barwników antocyjanowych używanych w przemyśle spożywczym do barwienia żywności, a w szczególności napojów gazowanych. Działanie ochronne polega na tworzeniu kompleksu pomiędzy cząsteczką antocyjanu a flawonoidu, który jest kopigmentem (Rys. 2).



Rysunek 2. Budowa kompleksu QSA z apigeninidyną

Asocjacja antocyjanin z sulfonowymi pochodnymi polihydroksyflawonów następuje poprzez wiązanie wodorowe, oddziaływania elektronów π oraz oddziaływania wiązań jonowych w grupie sulfonowej z kationem antocyjaninowym. Wykazano, że sulfonowe pochodne flawonoidów pozbawione wolnych grup hydroksylowych, znacznie przyspieszają rozpad antocyjan pod wpływem światła.

QSA wykazuje również zdolność fotostabilizacji w przypadku czerwonego składnika – rubrolonu produkowanego przez *Streptomyces echinocruber* [79]. Roztwór rubrolonu o stężeniu 20 ppm przy pH = 2,8 wykazuje intensywne czerwone zabarwienie. Jednak pod wpływem tlenu z powietrza i światła słonecznego brunatnieje, co uniemożliwia jego zastosowanie do barwienia soków i napojów gazowanych. Stwierdzono, że QSA posiada zdolność stabilizacji rubrolonu tworząc połączenie kompleksowe.

Praktyczne zastosowanie do barwienia napojów, QSA znalazł zastosowanie w firmie Coca-Cola [80, 81]. Kolejne prace [82–84] dotyczyły także zastosowania flawonoidów do stabilizacji antocyjanów. Jako kopigmenty stosowano rutynę, kwercetynę, QSA, NaMSA, flawony tarczycy bajkalskiej i inne. Analizowano wpływ różnych czynników na trwałość zabarwienia roztworów antocyjanów. Z badań wynika, że omawiane flawonoidy posiadają porównywalne zdolności stabilizujące podczas przechowywania (bez dostępu powietrza i w obecności światła) i napromieniowania promieniami UV.

Flawony tarczycy bajkalskiej chronią jednak najskuteczniej barwę podczas ogrzewania w 80°C, i posiadają największe zdolności kopigmentacji.

Zbadano wpływ sulfonowych pochodnych moryny i kwercetyny na enzymatyczne utlenianie kwasu arachidowego (C₁₈H₃₀COOH) oraz utlenianie tłuszczów [85]. Stwierdzono, że pochodne sulfonowe kwercetyny są znacznie słabszymi inhibitorami 15-lipooksygenazy niż sama kwercetyna. Kompleksy QSA z jonami Fe(II) i Cu(II) są bardziej aktywne niż wolne kwasy i ich sole, natomiast moryna i jej pochodne są nieaktywne.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Bentsath, S. Rusznyak, A. Szent-György, *Nature*, 1936, **138**, 798.
- [2] W.H. Koppenol, *Chemistry of iron and copper in radical reactions. Free radical Damage and its Control*. Eds. C.A. Rice-Evans, R.H. Burdon, Elsevier Amsterdam, 1994, 3.
- [3] T. Okuda, T. Yoshida, T. Hatano, *Antioxidant Effects of Tannins and Related Polyphenols. Phenolic Compounds in Food and Their Effects on Health I, Analysis Occurrence and Chemistry*. Ed. ACS. Washington, 1992.
- [4] J. Pokorny, *Trends in Food Sci. Tech.*, 1991, **9**, 223.
- [5] A. Ray, *Indian J. Cancer*, 2005, v42i1pNA, 1.
- [6] J. Torel, J. Cillard, P. Cillard, *Phytochemistry*, 1986, **25**, 383.
- [7] J. Wilska-Jeszka, A. Podśędek, *Wiad. Chem.*, 2001, **55**, 987.
- [8] A. Letan, *J. Food Sci.*, 1966, **31**, 518.
- [9] R.A. Larson, *Phytochemistry*, 1988, **27**, 969.
- [10] S.V. Jovanovic, S. Steenken, M. Tosic, B. Marjanovic, M.G. Simic, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 4846.
- [11] S.A.B.E. van Acker, D.J. van den Berg, M.N.J.L. Tromp, D.H. Griffioen, W. P. van Bennekom, W.J.F. van der Vijgh, A. Bast, *Free Radical Biology & Medicine*, 1996, **20**, 331.
- [12] L. Magnani, E.M. Gaydou, J.C. Hubaud, *Anal. Chim. Acta*, 2000, **411**, 209.

- [13] K. Lemańska. H. Szymusiak. B. Tyrakowska. R. Zieliński. A.E.M.F. Soffers. I.M.C.M. Rietjens. *Free Radical Biology & Medicine*, 2001, **31**, 869.
- [14] P.D. Makris, J.T. Rossiter, *Food Chem.*, 2002, **77**, 177.
- [15] B. Havesteen, *Biochem. Pharmacol.*, 1983, **32**, 1141.
- [16] W.W. Busse, D.E. Kopp, E. Middleton Jr., *J. Allergy Clin. Immunol.* 1984, **73**, 801.
- [17] W. Bors, M. Saran, *Free Rad. Res. Comm.*, 1987, **2**, 289.
- [18] J. Robak, R. Gryglewski, *Biochem. Pharmacol.*, 1988, **17**, 837.
- [19] M. Sokmen, M. Angelova, E. Krumova, S. Pashova, S. Ivancheva, A. Sokmen, J. Serkedijjeva. *Life Sci.*, 2005, **76**, 2981.
- [20] A.B. Dongmo. T. Nguiefack. M.A. Lacaille-Dubois, *J. Ethnopharmacology*, 2005, **98**, 201.
- [21] E. Middleton, *Bol. Sci.*, 1984, **5**, 335.
- [22] J.V. Formica. W. Regelson. *Food Chem. Toxicol.*, 1995, **33**, 1061.
- [23] Ch.H. Park, J.Y. Chang, E.R. Hahm. S. Park, H.K. Kim. Ch.H. Yang. *Biochem. Biophys. Res Comm.*, 2005, **328**, 227.
- [24] M. Ofer. S. Wolffram, A. Koggel. H. Spahn-Langguth, P. Langguth, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2005, **25**, 263.
- [25] Ch.H.K. Cheng, *Life Sci.*, 1997, **61**, 2035.
- [26] J. Savitha, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 2000, **16**, 513.
- [27] T. Maliar, A. Jedinak, J. Kadraňova, E. Sturdik. *Eur. J. Med Chem.*, 2004, **39**, 241.
- [28] A.C.F. Ferreira. P.C. Lisboa, K.J. Oliveira, L.P. Lima, J.A. Barros, D.P. Carvalho. *Food Chem. Toxicol.*, 2002, **40**, 913.
- [29] Ch.Y. Hsiang, S.L. Wu, T.Y. Ho, *Biochem. Pharm.*, 2005, **69**, 1603.
- [30] I.B. Afanas'ev, A.I. Dorozhko, A.V. Brodskii, V.A. Kostyuk, A.I. Potapovitch, *Biochem. Pharmacol.*, 1989, **38**, 1763.
- [31] M.Y. Moridani, J. Pourahmad, H. Bui, A. Siraki, P. J. O'Brien, *Free Radical Biology & Medicine*, 2003, **34**, 243.
- [32] I.F. Cheng, K. Breen, *BioMetals*, 2000, **13**, 77.
- [33] N. Yamamoto, J.H. Moon, T. Tsushida, A. Nagao, J. Terao. *Arch. Biochem. Biophys.*, 1989, **372**, 347.
- [34] I. Morel, G. Lescoat, P. Cogrel, O. Sergent, N. Pasdeloup. P. Brissot. P. Cillard, J. Cillard, *Biochem. Pharmacol.*, 1993, **45**, 13.
- [35] M. Ferrali, C. Signorini, B. Caciotti, L. Sugherini, L. Ciccoli. D. Giachetti, M. Comporti. *FEBS Letters*, 1997, **416**, 123.
- [36] W. Deng, X. Fang, J. Wu, *Radiat. Phys. Chem.*, 1997, **50**, 271.
- [37] S. Khokhar. R.K.O. Apenten, *Food Chem.*, 2003, **81**, 133.
- [38] M. Thompson, C. R. Williams, *Anal. Chim. Acta*, 1976, **85**, 375.
- [39] A. Puppo, *Phytochemistry*, 1992, **31**, 85.
- [40] M.E. Bodini, G. Copia, R. Tapia, F. Leighton. L. Herrera. *Polyhedron*, 1999, **18**, 2233.
- [41] J. Wilska-Jeszka. *Wiad. Chem.*, 1959, **13**, 289.
- [42] G. Di Carlo, N. Mascolo, A.A. Izzo, F. Capasso. *Life Sci.*, 1999, **65**, 337.
- [43] V.A. Kostyuk, A.I. Potapovich, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1998, **355**, 43.
- [44] J. Gálvez, G. Coelho, M.E. Crespo, T. Cruz, M.E. Rodriguez-Cabezas, A. Concha, M. Gonzalez, A. Zarzuelo, *Aliment Pharmacol. Ther.*, 2001, **15**, 2027.
- [45] T. Guardia, A.E. Rotelli, A.O. Juarez, L.E. Pelzer, *Il Farmaco*, 2001, **56**, 683.
- [46] A.E. Rotelli, T. Guardia, A.O. Juarez, N.E. de la Rocha, L.E. Pelzer, *Pharmacol. Res.*, 2003, **48**, 601.
- [47] T.W. Wu, K.P. Fung, L.H. Zeng, J. Wu, A. Hempel, A.A. Grey, N. Camerman, *Biochem. Pharmacol.*, 1995, **49**, 537.

- [48] T. Nakanoma, M. Ueno, M. Iida, R. Hirata, N. Deguchi, *Int. J. Urology*, 2001, **8**, 623.
- [49] A. Asea, G. Ara, B.A. Teicher, M.A. Stevenson, S.K. Calderwood, *Int. J. Hyperthermia*, 2001, **17**, 347.
- [50] J. Vaya, S. Mahmood, A. Goldblum, M. Aviram, N. Volkova, A. Shaalan, R. Musa, S. Tamir, *Phytochemistry*, 2003, **62**, 89.
- [51] T.W. Wu, K.P. Fung, C.C. Yang, R.D. Weisel, *Life Sci.*, 1995, **57**, 51.
- [52] M.R. Safari, N. Sheikh, *Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, 2003, **69**, 73.
- [53] C. Manach, C. Morand, V. Crespy, C. Demigné, O. Texier, F. Rêgérat, C. Rémèsy, *FEBS Letters*, 1998, **426**, 331.
- [54] M.E. Inal, A. Kahrama, T. Köken, *Clinical and Experimental Dermatology*, 2001, **26**, 536.
- [55] K.M. Cornish, G. Williamson, J. Sanderson, *Free Radical Biology & Medicine*, 2002, **33**, 63.
- [56] W.B. Mors, M.C. do Nascimento, B.M.R. Pereira, N.A. Pereira, *Phytochemistry*, 2000, **55**, 627.
- [57] M. Vessal, M. Hemmati, M. Vasei, *Comparative Biochem. and Phys. Part C*, 2003, **135**, 357.
- [58] K. Robarts, M. Antolovich, *Analyst*, 1997, **122**, 11R.
- [59] J.B. Harborne, C.A. Williams, *Phytochemistry*, 2000, **55**, 481.
- [60] D. Villano, M.S. Fernández-Pachón, A.M. Troncoso, M.C. Garcia- Parrilla, *Anal. Chim. Acta*, 2005, **538**, 391.
- [61] N. Yamashita, H. Tanemura, S. Kawanishi, *Mutation Research*, 1999, **425**, 107.
- [62] M. Sikora, *Rynek Chemiczny*, 2003, **2**, 30.
- [63] M.K. Kuhlman, E. Horsch, G. Burkhardt, M. Wagner, H. Köhler, *Arch. Toxicol.*, 1998, **72**, 536.
- [64] L.D.S. Kok, Y.P. Wong, T.W. Wu, C.H. Chan, T.T. Kwok, K.P. Fung, *Life Sci.*, 2000, **67**, 91.
- [65] J. Stawińska, M. Cieślak-Golonka, *Trans. Metal Chem.*, 2001, **26**, 153.
- [66] J. Błasiak, *Polish J. Environmental Studies*, 2001, **10**, 437.
- [67] J. Błasiak, M. Arabski, T. Pertyński, E. Małeczka-Panas, K. Woźniak, J. Drzewoski, *Cell Biol. and Toxicol.*, 2002, **18**, 279.
- [68] S.H. Park, O.S. Kwon, C.W. Choi, C.J. Kim, *J. Phytopathology*, 2000, **148**, 597.
- [69] B. Czerny, *Roczn. Pomorskiej Akad. Med. w Szczecinie*, 1994, **40**, 65.
- [70] M. Kopacz, D. Nowak, B. Nitka, *Stud. Mat. Monogr. IMP Łódź*, 1989, **34**, 152.
- [71] A. Danyś, D. Ziemia, M. Kaszczyńska, J. Mazur, *Report of the project „Investigation of quercetin-5'-sulfonic acid (QSA) as putative antagonist I mercury poisonings”*, Instytut Farmaceutyczny, Warszawa, 1993.
- [72] M. Kopacz, D. Nowak, S. Kopacz, M. Śliwoska, *Zesz. Nauk. PRz, Nr 194, Chemia*, z. 18, 2002, 41.
- [73] A. Szeląg, J. Magdała, M. Kopacz, A. Kuźniar, P. Kowalski, M. Pleśniewska, *Pol. J. Pharm.*, 2003, **55**, 1097.
- [74] W. Król, Sz. Dworniczak, G. Pietsz, Z. P. Czuba, M. Kunicka, M. Kopacz, D. Nowak, M. Błońska, T. Sadowski, *Acta Pol. Pharm. -Drug Research*, 2002, **59**, 77.
- [75] M. Spickett, A. Wojtoń, M. Kopacz, B.J. Oleksyn, *Materiały IV Konferencji „Flawonoidy i ich zastosowanie”*, Oficyna Wyd. PRZ, Rzeszów 2002, 321.
- [76] S.M. Barlow, *Toxicological aspects of antioxidants used as food additives. In Food antioxidants*, Elsev. Sci. Pub. LTD, New York 1990, 171.
- [77] J. Oszniński, A. Sokół-Łętowska, E. Lamer-Zarawska, *Materiały I Konferencji „Flawonoidy i ich zastosowanie”*, Oficyna Wyd. PRZ, Rzeszów 1996, 7.
- [78] J.G. Sweeny, M.M. Wilkinson, Iacobucci G.A., *J. Agric. Food Chem.*, 1981, **29**, 563.
- [79] J.G. Sweeny, M.C. Esrada-Valdes, G.A. Iacobucci, D.J. Goldsmith, *J. Agric. Food Chem.*, 1981, **29**, 1292.
- [80] Eur. Pat. 24731 (1981).
- [81] US Pat. 4. 285. 985 (1981).

- [82] A. Kucharska, J. Oszmiański, M. Kopacz, E. Lamer-Zarawska, *Materiały II Konferencji „Flawonoidy i ich zastosowanie”*, Rzeszów 1998, 193.
- [83] A. Kucharska, J. Oszmiański, *Materiały III Konferencji „Flawonoidy i ich zastosowanie”*, Rzeszów 2000, 125.
- [84] A. Bąkowska, A. Kucharska, J. Oszmiański, *Food Chem.* 2003, **81**, 349.
- [85] J. Robak, M. Kopacz, *Polish J. Pharmacol. Pharm.*, 1989, **41**, 469.

Praca wpłynęła do Redakcji 22 lipca 2005

FELIETON NAUKOWY



NOTATKI CHAOTYCZNE
LVIII. O PRAWYM I LEWYM

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 22 doktorów chemii, z których trzech się habilitowało. Autor 7 książek, 270 prac oryginalnych i ponad 100 artykułów przeglądowych oraz dotyczących historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiomości Chemicznych”.

Nie tak dawno znalazłem wśród zapowiedzi wydawniczych tytuł książki, który nie mógł nie zafrapować stereochemika. Brzmiał on: *Right hand, left hand. The origins of asymmetry in brains, bodies, atoms and cultures* [1]. Książkę napisał Ch. McManus. Przypadkowo znałem tego autora, bo kilkanaście lat temu natknąłem się na jego, opublikowany w „Nature”, dość dziwny artykuł o asymetrii moszny ludzkiej i jej realistycznym odzwierciedleniu w rzeźbach postaci męskich stworzonych przez starożytnych Greków. Cóż, wszystko przecież może być przedmiotem refleksji naukowej.

Spodziewając się, że książka dotknie blisko problematyki stereochemicznej, nie omieszkalem jej do nas sprowadzić. Lektura książki mnie pod tym względem raczej zawiodła, ale pod innymi względami okazała się ciekawa. Książka obfituje w masę bardzo interesujących faktów, zwłaszcza jeśli chodzi o funkcjonowanie i znaczenie pojęć „prawego” i „lewego” w kulturach ludzkich. Kwestie chemiczne ograniczają się do rozdziału o chiralności molekularnej, napisanego pod kątem kwestii homochiralności tworzywa ustrojów żywych i przypuszczeń, dotyczących jej pochodzenia. O tej sprawie pisałem kilka lat temu w jednej ze swych notatek [2].

McManus, zgodnie zresztą z aktualnie panującą tendencją, widzi źródło homochiralności ziemskiej w przyczynach kosmicznej natury. Nie przydaje jednak większego znaczenia takiej potencjalnej jej przyczynie jak brak parzystości słabych oddziaływań. Zupełnie też pomija możliwości tkwiące w niedawno odkrytych efektach dichroizmu magneto-chiralnego, o którym dość dużo napisałem we własnej notatce. Wyraźnie natomiast jest zafascynowany teorią Williama Bonnera, o której z kolei u mnie nie usłiadczy. Trzeba więc dla porządku kilka słów tej teorii poświęcić, wykorzystując nadarzącą się okazję. Według niej, uprzywilejowanie określonej konfiguracji chiralnych cząsteczek mogło wynikać z przekształceń fotochemicznych, stymulowanych silnym promieniowaniem spolaryzowanym kołowo. Tego rodzaju przypuszczenia były już dawno temu formułowane, ale w odniesieniu do Ziemi, a nie Kosmosu. Tymczasem źródłem takiego promieniowania – co właśnie podkreśla Bonner – mogły być w przestrzeni kosmicznej gwiazdy neutronowe. Tyle że kierunek polaryzacji promieniowania takich gwiazd zależy od przestrzennych relacji pomiędzy gwiazdą a jej otoczeniem. Jeśli więc promieniowanie z obszarów leżących powyżej płaszczyzny ekwatorialnej gwiazdy jest spolaryzowane, np., prawoskrętnie, to promieniowanie z obszarów leżących poniżej tej płaszczyzny – lewoskrętnie. Stąd można wnosić, że homochiralność chemiczna w różnych obszarach przestrzeni kosmicznej mogła być różna i zależna od relatywnego usytuowania tych obszarów względem źródła promieniowania. Gdybyśmy zatem mogli w jakiś sposób przekonać się, czy rzeczywiście różne obszary przestrzeni kosmicznej różnią się pod względem istniejącej w nich homochiralności, moglibyśmy teorię Bonnera potwierdzić albo obalić.

Warto też odnotować interesujący fakt, odnoszący się do kwestii braku parzystości w słabych oddziałyvaniach. Kiedy Lee i Yang wysunęli tą koncepcję, jej stanowczym przeciwnikiem był Wolfgang Pauli. „Nie wierzę – napisał w liście do przy-

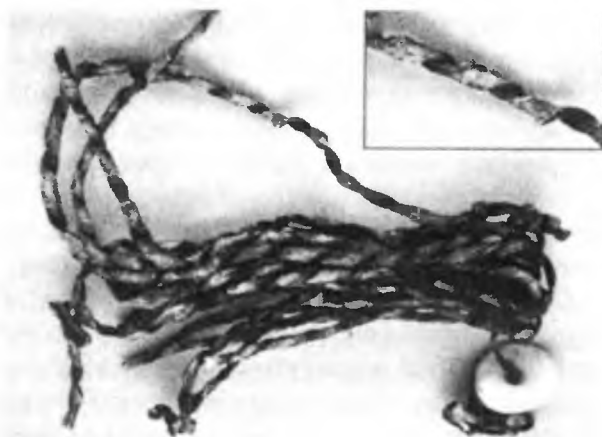
jaciela – żeby Bóg był słabym mańkutom i gotów jestem dać dużą sumę, że eksperyment da wynik symetryczny”. Ale eksperyment zaprzeczył temu przekonaniu i Pauli, zmieniając zdanie, został gorącym orędownikiem przyznania obu uczonym Nagrody Nobla, co też nastąpiło w roku 1957.

Tyle, jeśli chodzi o bezpośrednie pożytki, jakie wyniosłem w kwestii homochiralności ziemskiej z lektury książki McManusa. Ale w książce tej zadaje Autor i próbuje formułować odpowiedzi na liczne inne pytania. Dlaczego człowiek odróżnia lewą i prawą stronę? Jak się uczy je od siebie odróżniać? Jakie jest podłoże uprzywilejowania praworęczności u ludzi? Czy podobne zjawisko występuje też u zwierząt? Jaka jest rola rozróżnienia prawego i lewego w kulturach ludzkich? Jakie kulturowe desygnaty znalazły miejsce w pojęciach „lewy” i „prawy”? Wszystko to są bardzo ciekawe kwestie i bez wątpienia książka warta jest przeczytania.

Na pierwsze z wyżej wymienionych pytań McManus szuka odpowiedzi w dawnej idei fizyka-filozofa, Ernesta Macha, który twierdził, że rozróżnienie prawego i lewego wynika z asymetrii ludzkiego mózgu. Dwie półkule ludzkiego mózgu są wyspecjalizowane w sterowaniu różnymi działaniami człowieka. W lewej półkuli znajduje się ośrodek mowy. Jeśli lewa półkula odpowiada za operacje logiczne, to w prawej skoncentrowana jest analiza wizualna, uwaga, emocje, itd. Lewa półkula steruje działaniem prawych kończyn i *vice versa*, prawa – lewych. Obydwie zaś półkule łączy *corpus luteum*. Wzrost objętości informacji przekazywanych przez ten organ pomiędzy obydwoma półkulami spowodował „zatkanie” kanałów informacyjnych pomiędzy nimi. Musiało to doprowadzić do względnego usamodzielnienia obu półkul. Obydwie mogą pracować samodzielnie. Tymczasem lewa połowa mózgu pracuje szybciej. Stąd może się brać uprzywilejowanie praworęczności.

Praworęczność człowieka ma bez wątpienia podłoże genetyczne. W populacji ludzkiej jest 11,6% leworęcznych mężczyzn i 8,6% leworęcznych kobiet. Co ciekawe, u aż 30% leworęcznych ludzi ośrodek mowy zlokalizowany jest w prawej półkuli mózgowej. Takie wyróżnienie praworęczności to cecha wyłącznie gatunku *Homo sapiens*. U zwierząt jest to cecha osobnicza, nie gatunkowa. Np. 50% kotów chwytą pokarm z podłogi lewą łapą, ale tyleż samo – prawą. Słabe uprzywilejowanie praworęczności stwierdzono tylko u szympansa.

Praworęczność człowieka to cecha bardzo stara. Kształt kamiennych narzędzi hominidów świadczy o tym, że zrobili je osobnicy praworęczni. Odkryty nie tak dawno, zamrożony w lodowcu alpejskim „człowiek lodu”, Ötzi, miał przypięty do pasa zwój liny, skręcony w lewoskrętną helisę (patrz Rys. 1). Niewątpliwie związał ją człowiek praworęczny, trzymając linę lewą ręką za jeden jej koniec. Starożytni wytwórcy metalowych przedmiotów codziennego użytku, takich jak łyżki, wisiorki, bransolety, nadawali im pożądaną kształt, związając w helisę pręt metalu (w przypadku łyżki był to naturalnie jej trzonek). Autor omawianej książki zadał sobie trud, by określić helikalność tych elementów wśród 87 przedmiotów ze zbiorów British Museum. Było tam 79 lewych i tylko 8 prawych helis. Łatwo policzyć, że tych prawych było tylko ok. 9%. Jest to liczba bardzo bliska dzisiejszej populacji leworęcznych ludzi, choć może to być i zbieżność przypadkowa.



Rysunek 1 Sposób zwinienia liny stosowany przez „człowieka lodu”

Genetyczne uprzywilejowanie praworęczności sprawiło, że uzyskała ona dodatnie notacje kulturowe natomiast leworęczność, oznaczająca odmiennosc, odstępstwo od normy, ujemne. Spójrzmy np. na słowa „prawy” i „lewy” w języku łacińskim. Słowa, których skrót (D, L, i odpowiednio R, S) stały się kluczami do oznaczania konfiguracji molekularnej. Tak więc *dexter* to nie tylko „prawy”, ale też szczęśliwy, pomyślny, łaskawy, stosowny i zręczny. Z kolei *laevus* to w języku łacińskim języku nie tylko „lewy”, ale i niezgrabny, głupi, niezyczliwy, opaczny, niepomyślny, przewrotny. Nie inaczej ma się sprawa ze skrótami R, S. Otóż, *rectus* znaczy: prosty, prostoliniowy, prawidłowy, dokładny, uczciwy, skromny, słuszny, prawdziwy, sprawiedliwy, obowiązkowy, obyczajny, szczęśliwy i bezpieczny. A S – *sinister* to nie tylko lewy, ale prócz tego niezręczny, odwrotny, niepomyślny, nieszczęśliwy, zły i złośliwy. Tak więc, w symbolach, jakich chemia używa na oznaczenie konfiguracji molekularnej, zachowało się przecież starodawne dodatnie wyróżnienie prawego i potępienie lewego. Ba, dodajmy jeszcze, że przeciez i takie terminy jak „prawoskrętny” i „lewoskrętny”, czy też „lewa helisa” i „prawa helisa” również dziedziczą emocjonalne treści, łączone z lewym i prawym.

A skoro już jesteśmy przy wyrazach łacińskich dla „prawego” i „lewego”. Zawsze mnie interesowało, skąd się wzięły w naszym języku komendy, kierujące konia w lewo lub w prawo, a więc „wišta” i „het’ta”. To, że znaczą one, odpowiednio, „w lewo” i „w prawo” to oczywiste. I owoż, w książce McManusa znajdujemy brzmienia słów „prawy” i „lewy” w 43 językach indoeuropejskich, dziś używanych jak i dawno już martwych. Czytając tę listę odnajduje się pokrewieństwo naszych „wišta” i „het’ta” ze staroislandzkim *vinstri* i *hoegri*. Słowa te przetrwały w językach skandynawskich w mało zmienionej postaci. Czyżby nasze komendy dla koni miały znaczyć, że „obrzędek koński” zawdzięczamy skandynawskim druzynom przybocznym pierwszych książąt piastowskich?

Ale to tylko na marginesie. Wracając do emocjonalnych znaczeń ukrytych w słowach „prawy” i „lewy” stwierdzić musimy, że „lewy” oznaczać musiał odmienca, często dyskryminowanego nawet przez rodaków. Dlatego jako wiadomość niezwykłą podawano w opowieściach o Aleksandrze Wielkim, że w toku swoich wypraw wojennych napotkać miał kraj, zamieszkały wyłącznie przez leworęcznych. Napiętnowanie natomiast leworęczności pieczęcią dezaprobaty spotyka się na każdym kroku i ta dezaprobatą trwa przecież i w naszym języku po dzień dzisiejszy. Dlaczego bowiem o marnym tekście powiemy, że jest on „pisany lewą ręką” a o dobrym, że jest „poprawny”. Dlaczego pracujący na czarno odrabia „lewiznę”? Dlaczego dzieci bywają „z prawego łoża”, bądź „z nieprawego łoża”? Dlaczego w żargonie amerykańskim w latach 1920–1970 *left-handed* oznaczał homoseksualistę?

W swoim czasie, kiedy pracowałem w Zakładzie Chemii Fizjologicznej Akademii Medycznej we Wrocławiu, miałem studentów z Afryki i Azji, często religii muzułmańskiej. Kiedyś zażartowałem sobie przy jednym z nich z obyczaju wielożeństwa. Dotknąłem go do żywego. – W Polsce gorsza! – wypalił – jedna żona z prawej ręki, dziesięć żon z lewej ręki! I w tej więc sprawie lewa ręka okazała się być tą grzeszną.

Taka dezaprobatą dla lewej strony wysyciała zresztą sferę obrządku i obyczaju. Honorowego gościa sadzano z prawej strony gospodarza. W kościele anglikańskim procesje okrążają świątynię idąc z prawa na lewo i tylko w czasie postu z lewa na prawo. Pitagoras też zalecał, aby do świętego przybytku wchodzić z prawej strony, który jest początkiem liczb parzystych, a opuszczać ten przybytek lewą stroną, gdzie jest początek liczb nieparzystych. W czasie starożytnych greckich sympozjów kolejność wystąpień też biegła w prawą stronę. To tylko drobna część licznych podobnych przykładów, zebranych w książce McManusa. Te ostatnie przykłady pozwalają się zresztą domyślać, że obrzędowy i obyczajowy kierunek ruchu – z lewej strony w prawo – pozostawał pod wpływem kierunku ruchu słońca, obserwowanego na północnej półkuli Ziemi.

W trakcie moich niedawnych chaotycznych lektur napotkałem aż trzy przykłady podobnych sytuacji, dotyczących trzech odległych od siebie epok historycznych. Pierwszy dotyczy starożydowskiej wspólnoty religijnej w Qumran. Wśród jej pilnie przestrzeganych przepisów był i surowy zakaz plucia przez prawe ramię [3]. Drugi przykład znalazłem w dziele K. Modzelewskiego o germańskich prawach plemiennych [4]. Zgodnie z tymi prawami zabójca współplemieńca musiał zapłacić karę, nazywaną WERGELD, Mogli go w tym wspomóc krewni, ale aby móc odpowiedzialność na nich przenieść, zabójca nabierał ziemi z czterech rogów swego domu i stojąc twarzą do wnętrza domu rzucał tę ziemię na nich, lewą ręką przez ramię. A oto przykład z czasów zgoła niedawnych, zaczerpnięty z książki W. Łozińskiego pt. *Prawem i lewem* [5]. Do książki tej sięgnąłem zupełnie niedawno, gromadząc materiały do tej notatki. Zachęcił mnie oczywiście tytuł. Książka opisuje szeroko bezprawia, panujące na Rusi Czerwonej w XVII wieku. „Lewe” w niej to bezprawne, a właściwie „zdobyte przemocą”. Sam tytuł nawiązuje zaś do łacińskiego *iure et gladio*, co mieszkańcy Rusi Czerwonej oddawali zwrotem „szabloju i hramotoju”. „Szabloju” odpowiada lewej stronie, bo przecież szablę noszono przy lewym boku.

Ale wróćmy przecież do przykładu, który miałem tu przytoczyć. Czytamy tam więc o kłótni, jaka wybuchła w trakcie libacji pomiędzy Aleksandrem Kazanowskim i Jędrzejem Żółkiewskim. W czasie uczty ten ostatni zdrzemnął się nieco. Obudzony wziął podany mu kielich nie do prawej a do lewej ręki. Obrażony gospodarz „drzemiącego w gębę uderzył a potem dobywszy szabli w rękę szkaradnie ciał”.

„Prawy” i „lewy” traktowane więc były w kulturach ludzkich daleko nierównoprawnie. Dla nas, chemików, związki prawoskrętne i lewoskrętne takiej nierównoprawności nie mają. Poszukiwanie jakiejś przewagi *R*-enancjomeru nad *S*-enancjomerem przy pominięciu by nam przecież wykłady „o wyższości Świąt Bożego Narodzenia nad Świątami Wielkiej Nocy”. Ale czy rzeczywiście? Jak czytamy u Eliela, jeśli dwa podstawniki w centrum chiralności różnią się między sobą tylko konfiguracją, to „the sequence $R > S$ is followed”. A więc *R*-podstawnik jest jednak starszy (silniejszy, lepszy) od *S*-podstawnika! Przecież ustalający zasady nomenklatury stereochemicznej równie dobrze mogli przypisać pierwszeństwo *S*-podstawnikowi. A przecież w sposób zapewne nieświadomiony ulegli presji pradawnej tradycji kulturowej, przyśądżając pierwszeństwo temu „prawemu”. Nieświadomie ulegli presji wiekowego dziedzictwa kulturowego.

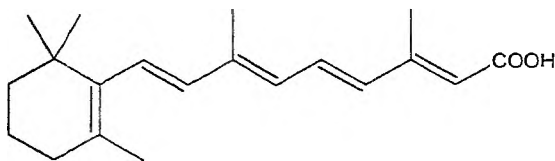
W ogóle, jeśli chodzi o zawody „uczone”, to równoprawnie traktują prawą i lewą rękę chyba tylko chirurdzy. Opowiadał mi kiedyś dawny mój student, a potem chirurg-ginekolog, który zdobył mocną pozycję i spory majątek w Waszyngtonie, o początkach swojej zawodowej kariery. O tym jak rozpoczynał specjalizację u znanego warszawskiego profesora. Ten przy pierwszym spotkaniu powiedział mu: jutro zgłosi się pan u mnie, ale ogolony lewą ręką. I nie bez satysfakcji obejrzał nazajutrz liczne skaleczenia na twarzy mojego rozmówcy. – No, nieźle, nieźle – orzekł – ćwiczć dalej. Lewą ręką musi pan mieć tak samo sprawną jak prawą. Dodajmy nawiasem, że „prawy bok” operującego chirurga to zawsze prawy bok pacjenta a nie operatora.

Jak już wspomnieliśmy wyżej, mózg ludzki cechuje asymetria, jeśli chodzi o lokalizację obszarów sterujących określonymi czynnościami człowieka. Asymetrycznie rozmieszczone są też jego wewnętrzne organy. Serce jest przesunięte swoim narożem w lewą stronę. Jelita zwinęte w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara, tworzą coś w rodzaju lewoskrętnej helisy. Itd. Na zewnątrz zaś ciała zwierzęce wykazuje cechy symetrii zwierciadlanej swojej lewej i prawej połowy. Jak się okazuje, ta symetria odgrywa u zwierząt istotną rolę w doborze płciowym. Liczne doświadczenia, prowadzone na ptakach, ale i na owadach, wykazują, że samiczki wybierają samców o bardziej symetrycznym rozmieszczeniu ornamentów seksualnych. Panuje przekonanie, że w ten sposób dowiadują się (owe samiczki) o jakości genomu partnera. Symetria rozmieszczenia ornamentów świadczyć ma o braku wad wrodzonych w materiale genetycznym samca. [6] Ale wyrażane jest też zdanie, że takie preferencje samic są tylko ubocznym produktem procesu selekcji w toku wybierania partnera [7].

A w ogóle – nic nowego pod słońcem. Bo przecież już dawno temu pisał Schopenhauer: „nic nie odstręcza nas bardziej niż koślawa postać: nawet najpiękniejsza

twarz tego nie zrekompensuje (...) szczególnie silnie reagujemy na każdą dysproporcję w budowie szkieletu, np. na tułów zbyt krótki, figurę koślawą, krótkie nogi, itd.” [8]. I o tym filozofie mówi się, że nie doceniał piękna świata!

Jak wskazują najnowsze badania, symetria ciała zwierzęcego kształtuje się w następstwie zsynchronizowanego odkładania się bloków komórek epithelialnych, nazywanych somitami (*Somites*), po obu stronach osi ciała. Formowanie somitów jest zaś procesem rytmicznym, kierowanym przez oscylacyjnie działający zegar biologiczny. [9] I otóż, działanie tego zegara można zakłócić blokując u embrionów produkcję kwasu retinowego [10]:



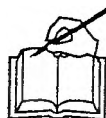
Rysunek 2. Kwas retinowy

Prowadzi to do desynchronizacji procesu wytwarzania somitów i zakłóceń w modelowaniu lewej i prawej strony ciała embrionu. Nie pierwszy raz widzimy, jak wielkie mogą być następstwa działania małych cząsteczek.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] Ch. McManus, *Right hand, left hand. The origins of asymmetry in brains, bodies, atoms and cultures*, London 2002.
- [2] I.Z. Siemion, *Notatki chaotyczne XXXIV. O pochodzeniu homochiralności ziemskiej i o dichroizmie magnetochiralnym*, *Wiadomości Chem.*, 2001, **55**, 583–591.
- [3] J. Campbell, *Zwoje znad Morza Martwego rozszyfrowane*, Wyd. Amber, 1998.
- [4] K. Modzelewski, *Barbarzyńska Europa*, Warszawa 2004
- [5] W. Loziński, *Prawem i lewem. Obyczaje na Czerwonej Rusi*. T. 1, *Czasy i ludzie*. Lwów 1913, s. 279–280.
- [6] M. Enquist, A. Arak, *Symmetry, beauty and evolution*, *Nature*, 1994, **372**, 169–172.
- [7] R.A. Johnstone, *Female preference for symmetrical males as a by-product of selection for male recognition*, *Nature*, 1994, **372**, 172–175.
- [8] A. Schopenhauer, *Świat jako wola i przedstawienie*. T. 2, PWN, Warszawa 1995, s. 776.
- [9] O. Pourquie, *The segmental clock: converting embryonic time into spatial pattern*, *Science*, 2003, **301**, 328–330.
- [10] J. Vernet, O. Pourquie, *Retinoic acid coordinates somitogenesis and left-right patterning in vertebrate embryos*, *Nature*, 2005, **435**, 215–217.

KRONIKA



16th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OLEFIN METATHESIS AND RELATED CHEMISTRY (POZNAŃ, 07–12.08.2005) i 5th INTERNATIONAL SCHOOL ON MOLECULAR CATALYSIS (POZNAŃ–ROSNÓWKO, 12–16.08.2005)

W sierpniu 2005 roku, w Poznaniu odbyły się dwie światowej rangi imprezy naukowe zorganizowane przez Zespół Profesora Bogdana Marcińca z Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, tj. „16th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry” (07–12 sierpnia) oraz postsympozjalna szkoła „5th International School on Molecular Catalysis” (12–16 sierpnia). Intencją połączenia Sympozjum ze Szkołą było wykorzystanie obecności w Polsce wybitnych uczonych z całego świata do szkolenia doktorantów i młodych pracowników nauki w dziedzinie katalizy kompleksami metali. Stanowi ona podstawę wiodącego kierunku światowych badań chemicznych jakim jest poszukiwanie oryginalnych dróg syntezy (w oparciu o procesy katalityczne) molekularnych i makromolekularnych (polimery) związków chemicznych o specjalnych właściwościach tzw. *fine chemicals* i *chemical specialties*, które są prekursorami materiałów i biomateriałów.

W Polsce ten obszar aktywności naukowej reprezentuje najwyższy poziom międzynarodowy. Warto podkreślić, że syntezy wyspecjalizowanych chemikaliów w oparciu o reakcje katalityczne, będące przedmiotem w/w Sympozjum i Szkoły, są podstawą funkcjonowania zarówno Centrum Zaawansowanych Technologii Chemicznych powołanego w kwietniu 2004 decyzją MNiI, jak i interdyscyplinarnej sieci naukowej „Związki metaloorganiczne i koordynacyjne w syntezie chemikaliów i materiałów o specjalnych zastosowaniach”. Również ogłoszony przez Komii-

tet Badań Naukowych priorytetowy kierunek badawczy (w ramach „Foresight”) „Zdrowie i życie” – uwzględnia opracowanie syntez tego typu specjalnych chemicznych związków.

„**International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry**” jest organizowane co dwa lata i ma na celu wymianę najnowszych osiągnięć i idei dotyczących metatezy olefin i pokrewnych procesów polimeryzacji w szerokim międzynarodowym środowisku badaczy. Sympozja skupiają wybitnych ekspertów, liderów wiodących grup badawczych jak również mniej doświadczonych, młodszych pracowników naukowych oraz studentów studiów doktoranckich i odgrywają ważną rolę w integracji środowiska.

Od 1976 roku odbyło się 15 sympozjów. w Europie, USA i Japonii. Powierzenie zaszczytnego prawa organizacji sympozjum grupie badawczej pod kierunkiem Profesora Bogdana Marcińca stanowiło wyraz uznania dla dorobku polskiej katalizy i chemii metaloorganicznej.

W Sympozjum uczestniczyło ponad 150 uczestników z 23 krajów. Program naukowy obejmował 24 wykłady plenarne i proszone, 20 krótkich prezentacji ustnych oraz 59 komunikatów posterowych. Wykłady plenarne i proszone zostały wygłoszone przez największe autorytety w swoich dziedzinach. Obecni byli m.in. Profesorowie Robert H. Grubbs, Richard R. Schrock – **tegocroczni laureaci Nagrody Nobla!** oraz Siegfried Blechert, Toshio Masuda, Pierre Dixneuf, Kenneth Wagener, Jean-Marie Basset, Steven Nolan, Franz Stelzer a także Krzysztof Matyjaszewski, laureat polskiego Nobla, piąty na liście cytowań.

Zakres tematyczny wszystkich wystąpień obejmował zagadnienia związane z chemią metaloorganiczną (synteza, struktura i reaktywność kompleksów karbenowych metali przejściowych) katalizą (projektowanie nowych katalizatorów, mechanizmy reakcji metatezy i polimeryzacji metatetycznej) oraz syntezy (zastosowanie procesów metatezy w syntezie organicznej oraz w otrzymywaniu polimerów i nowoczesnych materiałów).

Wykłady wygłoszone w czasie Sympozjum zostaną opublikowane w specjalnym zeszycie „Journal of Molecular Catalysis” pod redakcją Profesora Marcińca.

Decyzją Międzynarodowego Naukowego Komitetu Doradczego Kolejne Sympozjum zostanie zorganizowane przez Profesora Roberta H. Grubbsa oraz Materia Inc. i odbędzie się w 2007 roku w Kalifornii.

„**International School on Molecular Catalysis**” jest od 1992 roku cyklicznie organizowaną imprezą która na stałe wpisała się już w kalendarz spotkań naukowych specjalistów w dziedzinie katalizy molekularnej.

Główną ideą jaka przyświeca tego typu spotkaniom naukowym w formie Międzynarodowej Szkoły, jest możliwość szerokiego uczestnictwa młodych pracowników nauki z całej Europy, prezentacja swoich wyników badań a w szczególności, poprzez cykl wykładów najwybitniejszych specjalistów z dziedziny katalizy molekularnej, poszerzenie swojej wiedzy w tym temacie. Jednocześnie wymiana poglądów naukowych w tak szerokim gronie pozwala na ujednoczenie programu kształcenia w całej Zjednoczonej Europie.

Inicjatorem i propagatorem tych spotkań jest Profesor Bogdan Marciniak wraz z Zespołem z Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu. W tegorocznej Szkole wzięło udział ponad 100 uczestników z 14 krajów.

Główna tematyka, której została poświęcona szkoła, obejmowała zagadnienia nowych reakcji katalitycznych lub nowych układów katalitycznych znanych procesów oraz aspekty eksperymentalne i teoretyczne, umożliwiające określanie mechanizmów reakcji katalitycznych w szeroko pojętej syntezie organicznej oraz syntezie zaawansowanych materiałów opartej na procesach polimeryzacji (*Organic and Polymer Synthesis and Catalysis*)

W trakcie Szkoły zaprezentowano 28 znakomych wykładów wygłoszonych przez najwybitniejszych uczonych z całego świata (Prof. R. Grubbs, Prof. K. Wagnener, Prof. S. Nolan i Prof. K. Matyjaszewski z USA, Prof. B. James i Prof. D. Fogg z Kanady, Prof. J.M. Basset i Prof. P. Diñeuf z Francji, Prof. P. Eilbracht, Prof. H. Alt, Prof. R. Kempe i Prof. H. Fischer z Niemiec, Prof. G. Van Koten z Holandii, Prof. A. Demonceau z Belgii, Prof. K. Kirchner i Prof. F. Stelzer z Austrii, Dr M. Peruzzini z Włoch oraz Dr. K. Mach z Czech) a także najznakomitszych polskich uczonych zajmujących się tematyką katalizy i syntezy organicznej oraz polimerowej. Ponadto zaprezentowano 52 komunikaty posterowe, a zwąwszy że były one poprzedzone kilkuminutowym wystąpieniem ustnym, przedstawianym przez młodych naukowców, można było w sumie odnotować 80 wystąpień, co jest swoistym rekordem.



Prof. Grubbs wygłasza referat



Prof. Marciniak w rozmowie z Prof. Grubbsem i jego małżonką

Zgodnie z tradycją z poprzednich Szkół, wszystkie wykłady zostaną opublikowane w kolejnym, dziesiątym już tomie w serii „Education in Advanced Chemistry” redagowanej przez Profesorów Bogdana Marcińca i Józefa J. Ziółkowskiego.

W zgodnej opinii wszystkich uczestników obu imprez, Sympozjum i Szkoła zakończyły się dużym sukcesem naukowym i organizacyjnym. Wszyscy jednoznacznie podkreślali bardzo wysoki poziom wszystkich prezentacji (także tych prezentowanych przez młodych pracowników nauki). Na powodzenie konferencji wpłynęła także niczym nieskrępowana, kameralna atmosfera panująca zarówno podczas części oficjalnej jak i nieoficjalnych spotkań, o co starali się zadbać organizatorzy. Sukces ten nie byłby możliwy bez wsparcia finansowego sponsorów m.in. Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, PKN Orlen S.A., Materia Inc., Zakładów Azotowych w Tarnowie Mościcach S.A., Sigma Aldrich Poland, Międzynarodowych Targów Poznańskich, Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego i wielu innych.

Przyszłe Sympozjum nt. metatezy olefin, pomimo licznych głosów za ponownym zorganizowaniem w Poznaniu, odbędzie się w Kalifornii. Jednakże kolejna Szkoła Katalizy Molekularnej zapewne będzie organizowana przez Wydział Chemii UAM, a sukces tegorocznej Szkoły z pewnością wpłynie mobilizująco na Komitet Organizacyjny, aby przyszła, szоста już Szkoła mogła dostarczyć jeszcze większych doznań naukowych i towarzyskich.

Dr hab. inż. Hieronim Maciejewski
Sekretarz ISMC 2005

Dr Cezary Pietraszuk
Sekretarz ISOM 16

**IV-th INTERNATIONAL CONFERENCE ON
ARTHROPODS: CHEMICAL, PHYSIOLOGICAL
AND ENVIRONMENTAL ASPECTS
STEFAN KOPEĆ MEMORIAL CONFERENCE
18–23 WRZEŚNIA 2005, BIAŁKA TATRZAŃSKA,
UNIwersYTET WROCLAWSKI,
WYDZIAŁ CHEMII**

Konferencja naukowa pt. „**IV-th International Conference on Arthropods: Chemical, Physiological and Environmental Aspects**” odbyła się w dniach 18–23 września 2005 w Białce Tatrzańskiej. Wzięło w niej udział 100 uczestników, specjalistów z dziedziny chemii i biologii stawonogów w tym 53 z zagranicy z 19 krajów. W konferencji wzięli również czynny udział doktoranci i studenci, reprezentujący najmłodszą generację zainteresowanych omawianą dziedziną badań. Konferencja uzyskała wsparcie finansowe: Ministerstwa Edukacji Narodowej (MEN), Uniwersytetu Wrocławskiego, Uniwersytetu A. Mickiewicza w Poznaniu, firmy: Fujitsu Comp. (Polska), firmy Polygen comp. Gliwice oraz European Peptide Society.



Uczestnicy Konferencji „IV-th International Conference on Arthropods” w Białce Tatrzańskiej

Przedmiotem konferencji, dedykowanej pamięci polskiego uczonego światowej sławy profesora Stefana Kopcia, uznanego za ojca endokrynologii owadów, były rezultaty najnowszych badań i osiągnięć dotyczących chemii i biologii stawonogów oraz aspektów środowiskowych. Siedmiu wybitnych specjalistów o światowej renomie, zajmujących się badaniem wybranych zagadnień dotyczących stawonogów, przyjęło nasze zaproszenie do wygłoszenia następujących wykładów:

G. Baggermann (Belgia) – „Neuropeptides and their Receptors in *Drosophila melanogaster*”,

J. Giebułtowicz (USA) – „Functions and Biological Clocks in Insect Physiology and Reproduction”.

C. Grimmelikhuijzen (Dania) – „Perspectives on the Creation and Use of Transgenic Insects for Biological Control”,

G. King (USA) – „Spider Toxins and Their Potential for Arthropods Control”,

R. Olszak (Polska) – „Proecological Method in Plant Protection”.

Wykład dedykowany pamięci Stefana Kopcia wygłosił prof. Graham Goldsworthy z W. Brytanii pt. „Old hormones: new tricks”.

Ponadto na konferencji zaprezentowano: 32 komunikaty ustne i 52 komunikatów w formie posterów. Materiały konferencyjne wydano w formie książki gdzie zamieszczono streszczenia doniesień pt. Abstracts. Pełne teksty referatów zostaną opublikowane w czasopiśmie: *Pesticidy/Pesticides*.

Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego i Naukowego

Prof. dr hab. Danuta Konopińska



PCC Rokita SA, należąca do międzynarodowej grupy PCC działającej w branży chemicznej, energetycznej i transportowej, oferującej produkty na wielu rynkach świata i funkcjonującej w oparciu o standardy najwyższej jakości, poszukuje Kandydatów na stanowisko:

INŻYNIER CHEMIK – DORADCA TECHNICZNY

Nr ref. 53/DTR/2005

Miejsce pracy: Brzeg Dolny/Duisburg

Zatrudniona osoba będzie odpowiedzialna m.in. za: doradztwo w prowadzonych projektach inwestycyjnych, nadzór nad inwestycjami, ocenę projektów inwestycyjnych, znajdowanie podwykonawców, doradztwo techniczne, rozwój firmy i kreowanie projektów rozwojowych (konceptyjna praca nad nowymi projektami).

Od Kandydatów oczekujemy:

- wykształcenia chemicznego politechnicznego,
- bieżącej znajomości języka angielskiego,
- minimum kilkuletniego doświadczenia w branży chemicznej,
- umiejętności przygotowywania planów inwestycyjnych,
- znajomości rozwiązań technologicznych w branży chemicznej,
- bardzo dobrych zdolności organizacyjnych i kreatywności,
- łatwości nawiązywania kontaktów interpersonalnych,
- zdolności negocjacyjnych,
- prawa jazdy kat. B.

Mile widziana będzie wiedza poparta doświadczeniem we wdrażaniu rozwiązań organizacyjnych obniżających koszty produkcji.

Osoby zainteresowane ofertą prosimy o przesyłanie życiorysu zawodowego i listu motywacyjnego z podaną nazwą stanowiska oraz z pisemną zgodą na przetwarzanie danych osobowych do celu rekrutacji (zgodnie z Ustawą o Ochronie Danych Osobowych) na adres:

CWB „Partner” Sp. z o.o.
Dział Zarządzania Zasobami Ludzkimi
ul. Sienkiewicza 4, 56-120 Brzeg Dolny
e-mail: rekrutacje@cwbpartner.com.pl

Jednocześnie informujemy, że odpowiemy tylko na wybrane oferty.
Złożonych aplikacji nie odsyłamy.

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

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

Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990, red. Z. Stasicka, cena 25 zł
Z. Kluz, M. Późniczek, *Nomenklatura związków chemicznych Poradnik dla nauczycieli*, cena 10 zł

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

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

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

K. Maruszewski, *Fizykochemia molekuł zamkniętych w zeolitach i sol-zelach*, cena 18 zł

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

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

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

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

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

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

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

Do nabycia jest również książka Z. Ruzewicza *Ludzie i dzieła. Studia nad historią chemii na ziemiach polskich*, wyd. Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, cena 10 zł.

REGULAMIN DLA AUTORÓW

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

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

Pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz obszerne streszczenie w języku angielskim (do 1,5 strony maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście). Należy podać słowa kluczowe w jęz. angielskim i polskim.

Na osobnej kartce prosimy o krótką (maks. 150 słów) notkę z informacją o uprawianej przez Autora tematyce naukowej i przebiegu pracy. Prosimy o podanie tytułu naukowego i miejsca pracy oraz o dołączenie aktualnego zdjęcia. Przesłanie przez Autorów powyższej informacji będziemy traktować jako zgodę na jej publikację.

Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać szczegółów, odsyłając czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego. Maszynopis nie powinien przekraczać 25 stron wraz z tabelami i wykazem piśmiennictwa lub 100 stron, jeśli jest monografią przeznaczoną do druku w „Bibliotece Wiadomości Chemicznych”. Redakcja prosi o dołączenie wersji elektronicznej tekstu pracy wraz z informacją o użytym edytorze.

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

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuł.

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

O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny. **Maszynopisy nie odpowiadające podanym warunkom nie będą przez Komitet rozpatrywane.** Artykuły nie zakwalifikowane do druku Redakcja zwraca, zachowując kopie maszynopisu. Autorzy przeprowadzają jedynie korektę tekstu. Po zakwalifikowaniu pracy do druku nie będą uwzględniane żadne poprawki rysunków.

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

DO CZYTELNIKÓW
„WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

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

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

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

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2006 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 60 zł (składka – 50 zł, prenumerata – 10 zł);
- emeryci, doktoranci oraz studenci płacą 25 zł (składka – 15 zł, prenumerata – 10 zł); a nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą 30 zł (składka – 20 zł, prenumerata – 10 zł).

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

PTCh Warszawa, ul. Freta 16
Millennium BIG BG SA, Nr 5711602202-0000000027202458

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”



SPIS TREŚCI

Lidia BURZYŃSKA: Prof. Zdzisław Zembura	575
Karol KACPRZAK: <i>Click chemistry</i> – czyżby rewolucja w syntezie organicznej? . . .	583
Andrzej WIŚNIEWSKI, Andrzej NOWACKI: Efekt anomeryczny	613
Andrzej DĄBROWSKI, Przemysław PODKOSCIELNY, Zbigniew HUBICKI, Mariusz BARCZAK, Erich ROBENS: Adsorpcja fenoli na węglu aktywnym	639
Jan KALEMBKIEWICZ, Eleonora Socho: Ekstrakcja sekwencyjna metali z próbek środowiskowych	697
Maria KOPACZ, Anna KUŹNIAR: Zastosowanie kwercetyny, moryny i ich sulfono- wych pochodnych w terapii i przemyśle spożywczym	723
Felieton naukowy	
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. LVIII. O prawym i lewym	737
Kronika	745

WNASTĘPNYM ZESZYCIE UKAZĄ SIĘ:

Mariola KUCZER, Danuta KONOPIŃSKA: Gonadotropowe hormony peptydowe owadów	
Irena MALINOWSKA, Marcin DRODZOWSKI, Jacek BOJARSKI: Elektrochromatografia kapilarna i planarna oraz ich zastosowania	
Wiesław KŁŻŁAK: Szkła wodne sodowe. Część I. Otrzymywanie i zastosowanie	
Jacek TYCZKOWSKI, Ewa TYCZKOWSKA-SIEROŃ: W poszukiwaniu fizykochemicz- nych podstaw homeopatii	
Felieton naukowy	
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. LIX.	