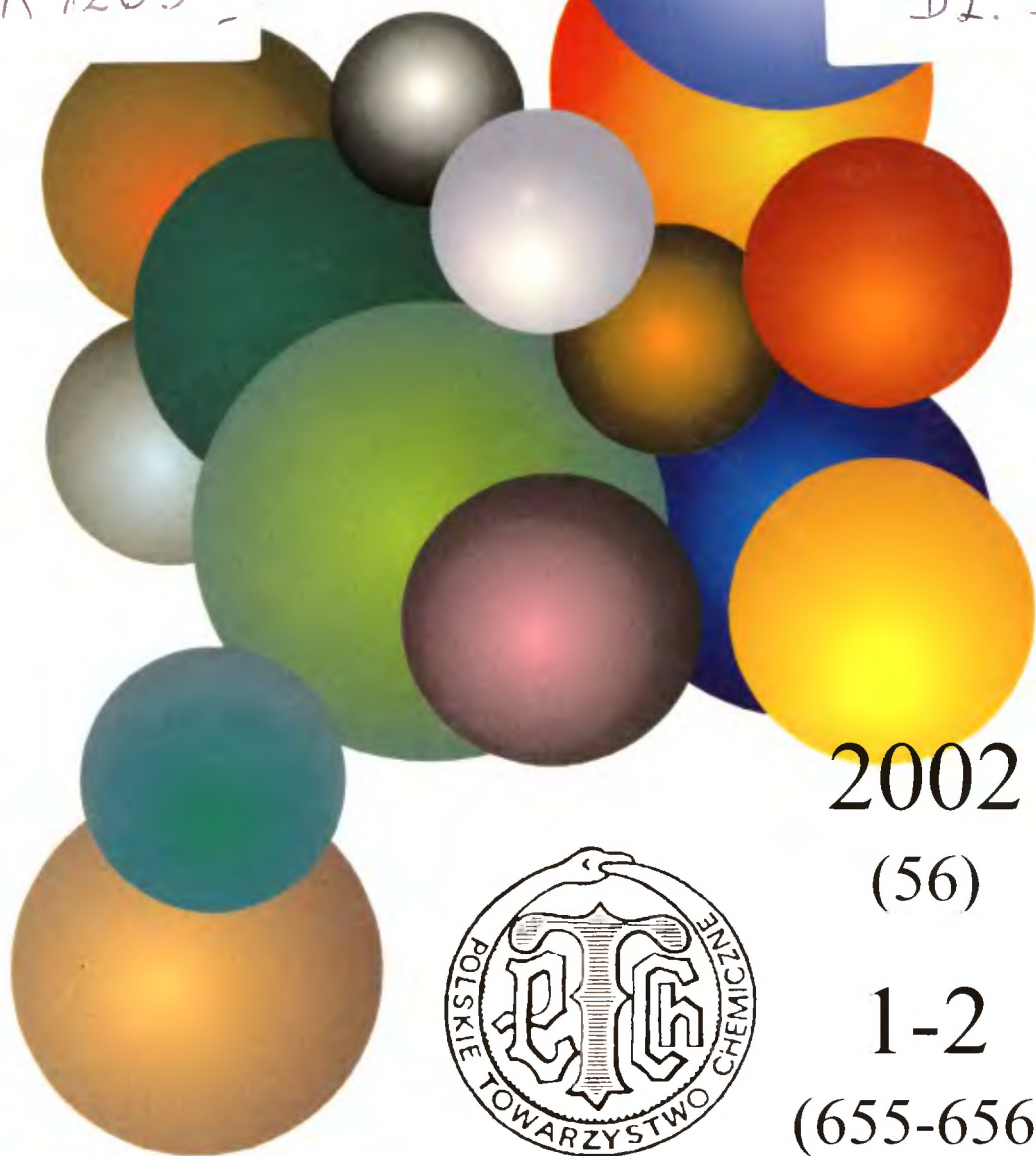


WIADOMOŚCI *chemiczne*

A 1263 II

DI. 3



2002

(56)

1-2

(655-656)



CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez KBN

RADA REDAKCYJNA

RYSZARD ADAMIAK, JERZY BŁAŻEJOWSKI, RYSZARD BODALSKI,
JACEK GAWROŃSKI, ZBIGNIEW HUBICKI, JERZY KONARSKI,
TADEUSZ M. KRYGOWSKI, JANUSZ LIPKOWSKI, JACEK MŁOCHOWSKI,
PIOTR PANETH, STANISŁAW SŁOMKOWSKI, ZOFIA STASICKA

Z REDAKCJĄ STAŁE WSPÓŁPRACUJĄ

HENRYK GALINA (Rzeszów), MAREK K. KALINOWSKI (Warszawa),
BENIAMIN LENARCIK (Bydgoszcz), ZOFIA LIBUŚ (Gdańsk), JAN MAŁYSZKO (Kielce),
BOGDAN MARCINIEC (Poznań), ZOFIA MICHALSKA (Łódź),
ROMAN MIERZECKI (Warszawa), WŁADYSŁAW RUDZIŃSKI (Lublin),
ZOFIA STASICKA (Kraków), JAN SZYMANOWSKI (Poznań), JÓZEF ŚLIWIOK (Katowice)

KOMITET REDAKCYJNY

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

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓLKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel. 375 73 89, tel./fax 322 14 06

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

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2002

REDAKTOR WYDAWNICTWA
AGNIESZKA FLASIŃSKA

ISSN 0043-5104

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w grudniu 2001

Opracowanie edytorskie i typograficzne: Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego Sp. z o.o.

Druk i oprawa: Drukarnia Uniwersytetu Wrocławskiego



CHEMIA NA PRZEŁOMIE WIEKU

CHEMISTRY AT THE TURN OF THE CENTURY

Adam Bielański

*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN
ul. Niazapominajek 8, 30-239 Kraków*

Jest to skrót wystąpienia stanowiącego wstęp do dyskusji na temat „Chemia na przełomie wieku”. Dyskusja odbyła się na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego 27 lutego 2001 r., w przeddzień nadania przez Senat Uniwersytetu Profesorowi Adamowi Bielańskiemu tytułu doktora *honoris causa*.

W dyskusji udział wzięło ok. 70 chemików i fizyków, przede wszystkim wrocławskich (Uniwersytet, Politechnika, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Akademia Medyczna, Akademia Ekonomiczna, Akademia Rolnicza), oraz przedstawiciele środowisk chemicznych Krakowa, Warszawy i Poznania.

W zeszytach 7-8/2001 „Wiadomości Chemicznych” opublikowaliśmy wypowiedź Profesora Jana Klamuta, fizyka z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Redakcja „Wiadomości Chemicznych” chętnie opublikuje inne głosy w dyskusji, której nie uważamy za zakończoną.

*Redakcja
„Wiadomości Chemicznych”*



Prof. dr Adam Bielański studiował chemię na Uniwersytecie Jagiellońskim. Pracę naukową rozpoczął w 1936 r. w Katedrze Chemii Fizycznej i Elektrochemii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. W uczelni tej pracował, z przerwą w okresie wojennym, do roku 1964, kiedy objął Katedrę Chemii Nieorganicznej na Uniwersytecie Jagiellońskim. Od chwili dojścia do wieku emerytalnego zatrudniony jest w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN. Stopień doktora filozofii uzyskał na UJ w 1945 r., tytuł profesora nadzwyczajnego w 1955 i zwyczajnego w 1962. Jego dorobek naukowy obejmuje

180 publikacji z zakresu fizykochemii ciała stałego i katalizy heterogenicznej oraz 3 książki. Dotyczy on m.in. mechanizmu reakcji w fazie stałej, związków między właściwymi elektrycznymi i katalitycznymi półprzewodzących tlenków metali grup przejściowych a postaciami zaadsorbowanego na nich tlenu, nieorganicznych sorbentów, układu $V_2O_5-MoO_3$ jako osnowy katalizatorów do utleniania węglowodorów aromatycznych, katalizy na zeolitach, a także zastosowania widm w podczerwieni do badania chemisorpcji na powierzchni katalizatorów. Obecnie przedmiotem jego badań jest kataliza na heteropolikwasach. Wypromował 28 doktorów. Wielu z nich otrzymało habilitację i stanowiska profesorów. Jest członkiem rzeczywistym PAN i członkiem czynnym PAU, doktorem honorowym Uniwersytetu Wrocławskiego i Akademii Górniczo-Hutniczej.

Jakakolwiek wypowiedź na temat „Chemia na przełomie wieku” musi być z natury rzeczy wypowiedzią bardzo indywidualną, każdy z nas chemików ma własną wizję przeszłości i przyszłości naszej dyscypliny, uwarunkowaną własną drogą naukową i zawodową, własnymi zainteresowaniami i zamiłowaniami.

W moim przekonaniu, w przekonaniu człowieka, który swój romans z chemią zaczynał z początkiem lat 20. ubiegłego stulecia jako gimnazjalista dopuszczany przez zaprzyjaźnionego nauczyciela do penetracji zaczarowanego terenu gimnazjalnego „gabinetu chemicznego”, nie można mówić o chemii wkraczającej w XXI w. bez uzmysłowienia sobie tego postępu, jaki dokonał się w ciągu XX w.

W wiek XX chemia wkraczała, mając opanowane fundamentalne prawa: zachowania materii oraz stosunków stałych i wielokrotnych, których wyjaśnieniem stała się hipoteza atomistyczna Daltona. Prace Avogadra pozwoliły na porównanie mas ciągle jeszcze hipotetycznych cząsteczek oraz na wyznaczanie wielkości nazywanych ciężarem cząsteczkowym i atomowym. Poznała ona większość pierwiastków występujących w przyrodzie i potrafiła je sklasyfikować, formułując prawo okresowości. W drugiej połowie XIX w. najszybsze postępy wykazywała chemia organiczna oparta na teorii strukturalnej Kekulé’go, Van’t Hoffa i Coupera. W wiek XX chemia wkraczała, posługując się dobrze rozwiniętą analizą chemiczną opartą głównie na metodach wagowych i objętościowych, ale też na niedawno zapoczątkowanych metodach fizykochemicznych. Związki między zjawiskami fizycznymi a chemicznymi są już oczywiste, a rolę pośrednika między chemią opisową a fizyką obejmuje chemia fizyczna, w której obrębie rozwija się termodynamika chemiczna i nauka o równowagach chemicznych i fazowych, elektrochemia, kinetyka chemiczna, zapoczątkowane są badania układów dyspersyjnych i zjawisk powierzchniowych. Rozwijający się przemysł chemiczny korzysta coraz częściej z konsultacji uczonych oraz usług wynalazców. W 1900 r. chemia jest nauką ścisłą, ilościową, stosuje w coraz większym stopniu metody matematyczne. Zaznaczają się jej wyraźne powiązania z innymi naukami, zwłaszcza z fizyką, ma wyraźnie określone zadania i opracowane własne metody badawcze, jest w pełni przygotowana do dalszego rozszerzania swoich horyzontów.

Można powiedzieć, że w ciągu wieku XX ogromny postęp całej dziedziny nauk chemicznych dokonywał się w trzech „polach wektorowych”:

1. powstającej i rozwijającej się fizyki atomu i cząsteczki, jej nowych odkryć i teorii, a zwłaszcza zastosowań mechaniki kwantowej do wyjaśnienia struktury cząsteczki,
2. biologii komórki oraz
3. potrzeb techniki i życia gospodarczego modyfikowanych przez kolejne okresy zbrojeń, wojen i pokoju.

Fizyka dostarczyła chemii w XX w. ostatecznych dowodów na realne istnienie atomów i cząsteczek, a rozpoznając strukturę elektronową atomów wyjaśniła prawo okresowe Mendelejewa, wyposażyła chemię w nowe, szeroko przyjęte, metody badania struktury związków chemicznych oraz stworzyła podstawy teo-

rii związków chemicznych. Z drugiej strony fizyka skorzystała z klasycznych metod rozdzielania związków i pierwiastków chemicznych, które pozwoliły na odkrycie oraz wydzielenie polonu i radu. Badając pierwiastki transuranowe, do ich rozdzielania i identyfikacji fizyka wykorzystwała metody chromatografii cieczowej sprawdzone przez chemików zajmujących się chemią lantanowców. Chemia dostarczyła też fizykom wiele materiałów ważnych dla rozwoju fizyki ciała stałego, a zwłaszcza materiałów ultraczystych.

Biologia szukała u chemików pomocy w swoich badaniach komórki jako fabryki chemicznej, rozpoznawania produktów zachodzących w niej reakcji, w określeniu ich struktury i właściwości, co doprowadziło do gwałtownego rozwoju obszaru granicznego, biochemii.

Przemysł chemiczny, po wielkim sukcesie stworzenia nowej, ważnej technologii opartej na badaniach naukowych – mam tutaj na myśli opracowanie syntezy amoniaku z pierwiastków – zyskuje świadomość, że o jego postępie i rozwoju decyduje wykorzystanie wiedzy, badania podstawowe i wdrożeniowe. Oczekuje też nowych impulsów i koncepcji ze strony nauki. Opierając się na nich, tworzy nowe gałęzie produkcji, rozwiązuje problemy, które ostatecznie prowadzą do wzrostu dobrobytu i podwyższenia standardu życiowego w skali światowej.

Na tle tych ogólnych, z zewnątrz pochodzących impulsów i własnych trendów rozwojowych poszczególne działy nauk chemicznych w XX w. dokonują ogromnego postępu.

Chemia nieorganiczna, dzięki powstaniu i rozwojowi chemii koordynacyjnej oraz wprowadzeniu do niej nowoczesnych metod badań strukturalnych i interpretacji teoretycznych, przeżywa swój renesans. Zostają odkryte pozostałe jeszcze pierwiastki naturalne i otrzymane nowe na drodze sztucznej. Rozwijają się chemia boru, krzemu, fosforu, lantanowców i aktynowców, chemia pierwiastków zewnętrzno- i wewnętrzno-przejęściowych, powstaje chemia gazów szlachetnych. Powstaje chemia i fizykochemia ciała stałego.

Chemia organiczna nie traci rozpędu, z jakim weszła w wiek XX, wprowadza liczne metody fizykochemiczne i fizyczne, udoskonala technikę syntezy, wnika coraz głębiej w mechanizm reakcji organicznych. Powstaje i rozwija się chemia makrocząsteczek – chemia polimerów, trwają badania nad strukturą biocząsteczek, podejmowane są próby ich syntezy laboratoryjnej. Do największych osiągnięć nauki XX w. należy rozpoznanie struktury helisy DNA i RNA. Rozwój chemii metaloorganicznej i chemii koordynacyjnej przyczynił się do zaniku ostrych ongiś granic między chemią organiczną i nieorganiczną. Pod wpływem potrzeb gospodarczych rozwija się chemia węgla kamiennego, a przede wszystkim chemia ropy naftowej, która daje podstawy petrochemii zajmującej się otrzymywaniem nowych substancji z ropy naftowej oraz stwarza podstawy nowoczesnego przemysłu rafineryjnego z jego bogactwem produktów: materiałów pędnych i olejów maszynowych.

Chemia fizyczna rozpada się na wiele działów, spośród których każdy na swój sposób służy badaniom w dziedzinie chemii nieorganicznej i organicznej

i każdy wykazuje istotny, ważny postęp. Termodynamika klasyczna oparta na pierwszej i drugiej zasadzie wzbogaca się o tzw. III zasadę termodynamiki, która pozwala na wyznaczenie bezwzględnych wartości entropii. Istotnym postępem jest także stworzenie termodynamiki procesów nieodwracalnych. Rozwija się wysoce precyzyjna kalorymetria i rozliczne jej zastosowania. Elektrochemia wnika coraz głębiej w naturę procesów elektrochemicznych, tworząc nowoczesną teorię elektrolitów oraz teorię potencjału elektrodowego. Ważną rolę odgrywa wynalezienie polarografii, rozwój metod elektrosyntezy, a zwłaszcza perspektywiczne badania ogniw paliwowych.

Do głównych osiągnięć kinetyki chemicznej należą: teoria kompleksu aktywnego, reakcje łańcuchowe, badania reakcji szybkich, w których udało się czas obserwacji ograniczyć do femtosekund, tj. czasu trwania pojedynczego aktu reakcji chemicznej – powstania i rozpadu kompleksu aktywnego. Głęboki wgląd w mechanizm reakcji chemicznych dają także badania wiązek molekularnych. Kataliza hetero- i homogeniczna, będąca w zasadzie działem kinetyki chemicznej, staje się głównym narzędziem przemysłu organicznego, a zwłaszcza przemysłu petrochemicznego. Wiele uwagi poświęca się zjawiskom zachodzącym na granicy faz, układom dyspersyjnym. Prowadzą one do licznych zastosowań praktycznych. Jednym z najnowszych działów chemii fizycznej staje się chemia supramolekularna.

Chemia analityczna, która w XIX w. doprowadziła do rozkwitu metody opartej na pomiarze masy i objętości, w XX w. przekształca się w analizę opartą na metodach fizykochemicznych i fizycznych, wprowadza metody szybkie, a pod naciskiem potrzeb praktycznych, jak ochrona środowiska lub synteza substancji ultraczystych, doskonalą metody oznaczania śladowych ilości substancji w badanych próbkach.

W końcu XX w. chemia jest dziedziną silnie zakotwiczoną w fizyce zarówno teoretycznej, jak i doświadczalnej. Chemia teoretyczna jest działem fizyki teoretycznej rozwiązującym zagadnienia struktury i reaktywności związków chemicznych, statyki i dynamiki procesów chemicznych. W szczególności chemia kwantowa daje teorię wiązań chemicznych i międzymolekularnych oraz teorię kompleksu aktywnego, termodynamika chemiczna pozwala na ilościowe ujęcie stanów równowagi chemicznej i fazowej, opisuje stany nierównowagowe. Równocześnie w swoich badaniach strukturalnych chemia posługuje się dzisiaj niemal wyłącznie fizycznymi metodami eksperymentalnymi: rentgenografią i neutronografią strukturalną, metodami spektroskopowymi w szerokim zakresie widma od nadfioletu do dalekiej podczerwieni, magnetycznym rezonansem elektronowym i jądrowym itd. W tej sytuacji granica między fizyką a chemią uległa całkowitemu zatarciu, a obydwie dyscypliny stały się faktycznie działami wspólnej nauki o strukturze, właściwościach i przemianach materii, obejmującej badania cząstek elementarnych, jądra atomowego, atomów i ich związków chemicznych.

Wiek XX to także okres coraz ściślejszej współpracy nauk chemicznych z przemysłem. Począwszy od lat 80. XIX w. i prac koncernu BASF w Niemczech

coraz bardziej oczywista stawała się różnica między prowadzeniem reakcji w warunkach laboratoryjnych w ilościach gramowych a prowadzeniem tego samego procesu chemicznego w warunkach przemysłowych, w których operuje się ilościami wyrażającymi się w dziesiątkach czy nawet setkach ton w jednej instalacji. Każda „operacja jednostkowa”, jak filtrowanie czy ogrzewanie, staje się osobnym problemem wymagającym dokładnego zbadania. Co więcej, proces przemysłowy musi dostarczyć materiałów, które znajdą nabywcę, a równocześnie właścicielowi fabryki, który ją zbudował, angażując w to przedsięwzięcie swój kapitał, ma dać godziwy zysk, który pozwoli na nowe inwestycje. Przemysł potrzebuje więc specjalistów, inżynierów chemików, odpowiednio przygotowanych do zaprojektowania i prowadzenia procesów i instalacji. Prowadzi to do wyodrębnienia jako określonego działu nauk chemicznych technologii chemicznej: nauki o wytwarzaniu substancji w dużej skali w sposób ekonomiczny i – według obecnych wymagań – zgodny z warunkami ochrony środowiska naturalnego.

Przemysł chemiczny oparty na badaniach naukowych staje się zwłaszcza w drugiej połowie stulecia istotnym czynnikiem decydującym o rozwoju gospodarki globalnej i o poziomie życia milionów ludzi, umożliwia zieloną rewolucję, dostarcza paliw dla komunikacji samochodowej i lotniczej oraz pozwala na coraz efektywniejsze wykorzystanie swoich głównych surowców, ropy naftowej i gazu ziemnego, dostarcza specjalnych materiałów dla elektroniki. Wystarczy wspomnieć o produkcji ultraczystego krzemu, bez którego nie byłaby możliwa współczesna komputeryzacja i utworzenie sieci.

Przewidywanie przyszłego rozwoju chemii i jej zastosowań w XXI w., jak każde przewidywanie przyszłości, jest ryzykowne. Sądzę, że jednak można się pokusić, by patrząc na stan obecny, przewidzieć kierunki badań najbardziej atrakcyjne w ciągu kilku czy kilkunastu nadchodzących lat.

Sądzę, że nauka uzyskała już narzędzie i metody teoretyczne i eksperymentalne pozwalające na głębokie zbadanie elementarnego aktu reakcji chemicznej. Femtochemia pozwala na zebranie informacji o strukturze kompleksu aktywnego przez skrócenie czasu obserwacji do femtosekund. Zastosowanie wiązek molekularnych umożliwia przeprowadzanie reakcji chemicznych pomiędzy cząsteczkami obdarzonymi określonymi energiami. Badania nad naturą kompleksu aktywnego będą też jednym z obszarów zainteresowania chemii kwantowej, która dzięki stosowaniu komputerów o coraz większej mocy obliczeniowej będzie mogła rozpatrywać strukturę coraz bardziej skomplikowanych cząsteczek, cząsteczek o coraz to większej liczbie atomów.

Można sądzić, że utrzyma się nadal rozbudzone w ostatnich latach zainteresowanie materią w stanie rozdrobnienia nanometrycznego. W tym stanie rozdrobnienia (10^{-9} – 10^{-7} m) cząsteczki materii wykazują szczególnie wysoki stosunek powierzchni do objętości, co powoduje, że ich właściwości mogą się znacznie różnić od właściwości ciał o słabo rozwiniętej powierzchni, o właściwościach których decyduje objętość. Przykładem tego mogą być nanokrystaliny metali na nośnikach, nanocząsteczki węgla elementarnego, fulereny, a także „gigantyczne”,

złożone z kilkuset atomów cząsteczki polioksometalanów. Można też przypuszczać, że odkrycie nowej formy węgla molekularnego fulerenów będzie stymulować wznowienie badań nad postaciami innych pierwiastków w stanie rozdrobnienia nanometrycznego.

Nowych, nieoczekiwanych wyników można też oczekiwać w dziedzinie chemii supramolekularnej, badającej układy, w których cząsteczki o wysyconych wartościowościach łączą się dzięki działaniu sił międzycząsteczkowych lub elektrostatycznych, tworząc układy o specyficznych właściwościach. Wiele takich układów poznano, ale można mieć nadzieję, że jeszcze niejeden taki układ dostreżemy w przyrodzie i nie jeden powstanie w laboratorium.

Możemy się spodziewać coraz bardziej spektakularnych syntez chemicznych „na zamówienie”, syntez substancji o warunkach zadanych z góry, a także syntez substancji biologicznie ważnych. Rozwój badań nad przewodzącymi polimerami, półprzewodnikami organicznymi może zaowocować skonstruowaniem nanotranzystorów organicznych. Mam jednak nadzieję, że oprócz syntez „na zamówienie” zawsze będą przeprowadzane syntezы „z ciekawości” będące źródłem spektakularnych odkryć.

W dziedzinie katalizy, jak można sądzić, nadal badania podstawowe będą się koncentrować na rozpoznaniu natury centrów aktywnych, w czym dużą pomoc mogą dać obliczenia kwantowomechaniczne.

Z całą pewnością można stwierdzić, że jeśli chodzi o szeroko pojętą aplikację badań, to chemia stanie wobec konieczności intensywnego udziału w pokonywaniu barier rozwoju gospodarki światowej. Za prof. Marianem Taniewskim* możemy wymienić:

1. barierę energetyczną, ograniczone możliwości wytwarzania energii, które wymuszają zarówno oszczędność w jej zużyciu, jak i w kosztach jej wytwarzania,
2. barierę materiałową wynikającą z ograniczonej ilości dostępnych surowców; narzuca ona oszczędność w użytkowaniu surowców i wszelkich materiałów,
3. barierę ekologiczną, która wymusza powszechne wprowadzenie zasady zrównoważonego rozwoju.

Pokonanie tych barier jest nieodzowne do zapewnienia wyżywienia i godziwego poziomu życia dla rosnącej liczby mieszkańców naszego globu. Przykłady zadań, jakie będą musiały rozwiązać badania chemiczne i przemysł na chemii oparty, podajemy w załączonej tablicy.

W nadchodzących latach wiele zadań wobec chemii może postawić program badań kosmicznych, zwłaszcza związanych z uruchomieniem nowej załogowej stacji kosmicznej. Chemik weźmie udział w badaniach pyłów kosmicznych i górnych warstw atmosfery, być może skorzysta z okazji zbadania niektórych reakcji w warunkach nieważkości, a zwłaszcza skorzysta z wysokiej próżni kosmicznej rzędu $8,9 \times 10^{-6}$ Pa do ustawienia w niej takich urządzeń, jak aparatura do badania wiązek molekularnych, dyfrakcji elektronów, spektrometrii masowej. Już dzi-

* M. Taniewski, *Przemysłowa synteza organiczna – kierunki rozwoju*, wyd. II, Gliwice 1999.

Chemia wobec barier rozwojowych

Bariera energetyczna wymusza oszczędności energii i kosztów jej wytwarzania	Obniżenie temperatury procesów przemysłowych, ogniwa paliwowe, ogniwa słoneczne (materiały), materiały rozszczepialne i składowanie odpadów radioaktywnych
Bariera materiałowa wymusza oszczędności materiałów i surowców	Wzrost efektywności w wykorzystaniu produktów petrochemicznych, nowe katalizatory i procesy katalityczne (wysoka selektywność i aktywność w niskich temperaturach), syntezy z biomasy, w tym materiały pędne z surowców odnawialnych, przerób surowców wtórnych
Bariera ekologiczna wymaga zachowania zasady zrównoważonego rozwoju	Oczyszczanie gazów spalinowych i ścieków, tania masowa produkcja wodoru jako „czystego” paliwa, polimery ulegające biodegradacji, technologia odsalania wody

siaj jest zapraszany do współpracy przy planowaniu przyszłej wyprawy załogowej na Marsa. Entuzjaści takiego programu proponują najpierw wysłanie bezzałogową rakieta pilotowych urządzeń, które korzystając z przywiezionego małego reaktora jądrowego jako źródła energii oraz przywiezionego ładunku wodoru wytworzyłyby z dwutlenku węgla zawartego w marsjańskiej atmosferze metan i wodę, która następnie na drodze elektrolizy zwróciłaby do dalszego wiązania na CH_4 część wodoru oraz wytworzyła tlen. Całość procesu opartego na procesach katalitycznych sprowadziłaby się do reakcji $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$, dając paliwo raketowe na lot powrotny załogi ludzkiej przybywającej następną rakieta obciążoną tylko paliwem potrzebnym na dotarcie do Marsa. Zmniejszenie masy tej rakiety pozwoliłoby na radykalne zmniejszenie kosztów i ułatwiłoby rozwiązania techniczne.

Pozostając w sferze półfantastyki warto zauważyć, że zrealizowanie w skali przemysłowej fuzji wodorowej, dające tanią i „czystą” energię, mogłoby niezmiernie ułatwić zrealizowanie taniej, masowej produkcji wodoru jako najbardziej ekologicznego paliwa przyszłości. Mogłoby też ułatwić odsalanie wody morskiej na wielką skalę, umożliwiając rolnicze zagospodarowanie wielu pustyń tropikalnych.

Niezależnie od dalszego biegu historii i przyszłych odkryć naukowych możemy być pewni, że zawsze znajdą się badacze i inżynierowie pełni entuzjazmu dla naszej dziedziny, gotowi do rozwiązywania nowych problemów naukowych i tworzenia nowych technologii dostosowanych do przyszłych potrzeb gospodarczych, a nauki chemiczne pozostaną nadal istotnym czynnikiem postępu technicznego, gospodarczego i społecznego.

**KWANTOWOCHEMICZNE
METODY PROGNOZOWANIA
SELEKTYWNOŚCI [2 + 3] CYKLOADDYCJI**

**QUANTUM-CHEMICAL METHODS
FOR SELECTIVITY PREDICTION
OF [2 + 3] CYCLOADDITION**

**Radomir Jasiński, Agnieszka Markowska,
Andrzej Barański**

*Instytut Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków*

Abstract

Wstęp

1. Indeksy reaktywności
2. Teoria perturbacji orbitali molekularnych
3. Metoda bis-lokalizacji
4. Analiza hiperpowierzchni energii potencjalnej reakcji
5. Przykłady zastosowań kwantowochemicznych metod prognozowania selektywności reakcji [2 + 3] cykloaddycji nitronów

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Mgr inż. Radomir Jasiński ukończył Politechnikę Radomską w 2000 r. Obecnie jest doktorantem Międzynarodowego Studium Doktoranckiego przy Instytucie Katalizy PAN oraz Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. W ramach pracy doktorskiej zajmuje się problemami reaktywności związków organicznych, a w szczególności regio- i selektywnością reakcji [2 + 3] cykloaddycji z udziałem nitronów i β -podstawionych nitroetylenów. Jest współautorem kilku publikacji.



Mgr inż. Agnieszka Markowska jest absolwentką Politechniki Radomskiej. Po uzyskaniu dyplomu pracowała na stanowisku technologa w Zakładach Garbarskich „Brzeg” S.A. Obecnie jest słuchaczką Międzynarodowego Studium Doktoranckiego przy Instytucie Katalizy PAN i Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Zajmuje się regio- i stereoselektywnością reakcji [2 + 3] cykloaddycji *N*-tlenków nitryli z podstawionymi nitroetylenami. Jest współautorką kilku publikacji.

Prof. dr hab. Andrzej Barański od 1969 r. jest pracownikiem Instytutu Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej. Jego zainteresowania naukowe dotyczą regio- i stereoselektywności cykloaddycji *N*-tlenków nitryli, azydków, estrów nitronowych kwasów oraz nitronów z nitro- i krzemioalkenami, reakcji nukleofilowego podstawienia w związkach azaaromatycznych, chemii ftalocyjanin oraz zastosowań numerycznych metod chemii kwantowej w prognozowaniu reaktywności związków chemicznych. Jego dorobek naukowy liczy przeszło 100 publikacji.

ABSTRACT

In general, quantum-chemical methods for prediction of the outcome of cycloaddition reactions can be classified into three groups, depending on the particular reaction steps. The least used first group comprises the reactivity indexes which are based on the analysis of stationary states of substrates. The second group contains the indirect methods of determination of activation energy, such as PMO, FMO and BL. The third group includes the methods relying on finding and characterization of critical structures on the corresponding potential energy hypersurface.

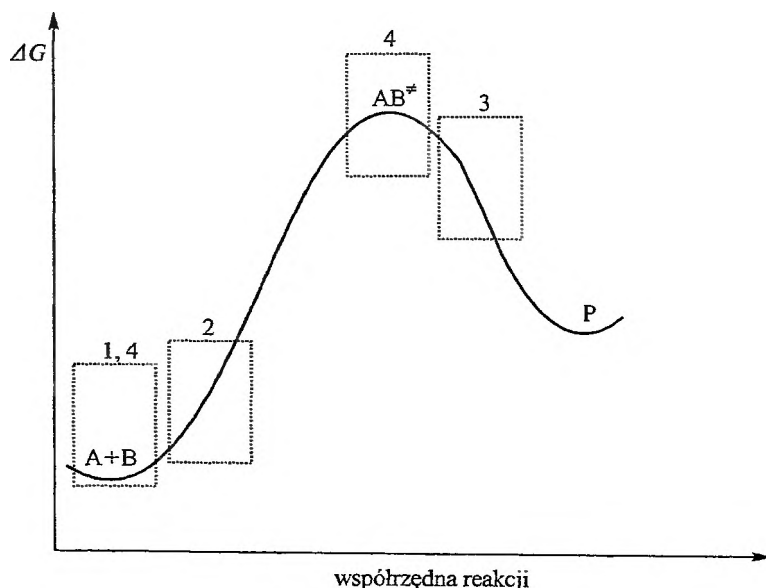
BL and PMO methods can be applied only for the reactions that obey the principle of non-intercrossing of the energy profiles. These methods are mutually complementary and are used for description of different reaction stages of [2 + 3] cycloadditions. In the case of a late transition state, the activation energy is controlled primarily by the electronic effects related to formation of new bonds, rather than by the weak donor-acceptor interactions of substrates that are the basis for PMO and FMO methods. Reverse situation occurs when the activation barrier is controlled by an early transition state whose structure resembles substrates. Despite some reported successes, BL method has not become so popular as PMO. This results probably from the narrower scope of potential applications of the former method compared to the later one as well as from the BL method formalism. BL is used for explanation of specific aspects of [2 + 3] cycloadditions rather than for the reactivity predictions in the literal sense.

Availability of fast computers and advanced quantum-chemical software has caused the [2 + 3] cycloaddition analysis based on localization and characterization of critical points on the potential energy hypersurface to gain popularity in recent years. Such analysis affords information about reactivity of the reagents, reaction mechanism, and regio-, stereo- and periselectivity of practically any kind of reactions. By this method, transition state geometry and its physico-chemical parameters, such as charge distribution, ionization potential, or dipole moment, can be determined. The transition state dipole moment can be used for prediction of the reaction course in solvents of different polarity. Moreover, there are procedures for direct calculations in the presence of a simulated dielectric medium, such as a solvent.

WSTĘP

Ocena reaktywności związków chemicznych należy do najważniejszych zadań chemii kwantowej. W ciągu ostatnich dwóch dziesięcioleci stosowana chemia kwantowa wyszła z okresu stagnacji i znajduje się obecnie w stadium intensywnego rozwoju. Dwa osiągnięcia w pokrewnych dziedzinach uczyniły możliwym to odrodzenie. Po pierwsze, dostępne stały się szybkie komputery oraz bardziej zaawansowane algorytmy kwantowochemiczne, co stworzyło możliwość obliczeń dużych cząsteczek [1, 2]. Drugie osiągnięcie związane jest z głębszym zrozumieniem fizycznej istoty wiązań chemicznych.

Do końca lat 60. do korelacji danych dotyczących reaktywności chemicznej dostępne były jedynie modele statyczne i dynamiczne, zwane w chemii kwantowej indeksami lub deskryptorami reaktywności. Indeksy w chwili obecnej są najprostszymi wskaźnikami reaktywności cząsteczek [3, 4]. Mimo rozwoju bardziej zaawansowanych metod, nadal mają one istotne znaczenie w wielu dziedzinach chemii [5–8]. Nie mają jednak większego zastosowania w prognozowaniu reaktywności addentów w reakcjach [2 + 3] cykloaddycji. Do tego celu znacznie częściej wykorzystuje się metody pośrednio lub bezpośrednio określające energię aktywacji. Do pierwszej grupy należą metody oparte na perturbacji molekularnych orbitali [9–11] oraz metoda bis-lokalizacji [12, 13]. Bezpośrednie wyznaczenie bariery aktywacji polega na lokalizacji i identyfikacji struktur krytycznych na hiperpowierzchni energii potencjalnej reakcji [14]. Ta grupa metod jest obecnie najbardziej uniwersalna i najbardziej zaawansowana teoretycznie.



Rys. 1. Obszary opisu reagującego układu charakterystyczne dla: 1 – statycznych indeksów reaktywności, 2 – teorii perturbacji MO, 3 – teorii bis-lokalizacji, 4 – metod bazujących na analizie kształtu hiperpowierzchni

Niniejsza praca stanowi kontynuację studiów nad zastosowaniem metod chemii kwantowej w prognozowaniu selektywności reakcji [2 + 3] cykloaddykcji. Poprzednio przedstawiliśmy szczegółową analizę stanu wiedzy w zakresie kwantowochemicznych studiów reakcji z udziałem *N*-tlenku formyloiminy [15] oraz kwasu piorunowego [16]. Obecnie naszym zamiarem jest zaznajomienie czytelnika z istotą fizyczną oraz praktycznymi aspektami wymienionych metod prognozowania. Zostaną one omówione na przykładach reakcji [2 + 3] cykloaddykcji z udziałem nitronów jako 1,3-dipoli, które od lat są obiektem naszych systematycznych badań. Mamy nadzieję, że opracowanie przybliży czytelnikowi możliwości metod chemii kwantowej w zakresie prognozowania selektywności reakcji cykloaddykcji i tym samym przyczyni się do wzrostu zainteresowania nimi chemików-organików w naszym kraju.

1. INDEKSY REAKTYWNOŚCI

W literaturze chemicznej opisano wiele indeksów reaktywności wykorzystywanych do prognozowania przebiegu różnego typu reakcji chemicznych [3, 4, 7, 8]. W pracy [7] Kartitzky podaje ich aż 43. Jednakże do prognozowania selektywności reakcji [2 + 3] cykloaddykcji zastosowanie mają jedynie indeksy miękkości oraz indeksy Fukui [17–21] oparte na teorii funkcjonałów gęstości (DFT) [22].

Zgodnie z teorią miękkich i twardych kwasów (HSAB) Pearsona [23], [2 + 3] cykloaddykcję można traktować jako proces przenoszenia pary elektronowej z substratu będącego donorem elektronów do substratu będącego ich akceptorem. O tym, który z reagentów jest donorem, a który akceptorem, decyduje różnica energetyczna (zwana dalej „szczeliną energetyczną”) między orbitalami frontalnymi substratów (FMO) – najwyższymi zajęтыми (HOMO) i najniższymi wolnymi (LUMO). Aby jednak zastosować teorię HSAB do prognozowania regioselektywności [2 + 3] cykloaddykcji, nie wystarczy określić, który z addentów jest donorem, a który akceptorem elektronów. Należy również znać ich tzw. miękkość oraz twardość. Traktując stan przejściowy jako kompleks donora z akceptorem można oczekiwać, że będzie on szczególnie trwały, gdy obie składowe będą twarde lub obie miękkie.

Zgodnie z teorią funkcjonałów gęstości [22, 23] zmianę energii przy przejściu cząsteczki z jednego stanu podstawowego do innego wyraża równanie:

$$dE = \mu dN + (\rho dv), \quad (1)$$

gdzie μ oznacza elektronowy potencjał chemiczny, N – liczbę elektronów, ρ – gęstość elektronową w stanie podstawowym, v – potencjał wynikający z oddziaływania jąder.

Zależność (1) pozwala dla dowolnej cząsteczki określić całkowitą twardość (η) oraz całkowitą miękkość (S):

$$(d\mu/dN)_v = (d^2E/dN^2)_v = 2\eta = 1/S. \quad (2)$$

Znając potencjał jonizacji (IE) oraz powinowactwo elektronowe (EA) cząsteczki, indeksy S oraz η najczęściej liczy się korzystając z równ. (3) [17-20]:

$$1/2\eta = S = 1/(IE - EA). \quad (3)$$

Dysponując wartościami S , można obliczyć indeks miękkości lokalnej s_k^i dla dowolnego atomu k w cząsteczce, definiowany jako iloczyn miękkości całkowitej oraz indeksu Fukui f_k^i [24]:

$$s_k^i = f_k^i \cdot S, \quad (4)$$

gdzie $i = +$ lub $-$. Ten ostatni uzyskuje się zwykle z zależności wyprowadzonych przez Yanga i Mortiera [25]. Dla atomu k , w cząsteczce z N elektronami mają one postać:

$$f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad \text{dla reakcji nukleofilowych}, \quad (5)$$

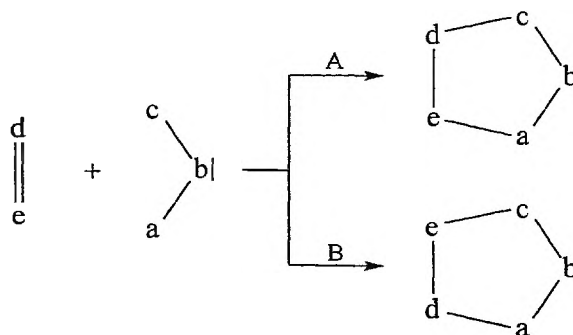
$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad \text{dla reakcji elektrofilowych}, \quad (6)$$

gdzie q_k oznacza gęstość elektronową na atomie k w anionie ($N+1$), obojętnej cząsteczce (N) oraz kationie ($N-1$).

Indeks lokalnej miękkości wykorzystuje się do prognozowania regioselektywności [2+3] cykloaddycji za pośrednictwem indeksu Δ zaproponowanego przez Gazqueza i Mendezę [26]. Tak np. dla addentów $d=e$ i $a-b-c$ (przy założeniu, że 1,3-dipol ma właściwości nukleofilowe, dipolarofil zaś elektrofilowe) indeksy Δ dla regioizomerycznych ścieżek reakcyjnych A i B zostały zdefiniowane następująco:

$$\Delta_{ed}^{ac} = (s_a^- - s_e^+)^2 + (s_c^- - s_d^+)^2, \quad (7)$$

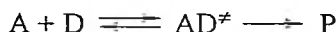
$$\Delta_{de}^{ac} = (s_a^- - s_d^+)^2 + (s_c^- - s_e^+)^2, \quad (8)$$



Preferowana jest ta ścieżka reakcji, dla której wartość indeksu Δ jest mniejsza.

2. TEORIA PERTURBACJI ORBITALI MOLEKULARNYCH

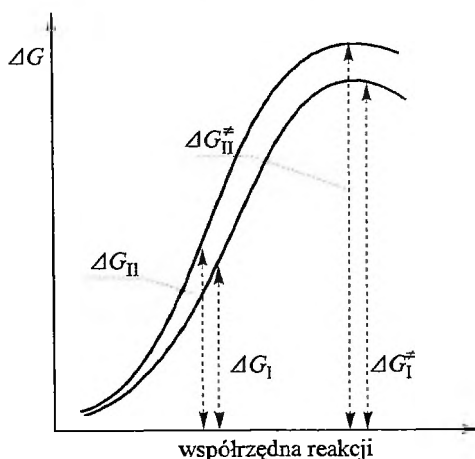
Teoria kompleksu aktywnego [27] zakłada, że reakcję chemiczną charakteryzuje ciągłe przejście konfiguracji cząsteczek od reagentów do produktu. Jedną z wielu możliwych pośrednich form jest stan przejściowy, który tym różni się od substratów i produktów, że znajduje się w maksimum entalpii swobodnej układu. Zmiany entalpii swobodnej podczas elementarnej reakcji można przedstawić w postaci tzw. profilu energetycznego, np. dla reakcji



ma on postać krzywej przedstawionej na rys. 1. W ramach tej teorii o reaktywności cząsteczek decyduje entalpia swobodna aktywacji ΔG^\ddagger .

Jeśli dla strukturalnie podobnych serii związków ulegających reakcjom tego samego typu rozpatruje się profile energetyczne w obszarze przemiany reagentów w kompleksy aktywne ($A + D \rightarrow AD^\ddagger$), to w szacunkowych obliczeniach energii aktywacji można wykorzystać „zasadę nieprzecinania się profili energetycznych” [28, 29]. Zgodnie z nią dla homogenicznych serii związków ulegających tej samej reakcji proporcje energii w dowolnych odnośnych punktach krzywych energetycznych (rys. 2) są w przybliżeniu równe proporcjom energii odpowiednich kompleksów aktywnych:

$$\frac{\Delta G_{II}}{\Delta G_I} \approx \frac{\Delta G_{II}^\ddagger}{\Delta G_I^\ddagger} \quad (9)$$

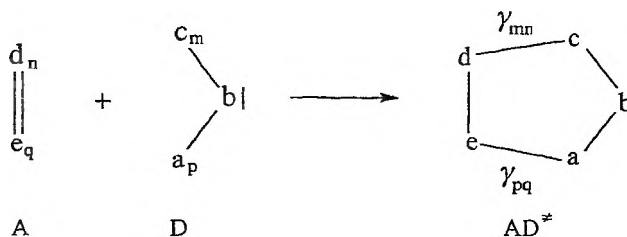


Rys. 2. Zasada nieprzecinania się profili energetycznych reakcji

Wynika z tego, że do oceny względnej wartości energii aktywacji wystarczy znać metodę oceny początkowych nachyleń profili energetycznych. Taką możliwość daje teoria perturbacji molekularnych orbitali (PMO) [28, 30]. Jak

każda metoda perturbacyjna, również PMO opisuje układ poprawnie, tylko przy niewielkim zaburzeniu (perturbacji) układu reakcyjnego. Konsekwencją tego jest ograniczony zakres jej zastosowań, który obejmuje jedynie reakcje o wczesnych stanach przejściowych, tzn. takich, w obrębie których struktury substratów nie uległy znaczącym zmianom. Ponieważ większość reakcji cykloaddycji zachodzi przez wczesne stany przejściowe [31], teorię PMO można wykorzystać do ich opisu.

Zgodnie z teorią PMO, w wyniku zbliżania się do siebie cząsteczek swoimi centrami aktywnymi, następuje wzajemne zaburzenie układów wyjściowych. Zaburzenie to prowadzi do zmiany energii elektronów znajdujących się na molekularnych orbitalach (MO) reagentów wskutek rozszczepienia poziomów energetycznych i utworzenia częściowego wiązania. Dla reakcji [2 + 3] cykloaddycji można to przedstawić jako tworzenie kompleksu aktywnego AD^* , gdzie struktury A i D odpowiadają odpowiednio dipolarofilowi i 1,3-dipolowi:



Zmiana energii towarzysząca oddziaływaniu cząsteczek w procesie cykloaddycji może być wyznaczona z równania Salema-Klopmana [28]:

$$E_{\text{PMO}} = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3. \quad (10)$$

Stanowi ono perturbacyjne rozwinięcie drugiego rzędu ze względu na całą rezonansową γ , będącą miarą zaburzenia układu. Pierwszy człon równ. (10) związany jest z wzajemnym odpychaniem zajętych MO. Drugi odpowiada oddziaływaniu kulombowskiemu między reagentami, a trzeci związany jest z transferem elektronów między zajętymi MO cząsteczki jednego substratu a wolnymi drugiego. W przypadku obecności w układzie czterech centrów reakcyjnych, przedstawiają się one następująco:

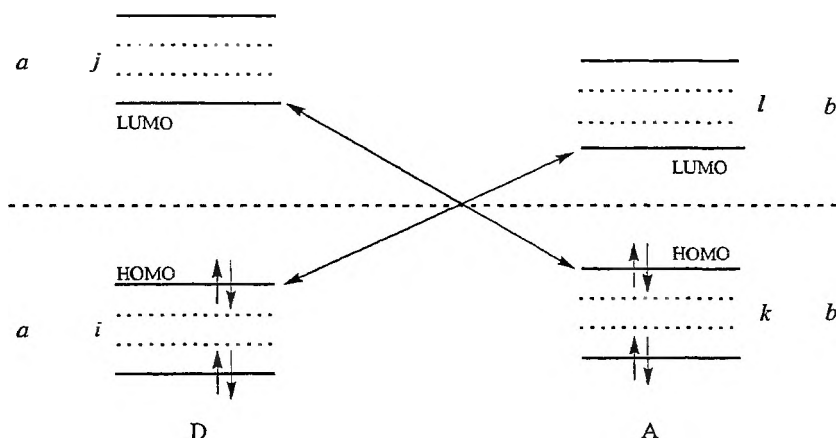
$$\Delta E_1 = \sum_{mn}^{zaj} (q_m^i + q_n^k) \gamma_{mn} S_{mn} + \sum_{pq}^{zaj} (q_p^i + q_q^k) \gamma_{pq} S_{pq}, \quad (11)$$

$$\Delta E_2 = \sum_{x=m,n} \sum_{y=p,q} \frac{Q_x Q_y}{\epsilon_r R_{xy}}, \quad (12)$$

$$\Delta E_3 = 2 \sum_m^{zaj} \left(\sum_n^{nzaj} \frac{(c_m^i c_n^l \gamma_{mn} + c_p^i c_q^l \gamma_{pq})^2}{E_{Di} - E_{Al}} \right) + 2 \sum_n^{zaj} \left(\sum_m^{nzaj} \frac{(c_m^j c_n^k \gamma_{mn} + c_p^j c_q^k \gamma_{pq})^2}{E_{Ak} - E_{Dj}} \right), \quad (13)$$

gdzie: S_{mn} , S_{pq} oznaczają całki nakrywania, R_{xy} – odległość między reagującymi atomami, ϵ_r – stałą dielektryczną ośrodka, q – orbitalną gęstość elektronową na danym atomie, Q – całkowitą gęstość elektronową na danym atomie, c_n , c_q – współczynniki AO centrów aktywnych reagenta A, c_m , c_p – współczynniki AO centrów aktywnych reagenta D, γ_{mn} , γ_{pq} – całki rezonansowe, E_D , E_A – energie odpowiednich MO substratów D i A.

Wielkość E_{PMO} należy traktować jako miarę korzystnych oddziaływań (stabilizacji) w kompleksie AD^\ddagger i, w odróżnieniu od energii aktywacji, jej wyższa wartość sprzyja zachodzeniu reakcji. W przypadku homogenicznych reakcyjnych serii w obliczeniach można pominąć pierwszy człon równ. (10). Jeśli dodatkowo efekty orbitalne znacznie przewyższają elektrostatyczne ($\Delta E_3 \gg \Delta E_2$), wystarczy ograniczyć rozważania do rozpatrzenia wielkości członu ΔE_3 . Pierwszy element równ. (13) wyraża sumowanie wszystkich iloczynów zajętych MO (a_i) elektronodonorowego reagenta i wolnych MO (b_j) elektronoakceptora. Drugi człon równania odpowiada sumowaniu iloczynów wszystkich wolnych MO (a_j) elektronodonorora i zajętych MO (b_k) elektronoakceptora (rys. 3).



Rys. 3. Schemat oddziaływań poziomów orbitalnych substratów w procesie [2+3] cykloaddykcji

Z równ. (13) wynika, że energia stabilizacji zależy od trzech czynników: różnicy energii oddziałujących MO, wielkości współczynników rozwinięcia orbitali atomowych na orbital molekularny (zwanymi dalej współczynnikami AO) aktywnych centrów oraz całek rezonansowych nowo tworzonych wiązań.

Wartości energii orbitali oraz ich współczynników atomowych łatwo uzyskać korzystając z dowolnego programu kwantowochemicznego, bazującego na przybliżeniu orbitalnym [32]. Jeśli ilościowe określenie dwóch pierwszych czynników nie sprawia trudności, to występują one w przypadku wyznaczania całek rezonansowych. W tym celu korzysta się z algebraicznej zależności między γ_{ij} a całką nakładania S_{ij} [33]. Jednak całka nakładania jest w dużym stopniu uzależniona od odległości między oddziałującymi atomami. Dlatego też ważne jest

określenie dystansu dzielącego reagenty w modelu perturbacyjnym. Za uzasadnione uznaje się odległości 2,5–3,5 Å [34–36]. Nie ma jednak jednoznacznie określonej zalecanej wartości [11, 37, 38].

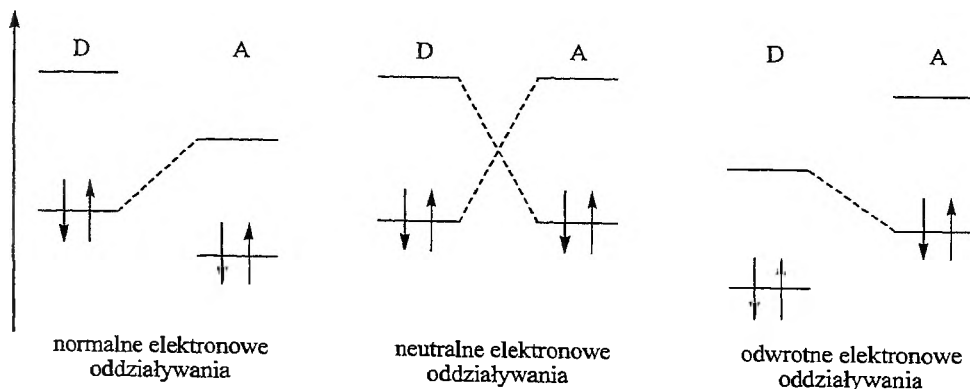
Największy wkład w energię stabilizacji wnoszą oddziaływania frontalnych orbitali molekularnych, ponieważ mają one najmniejszą różnicę energii (najmniejsza wartość mianownika równ. (13)). Stało się to podstawą wprowadzenia metody FMO [39, 40], będącej uproszczeniem metody PMO i uwzględniającej tylko oddziaływania orbitali frontalnych. Pozwala to na dużo łatwiejsze liczenie wartości ΔE_3 , gdyż sumowanie w równ. (13) ogranicza się do czterech orbitali:

$$\Delta E_3 = 2 \left(\frac{(c_m c_n \gamma_{mn} + c_p c_q \gamma_{pq})^2}{E_{D_{\text{HOMO}}} - E_{A_{\text{LUMO}}}} + \frac{(c_m c_n \gamma_{mn} + c_p c_q \gamma_{pq})^2}{E_{A_{\text{HOMO}}} - E_{D_{\text{LUMO}}}} \right). \quad (14)$$

Metoda FMO ze względu na obrazowość i prostotę obliczeń jest stosowana o wiele częściej niż PMO. Jak wiadomo [41], w miarę zbliżania się układu reakcyjnego do stanu przejściowego wartość współczynników AO substratów dąży do $1/\sqrt{2}$. Dlatego też, w przypadku równości całek rezonansowych równanie (14) można sprowadzić do postaci:

$$\Delta E_3 \sim \left(\frac{1}{E_{D_{\text{HOMO}}} - E_{A_{\text{LUMO}}}} + \frac{1}{E_{A_{\text{HOMO}}} - E_{D_{\text{LUMO}}}} \right). \quad (15)$$

Gdy jedna ze szczelin energetycznych jest wyraźnie większa ($\Delta\Delta E > 1$ eV), to można jej nie uwzględniać w obliczeniach ΔE_3 , co stanowi kolejne uproszczenie równania Salema-Klopmana. Oddziaływania FMO z mniejszą szczeliną energetyczną nazywane są oddziaływaniami sterującymi. W zależności od wzajemnego ułożenia FMO 1,3-dipola i dipolarofila Sustmann [42] podzielił reakcje [2 + 3] cykloaddycji na trzy typy (rys. 4).



Rys. 4. Oddziaływania orbitali frontalnych dla trzech typów reakcji [2 + 3] cykloaddycji

W pierwszym przypadku energia stabilizacji może być oszacowana na podstawie pierwszego członu równ. (15). W reakcjach typu „neutralnego” w obliczeniach należy uwzględnić obydwa człony. Gdy występują tzw. odwrotne elektro-oddziaływania, można ograniczyć się tylko do drugiego członu równania.

Mimo że wartości współczynników AO nie mają znacznego wpływu na szybkość reakcji, to jednak zgodnie z równ. (13), decydują one o jej regioselektywności. Jest to związane z tym, że chociaż ich wartości zbliżają się do $1/\sqrt{2}$ w obrębie stanu przejściowego, to jakiegokolwiek odchylenia od tej wartości odzwierciedlają różnice obecne pomiędzy nimi w substratach [41]. Alternatywnie można przyjąć, że reagenty zyskują odpowiednią orientację już wtedy, gdy wartości współczynników c_i są jeszcze wystarczająco zróżnicowane. Postać równ. (13) pozwala na jakościowe stwierdzenie, że preferowany będzie regioizomer, w którym oddziałują ze sobą atomy o mało różniących się współczynnikach c_i . Należy jednak pamiętać, że w przypadku dużych różnic między γ_{mn} i γ_{pg} to właśnie wartości całek rezonansowych mogą zdecydować o przebiegu reakcji.

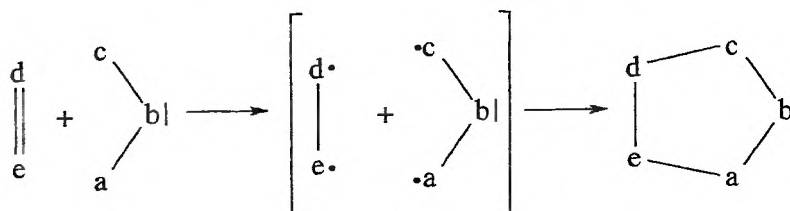
Metoda PMO znajduje również zastosowanie w opisie innego aspektu reakcji [2 + 3] cykloaddycji zwanego periselektywnością [31, 43]. Dotyczy on reakcji, w których dipolarofil ma kilka wiązań wielokrotnych, a co za tym idzie, kilka różnych centrów aktywnych. Metoda PMO pozwala określić, które z nich będzie brało udział w reakcji, a jest to zależne, podobnie jak w przypadku prognozowania regioselektywności, od wartości współczynników AO. Niestety, metoda PMO nie pozwala prognozować stereoselektywności reakcji.

W podsumowaniu należy zwrócić uwagę, że wprowadzanie kolejnych uproszczeń w obrębie teorii perturbacji znacznie ułatwia obliczenia, nie może być jednak czynione automatycznie. To, z jakiej postaci wzoru (10) należy skorzystać w konkretnym przypadku, wiąże się ściśle z charakterem badanej reakcji.

3. METODA BIS-LOKALIZACJI

Gdy reakcja przebiega przez późny stan przejściowy, charakteryzujący się znacznym stopniem rozpadu starych wiązań i utworzenia nowych, metoda PMO nie opisuje poprawnie aktywności reagentów. Bazuje ona bowiem na właściwościach donorowo-akceptorowych substratów, nie uwzględnia natomiast efektu lokalizacji elektronów na centrach reakcyjnych, który odgrywa dużą rolę w przypadku późnych stanów przejściowych. Energia niezbędna do zlokalizowania elektronów na centrach reakcyjnych jest uzależniona od stabilności wyjściowych układów i nosi nazwę energii bis-lokalizacji E_L [12]. Widać tu pewne podobieństwo do indeksu energii lokalizacji L_R [3, 7] używanego w prognozowaniu regioselektywności rodnikowej substytucji węglowodorów aromatycznych.

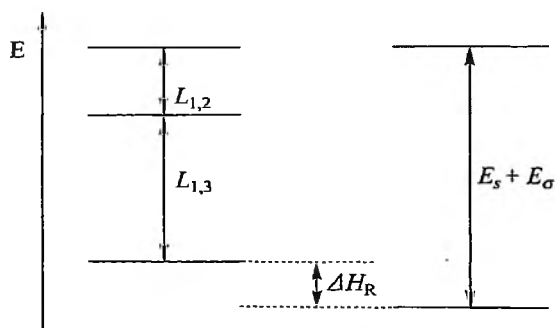
$$E_L = L_{1,3} + L_{1,2}, \quad (16)$$



Według teorii bis-lokalizacji (BL) przebieg reakcji [2 + 3] cykloaddycji jest związany z lokalizacją π -elektronów w 1,3-położeniach dipola i 1,2-położeniach dipolarofila. Lokalizacja elektronów i tworzenie nowych wiązań σ przebiega jednocześnie, dlatego też podejście to nie implikuje przebiegu reakcji przez rodnikowy stan przejściowy. W przeciwieństwie do E_{PMO} energia E_L nie jest miarą stabilizacji stanu przejściowego, lecz przeciwnie, pewną miarą energii aktywacji. Dlatego aktywność cząsteczek jest tym wyższa, im mniejsza jest wartość E_L .

Energia bis-lokalizacji może być obliczona za pomocą najprostszych metod kwantowochemicznych [44]. Istnieje również związek między energiami lokalizacji substratów a entalpią reakcji [12, 13]. Entalpia reakcji cykloaddycji (ΔH_R) jest różnicą (rys. 6) energii bis-lokalizacji (E_L) oraz sumy energii rehybrydyzacji (E_S) i tworzenia nowych σ -wiązań (E_σ):

$$\Delta H_R = E_L - (E_S + E_\sigma). \quad (17)$$



Rys. 5. Zależność energii bis-lokalizacji od entalpii reakcji

Zależność (17) wynika z zasady Bella–Evansa–Polanyi’ego [45]. Opisuje ona związek entalpii reakcji z energią aktywacji, a pewnym oszacowaniem tej ostatniej jest przecież energia bis-lokalizacji.

4. ANALIZA HIPERPOWIERZCHNI ENERGII POTENCJALNEJ REAKCJI

Hiperpowierzchnia energii potencjalnej reagujących cząsteczek (HPEP) niesie w sobie najpełniejszą informację o mechanizmie oddziaływań chemicznych,

które występują w układzie dla różnych warunków wyjściowych (energii układu, względnej orientacji substratów itp.) [14, 46, 47]. Jednak jej konstrukcja nawet dla bardzo prostych układów jest trudna. Do jej zbudowania należy dysponować wartościami energii układu molekularnego dla dowolnej jego geometrii. Energia potencjalna układu zależy od współrzędnych x_i atomów tworzących układ. Liczba stopni swobody dla takiego układu, a tym samym ilość opisujących go niezależnych współrzędnych wynosi $3N-6$, gdzie N oznacza liczbę atomów.

$$E = F(x_1, x_2, \dots, x_{3N-6}). \quad (18)$$

Powoduje to, że HPEP daje się przedstawić graficznie jedynie dla cząstek dwuatomowych. Dla większych układów można uzyskać jedynie jej przekroje, dla ustalonych wartości $3N-4$ współrzędnych. Jeżeli substraty reakcji zawierają np. 10 atomów, to w przypadku nieliniowego układu ich ułożenie w przestrzeni opisują 24 współrzędne x_i . Aby w miarę wiarygodnie określić HPEP, każdą zmienną x należy zadać nie mniej niż w 10 punktach, co powoduje, iż energię należy obliczyć aż 10^{24} razy [46]. Dla dużych układów wyznaczenie pełnej HPEP jest więc praktycznie niemożliwe, ze względu na czasochłonność obliczeń. Jednak do analizy kinetyki czy mechanizmu reakcji, zachodzącej w określonych warunkach, nie ma potrzeby znajomości pełnej postaci HPEP. Wystarczy dysponować informacją tylko o określonych jej fragmentach, odpowiadających przede wszystkim obszarom minimum i punktów siodłowych, określanym mianem punktów krytycznych. Spełniają one warunek konieczny na istnienie ekstremum energii, czyli zerowanie się jej pierwszych pochodnych cząstkowych po każdej zmiennej x_i .

$$\left[\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial E}{\partial x_{3N-6}} \right] = (0, 0, \dots, 0). \quad (19)$$

Rodzaj ekstremum uwarunkowany jest przez wartości własne macierzy drugich pochodnych energii, tzw. Hessjanu (20).

$$H = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_{3N-6}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_{3N-6} \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_{3N-6} \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_{3N-6}^2} \end{vmatrix} \quad (20)$$

W obszarze minimum HPEP macierz H jest określona dodatnio, tzn. wszystkie jej wartości własne są dodatnie. Ponieważ wartości własne macierzy H od-

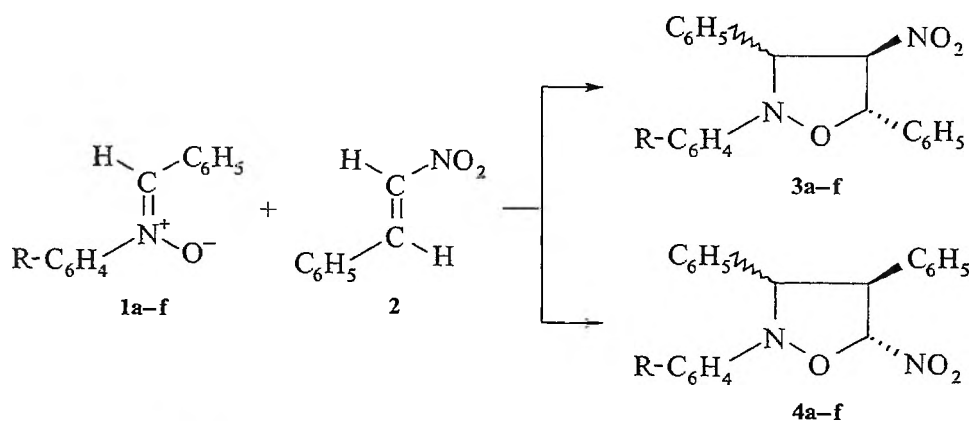
powiadają stałym siłowym normalnych drgań układu, oznacza to, że wszystkie stałe siłowe mają dodatnie wartości i dowolne przesunięcie z tego obszaru HPEP prowadzi do podwyższenia energii układu. W ten sposób obszar minimów HPEP odpowiada stabilnym strukturom. Dla wieloatomowych cząsteczek często występuje kilka konformacji leżących w lokalnych minimach, co utrudnia jednoznaczne wyznaczenie minimum globalnego. Jeżeli macierz H w danym punkcie krytycznym ma jedną ujemną wartość własną, to jest to dowodem istnienia punktu siodłowego i pod względem struktury charakteryzuje stan przejściowy pod warunkiem jednak, że tzw. wewnętrzna współrzędna reakcji [48] prowadzi do jej substratu(ów) i produktu(ów). Jedna ujemna wartość stałej siłowej odpowiada minimum obszaru drgającego układu. Jej wektor, zwany wektorem przejściowym, określa kierunek i symetrię ścieżki reakcji w punkcie przegięcia przy przechodzeniu przez obszar stanu przejściowego. W przypadku procesów z jednym stanem przejściowym (rys. 1) energię aktywacji reakcji można wyznaczyć bezpośrednio z zależności:

$$\Delta E_{\text{akt}} = E_{\text{AB}\ddagger} - (E_{\text{A}} + E_{\text{B}}). \quad (21)$$

Preferowana jest ta ścieżka reakcji, która charakteryzuje się mniejszą wartością ΔE_{akt} . Metoda pozwala prognozować nie tylko regio- i periselektywność, ale także stereoselektywność reakcji.

5. PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ KWANTOWOCHEMICZNYCH METOD PROGNOZOWANIA SELEKTYWNOŚCI REAKCJI [2 + 3] CYKLOADDYCJI NITRONÓW

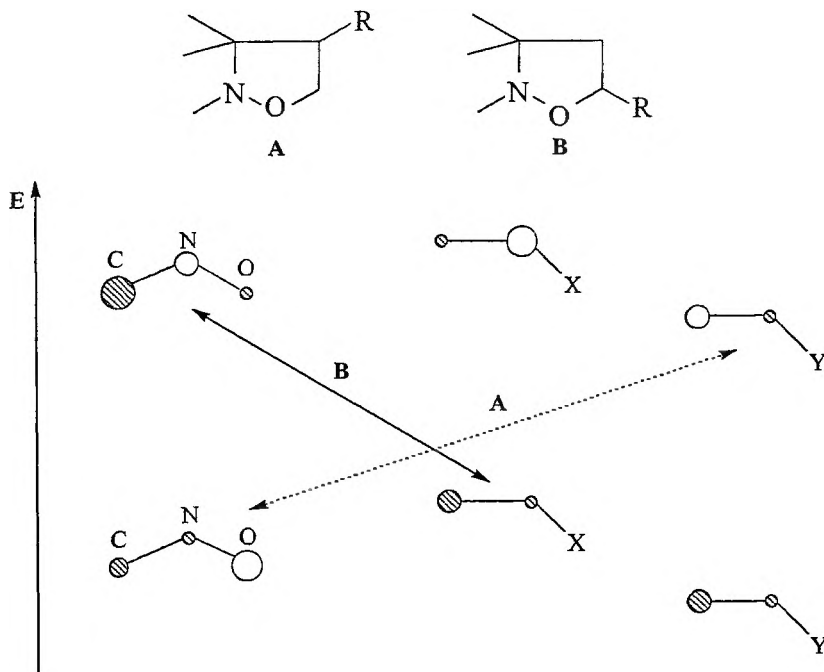
Ocenę regioselektywności reakcji [2 + 3] cykloaddykcji nitronów na podstawie indeksów miękkości przedstawiono w pracy [49].



R = *p*-NO₂ (a), *p*-COOCH₃ (b), *m*-Br (c), *p*-Br (d), *p*-Cl (e), *p*-CH₃ (f)

Jej autor wykazał, że wartość indeksu Δ dla oddziaływań między atomem węgla fragmentu $>C=N(O)-$ nitronów **1a-f** i β atomem węgla nitrostyrenu **2** oraz atomem tlenu nitronów **1a-f** i α atomem węgla nitrostyrenu jest mniejsza niż w przypadku alternatywnych oddziaływań, tj. między atomem tlenu nitronów **1a-f** i β atomem węgla alkenu **2** oraz atomem węgla nitronów i α atomem węgla alkenu. Obliczenia faworyzują zatem ścieżkę prowadzącą do regioizomeru z grupą nitrową w położeniu 4. Dane eksperymentalne w pełni potwierdziły kwantowochemiczną prognozę. Z dwu teoretycznie możliwych regioizomerycznych [2 + 3] cykloadduktów z mas poreakcyjnych wydzielono tylko stereoizomeryczne 2-arylo-2,5-difenylo-4-nitroizoksazolidyny **3a-f**. Jest to jedyny znaleziony w literaturze przykład zastosowania indeksów reaktywności do prognozowania regioselektywności [2 + 3] cykloaddycji z udziałem nitronów. Inne prace wykorzystujące indeks Δ dotyczą cykloaddycji diazoalkanów, azydków oraz tlenków nitryli [19–21].

Znacznie więcej informacji można znaleźć odnośnie wykorzystania teorii FMO i PMO. W szczególności metoda FMO posłużyła do prognozowania regioselektywności reakcji nitronów z R-podstawionymi etylenami [34, 50–53]. W reakcji tej w zależności od charakteru podstawnika R tworzą się dwie regioizomeryczne izoksazolidyny. Podstawniki elektronodonorowe ($R = X$) sprzyjają tworzeniu regioizomerów **B**, natomiast podstawniki elektronoakceptorowe ($R = Y$) regioizomerów **A**. Genezę tego fenomenu łatwo zrozumieć konstruując diagram korelacyjny oddziaływań FMO (rys. 6).



Rys. 6. Oddziaływania FMO dla reakcji nitronów z alkenami

Za pomocą prostych obliczeń łatwo wykazać, że najbardziej korzystne są oddziaływania między centrami aktywnymi z mało różniącymi się współczynnikami atomowymi FMO. Fakt ten stanowi istotę zasady „mały orbital reaguje z małym, duży woli z dużym” [40]. Na diagramach AO przedstawiane są zwykle w postaci graficznej jako okręgi o średnicy proporcjonalnej do wartości ich współczynników atomowych. Taka forma jest najbardziej odpowiednia do rozważań jakościowych. Jak wynika z rys. 5, powstawanie izomeru **B** jest preferowane przez oddziaływanie $LUMO_{1,3-dipol}-HOMO_{dipolarofil}$, a izomeru **A** przy dominacji oddziaływań $HOMO_{1,3-dipol}-LUMO_{dipolarofil}$. Dla podstawników elektrondonorowych sterujące jest oddziaływanie $LUMO_{1,3-dipol}-HOMO_{dipolarofil}$, co powinno preferować tworzenie izomeru **B**. Podobnie jest w przypadku podstawników średnio elektronoakceptorowych, chociaż wówczas oddziaływaniem sterującym może być szczelina $HOMO_{1,3-dipol}-LUMO_{dipolarofil}$. Fakt ten związany jest z niską polaryzacją poziomu HOMO nitronu (niewielka różnica we współczynnikach atomowych dla atomu węgla i tlenu). Odwrócenie regioselektywności następuje zazwyczaj tylko w przypadku podstawników silnie elektronoakceptorowych, gdyż wówczas różnice w energiach $HOMO_{dipolarofil}$ i $LUMO_{1,3-dipol}$ są wystarczająco duże [51, 52].

I tak np. metodę FMO zastosowano w analizie regioselektywności reakcji *N-t*-butylonitronu (**4**) z akrylonitrylem (**5**) i cyjanoacetylenem (**6**) [51].

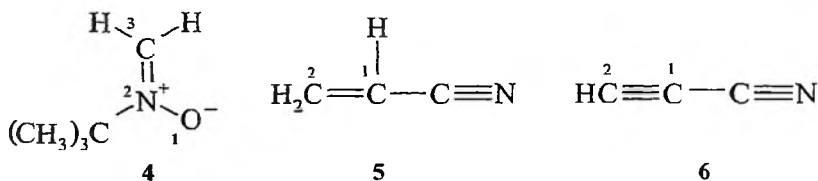
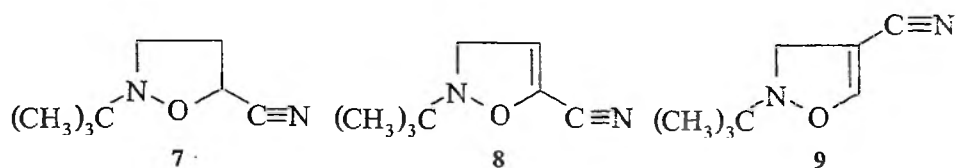


Tabela 1. Parametry orbitali granicznych *N-t*-butylonitronu **4**, akrylonitrylu **5** i cyjanoacetyleny **6**

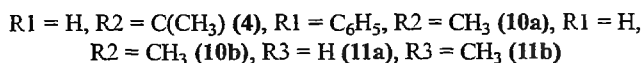
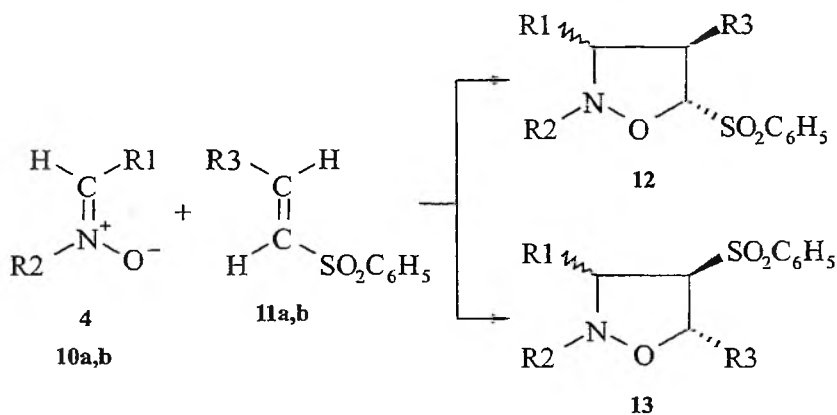
Addent	Orbital	Energia [eV]	c_1	c_2	c_3
4	HOMO	-8,64	-0,70	-	0,69
	LUMO	0,50	0,41	-	0,58
5	HOMO	-10,92	0,54	0,66	-
	LUMO	-0,02	-0,49	0,60	-
6	HOMO	-11,81	0,41	0,57	-
	LUMO	0,01	-0,43	0,56	-

W reakcji związków **4** i **5** szczelina energetyczna $HOMO_{1,3-dipol}-LUMO_{dipolarofil}$ jest mniejsza niż szczelina $HOMO_{dipolarofil}-LUMO_{1,3-dipol}$ (tab. 1). Ze względu jednak na małą polaryzację $HOMO_{1,3-dipola}$ o regioselektywności reakcji decyduje druga para orbitali granicznych. To powoduje, że powstaje *2-t*-butylo-5-cyjanoizokszolidyna (**7**), a nie regioizomer z grupą cyjanową w położeniu **4**.



Cyanoacetylen (**6**) ma prawie taką samą energię LUMO co nityrl **5**, ale jego HOMO leży prawie o 1 eV niżej niż HOMO akrylonitrylu. Dlatego sprzyjające tworzeniu 2-*t*-butylo-cyano- Δ^4 -izoksazoliny (**8**) oddziaływanie HOMO_{dipolarofil}-LUMO_{1,3-dipol} jest słabsze. W rezultacie powstaje mieszanina cykloadduktów **8** i **9** w stosunku 1 : 1.

W pracy [53] obliczono wartości energii stabilizacji dla reakcji nitronów **4** i **10a,b** z fenylalkenylosulfonami **11a,b** w oparciu o równanie Salema-Klopmana z pominięciem członów ΔE_1 i ΔE_2 (tab. 2). Do obliczeń wykorzystano dane uzyskane za pomocą półempirycznej metody CNDO/2. Całki rezonansowe liczone przy założeniu, że substraty są oddalone od siebie o 2,5 Å. Jako indeks regioselektywności zastosowano wielkość $\Delta\Delta E$ definiowaną jako $\Delta E_3^{12} - \Delta E_3^{13}$, gdzie ΔE_3^{12} i ΔE_3^{13} wyrażają energie stabilizacji reakcji tworzenia regioizomerów **12** i **13** liczone ze wzoru (13).



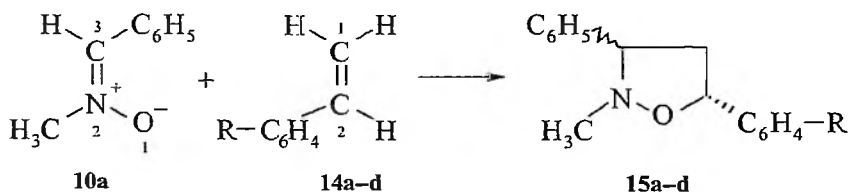
Ustalono, że dla $\Delta\Delta E$ mniejszego od -0,29 kcal/mol powinna powstawać tylko mieszanina stereoisomerów typu **12**, a dla $\Delta\Delta E$ większego od 0,19 kcal/mol mieszanina stereoisomerów typu **13**. Taka różnica w przypadku energii aktywacji nie spowodowałaby całkowitej regioselektywności. Należy jednak pamiętać, że równanie Salema-Klopmana odnosi się do bliskiego substratom punktu na ścieżce reakcji i jest jedynie przybliżoną miarą oddziaływań w stanie przejściowym. W celach porównawczych, dla reakcji **10a** z **11a** autorzy skorzystali rów-

niez z form uproszczonych członu orbitalnego. Obliczenia zgodnie z równ. (14) wskazują, że reakcja powinna prowadzić do izomerów typu 12. Rezultat bliższy wynikom doświadczalnym – prognoza powstawania izomerów typu 13 – uzyskano uwzględniając w obliczeniach jedynie oddziaływanie sterujące, w tym przypadku HOMO_{1,3-dipol}-LUMO_{dipolarofil}. Jak widać, rezultaty obliczeń znalazły potwierdzenie w faktach doświadczalnych tylko w przypadku uwzględniania wszystkich oddziałujących orbitali substratów.

Tabela 2. Wartości $\Delta\Delta E$ oraz doświadczalny stosunek powstających regioizomerów 12 i 13

Substraty	$\Delta\Delta E$ [kcal/mol]	Prognozowany izomer	Stosunek powstających izomerów 12/13
4 + 11b	-0,212	12 + 13	70/30
10a + 11a	-0,160	12 + 13	32/68
10b + 11b	+0,200	13	0/100

W pracy [54] w oparciu o teorię FMO prognozowano regioselektywność reakcji C-fenyl-N-metylonitronu 10a ze styrenami 14a-d. Ustalono, że regioselektywnością steruje oddziaływanie HOMO_{dipolarofil}-LUMO_{1,3-dipol}, co powinno sprzyjać tworzeniu regioizomerów z podstawnikiem arylowym w pozycji 5 pierścienia heterocyklicznego (tab. 3). Rzeczywiście, w cykloaddycji nitronu 10a ze styrenami 14a-d uzyskano jedynie stereoizomeryczne 2-metylo-3-fenyl-5-aryloizoksazolidyny 15a-d [54, 55].

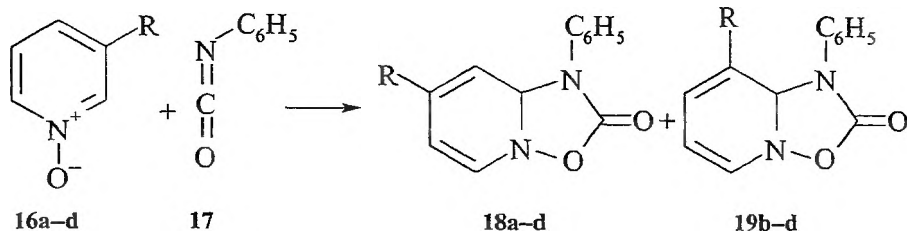


R = H (a), *o*-OH (b), *p*-OH (c), OCH₃ (d)

Tabela 3. Parametry orbitali granicznych C-fenyl-N-metylonitronu 10a i styrenów 14a-d

Addent	Orbital	Energia [eV]	c_1	c_2	c_3
10a	HOMO	-8,50	0,61	-	-0,41
	LUMO	-0,64	0,32	-	0,45
14a	HOMO	-8,84	0,46	0,33	-
	LUMO	-0,10	0,42	-0,27	-
14b	HOMO	-8,58	0,42	0,29	-
	LUMO	-0,13	0,38	-0,23	-
14c	HOMO	-8,53	0,41	0,26	-
	LUMO	-0,13	0,40	-0,26	-
14d	HOMO	-8,54	0,42	0,28	-
	LUMO	-0,09	0,39	-0,24	-

W przypadku [2 + 3] cykloaddykcji *N*-tlenków pirydyny **16a-d** z fenyloizocyjanianem (**17**) można mówić zarówno o regio- jak i periselektywności [56]. W wyjaśnieniu obu aspektów reakcji z powodzeniem wykorzystano metodę FMO.

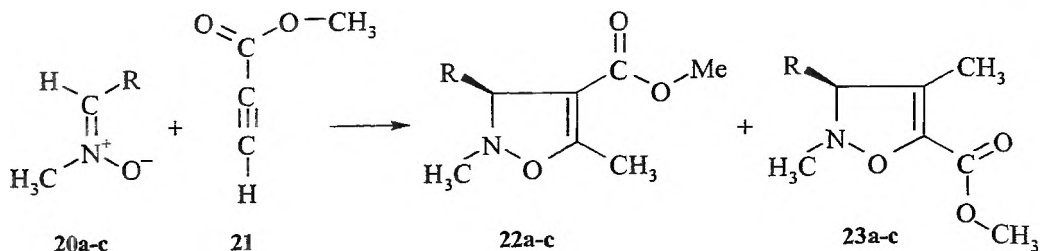


R = H (**a**), CH₃ (**b**), OCH₃ (**c**), Br (**d**)

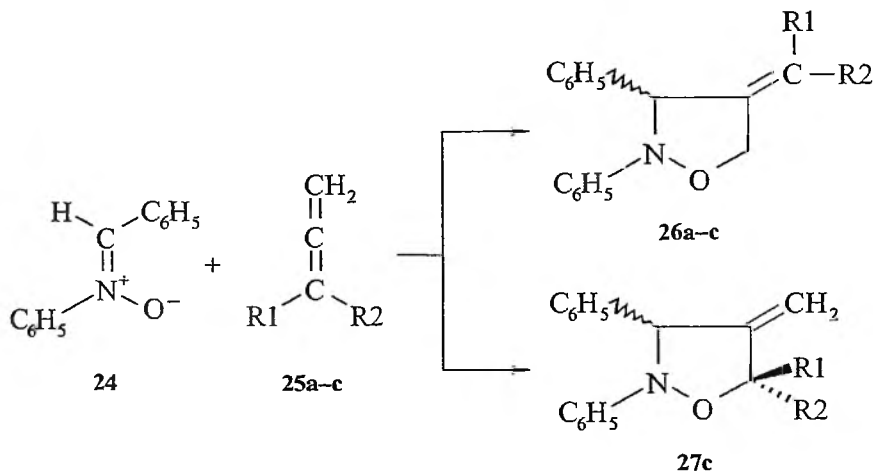
Niezależnie od rodzaju podstawnika w *N*-tlenku pirydyny sterujące jest oddziaływanie HOMO_{dipolarofil}-LUMO_{1,3-dipol}, przy czym preferencja ta maleje ze wzrostem elektronodonorowości podstawnika R. We fragmencie NCO izocyjanianu wartość współczynnika przy AO w HOMO jest większa dla atomu azotu niż tlenu. Oddziaływania kulombowskie są w tym przypadku zbieżne z orbitalnymi i ich sumaryczny wpływ decyduje o obserwowanej periselektywności. Oznaczony doświadczalnie stosunek molowy regioizomerów, $\alpha = [18]/[19]$, zmienia się od wartości 100 do 0,09 w szeregu dla R: H > CH₃ > OCH₃ > Br [56-58]. Biorąc pod uwagę jedynie czynniki steryczne, uzyskane wyniki wydają się zaskakiwać. Wprowadzenie podstawnika do *N*-tlenku pirydyny (**16a**) ze względu na zawadę przestrzenną powinno bowiem sprzyjać powstawaniu regioizomerów **18b-d**. Prognoza regioselektywności oparta na analizie oddziaływań FMO i elektrostatycznych substratów pozostaje w zgodności z danymi eksperymentalnymi. Fakt ten wskazuje na dominujący wpływ efektów orbitalnych i/lub kulombowskich na przebieg badanej reakcji.

W ciągu ostatnich lat ukazało się wiele prac wykorzystujących z dobrym skutkiem metodę PMO do objaśnienia regioselektywności różnych reakcji [2 + 3] cykloaddykcji. Należy jednak zwrócić uwagę na jej ograniczenia. W obrębie metody PMO nie można uwzględnić wpływu czynników sterycznych na przebieg reakcji. I tak w przypadku cykloaddykcji *C*-alkilo-*N*-metylonitronów (**20a-c**) z propargilanem metylu (**21**) [59] tworzą się regioizomeryczne cykloaddukty **22a-c** i **23a-c**. Ich stosunek molowy, $\alpha = [22]/[23]$, maleje ze wzrostem objętości podstawnika od $\alpha = 9$ dla R = C₂H₅ do $\alpha = 0,77$ dla R = C(CH₃)₃.

Wpływ elektronowy wywołany zmianą podstawnika w 1,3-dipolu wydaje się zbyt mały, aby spowodować tak duże różnice regioselektywności. Zgodnie z analizą PMO niezależnie od rodzaju podstawnika R powinny powstawać w przewadze regioizomery **22**. Prawdopodobnie w tym przypadku decydujący wpływ na regioselektywność reakcji mają czynniki steryczne.

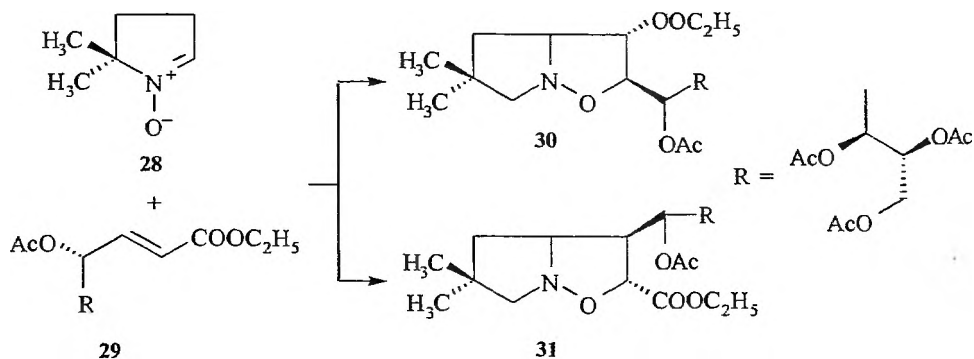


Na podstawie oddziaływań FMO dla reakcji *C,N*-difenylnitronu (24) z allenami 25a-c [60] przewidywano powstawanie izoksazolidyn 26a-c. Prognoza ta wynikała z faktu, że zarówno w HOMO, jak i LUMO allenów współczynniki przy AO terminalnych atomów węgla są kilkakrotnie niższe niż współczynniki przy AO atomów węgla niosących podstawniki R. Dla allenów 25a,b prognoza peryselektywności znalazła potwierdzenie w faktach doświadczalnych, ale w przypadku metoksyallenu (25c) okazała się błędna. W warunkach eksperymentalnych uzyskano nie izoksazolidynę 26c, lecz 27c.



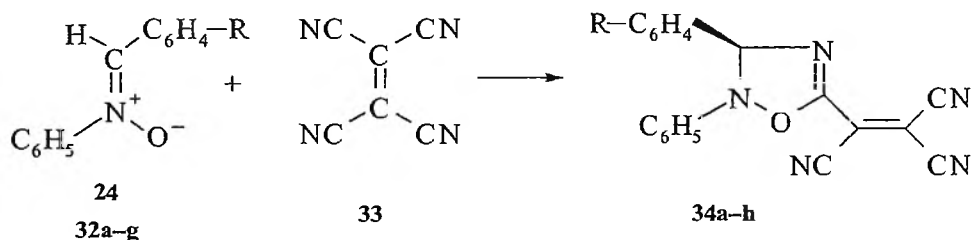
Zdarza się, że decydujący wpływ na regioselektywność [2 + 3] cykloadycji mają nie efekty związane z transferem elektronów między zajętymi orbitalami cząsteczki jednego substratu i wolnymi drugiego, a rozkład gęstości elektronowej na aktywnych centrach reagentów. W pracy [61] dla reakcji *N*-tlenku 2,2-dimetylo-3,4-dihydropirolu (28) i estru 29 na gruncie oddziaływań orbitalnych prognozowano powstawanie regioizomeru 31. Zaniedbanie wpływu oddziaływań elektrostatycznych (człon ΔE_2 w równ. (10)) w omawianym przy-

padku okazało się błędem. Z badań doświadczalnych wynika, iż w reakcji powstaje jedynie regioizomer 30, którego tworzenie preferują właśnie oddziaływania elektrostatyczne.



Interesujące przykłady zastosowań teorii FMO i PMO do objaśnienia regioselektywności reakcji [2 + 3] cykloaddykcji nitryloimin, diazozwiązków, *N*-tlenków nitryli z różnego rodzaju dipolarofilami można znaleźć w pracach [36, 37, 53, 62–66]. Natomiast w pracach [9, 35, 67, 68] przytoczono wyniki obliczeń regioselektywności reakcji cykloaddykcji z udziałem diazometanu, kwasu piorunowego oraz *N*-tlenku formyloiminy uzyskane za pomocą programu PERVAL [11, 35]. Program ten liczy E_{PMO} z rozbięciem na energię oddziaływań kulombowskich (ΔE_2) oraz orbitalnych (ΔE_3). Podobne informacje zawierają prace [53] oraz [66].

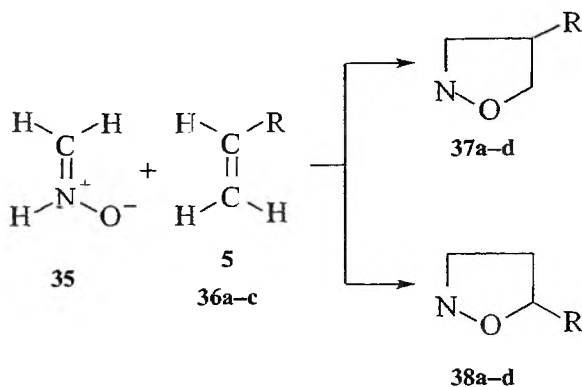
W pracy [69] do objaśnienia periselektywności reakcji *C*-arylo-*N*-fenylnitronów (24, 32a–g) z tetracyjanoetylenem (33) z dobrym skutkiem wykorzystano metodę BL.



R = *p*-N(CH₃)₂ (a), CH₃ (b), *p*-Cl (c), *m*-Cl (d), *p*-Br (e), *m*-NO₂ (f), *p*-NO₂ (g)

Wbrew przewidywaniom teorii PMO okazało się, że w reakcji bierze udział wiązanie C≡N, a nie C=C alkenu. Można to prawdopodobnie wyjaśnić mniejszą trwałością π -wiązania C≡N, a co za tym idzie, niższą energią lokalizacji, lub też czynnikami sterycznymi – w tetracyjanoetylenie wiązanie C=C jest bardziej ekranowane niżli wiązanie C≡N. Jest to jak dotąd jedyny przykład wykorzystania metody BL do prognozowania selektywności reakcji [2 + 3] cykloaddykcji z udziałem nitronów. Inne interesujące przykłady zastosowania teorii BL w reakcjach [2 + 3] cykloaddykcji przedstawiono w pracach [12, 70].

W ostatnich latach w literaturze można znaleźć coraz liczniejsze przykłady prognozowania regioselektywności reakcji [2 + 3] cykloaddycji z udziałem nitronów w drodze analizy HPEP. I tak, Magnuson i Pranata [71] badali za pomocą metody B3LYP/6-31G* profile energetyczne reakcji hipotetycznego *N*-tlenku formyloiminy (35) z *R*-podstawionymi etylenami 36a-d:

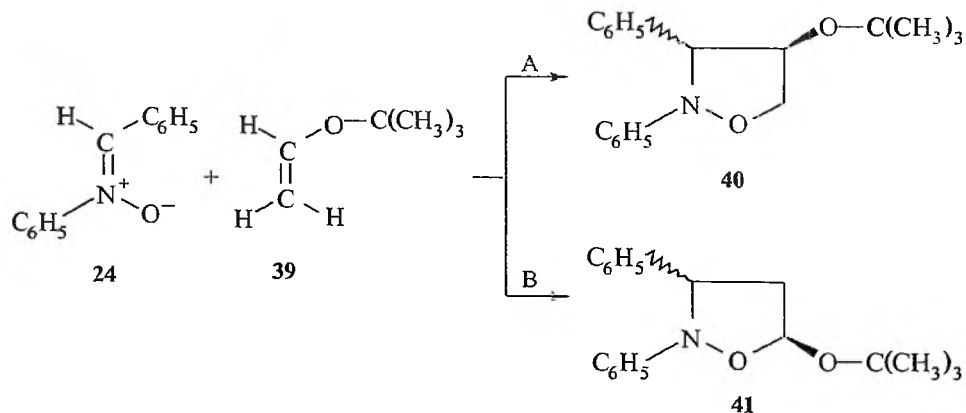


R = CN (5), CH₃ (36a), NH₂ (36b), CHO (36c)

Wyniki obliczeń sugerują, że reakcja biegnie poprzez niesymetryczny stan przejściowy. W przypadku podstawników o charakterze donorowym bariery energetyczne faworyzują powstawanie izomerów 38. W miarę wzrostu elektroakceptorowego charakteru podstawnika preferencja dla izomerów 38 wyraźnie słabnie. Jakkolwiek wyniki obliczeń nie zostały z oczywistych względów potwierdzone doświadczalnie, mogą stanowić cenny materiał do studiów nad regioselektywnością reakcji [2 + 3] cykloaddycji z udziałem nitronów.

Inne prace dotyczące reakcji [2 + 3] cykloaddycji z udziałem *N*-tlenku formyloiminy omówiono w cytowanym we wstępie opracowaniu [15] oraz [72].

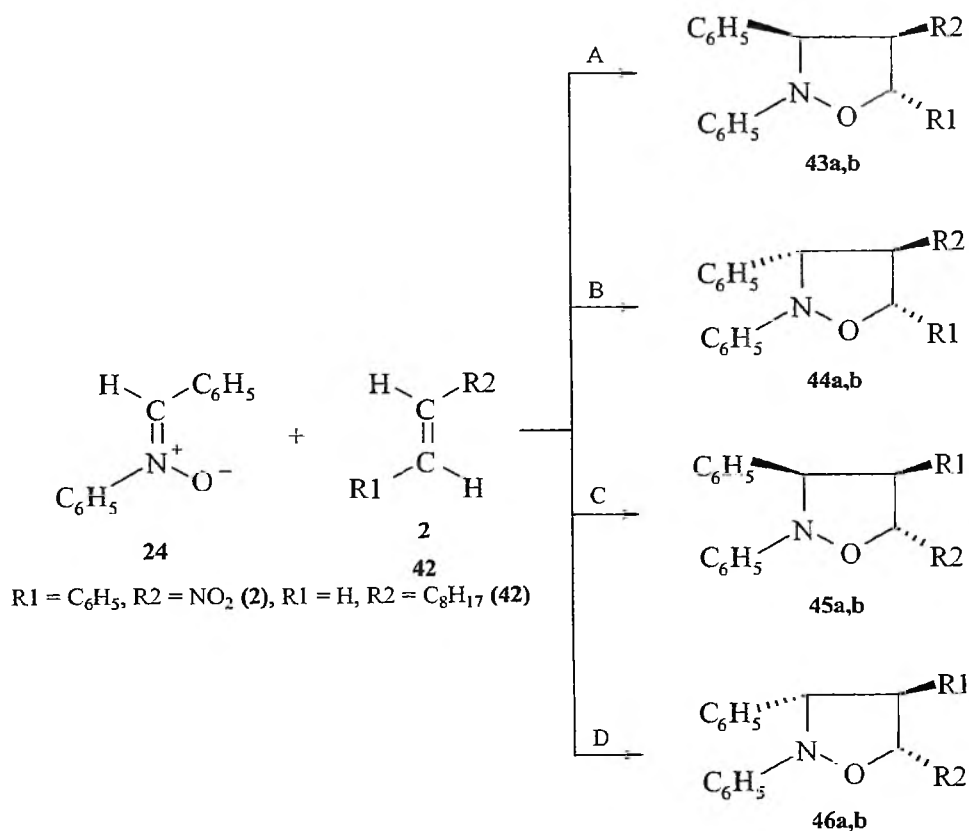
W pracy [73] badano cykloaddycję nitronu 24 z eterem *t*-butylowinylowym (39):



Na podstawie obliczeń B3LYP/6-31G uznano, że w fazie gazowej przebieg reakcji wzdłuż ścieżki B jest bardziej prawdopodobny. Ustalono również, że wprowadzenie do środowiska reakcji rozpuszczalnika powoduje wzrost energii aktywacji; nie zmienia natomiast jej regioselektywności. Wyniki badań laboratoryjnych w pełni potwierdziły kwantowochemiczną prognozę.

Autorzy pracy [74], wykorzystując Hamiltonian AM1 i AM1/COSMO szczegółowo zbadali przebieg reakcji nitronu **24** z nitrostyrenem **2**. Ustalono, że w fazie gazowej, wysokości barier aktywacji promują reakcję wzdłuż ścieżki prowadzącej do izomeru **44a** (tab. 4). Bariery aktywacji w obecności toluenu jako rozpuszczalnika rosną. Jednakże i w tym przypadku, bieg reakcji wzdłuż ścieżki prowadzącej do izomeru **44a** jest najbardziej prawdopodobny. Uzyskane wyniki są zgodne z danymi doświadczalnymi [75]. Wcześniej regioselektywność reakcji objaśniono na gruncie teorii FMO [76].

Metodą AM1 analizowane były również profile energetyczne cykloaddykcji nitronu **24** z decenem-1 (**42**) w fazie gazowej [77]. Teoretycznie reakcja, podobnie jak omówione wcześniej reakcje z β -nitrostyrenem, może prowadzić do czterech izomerycznych cykloadduktów. Na podstawie obliczonych wartości parametrów aktywacji (tab. 4) za najbardziej prawdopodobną uznano ścieżkę prowadzącą do izomeru **46b**.



Dla reakcji decenu **42** z *C,C,N*-trifenylonitronem (**47**) obliczone metodą AM1 wysokości barier aktywacji są relatywnie wyższe, co najprawdopodobniej jest efektem ekranowania fragmentu $>C=N(O)-$ nitronu przez trzeci podstawnik fenylowy. Fakt ten nie ma jednak wpływu na regioselektywność, bowiem i w tym przypadku prognoza wskazuje na izomer **50**. Analogiczny wynik uzyskano analizując reakcję z pozycji teorii FMO [78]. Prognozowana regioselektywność jest zgodna z wynikami doświadczalnymi [79].

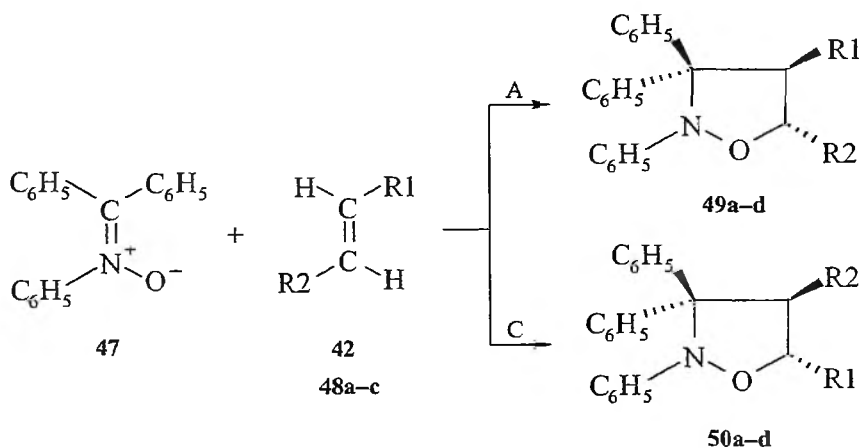


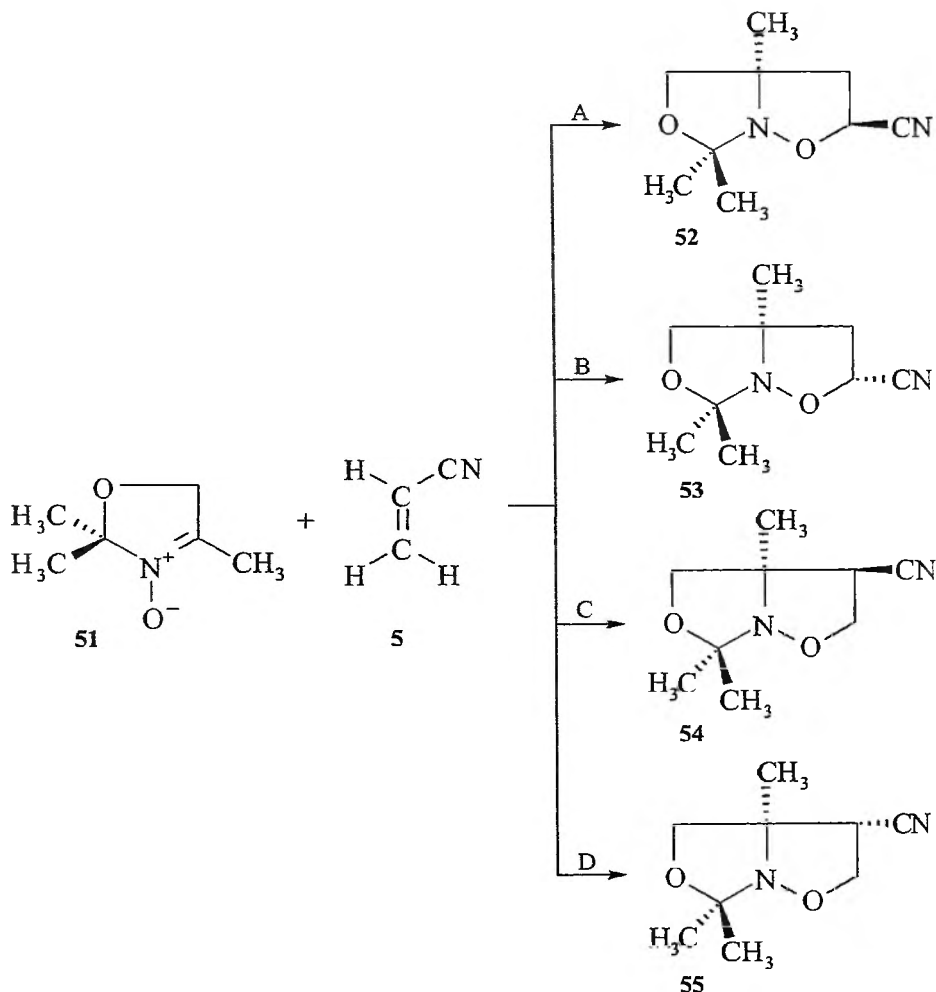
Tabela 4. Parametry aktywacji [2+3] cykloaddycji *C,N*-difenylnitronu **24** i *C,C,N*-trifenylonitronu **47** z alkenami **2**, **42** i **48a-c** (ΔH^\ddagger [kcal/mol], ΔS^\ddagger [cal·mol⁻¹·K⁻¹])

Addenty	Środowisko	Ścieżki							
		A		B		C		D	
		ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
24+2	Faza gazowa	26,25	-64,10	21,69	-64,20	29,52	-64,80	25,73	-61,00
24+2	Toluen	29,14	-60,20	25,04	-60,50	33,43	-68,60	29,90	-61,10
24+42	Faza gazowa	25,50	-49,90	24,30	-53,00	24,00	-54,50	22,20	-51,10
47+42	Faza gazowa	32,10	-54,90	-	-	28,20	-53,50	-	-
47+48a	Faza gazowa	18,20	-64,60	-	-	22,31	-64,20	-	-
47+48b	Faza gazowa	23,59	-58,40	-	-	31,31	-54,60	-	-
47+48c	Faza gazowa	24,57	-54,80	-	-	23,27	-52,80	-	-
47+48a	Toluen	17,91	-55,00	-	-	27,31	-54,70	-	-
47+48b	Toluen	24,08	-57,60	-	-	35,17	-57,60	-	-
47+48c	Toluen	38,17	-55,20	-	-	27,69	-56,00	-	-

Podobne analizy wykonano dla reakcji nitronu **47** z nitroetylenem (**48a**), nitropropylenem (**48b**) i nitroalilem (**48c**) [80]. Obliczone wartości funkcji ΔH^\ddagger i ΔS^\ddagger wskazują, że w fazie gazowej skłonność badanych nitroalkenów do tworzenia regioizomerów **49** zmniejsza się w szeregu: **49a** > **49c** ≈ **49b**, natomiast do

tworzenia regioizomerów **50** w szeregu: **50c** > **50a** > **50b** (tab. 4). Jeżeli rozpatrywać regioselektywność w obrębie poszczególnych par substratów, to wyraźnie widać, że w przypadku sprzężonych nitroalkenów preferowana jest ścieżka A, natomiast w przypadku nitroallilu ścieżka C. W obecności toluenu jako rozpuszczalnika wysokości barier aktywacji ulegają obniżeniu, jakkolwiek nie zmienia to regioselektywności reakcji. W tym przypadku również osiągnięto dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi.

W pracy [81] analizowano regio- i stereoselektywność [2 + 3] cykloaddykcji nitronu **51** z akrylonitrylem (**5**):



Obliczenia B3LYP/6-31G* wskazują, że stany przejściowe reakcji A-D są bardzo niesymetryczne, przy czym najmniejszy stopień asymetrii powstających σ -wiązań dotyczy reakcji prowadzącej do izomeru **54**. Fakt ten autorzy pracy tłumaczą zwiększoną elektrofilowością β -atomu węgla dipolarofila oraz efekta-

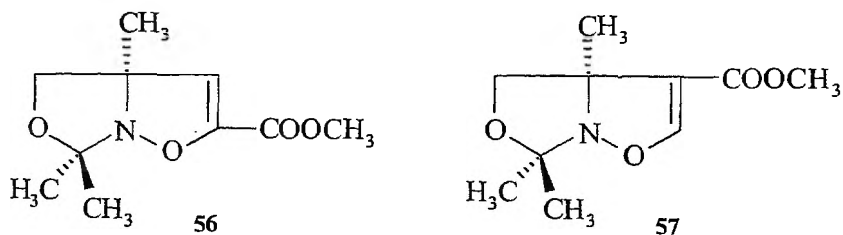
mi sterycznymi. W fazie gazowej, wysokości barier energetycznych preferują tworzenie izomeru **54** (tab. 5).

Tabela 5. Energie aktywacji [kcal/mol] dla [2+3] cykloaddycji nitronu **51** z akrylonitrylem **5**

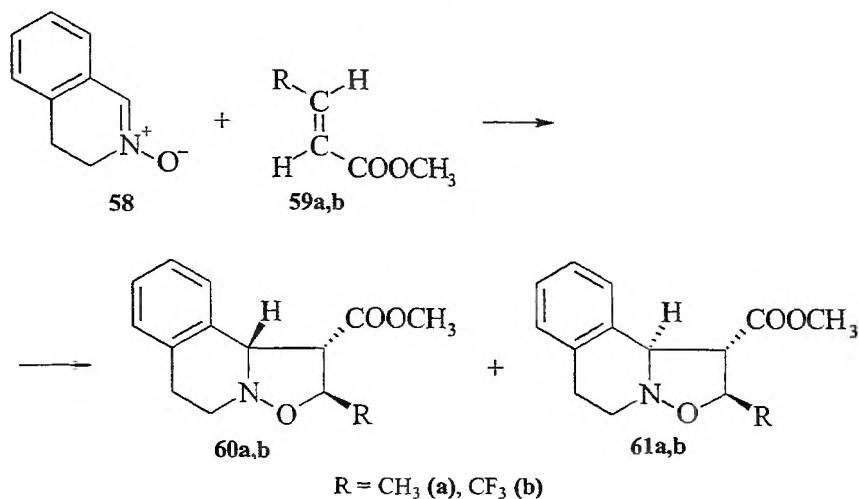
Środowisko	Ścieżki			
	A	B	C	D
Faza gazowa	15,0	14,2	13,9	14,7
Toluen	16,6	15,9	16,0	16,6

W symulowanej obecności toluenu jako rozpuszczalnika wysokości barier energetycznych rosną. Jednocześnie odwróceniu ulega regioselektywność reakcji – najbardziej uprzywilejowana staje się reakcja prowadząca do izomeru **53**. Poszczególne regioizomeryczne ścieżki reakcji cechują się odmienną stereoselektywnością. W przypadku ścieżek prowadzących do **53** i **55** preferowany jest stan przejściowy *endo*, dla ścieżki prowadzącej do adduktów **52** i **54** zaś – stan przejściowy *egzo*. Tendencja ta utrzymuje się zarówno dla reakcji w fazie gazowej, jak i w roztworze toluenu. Wyniki badań laboratoryjnych potwierdziły prognozowaną regioselektywność. Eksperymentalnie potwierdzono, że w reakcji nitronu **51** z akrylonitrylem **5** w toluenie tworzy się wyłącznie izomer **53**.

Ci sami autorzy [81] za pomocą metody B3LYP/6-31G* analizowali również reakcję nitronu **51** z propargilanem metylu (**21**). Obliczone wartości energii aktywacji z dwu teoretycznie możliwych adduktów **56** i **57** faworyzują regioizomer **57**. W tym przypadku obliczenia są także zbieżne z wynikami prac doświadczalnych.



W pracy [82] zastosowano półempiryczną metodę PM3 do opisu reakcji *N*-tlenku 3,4-dihydroizochinoliny (**58**) z krotonianem metylu (**59a**). Obliczenia sugerują, że reakcja biegnie według mechanizmu uzgodnionego z niesymetrycznym stanem przejściowym, w którym wiązanie C–O jest bardziej zaawansowane niż C–C (tab. 6). Uprzywilejowana jest ścieżka prowadząca do produktu **60a**. Podstawienie atomów wodoru grupy β-metylowej krotonianu metylu atomami fluoru obniża bariery aktywacji obydwu stereoizomerycznych ścieżek. Jednocześnie zwiększa się preferencja dla izomeru **60b**. Prace eksperymentalne [82] przyniosły potwierdzenie prognoz. Rzeczywiście, w reakcji nitronu **58** z estrem **59b** powstaje mieszanina adduktów **60b** i **61b** w stosunku 3:1, w reakcji z estrem **59a** zaś wyłącznie izomer **60a**.



W literaturze można znaleźć także wiele interesujących przykładów dotyczących prognozowania regio- i stereoselektywności wewnątrzcząsteczkowej [2 + 3] cykloaddykcji nitronów [83–85], jak również międzycząsteczkowych reakcji z udziałem tlenków nitryli [16, 86, 87], azydków [71, 88, 90], diazoalkanów [91] oraz innych 1,3-dipoli [92].

Tabela 6. Parametry aktywacji dla reakcji *N*-tlenku 3,4-dihydroizochinoliny (58) z krotonianem metylu (59a) i 4,4,4-trifluorkrotonianem metylu (59b)

Produkt	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal/mol K]	ΔG^\ddagger [kcal/mol]	r_{C-O} [Å]	r_{C-C} [Å]
60a	32,81	-47,75	46,8	1,81	2,30
61a	33,56	-49,09	47,9	1,85	2,31
60b	28,65	-52,04	43,9	1,77	2,35
61b	29,87	-49,99	44,5	1,71	2,47

PODSUMOWANIE

Kwantowochemiczne metody prognozowania reakcji cykloaddykcji można najogólniej podzielić na trzy grupy, odnoszące się do różnych faz reakcji (rys. 1). Pierwszą, najrzadziej stosowaną tworzą indeksy reaktywności oparte na opisie stanów stacjonarnych substratów. Do drugiej można zaliczyć metody określające pośrednio energię aktywacji reakcji (metody PMO, FMO i BL). W trzeciej grupie znajdują się metody polegające na lokalizacji i identyfikacji struktur krytycznych na hiperpowierzchni energii potencjalnej reakcji.

Metody BL oraz PMO mogą służyć do opisu reakcji chemicznych wyłącznie w przypadku, gdy spełniona jest zasada nieprzecinania się profili energetycznych (rys. 2). Obie metody wzajemnie się uzupełniają i służą do opisu różnych

stadiów reakcji [2 + 3] cykloaddycji. Którą z nich w konkretnym przypadku należy wybrać, zależy od położenia stanu przejściowego na współrzędnej reakcji. W przypadku późnego stanu przejściowego o energii aktywacji decydują w większym stopniu efekty lokalizacji elektronów związane z tworzeniem nowych wiązań, niż efekty donorowo-akceptorowe słabo oddziałujących substratów, na których bazuje metoda PMO oraz FMO. Odwrotna sytuacja występuje, gdy o barierze aktywacji decyduje wczesny stan przejściowy, bliski strukturalnie wyjściowym reagentom. Mimo pewnych sukcesów metoda BL nie została tak szeroko spopularyzowana jak PMO. Wynika to prawdopodobnie z węższego pola potencjalnych zastosowań, jak również samego jej formalizmu. Służy ona raczej do wyjaśnienia specyficznych aspektów reakcji [2 + 3] cykloaddycji niż prognozowania reaktywności w ścisłym tego słowa znaczeniu.

Dostępność komputerów o dużej mocy obliczeniowej oraz zaawansowanych programów kwantowochemicznych spowodowała, że w ostatnich latach coraz większą popularnością cieszy się analiza reakcji [2 + 3] cykloaddycji na podstawie lokalizacji i identyfikacji punktów krytycznych na hiperpowierzchni energii potencjalnej reakcji. Metoda ta pozwala wnioskować o reaktywności związków, mechanizmie oraz regio-, stereo- i periselektywności reakcji chemicznych praktycznie dowolnego typu. Za jej pomocą można określić geometrię i parametry fizykochemiczne stanu przejściowego, takie jak dystrybucja ładunku, potencjał jonizacji czy moment dipolowy. Ten ostatni można wykorzystać do prognozowania przebiegu reakcji w rozpuszczalnikach o różnej polarności. Istnieją również procedury pozwalające bezpośrednio prowadzić obliczenia przy założeniu obecności dielektrycznego medium jako rozpuszczalnika [93–95]. Jak dowodzą nieliczne jeszcze przykłady, zastosowanie tej metody prognozowania selektywności [2 + 3] cykloaddycji daje najlepszą zgodność z danymi eksperymentalnymi.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Dupuis, *Supercomputer Simulations in Quantum Chemistry*, Lecture Notes in Chemistry, Springer-Verlag, Berlin 1986, vol. 44.
- [2] E. Clementi, *Computational Aspects for Large Chemical Systems*, Lecture Notes in Chemistry, Springer-Verlag, Berlin 1980, vol. 19.
- [3] A.J. Sadlej, *Elementarne metody chemii kwantowej*, PWN, Warszawa 1966.
- [4] M.V. Bazilevskii, *Metod molekularnykh orbit i reakcyonnaya sposobnost' organicheskikh molekul*, Khimiya, Moskva 1997.
- [5] R. Franke, *Theoretical Drug Design Methods*, Elsevier, Amsterdam 1984.
- [6] M. Cocchi, M.C. Meuziani, F. Fanelli, P.G. Debeneti, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1995, **79**, 331.
- [7] M. Karelson, V.S. Lobanov, A.R. Kartitzky, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 1027.
- [8] S.P. Gupta, P. Singh, M.C. Bindal, *Chem. Rev.*, 1983, **83**, 633.
- [9] K.N. Houk, J. Sims, R.E. Duke, R.W. Strozier, J.K. George, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 7287.
- [10] K.N. Houk, J. Sims, Ch.R. Watts, L.J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 7301.
- [11] R. Sustsmann, W. Sicking, *Tetrahedron*, 1988, **44**, 379.
- [12] T.D. Samuilov, A.I. Konovalov, *Usp. Khim.*, 1984, **53**, 566.

- [13] A.I. Konovalov, *Usp. Khim.*, 1983, **54**, 1853.
- [14] W.I. Minkin, B.J. Simkin, R.M. Minaev, *Kvantovaya khimiya organicheskikh soednienii*, Khimiya, Moskva 1986.
- [15] A. Barański, *Wiad. Chem.*, 2000, **54**, 53.
- [16] A. Barański, E. Cholewka, J. Kula, *Czasopismo Techn. PK (Chemia)*, 1994, 98.
- [17] D. Sengupta, A.K. Chandra, M.T. Nguyen, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 6404.
- [18] A.K. Chandra, P. Geerlings, M.T. Nguyen, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 6417.
- [19] A.K. Chandra, M.T. Nguyen, *J. Comp. Chem.*, 1997, **19**, 195.
- [20] A.K. Chandra, T. Uchimaru, M.T. Nguyen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 2117.
- [21] M.T. Nguyen, A.K. Chandra, S. Sakai, K. Morokuma, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 65.
- [22] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York 1989.
- [23] R.G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, New York 1997.
- [24] W. Yang, R.G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1983, **82**, 6723.
- [25] W. Yang, W.J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 5708.
- [26] J.L. Gazquez, F. Mendez, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 4591.
- [27] R.A.Y. Jones, *Fizyczna chemia organiczna. Mechanizmy reakcji organicznych*, PWN, Warszawa 1988.
- [28] E.G. Klopman, *Chemical Reactivity and Reaction Paths*. Wiley, New York 1972.
- [29] J. Suwiński, *Mechanizmy i stereochemia reakcji organicznych w świetle współczesnych teorii budowy i reaktywności cząsteczek organicznych*, wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1984.
- [30] J.S. Dewar, R.C. Dougherty, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York 1975.
- [31] R. Huisgen, [w:] *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, A. Padwa (red.), Wiley, New York 1984, vol. I, s. 1.
- [32] A. Gołębiewski, *Elementy mechaniki i chemii kwantowej*, PWN, Warszawa 1982.
- [33] R.S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 295.
- [34] K.N. Houk, J. Sims, Ch.R. Watt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 7501.
- [35] R. Sustmann, W. Sicking, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 1471.
- [36] M. Burdisso, R. Gandolfi, S. Quartieri, A. Rastelli, *Tetrahedron*, 1987, **43**, 159.
- [37] A. Barański, G. Banki, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1991, **56**, 425.
- [38] V.A. Tartakowskii, I.E. Chlenov, *Zh. Vsesoiuz. Khim. Obsch.*, 1977, 252.
- [39] K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag, Berlin 1975.
- [40] I. Fleming, *Hraniční orbitaly a reakce v organické chemii*, NTL, Praha 1983.
- [41] K.N. Mok, M.J. Nye, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1975, 1810.
- [42] R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 717 i 2721.
- [43] K.N. Houk, L.J. Luskus, N.S. Bhacca, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6592.
- [44] J. Sadlej, *Półempiryczne metody chemii kwantowej CNDO, INDO, NDOO*, PWN, Warszawa 1977.
- [45] M.G. Evans, A. Polanyi, *Trans. Farad. Soc.*, 1938, **34**, 11.
- [46] K.J. Burstein, P.P. Shorygin, *Kvantokhimitskie razchiety w organicheskoi khimii i molekularnoi spektroskopii*, Nauka, Moskwa 1989.
- [47] H.M. Zhidomirov, A.A. Bagaturiants, I.A. Abronin, *Prikladnaya kvantovaya khimiya*, Khimiya, Moskwa 1999.
- [48] C. Gonzales, H.B. Schegel, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 5523.
- [49] A. Barański, *Khim. Geterotskl. Soed.*, 2000, 840.
- [50] M. Wazeer, A. Aki, J. Khan, *Tetrahedron*, 1988, **44**, 5911.
- [51] K.N. Houk, *Acc. Chem. Res.*, 1975, **11**, 361.
- [52] N.K. Houk, *Topics in Current Chem.*, 1979, **79**, 1.
- [53] P. De Benedetti, S. Quastieri, A. Rastelli, M. De Amici, C. De Micheli, R. Gandolfi, P. Gariboldi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1982, 95.

- [54] U. Chiochio, F. Casuscelli, A. Corsaro, *Tetrahedron*, 1994, **50**, 6671.
- [55] R. Huisgen, R. Grashey, H. Hauck, H. Seidl, *Chem. Ber.*, 1968, **101**, 2548
- [56] K. Harano, F. Suematsu, T. Matsouka, T. Hisano, *Chem. Pharm. Bull.*, 1984, **32**, 543.
- [57] T. Hisano, S. Yoshikawa, K. Muraoka, *Chem. Pharm. Bull.*, 1974, **22**, 1611.
- [58] T. Hisano, S. Yoshikawa, T. Matsouka, H. Hagiwara, K. Muraoka, T. Komori, K. Harano, Y. Ida, *Chem. Pharm. Bull.*, 1979, **27**, 2261.
- [59] H.G. Aurieli, M. Franzke, H.P. Kesselheim, M. Rohr, *Tetrahedron*, 1992, **48**, 669.
- [60] A. Padwa, W.H. Bullock, D.N. Kline, J. Perumaltman, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 2862.
- [61] S. Baskaran, C. Baskaran, P.J. Nadkarni, G.K. Trivedi, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 7057.
- [62] F. Farina, M.V. Martin, F. Sanchez, *Heterocycles*, 1986, **24**, 2587.
- [63] L. Fisera, J. Kovac, J. Lesko, V. Smahovsky, *Chem. Zvesti*, 1981, **35**, 93.
- [64] A. Barański, E. Cholewka, *Polish J. Chem.*, 1991, **65**, 319.
- [65] A. Barański, J. Kula, E. Cholewka, *Polish J. Chem.*, 1990, **64**, 753.
- [66] A. Barański, J. Kula, *Polish J. Chem.*, 1991, **65**, 2069.
- [67] R. Sustmann, W. Sicking, M. Feldhaft, *Tetrahedron*, 1990, **46**, 783.
- [68] R. Sustmann, W. Sicking, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 9679.
- [69] Yu.D. Samuilov, S.E. Soloveva, A.I. Konovalov, *Zh. Obshch. Khim.*, 1980, **50**, 138.
- [70] Yu.D. Samuilov, S.E. Soloveva, A.I. Konovalov, *Zh. Obshch. Khim.*, 1984, **16**, 1228.
- [71] C. Magnuson, J. Pranata, *J. Comp. Chem.*, 1998, **19**, 1795.
- [72] O. Wiest, K.N. Houk, *Topics in Current Chem.*, 1996, **183**, 1.
- [73] L.R. Domingo, *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, 2273.
- [74] A. Barański, M. Olszańska, M. Barańska, *J. Ph. Org. Chem.*, 2000, **13**, 489.
- [75] A. Barański, *Polish J. Chem.*, 2000, **74**, 767.
- [76] A. Barański, *Polish J. Chem.*, 1999, **73**, 1711
- [77] W. Taborski, A. Barański, *Khim. Geterotskl. Soed.*, 1998, 1204.
- [78] A. Barański, W. Taborski, A. Bodura, *Khim. Geterotskl. Soed.*, 1998, 378.
- [79] W. Taborski, A. Bodura, A. Barański, *Khim. Geterotskl. Soed.*, 1998, 373.
- [80] A. Barański, R. Jasiński, A. Markowska, *Materiały V Międzynarodowej Konferencji Theoretical and Experimental Backgrounds of Development of New High Performing Chemical Technologies and Equipment*, Ivanovo (Russia) 26–28 June 2001, s. 118.
- [81] M. Carda, R. Portoles, J. Murga, S. Uriel, A. Marco, L.R. Domingo, R.J. Zaragoza, H. Röper, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 7000.
- [82] K. Tanaka, T. Imase, S. Iwata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1996, **69**, 2243.
- [83] M. Si-Yu, F. Xiao-Yuan, *Acta Chim. Sin.*, 1992, **50**, 811.
- [84] M. Si-Yu, F. Xiao-Yuan, *Acta Chim. Sin.*, 1993, **51**, 496.
- [85] M. Si-Yu, F. Xiao-Yuan, *Acta Chim. Sin.*, 1994, **52**, 217.
- [86] A. Barański, J. Cioslowski, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1991, **56**, 1167.
- [87] M. Essefar, R. Jafal, M. Messaondi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1998, **433**, 301.
- [88] A. Barański, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1998, **432**, 229.
- [89] A. Barański, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2000, **499**, 185.
- [90] V.V. Melnikov, S.A. Zacheslavskii, B.W. Tiganov, *Zh. Org. Khim.*, 1975, **11**, 2010.
- [91] E. Muray, A. Alvarez-Lorena, J.F. Piniella, V. Brauchadell, R.M. Ortuno, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 388.
- [92] N.F. Pyupalo, I.I. Zakharov, O.I. Kolbasina, G.M. Zhidomirov, V.I. Avdeev, *Zh. Strukt. Khim.*, 2000, **41**, 240.
- [93] A. Klamt, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 2224.
- [94] J. Tomasi, M. Perisco, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2027.
- [95] U. Morau, T.A. Pakkanen, M. Karelson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 2445 (1994).

**DICHROIZM KOŁOWY KWASÓW NUKLEINOWYCH
CZ. I. MONOMERY**

**CIRCULAR DICHROISM OF NUCLEIC ACIDS
PART I. MONOMERS**

Małgorzata Boczkowska

*Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź*

Abstract

Wstęp

1. Fizyczne podstawy dichroizmu kołowego
2. Pochodzenie aktywności optycznej kwasów nukleinowych
 - 2.1. Zasady nukleinowe
 - 2.2. Nukleozydy i nukleotydy

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr Małgorzata Boczkowska ukończyła fizykę teoretyczną i filozofię na Uniwersytecie Łódzkim. W 2001 r. uzyskała tytuł doktora nauk chemicznych w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi. Obecnie jest asystentem w Zakładzie Chemii Bioorganicznej CBMM i zajmuje się badaniem właściwości termodynamicznych i strukturalnych modyfikowanych oligonukleotydów.

ABSTRACT

The review presents the theoretical basis for the origin of optical activity of nucleic acids. The optical properties of nucleic bases are discussed in terms of theoretical calculations by Hug and Tinoco [10, 11]. Although nucleic bases are themselves optically inactive, the in-plane ($\pi \rightarrow \pi^*$) as well as out-of-plane ($n \rightarrow \pi^*$) transition dipoles induced in their rings are responsible for optical activity of nucleosides, nucleotides and polynucleotides. In a case of nucleosides and nucleotides, which are called "monomers", the optical activity originates from the disturbance of the electronic system of a base caused by the presence of a sugar ring. The main factor influencing the character of CD spectra is the torsion angle about the glycosyl bond [14-17]. The experimental spectra of monomers are dominated by in-plane transitions (rys. 2, 3). In a case of cytidine and guanosine (rys. 3) the lowering of pH reveals the presence of the out-of-plane transition [14, 24].

WSTĘP

Zjawiska skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła oraz zależności stopnia skręcenia od długości fali zwanej dyspersją kołową, opisane zostały po raz pierwszy w 1812 r. przez Jeana Baptiste'a Biota. W początkowym sformułowaniu odnosiły się one wyłącznie do kryształów, wkrótce jednak on sam udowodnił ich występowanie w roztworach związków organicznych oraz zdefiniował pojęcie skręcalności właściwej roztworu. Zdolność skręcania płaszczyzny polaryzacji szybko weszła do zbioru podstawowych właściwości charakteryzujących daną substancję organiczną, jakkolwiek nie była początkowo wiązana z budową przestrzenną cząsteczek. Prawdziwego przełomu w tej dziedzinie dokonał L. Pasteur. W 1848 r., w celu opisu hemihedralnych kryształów winianu, wprowadził on pojęcie dyssymetrii oznaczające takie zaburzenie symetrii, które uniemożliwia nakładanie się cząsteczki i jej odbicia lustrzanego. Pokazał jednocześnie, że termin ten nie jest jednoznaczny z pojęciem asymetrii, ponieważ figura dyssymetryczna może mieć zwykle n -krotne osie symetrii, nie ma natomiast ani środka, ani płaszczyzny symetrii. Pasteur postulował, że dyssymetria cząsteczki stanowi warunek konieczny czynności optycznej materii w ogóle, tzn. także w przypadku substancji nieustrukturyzowanych (np. cieczy). W ten sposób zakładał istnienie dyssymetrii molekularnej, zanim jeszcze przestrzenna natura cząsteczek chemicznych została odkryta. Ponieważ późniejsze badania potwierdziły słuszność tej hipotezy, stała się ona podstawą badań optycznych nad trójwymiarową budową molekuł.

Drugim, oprócz skręcania płaszczyzny polaryzacji światła, przejawem aktywności optycznej materii jest dichroizm kołowy. Zjawisko to zostało zaobserwowane już w 1815 r. przez Biota, jako niejednakowa absorpcja promienia zwykłego i nadzwyczajnego w kryształach turmalinu. Kilkadziesiąt lat później podobne zjawisko, w odniesieniu do przeciwnie spolaryzowanych kołowo promieni, zaobserwował w kryształach ametystu Haidinger, w optycznie czynnych, absorbujących światło roztworach – Cotton. On też nazwał je dichroizmem kołowym i udowodnił, że towarzyszy mu tzw. anomalna dyspersja kołowa: w tej samej długości fali, w której występuje maksimum różnicy absorpcji, skręcenie płaszczyzny polaryzacji jest równe zeru, a ponieważ jest to jednocześnie punkt przejścia krzywej dyspersji, to przy przejściu przez ten punkt kąt skręcenia zmienia znak. To podwójnie manifestujące się zjawisko, nazywane obecnie efektem Cottona, stanowi fizyczną podstawę badań chiralooptycznych. Początkowo wykorzystywany w nich był tylko aspekt efektu Cottona związany z dyspersją, w postaci tzw. metody ORD (ang. *Optical Rotatory Dispersion*). Metoda ta reprezentowała znaczący postęp w stosunku do tradycyjnych pomiarów polarymetrycznych, ponieważ umożliwiała badanie dyssymetrycznego otoczenia chromoforu, obarczona jednak była wewnętrznymi wadami związanymi z naturą widma dyspersyjnego. W takim widmie na efekt Cottona danego chromoforu zawsze nakłada się ciągle tło, pochodzące od chromoforów absorbujących w dalekim ultrafiolecie. Ponieważ pomiar najczęściej wykonywany jest w bliskim ultrafiolecie, to tło mo-

że nawet całkowicie zakryć sygnał badanego chromoforu. Niemałe znaczenie ma również fakt, że sygnał każdego chromoforu zawiera dwa szerokie maksima (dodatnie i ujemne). Komplikuje to bowiem kształt widma i często uniemożliwia rozdzielenie kilku blisko siebie leżących pasm. Wymienionych wad pozbawiona jest metoda oparta na drugim aspekcie efektu Cottona – zróżnicowanej absorpcji przeciwnie spolaryzowanych kołowo promieni światła (ang. *Circular Dichroism* – CD). Sygnał CD ma wąski kształt, podobny do pasma absorpcyjnego, zatem sygnały leżące poza badanym zakresem nie zniekształcają widma, które ma prostszy charakter i dzięki temu można na jego podstawie analizować względne położenie w przestrzeni poszczególnych chromoforów w cząsteczce. W praktyce metoda ta zaczęła być powszechnie wykorzystywana dopiero w latach 60. minionego stulecia. Wiązało się to głównie z problemami natury technicznej. Pomiar był w tym wypadku znacznie bardziej skomplikowany niż dla ORD, ponieważ jako jego podstawę wykorzystywano zjawisko wtórne w stosunku do różnicy absorpcji – przekształcenie światła spolaryzowanego w płaszczyźnie w światło spolaryzowane eliptycznie. Dopiero rozwój elektroniki umożliwił analizę pierwotnego zjawiska – różnicy absorpcji i spowodował coraz szersze stosowanie dichroizmu kołowego w badaniach strukturalnych. Obecnie metoda CD praktycznie wyparła metodę ORD.

1. FIZYCZNE PODSTAWY DICHROIZMU KOŁOWEGO [1]

Źródłem zjawiska dichroizmu kołowego są przejścia elektronowe dysymetrycznego chromoforu wywołane polem elektromagnetycznym światła. Z klasycznego punktu widzenia pole to powoduje chwilowe przesunięcie ładunków w cząsteczce i związaną z tym indukcję dipoli elektrycznych (μ) i magnetycznych (m). Dipole te mają ustaloną orientację względem struktury cząsteczki. W ujęciu kwantowomechanicznym, dipole przejść rozumiane są jako operatory, przeprowadzające cząsteczkę z jednego stanu elektronowego (najczęściej podstawowego, Ψ_0) do innego (wzbudzonego, Ψ_A) i opisywane są odpowiednimi całkami:

$$\langle A|\mu|0\rangle \equiv \int \Psi_A \cdot \mu \Psi_0 d\tau,$$

$$\langle A|m|0\rangle \equiv \int \Psi_A \cdot m \Psi_0 d\tau$$

po całej przestrzeni spinowo-konfiguracyjnej.

W przypadku normalnej absorpcji dominującą rolę odgrywiają elektryczne dipole przejść, ponieważ dipole magnetyczne są zwykle bardzo małe. Miarą intensywności absorpcji jest tzw. siła dipola, definiowana jako kwadrat elektrycznego dipola przejścia

$$D_{0,A} \equiv |\langle 0|\mu|A\rangle|^2 \equiv \langle 0|\mu|A\rangle \cdot \langle A|\mu|0\rangle$$

i odpowiadająca polu powierzchni pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla przejścia $0 \rightarrow A$.

W powstawaniu zjawiska CD oprócz dipola elektrycznego w istotny sposób uczestniczy także dipol magnetyczny. Miarą intensywności sygnału jest tu, podobnie jak wyżej, pole powierzchni pasma i odpowiadająca mu wielkość, $R_{0,A}$, zwana siłą skręcalności:

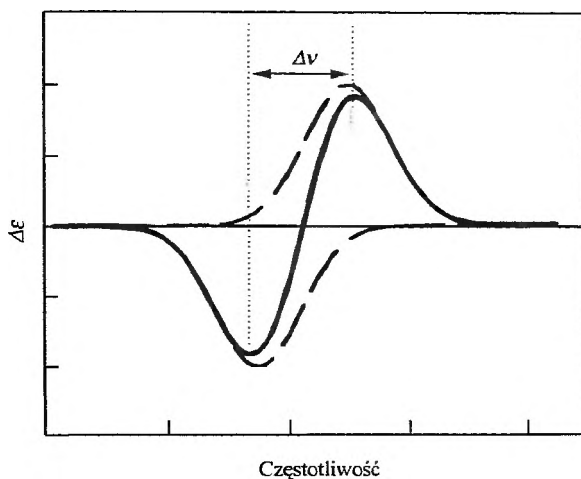
$$R_{0,A} \equiv \text{Im}\langle 0|\boldsymbol{\mu}|A\rangle \cdot \langle A|m|0\rangle,$$

gdzie Im oznacza część urojoną wyrażenia zespolonego. Użycie w tej definicji części urojonej wynika z konieczności spełnienia warunku, zgodnie z którym wielkość fizyczna może być wyznaczona doświadczalnie tylko wtedy, gdy daje się wyrazić liczbą rzeczywistą. Ponieważ zaś magnetyczny dipol przejścia $\mathbf{m} = (e/2mc)(\mathbf{r} \times \mathbf{p})$ jest operatorem czysto urojonym (bo takim jest występujący w nim operator pędu $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$), więc siła skręcalności jako część urojona iloczynu liczby rzeczywistej $\langle 0|\boldsymbol{\mu}|A\rangle$ i urojonej $\langle A|m|0\rangle$ jest liczbą rzeczywistą, a zatem daje się zmierzyć. Operator dipola magnetycznego związany jest z krążeniem ładunku, ponieważ wyrażenie $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ określa po prostu orbitalny moment pędu elektronu. Fizycznie, $\langle A|m|0\rangle$ może być rozumiany jako indukowana światłem pętla prądu, analogicznie do $\langle A|\boldsymbol{\mu}|0\rangle$ – indukowanego światłem oscylującego dipola. O aktywności optycznej cząsteczki decyduje iloczyn skalarny tych dwóch dipoli, aby zatem $R_{0,A}$ było różne od zera, $\langle A|m|0\rangle$ musi mieć składową w kierunku $\langle A|\boldsymbol{\mu}|0\rangle$. To z kolei oznacza, że światło musi indukować helikalny przepływ ładunku wokół kierunku $\langle A|\boldsymbol{\mu}|0\rangle$.

Aktywność optyczna zbioru cząsteczek (np. roztworu) związana jest z niezzerową średnią siłą skręcalności liczoną po całej objętości dostępnej dla cząsteczek. Ponieważ operator elektrycznego dipola przejścia jest nieparzysty, tzn. przy odbiciu lustrzanym zmienia znak ($\boldsymbol{\mu}(x) = -\boldsymbol{\mu}(-x)$), a operator magnetycznego dipola przejścia jest parzysty ($\mathbf{m}(x) = \mathbf{m}(-x)$), to ich iloczyn jest nieparzysty. Fizycznie oznacza to, że jeśli w zbiorze znajdują się zarówno cząsteczki, jak i ich odbicia lustrzane, to siły skręcalności wzajemnie się znoszą i wypadkowa aktywność optyczna znika.

Widma UV i CD są zwykle mierzone dla roztworów, rzadziej dla fazy gazowej. Widma związku, którego cząsteczki zawierają pojedyncze chromofory, powstają w wyniku oddziaływania tych chromoforów z polem elektromagnetycznym światła, przy zaniedbywalnym wzajemnym wpływie sąsiednich molekuł. Dzieje się tak, ponieważ oddziaływania chromoforów, jako będące w przybliżeniu oddziaływaniami typu dipol-dipol, są znikomo małe przy przypadkowym położeniu molekuł w przestrzeni. Na fakt ten dodatkowo wpływają duże odległości międzycząsteczkowe, np. przy stężeniu rzędu 10^{-4} M, odpowiednim dla pomiarów UV związku o współczynniku ekstynkcji $\epsilon = 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, przekraczają one średnio 100 Å. Zupełnie inaczej wygląda sytuacja w przypadku cząsteczek zawierających dwa chromofory dla tego samego rejonu widma. Jeżeli chromofory te położone są na tyle blisko, aby oddziaływać na siebie elektrycznie, a jednocześnie na tyle daleko, aby zachować indywidualność, to pole związane ze wzbudzeniem jednego z nich powoduje indukcję dipola na drugim, co z kolei zaburza

zwrotnie pole pierwszego chromoforu itd. Tego typu oddziaływanie nosi nazwę *sprężenia ekscytonowego*, a będący jego wynikiem stan wzbudzony cząsteczki określany jest mianem *ekscytonu*. Sprężenie ekscytonowe powoduje rozszczepienie pasma absorpcyjnego chromoforu na dwa, rozdzielone przerwą energetyczną $2V_{12}/h$, której wielkość zależy od odległości między chromoforami i ich wzajemnego położenia (V_{12} jest energią oddziaływania między chromoforami, odwrotnie proporcjonalną do sześciangu odległości między nimi). Jeżeli dodatkowo cząsteczka jest dyssymetryczna, to opisane sprężenie prowadzi także do rozszczepienia pasma CD. Wynikiem tego są dwa efekty Cottona o przeciwnych znakach (linie przerywane) rozdzielone przerwą energetyczną $\Delta\nu = 2V_{12}/h$ i dające w sumie widmo o charakterystycznym kształcie pierwszej pochodnej krzywej gaussowskiej (linia ciągła, rys. 1).



Rys. 1. Wypadkowe widmo CD (linia ciągła) powstające w wyniku sprężenia ekscytonowego między dwoma chromoforami

Sprężenie ekscytonowe wnosi zwykle najważniejszy udział do siły skręcalności. Dlatego też, dla każdego z dwóch pasm będących wynikiem sprężenia, można ją w przybliżeniu opisać wyrażeniem

$$R_{0A} \cong \pm \frac{\pi}{2\lambda_{0A}} R_{12} \cdot \langle 0|\mu_2|A \rangle \cdot \langle 0|\mu_1|A \rangle,$$

gdzie R_{12} oznacza wektor łączący geometryczne środki chromoforów, a $\langle 0|\mu_i|A \rangle$ – elektryczny dipol przejścia pojedynczego chromoforu. Pozostałe udziały, czyli suma CD dwóch rozdzielonych monomerów, zwana członem jednoelektronowym, oraz tzw. sprężenie elektryczno-magnetyczne, powstające w wyniku oddziaływania między elektrycznym dipolem przejścia na jednym monomerze a magnetycznym na drugim, są z reguły małe w porównaniu ze sprężeniem eks-

cytonowym. W widmie zdominowanym przez to sprzężenie całkowita siła skręcalności (suma intensywności pasma ujemnego i dodatniego) równa jest zeru, a widmo takie nazywane jest *konserwatywnym*.

Zgodnie z podanym wzorem, siły skręcalności obu pasm wzrastają proporcjonalnie wraz ze wzrostem odległości między chromoforami. W rzeczywistości wypadkowy efekt CD zależy także od wielkości rozszczepienia i ostatecznie maleje w przybliżeniu z kwadratem odległości. Nawet jednak dla odpowiednio blisko siebie leżących chromoforów może on w pewnych warunkach ulegać zanikowi, ponieważ w omawianym wyrażeniu figuruje tzw. potrójny iloczyn skalarny. Z właściwości tego iloczynu wynika, że siła skręcalności jest równa zeru dla chromoforów leżących w jednej płaszczyźnie, a także równoległych i prostopadłych względem siebie. We wszystkich innych położeniach jej wielkość zależy od odpowiednich kątów między dipolami i wektorem R_{12} , a więc od konformacji cząsteczki.

Przedstawione rozważania stosują się również do molekuł zawierających więcej niż dwa chromofory. Wzrasta wówczas jednak liczba pasm będących wynikiem oddziaływania chromoforów między sobą, co pociąga za sobą wzrost złożoności widma. Pewien szczególny przypadek stanowią tu polimery o strukturze helikalnej. Geometria helisy powoduje bowiem znaczne uproszczenie widma, przy jednoczesnej dużej intensywności sygnałów wypadkowych [2].

2. POCHODZENIE AKTYWNOŚCI OPTYCZNEJ KWASÓW NUKLEINOWYCH

2.1. ZASADY NUKLEINOWE

Chromoforami odpowiedzialnymi za aktywność optyczną kwasów nukleinowych są płaskie pierścienie zasad purynowych i pirymidynowych. Ponieważ należą one, w ujęciu teorii grup, do grupy punktowej C_s i mają płaszczyzną symetrii (płaszczyznę pierścienia), same nie są optycznie czynne. Wykazują za to silną absorpcję w bliskim UV, związaną głównie z kilkoma przejściami typu $\pi \rightarrow \pi^*$. Dipole tych przejść leżą w płaszczyźnie pierścieni i mają stałe położenie względem tworzących je atomów, czyli odpowiadające im wektory mają określony, stały kierunek. W tej samej płaszczyźnie leżą również dipole przejść typu $\sigma \rightarrow \sigma^*$, lecz charakteryzują się znacznie większą energią i nie są obserwowane powyżej 200 nm. Absorpcja w bliskim ultrafiolecie związana jest w pewnym stopniu także z przejściami typu $n \rightarrow \pi^*$, których dipole są prostopadłe do płaszczyzny pierścieni.

Przejścia zachodzące w płaszczyźnie cechuje duża intensywność, co jest naturalną konsekwencją dużych rozmiarów pierścieni. Są one z reguły elektrycznie dozwolone (duży elektryczny dipol przejścia: 1–10 D) i magnetycznie zabronione (magnetyczny dipol rzędu 0,01 μB) [3]. W przeciwieństwie do nich przejścia prostopadłe są znacznie słabsze, co również jest konsekwencją rozmiaru pierście-

nia, tym razem w kierunku prostopadłym do jego płaszczyzny. Liczba tych przejść zależy od liczby obecnych w cząsteczce orbitali niewiązanych. Orbitale te są znacznie bardziej zlokalizowane niż orbitale π i koncentrują się głównie na heteroatomach niosących jedną lub dwie wolne pary elektronowe. Przejścia prostopadłe są zwykle magnetycznie dozwolone ($1 \mu\text{B}$) i elektrycznie zabronione ($0,1 \text{ D}$) [3].

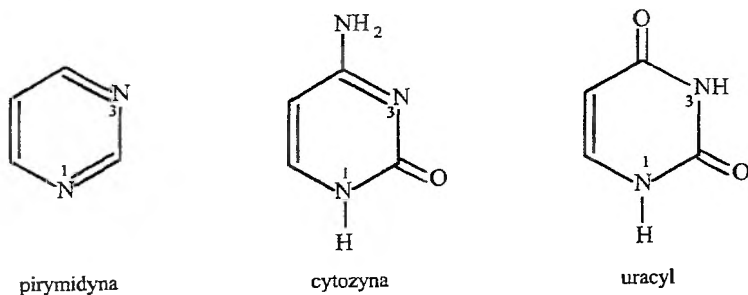
Mimo wagi problemu ilościowe określenie właściwości przejść na zasadach nukleinowych nie jest łatwe. Liczne próby, zarówno doświadczalne jak i teoretyczne, w zasadzie nie dały jednoznacznych wyników. W odniesieniu do przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ zasadniczy problem związany jest z określeniem kierunku dipoli. Doświadczalne, absolutne kierunki uzyskuje się głównie na podstawie widm absorpcyjnych i refleksyjnych kryształów zasad [4–7]. Są one jednak obciążone niemożliwym do wyeliminowania błędem, wynikającym z oddziaływań zasad położonych blisko siebie w kryształach. Na skutek tych oddziaływań może dochodzić do mieszania się stanów wzbudzonych i w rezultacie do zmian w kierunkach dipoli przejść [8]. Nie bez znaczenia jest tu fakt, że zasady, dla których wykonywane są pomiary, z reguły zawierają podstawniki utrudniające lub zapobiegające tautomerizacji i/lub ułatwiające krystalizację. Obecność takich modyfikacji może znacząco zmieniać strukturę elektronową cząsteczki. Względne kierunki dipoli przejść uzyskuje się na podstawie widm dichroizmu liniowego UV lub IR napiętych błon np. alkoholu poliwinylowego, w których rozpuszczone są zasady nukleinowe. Jednak one również są obciążone znacznym stopniem niepewności, z powodu upraszczających założeń przyjmowanych w czasie ich określania [9].

W przypadku przejść prostopadłych do płaszczyzny, problemu nie stanowi kierunek dipoli, ale energia i intensywność przejść. Przejścia $n \rightarrow \pi^*$, jako relatywnie słabe, giną bowiem na widmach absorpcyjnych w tle pobliskich przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ i z reguły nie dają się scharakteryzować doświadczalnie. Dlatego też dane ich dotyczące są zasadniczo pochodzenia teoretycznego i jako takie zależą w dużym stopniu od założonej teorii orbitali molekularnych.

Teoretyczne podejście do struktury elektronowej generalnie oparte jest na mechanice kwantowej i w sposób konieczny ma charakter przybliżony. W odniesieniu do systemu tak złożonego jak zasada nukleinowa niezbędnym warunkiem uzyskania rozsądnych wyników, tj. dających się w pewnym stopniu skorelować z wynikami doświadczalnymi, jest uwzględnienie w obliczeniach wszystkich elektronów walencyjnych oraz konfiguracyjnych oddziaływań stanów wzbudzonych. Procedurą spełniającą te wymagania jest metoda CNDO-CI. Wykorzystała ona została przez Tinoco i wsp. [10, 11] do zaproponowania systematycznego obrazu przejść w zasadach, który przy wszystkich swoich ograniczeniach pozwala zrozumieć rządzące nimi prawidłowości. Dlatego też przedstawione dalej właściwości optyczne zasad zostały zaczerpnięte z tych obliczeń.

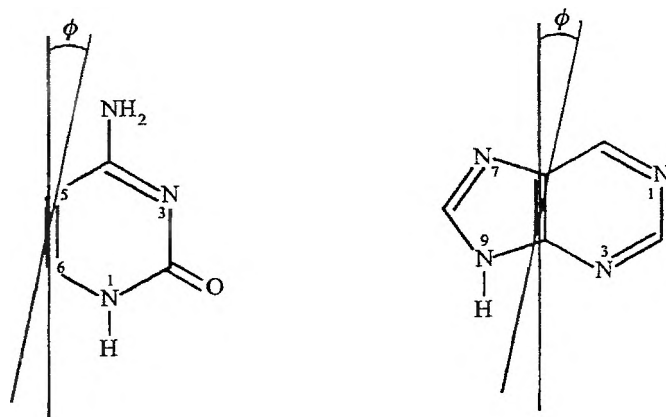
Systemem wyjściowym dla przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ w pirymidynach jest benzen i jego przejścia B_{1u} , B_{2u} , E_{1u} [12]. Wprowadzenie do pierścienia heteroatomów, a następnie podstawników powoduje spadek aromatyczności, czyli wzrost lokalizacji

elektronów π w szeregu pirymidyna, cytozyna, uracyl (schemat 1). Skutkiem tego są zmiany zarówno w energii, jak i kierunku dipoli przejść.



Schemat 1

W pirymidynie dwa przejścia, występujące w rejonie 210–300 nm, wciąż jeszcze są względem siebie prostopadłe i energetycznie zbliżone do B_{2u} i B_{1u} (I – 243 nm i II – 212 nm). Ich położenie w pierścieniu określają kąty $\phi = 30^\circ$ i -60° , zgodnie z przedstawioną na schemacie 2 konwencją DeVoe–Tinoco [13].



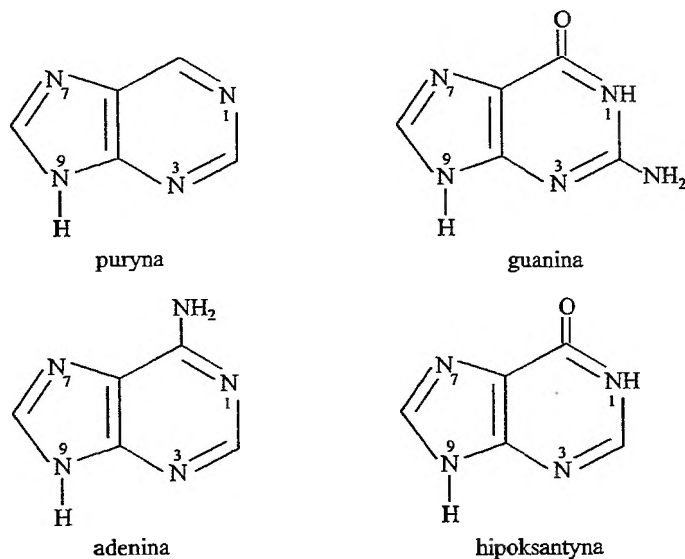
Schemat 2

W cytozynie następuje przesunięcie ku niższym energiom, dlatego I pojawia się w 275 nm, a II w 235 nm. Oba przejścia są teraz prawie równoległe i leżą w przybliżeniu wzdłuż wiązania C_5-C_6 ($\phi = 18^\circ$ i $\phi = 24^\circ$). Oba też mają zbliżoną intensywność. W uracylu jedyne endocykliczne wiązanie podwójne jest sprzężone z grupą karbonylową, co prowadzi do jeszcze większej lokalizacji obu dipoli wzdłuż fragmentu $C_6=C_5-C_4=O$ ($\phi = -8^\circ$ i $\phi = 12^\circ$). Odstępstwo od modelowej pirymidyny jest już tak duże, że słuszniej jest traktować te przejścia jako najniższe energetycznie w α,β -nienasyconym ketonie, zaburzonym przez mocznikową część cząsteczki. Stany wzbudzone fragmentów akroleinowego i mocznikowego w mniejszym stopniu oddziałują ze sobą, czego wynikiem jest wyższa energia przejść (I – 258 nm, II – 210 nm) oraz inna ich względna inten-

sywność: przejście I jest znacznie silniejsze niż II, a także silniejsze niż oba przejścia na cytozynie. Tymina ma zbliżoną strukturę elektronową do uracylu. Zastąpienie atomu wodoru na węglu C5 grupą metylową ma niewielki wpływ na charakter przejść zarówno $\pi \rightarrow \pi^*$, jak i $n \rightarrow \pi^*$.

Przejścia prostopadłe do płaszczyzny związane są z obecnością orbitali n . Neutralne zasady pirymidynowe mają dwa takie orbitale, ich kationy jeden, a aniony trzy. W modelowej pirymidynie są one zlokalizowane na endocyklicznych atomach azotu N1 i N3, a przejście o najniższej energii pojawia się w 294 nm. W cytozynie orbital niewiążący o najwyższej energii związany jest z tlenem O2. Daje on początek przejściu w 255 nm, najbardziej przesuniętemu ku czerwieni. Drugi zlokalizowany jest na azocie N3. Orbitale niewiążące uracylu związane są z atomami tlenu O2 i O4. Orbital azotu N3 jest teraz zaangażowany w wiązanie z atomem wodoru i nie partycypuje w ich tworzeniu. Przejście $n \rightarrow \pi^*$ o najniższej energii następuje z orbitalu zlokalizowanego na O4 i pojawia się w 250 nm.

Formalnie, wyjściowym systemem elektronowym dla zasad purynowych jest system elektronowy indolu (schemat 3). Wykazuje on obecność trzech przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ w rejonie 210–300 nm i podobnie jest w przypadku zasad nukleinowych. Jednak dodatkowe heteroatomy w pierścieniach na tyle zmieniają właściwości tych przejść już w modelowej purynie, że próby korelacji z systemem indolu da-



Schemat 3

ją wątpliwe wyniki. Dlatego też to puryna, a nie indol, traktowana jest jako system odniesienia dla zasad o podstawionych pierścieniach. Trzy przejścia w płaszczyźnie (I, II i III) pojawiające się w zasadach purynowych układają się w pewien schemat. Przejście I związane jest w znacznym stopniu z pierścieniem pięciocłonowym, a jego dipol w przybliżeniu pokrywa się z wiązaniem podwójnym

N7–C8. Dipole pozostałych dwóch przejść rozciągają się na całą cząsteczkę, kierunek II wyznaczają w przybliżeniu atomy C2 i C8, kierunek III zaś jest obrocony względem II o ok. 80° . Przejście III ma w każdym przypadku najwyższą energię i jednocześnie najmniejszą siłę dipola. Względne położenie na skali energii przejść I i II zależy od tego, czy jeden z atomów azotu w pierścieniu sześciocłonowym jest związany z protonem. Jeśli tak jest, to II ma najniższą energię, w przeciwnym wypadku najbardziej przesunięte ku czerwieni jest przejście I. Protonowanie pierścienia pięciocłonowego daje efekt odwrotny.

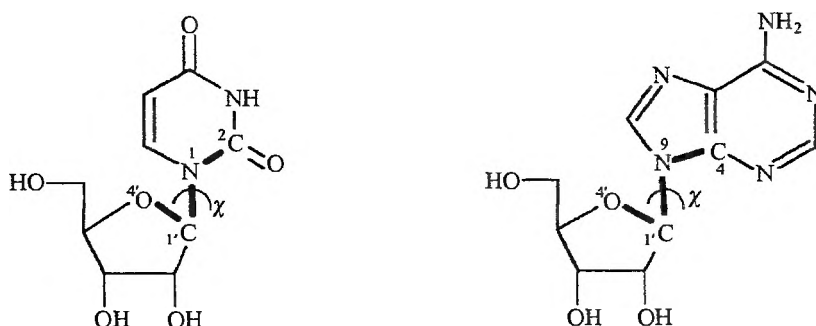
Modelowa puryna jest najprostszą zasadą nie zawierającą protonu na atomie azotu w pierścieniu sześciocłonowym. Przejście I pojawia się na niej w 255, II w 240, III w 215 nm, a położenie dipoli tych przejść wyznaczają kąty: 50° , -57° i 21° , zdefiniowane według konwencji DeVoe–Tinoco. Energia i kierunki przejść na adeninie są zbliżone: I występuje w 255, II w 245, a III w 220 nm, kąty zaś wynoszą odpowiednio: 45° , -45° i 29° . Zarówno guanina, jak i hipoksantyna mają w neutralnym pH uprotonowany pierścień sześciocłonowy, dlatego w ich przypadku przejście II ma najniższą energię. W guaninie pojawia się ono w 270 nm, podczas gdy I nadal w 255, a III w 225 nm. Podobnie jest w przypadku hipoksantyny: II – 290, I – 250, III – 230 nm. Kąty określające kierunki dipoli wynoszą odpowiednio: -71° , 37° i 15° .

Wszystkie elektrycznie obojętne zasady purynowe mają trzy molekularne orbitale niewiążące. Uprotonowanie zasady redukuje tę liczbę do dwóch, a oderwanie protonu zwiększa do czterech. W tworzeniu orbitali niewiążących puryny i adeniny uczestniczą głównie endocykliczne atomy azotu N1, N3 i N7. Przejście $n \rightarrow \pi^*$ o najniższej energii następuje z orbitalu zlokalizowanego w pierścieniu sześciocłonowym i pojawia się ok. 288 nm w purynie i 252 nm w adeninie. Obecność grupy karbonylowej w guaninie i hipoksantynie zmienia sytuację. Orbital o najwyższej energii zlokalizowany jest teraz na atomie tlenu O6. W jego tworzeniu może uczestniczyć także wolna para elektronowa azotu N1, jeżeli to atom N3 wiąże proton. Powoduje to wzrost energii orbitalu, w wyniku czego następujące z niego przejście $n \rightarrow \pi^*$ przesuwa się bardziej ku czerwieni. Dla guaniny odpowiednie wartości wynoszą: 227 nm (proton na N1) i 257 nm (proton na N3), a dla hipoksantyny: 224 nm i 288 nm.

2.2. NUKLEOZYDY I NUKLEOTYDY

Przyłączenie zasady nukleinowej do rybozy lub deoksyrybozy powoduje istotne konsekwencje dla jej przejść elektronowych. Chociaż wprowadzony cukier nie jest chromoforem w bliskim UV i w niewielkim stopniu wpływa na charakter widma absorpcyjnego w tym rejonie, to jednak w jego obecności każdemu przejściu na zasadzie odpowiada określony efekt Cottona, którego znak i intensywność w istotny sposób zależą od orientacji pierścienia cukrowego względem zasady oraz od jego modyfikacji. Pary elektronowe wiązań występujących w pierścieniu cukrowym zaburzają bowiem system elektronowy zasady w zależ-

ności od usytuowania względem niej oraz od swojej polaryzowalności. Na pierwszy czynnik największy wpływ ma konfiguracja na atomie C1' i kąt torsyjny χ wokół wiązania glikozydowego. Przejście od β - do α -anomeru powoduje praktycznie inwersję widma CD. Podobnie działają podstawniki sterycznie wymuszające zmianę preferowanego położenia *anti* zasady ($\chi = 180^\circ \pm 30^\circ$) do położenia *syn* ($\chi = 0^\circ \pm 30^\circ$) [14–17]. Kąt χ jest tu definiowany jako kąt dwuścienny O4'–C1'–N1–C2 w nukleozydach pirymidynowych oraz O4'–C1'–N9–C4 w purynowych (schemat 4) [18].

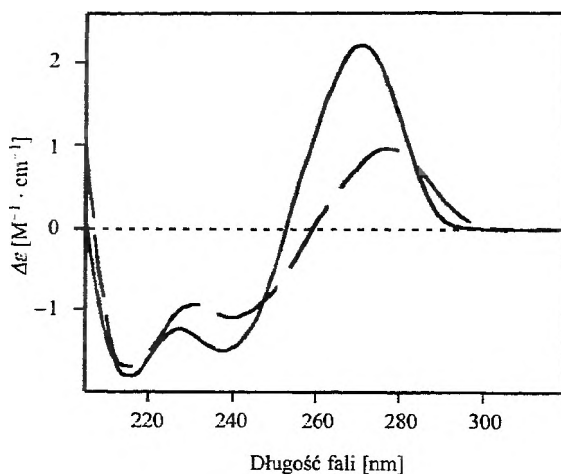


Schemat 4

Czynnik drugi, tzn. zmiana rodzaju wiązania, wywołuje zwykle mniejsze skutki, chyba że oznacza wprowadzenie do cukru endocyklicznego systemu elektronów π . I tak np. wiązanie podwójne C2'–C3' powoduje zmianę znaku pasma w rejonie 260 nm, połączoną ze znacznym wzrostem intensywności. Z kolei obecność wiązania podwójnego między C4' a C5' zmniejsza tylko nieco intensywność tego pasma, nie zmieniając znaku. W przypadku wodnych roztworów nukleotydów grupa fosforanowa w pozycji 2', 3' lub 5' także ma niewielki wpływ na charakter widma CD. Chociaż ma ona system elektronów π ($p\pi-d\pi$), to jednak ze względu na swój hydrofilowy charakter odsunięta jest maksymalnie od zasady i ekranowana przez rozpuszczalnik [19]. Na intensywność pasma w rejonie 260 nm wpływa również obecność w pierścieniu cukrowym grup hydroksylowych. Im jest ich więcej, tym intensywność jest większa. Dzieje się tak z powodu większej polaryzowalności wiązania C–O w stosunku do C–H i, co za tym idzie, silniejszego oddziaływania z dipolem przejścia I w pierścieniu zasady [20]. Jeżeli grupa hydroksylowa znajduje się po tej samej stronie pierścienia cukru co zasada, tak jak w β -nukleozydach zawierających arabinozę zamiast rybozy, oddziaływanie to jest jeszcze silniejsze i powoduje dalszy wzrost intensywności pasma [17]. Usunięcie grupy 2'-hydroksylowej, przy przejściu z serii rybo- do serii deoksyrybonukleotydów, zmniejsza więc nieco intensywność sygnału w tym rejonie, nie zmienia jednak charakteru widma [21].

Porównanie widm absorpcyjnych ze skojarzonymi z nimi widmami CD umożliwia ustalenie, które przejście jest odpowiedzialne za dane pasmo. W tym

celu wykorzystuje się wpływ zmiany pH lub charakteru rozpuszczalnika na przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \pi^*$ [1]. Pasma o rodowodzie $\pi \rightarrow \pi^*$ zwykle nie są znacząco modyfikowane w wyniku protonowania, podczas gdy te pochodzące od przejść $n \rightarrow \pi^*$ ulegają znacznemu przesunięciu ku fioletowi. Brak istotnej zależności od pH oraz bliska korelacja obserwowanego efektu Cottona i intensywnego pasma absorpcyjnego traktowane są zatem jako dowód, że pochodzą one od tego samego przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$. Procedura taka pozwoliła ustalić, że cztery sygnały obecne w widmach CD urydyny i tymidyny w rejonie 185–300 nm pochodzą od przejść w płaszczyźnie pierścienia zasady [14]. Trzy z nich tworzą pasma obserwowane w bliskim ultrafiolecie (> 200 nm), widoczne na rys. 2. Dwa o niższej energii odpowiadają przejściom w pirymidynach opisanym wcześniej jako



Rys. 2. Widma CD urydyny (linia ciągła) i tymidyny (linia przerywana) w pH 7

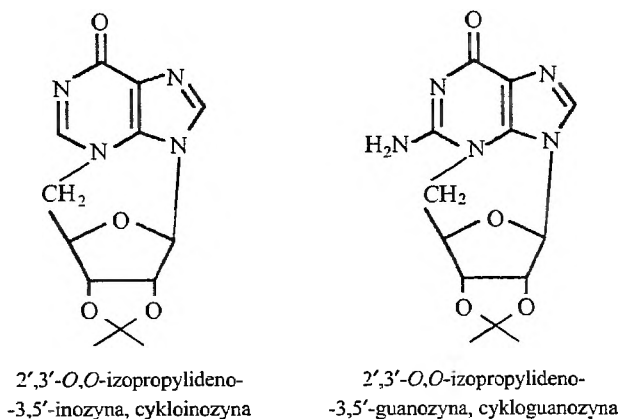
I i II, dwa pozostałe – zdegenerowanemu przejściu, będącemu odpowiednikiem E_{1u} w benzenie. Według Caldwell'a i Eyringa [22] w wyniku zaburzenia powodowanego przez resztę cukrową poziom energetyczny, do którego następuje to przejście, zostaje rozszczepiony, czego skutkiem są dwa sygnały o przeciwnym znaku i w przybliżeniu równej amplitudzie. Obniżenie pH nie wpływa na kształt widm urydyny i tymidyny, co sugeruje nieobecność w tych zasadach przejść prostopadłych, choć teoretycznie są one przewidywane dla długości fali ok. 250 nm.

Inaczej dzieje się w przypadku cytydyny [14]. Zmiana pH od 7 do 1 powoduje zwężenie pasma ujemnego zlokalizowanego w 218 nm, świadczące o obecności przejścia $n \rightarrow \pi^*$ (ok. 230 nm), które przesuwają się w tych warunkach ku fioletowi (obliczenia teoretyczne umiejscawiają je w 255 nm [11]). Efekty Cottona pochodzące od przejść I i II mają ten sam znak i są źródłem szerokiego, dodatniego maksimum w rejonie 260 nm, a wspomniany ujemny sygnał w 218 nm jest jednym z pary sygnałów, pochodzących od przejścia o rodowodzie E_{1u} .

Różnicę w reakcji na zmianę pH można wyjaśnić rozpatrując naturę orbitali niewiążących o najwyższej energii. Uprotonowanie azotu N3 cytozyny sprawia,

że przestaje on uczestniczyć w tworzeniu orbitalu n zlokalizowanego na O2. Powoduje to spadek energii tego orbitalu, czego konsekwencją jest wzrost energii następującego z niego przejścia obserwowany jako przesunięcie ku fioletowi. Zmiana taka nie jest możliwa w przypadku uracylu czy tyminy, w których azot N3 nie uczestniczy w tworzeniu orbitalu n , zatem przesunięcie ku fioletowi nie następuje, a słabe przejście prostopadłe pozostaje ukryte między dwoma intensywnymi przejściami w płaszczyźnie.

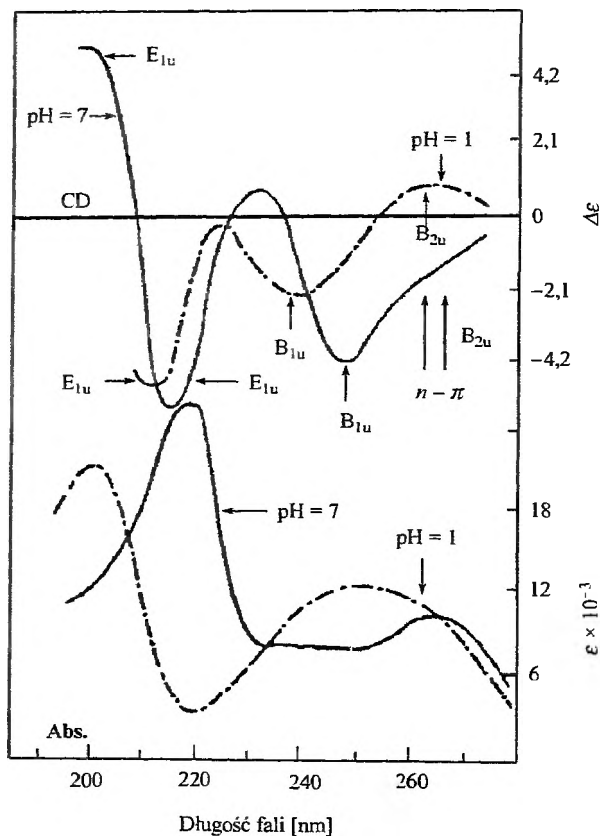
Widma CD nukleozydów purynowych również są zdominowane przez dwa przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ o niskiej energii (I i II) oraz wysokoenergetyczne zdegenerowane przejście, odpowiadające E_{1u} . W jednym z pasm pochodzących od tego ostatniego prawdopodobnie ukryte jest trzecie przejście $\pi \rightarrow \pi^*$ (III), charakteryzujące się małą intensywnością. Jednak bezpośrednia interpretacja eksperymentalnych widm niemodyfikowanych nukleozydów purynowych jest utrudniona, ponieważ występują one jako mieszanina konformerów *anti* oraz *syn* [23]. Dlatego też, w celu zidentyfikowania określonych pasm używa się często ich pochodnych z zablokowaną rotacją wokół wiązania N-glikozydowego (schemat 5) [14, 24].



Schemat 5

Efekt pH ujawnia obecność przejść prostopadłych w widmach cykloinozyny (2',3'-izopropylideno-3,5'-inozyny) i cykloguanozyny (2',3'-izopropylideno-3,5'-gwanozyny). W pierwszym przypadku obniżenie pH zmniejsza intensywność ujemnego maksimum w 215 nm, co świadczy o tym, że w jego skład wchodzi sygnał o pochodzeniu $n \rightarrow \pi^*$, przesuwający się po uprotonowaniu ku fioletowi. Przejścia I i II dają pasma, odpowiednio, dodatnie ok. 260 nm i ujemne ok. 280 nm [14]. W drugim przypadku obniżenie pH ujawnia obecność przejścia prostopadłego, dającego wyjątkowo silny, ujemny efekt Cottona w rejonie 265 nm i przesuwającego się w rejon 230 nm po uprotonowaniu (rys. 3). Teoretyczne rozważania [11] wskazują, że odpowiada to umieszczeniu protonu na azocie N1 i spowodowanym tym wyłączeniu tego atomu z tworzenia orbitalu n zlokalizo-

wanego na O6. Pasma dodatnie, pochodzące od przejścia II na guaninie, występuje w tym samym rejonie, ale jest w neutralnym pH przesłaniane przez opisany ujemny sygnał i ujawnia się dopiero po jego przesunięciu ku fioletowi. Najsilniejsze, ujemne maksimum zlokalizowane ok. 250 nm odpowiada przejściu I [14].



Rys. 3. Widma CD i UV cykloguanozyny w pH 7 i pH 1 (reprodukowane za zgodą American Chemical Society z: D.W. Miles, R.K. Robins, H. Eyring, J. Phys. Chem., 1967, 71, 3931)

Widmo cykloadenozyny w niskim i neutralnym pH wygląda tak samo [14]. Szerokie, ujemne pasmo w 260 nm pochodzi od przejść I i II, a para sygnałów o przeciwnych znakach poniżej 220 nm – od przejścia o rodowodzie E_{1u} . Przejście prostopadłe, przewidywane teoretycznie w 252 nm [11], pozostaje niewidoczne.

PODSUMOWANIE

Parametry optyczne monomerów nukleotydowych, tj. wielkości i kierunki dipoli przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ oraz $n \rightarrow \pi^*$ oraz polaryzowalności wiązań generujących

przejścia w dalekim ultrafiolecie mogą być otrzymane na drodze teoretycznej [10, 11], doświadczalnej [4-7] lub mogą stanowić kombinację obu podejść [25, 26]. Poszczególne ich zbiory różnią się jednak dość znacznie między sobą i właściwie nie istnieje kryterium pozwalające wybrać najbardziej poprawny zestaw. Najczęściej przyjmowane są więc takie parametry, które w danym przypadku, przy założeniu konkretnej geometrii helisy, pozwalają uzyskać teoretyczne widmo polimeru najbardziej zbliżone do widma eksperymentalnego. Podejmuje się również próby systematycznej zmiany kierunku poszczególnych dipoli w celu uzyskania największego stopnia dopasowania, jednak wrażliwość widm polimerów na te zmiany znowu zależy od przyjętej geometrii helisy [27].

Chociaż właściwości przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ w dalszym ciągu uważane są za niewystarczająco jednoznacznie określone, to w jeszcze większym stopniu dotyczy to przejść w dalekim ultrafiolecie ($\sigma \rightarrow \sigma^*$). Objawiają się one bowiem tylko pośrednio przez oddziaływania z tymi pierwszymi. Z kolei przejścia prostopadłe są rutynowo pomijane w obliczeniach mających na celu uzyskanie widm polimerów. Z jednej strony dzieje się tak ze względu na niemożność precyzyjnego określenia ich energii, z drugiej zaś, na bardzo małą ich intensywność. Okazuje się jednak, że w niektórych przypadkach pominięcie tych przejść może być przyczyną zasadniczej niezgodności widm eksperymentalnych i teoretycznych. Odpowiedni przykład, dotyczący Z-DNA, przedyskutowany został w części II niniejszego opracowania.

Wiarygodne określenie parametrów optycznych zasad nukleinowych jest konieczne do zastosowania spektroskopii CD do badań konformacyjnych struktur tworzonych przez polimery kwasów nukleinowych. Przykłady takiego ich zastosowania przedstawione są w części II.

PODZIĘKOWANIA

Wyrazy wdzięczności za wnikliwą analizę prezentowanego materiału składam Profesorowi Wojciechowi Stecowi.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] R.C. Cantor, P.R. Schimmel, *Biophysical Chemistry*, W.H. Freeman & Company, San Francisco 1980, Part II, 409.
- [2] J.A. Schellman, W.J. Becketl, *Biopolymers*, 1983, **22**, 171.
- [3] I. Tinoco Jr., *Advan. Chem. Phys.*, 1962, **4**, 113.
- [4] H.H. Chen, L.B. Clark, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 2593.
- [5] L.B. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 3834.
- [6] F. Zaloudek, J.S. Novros, L.B. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 7344.
- [7] P.S. Ho, G. Zhou, L.B. Clark, *Biopolymers*, 1990, **30**, 151.
- [8] D. Theiste, P.R. Callis, R.W. Woody, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 3260.
- [9] Y. Matsuoka, B. Norden, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 220.

- [10] W. Hug, I. Tinoco Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 2803.
- [11] W. Hug, I. Tinoco Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 665.
- [12] L.B. Clark, I. Tinoco Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 11.
- [13] H. DeVoe, I. Tinoco Jr., *J. Mol. Biol.*, 1962, **4**, 500.
- [14] D.W. Miles, R.K. Robins, H. Eyring, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1967, **57**, 1138.
- [15] D.W. Miles, L.B. Townsend, M.J. Robins, R.K. Robins, W.H. Inskeep, H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1600.
- [16] D.W. Miles, L.B. Townsend, P. Redington, H. Eyring, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1976, **73**, 2384.
- [17] D.W. Miles, M.J. Robins, R.K. Robins, M.W. Winkley, H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 831.
- [18] W. Saenger, *Nucleic Acids Structure*, Springer-Verlag New York Inc., New York 1984.
- [19] D.W. Miles, S.J. Hahn, R.K. Robins, M.J. Robins, H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 1483.
- [20] D.W. Miles, M.J. Robins, R.K. Robins, M.W. Winkley, H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 824.
- [21] T.R. Emerson, R. Swan, T.L.V. Ulbricht, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1966, **22**, 505.
- [22] D.J. Caldwell, H. Eyring, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1964, **15**, 281.
- [23] N. Yathindra. M. Sundaralingam, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1974, **56**, 119.
- [24] D.W. Miles, R.K. Robins, H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, 3931.
- [25] A.L. Williams Jr., D.S. Moore, *Biopolymers*, 1983, **22**, 755.
- [26] D.S. Moore, T.E. Wagner, *Biopolymers*, 1973, **12**, 201.
- [27] P. Richterich, F.M. Pohl, *Biopolymers*, 1987, **26**, 231.

Praca wpłynęła do Redakcji 3 lipca 2001

PEPTYDOWE TOKSYNY CYJANOBAKTERII* PEPTIDE TOXINS OF CYANOBACTERIA

**Joanna Łukomska, Franciszek Kasprzykowski,
Leszek Łankiewicz, Zbigniew Grzonka****

*Katedra Chemii Organicznej, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego
ul. J. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk*

Abstract

Wstęp

1. Peptydy i depsipeptydy wytwarzane przez cyjanobakterie
2. Mikrocystryny i nodularyny
 - 2.1. Struktura mikrocystryn i nodularyn
 - 2.2. Zależność między strukturą mikrocystryn i nodularyn a ich aktywnością biologiczną
3. Syntezy mikrocystryn i nodularyn
4. Chemiczna i biochemiczna modyfikacja mikrocystryn i nodularyn

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

* Artykuł opracowany na podstawie materiałów referatu wygłoszonego na Jubileuszowym Zjeździe Naukowym PTCh i SITPCh, Łódź, 10-15.09.2000.

** Korespondencja: tel. (058) 345 0369, fax (058) 344 9680,
e-mail: grzonka@chemik.chem.univ.gda.pl



Mgr Joanna Łukomska jest doktorantką w Katedrze Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Główne zainteresowania naukowe to: syntezy cyklopeptydów i niekodowanych aminokwasów oraz właściwości fluorescencyjne aromatycznych aminokwasów.



Dr Franciszek Kasprzykowski jest adiunktem w Katedrze Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Główne zainteresowania naukowe to: projektowanie, synteza i badania inhibitorów proteaz cysteinowych, badania zależności struktura-aktywność hormonów peptydowych, synteza peptydomimetyków, rozdział i oczyszczanie toksyn cyjanobakterii oraz ich chemiczna modyfikacja.



Dr hab. Leszek Łankiewicz pracuje w Katedrze Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego od 1984 r., obecnie na stanowisku profesora nadzwyczajnego. Habilitował się w 1998 r. Główne zainteresowania naukowe to: synteza asymetryczna, badania konformacyjne biopolimerów (peptydy, białka), synteza i badania inhibitorów enzymów oraz projektowanie i synteza peptydomimetyków, toksyny peptydowe.



Prof. dr hab. Zbigniew Grzonka jest kierownikiem Katedry Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Doktorat – 1968 (prof. B. Liberek), habilitacja – 1975, profesor – 1986. Główne zainteresowania naukowe to: hormony neuroprzysadkowe, proteazy cysteinowe i ich inhibitory, toksyny cyjanobakterii, synteza peptydomimetyków, badania zależności struktura-aktywność peptydów, badania konformacyjne peptydów i białek.

ABSTRACT

This review presents chemical and biological aspects of secondary metabolites produced by cyanobacteria. The main goal of the work was to present studies related to microcystins and nodularins.

Cyanobacteria (blue-green algae) growing both in freshwater and marine environment release to the medium numerous secondary metabolites. Some of cyanobacteria produce lethal toxins (cytotoxins and biotoxins). Therefore, cyanobacteria can be harmful for mammals, birds and fish, and also cause effects on human health. The secondary metabolites are mostly the derivatives of amino acids (see compounds on Scheme 1) and peptides or depsipeptides (Schemes 2-5). The best described among cyanobacteria toxins are the hepatotoxins: microcystins and nodularins. These toxins cause severe intrahepatic haemorrhage and hypovolaemic shock, and act as tumor promoters. Microcystins and nodularins are potent inhibitors of PP1 and PP2A protein phosphatases.

Microcystins and nodularins, which are cyclic hepta- or penta-peptides, respectively, consist of various uncoded amino acid residues. The most characteristic and unique amino acid residue is Adda [(2*S*,3*S*,8*S*,9*S*,4*E*,6*E*)-3-amino-9-methoxy-2,6,8-trimethyl-10-phenyl-deca-4,6-dienoic acid]. Typical isolation of these toxins is realized by extraction combined with reversed-phase chromatography. Structure-activity relationship studies of microcystins and nodularins have revealed indispensability of Adda moiety, and two carboxyl groups of aspartic and glutamic acids, for the activity towards phosphatases. The total synthesis of both toxins represents quite a big challenge because of the necessity of preparation of Adda, as well as many other uncoded amino acids (D-*erythro*- β -methyl-aspartic acid, Masp; dehydroalanine, Dha, or dehydrobutyrine, Dhb, and their *N*-methyl derivatives etc.) prior to a final cyclization. Syntheses of Adda, the compound with four chiral centers and two specific configurations at the double bonds, were carried out mostly by the condensation of the previously obtained C₁-C₄ and C₅-C₁₀ fragments (Schemes 6-8).

Microcystins and nodularins are quite stable compounds in aqueous solution. They can be destroyed and removed by chlorination, or by treatment with ozone (Scheme 9) combined with ultrafiltration. On the other hand, microcystins and nodularins could be modified for example by esterification (Asp and/or Glu residues), transformation of guanidine moiety of arginine, Michael type addition to dehydroamino acids (Dha, Dhb). These modifications provide less toxic compounds, with interesting biological activities.

WSTĘP

Cyjanobakterie (inna używana nazwa – sinice) z rodzaju *Microcystis*, *Anabaena*, *Hepalosiphon*, *Nodularia*, *Nostoc*, *Oscillatoria* i inne, występujące zarówno w wodach słodkich, jak i słonawych, wytwarzają toksyny (cyjanotoksyny), które stanowią duże zagrożenie dla zwierząt i ludzi, szczególnie w czasie tzw. zakwitów wód. Pierwsze doniesienie naukowe o toksycznym zakwicie wody jeziora w Australii, spowodowanym przez cyjanobakterie *Nodularia spumigena*, zostało opublikowane już w 1878 r. [1]. Do lat 80. minionego wieku zainteresowanie ośrodków naukowych toksynami cyjanobakterii było umiarkowane. Od kiedy jednak toksyczne zakwity stały się powszechne w wodzie pitnej z ujęć powierzchniowych, zainteresowanie to gwałtownie wzrosło. Może o tym świadczyć liczba ok. 900 publikacji poświęconych toksynom cyjanobakterii ogłoszonych drukiem w latach 1992–1996, która przewyższa liczbę publikacji z całego poprzedniego 115-letniego okresu [2].

Cyjanobakterie wytwarzają wiele wtórnych metabolitów, takich jak alkaloidy, poliketyny, a przede wszystkim nierybosomalne peptydy, z których wiele jest toksynami. Toksyny cyjanobakterii, ze względu na ich właściwości biologiczne oraz stosowane testy oznaczenia toksyczności, zwykle dzieli się na dwie klasy: **cytotoksyn** i **biotoksyn**. Te ostatnie dzielą się z kolei na **neurotoksyny** i **hepatotoksyny**. Najważniejszą grupę hepatotoksyn stanowią mikrocytyny i nodularyny. To właśnie mikrocytyny, obecne w wodzie stosowanej w ośrodku hemodializy w Curuaru w Brazylii, stały się powodem zgonu 50 pacjentów [3].

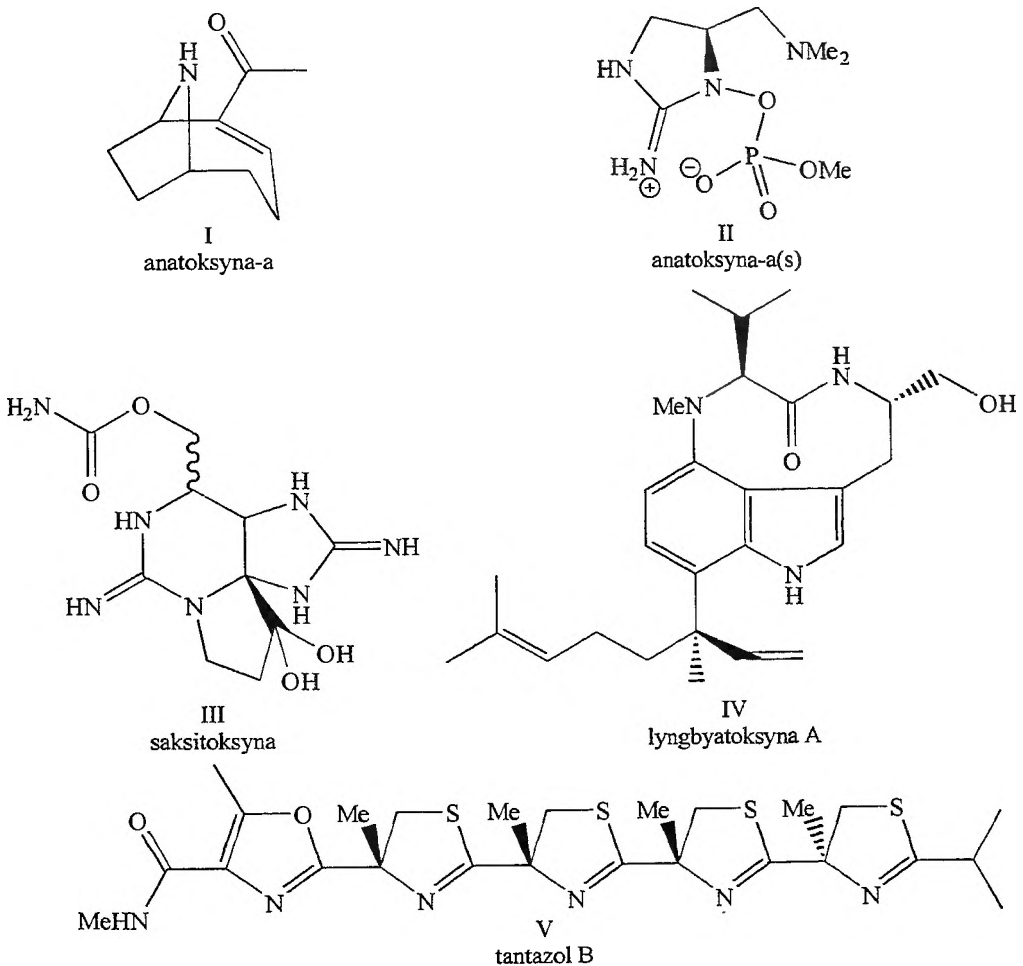
Zdecydowaną większość związków biologicznie czynnych wytwarzanych przez cyjanobakterie stanowią peptydy i depsipeptydy. Dotychczas poznano struktury ponad 200 tych związków. Ograniczone ramy niniejszego artykułu nie pozwalają na pełny przegląd literatury przedmiotu. Bardziej szczegółowo zostaną przedstawione tylko najważniejsze z cyjanotoksyn – hepatotoksyny (mikrocytyny, nodularyny). Szersze omówienie pozostałych związków wytwarzanych przez cyjanobakterie można znaleźć w wielu pracach przeglądowych [2, 4–9]. Na temat mikrocytyn ukazały się niedawno dwie prace przeglądowe w języku polskim, obie o charakterze ekologicznym [10, 11].

1. PEPTYDY I DEPSIPEPTYDY WYTWARZANE PRZEZ CYJANOBAKTERIE

Cyjanotoksyny peptydowe i depsipeptydowe, podobnie jak wiele innych nierybosomalnych peptydów (np. cyklosporyny, gramicydyny, surfaktyny i in.), są syntezowane za pośrednictwem specyficznych syntetaz peptydowych. Struktura syntetaz, obecność w nich różnych funkcjonalnych domen, ściśle determinuje skład aminokwasowy, sekwencję oraz wynikającą stąd określoną aktywność biologiczną produktów [12–14]. Intensywne prace badawcze zmierzające do wyo-

drębnienia toksyn cyjanobakterii i oznaczenia ich struktur rozpoczęto dopiero w latach 80. ubiegłego wieku. Od tego czasu liczba poznanych struktur związków wyizolowanych z cyjanobakterii rośnie lawinowo. Właściwości biologiczne tych związków, podobnie jak i ich budowa, są bardzo zróżnicowane. Są wśród nich głównie: cytotoksyny, neurotoksyny, hepatotoksyny, fungicydy, inhibitory enzymów. Wiele z tych związków nie wykazuje właściwości toksycznych. Pod względem budowy chemicznej są to przede wszystkim peptydy i depsipeptydy, najczęściej cykliczne. Składnikami ich struktury jest wiele niekodowanych aminokwasów o bardzo zróżnicowanej budowie, z których część jest unikatowa, specyficzna dla cyjanobakterii. Przykłady różnorodności strukturalnej związków wyizolowanych z cyjanobakterii zaprezentowano na schematach 1-3.

Na schemacie 1 przedstawiono związki, których głównym motywem strukturalnym są układy heterocykliczne powstające z aminokwasów i peptydów,

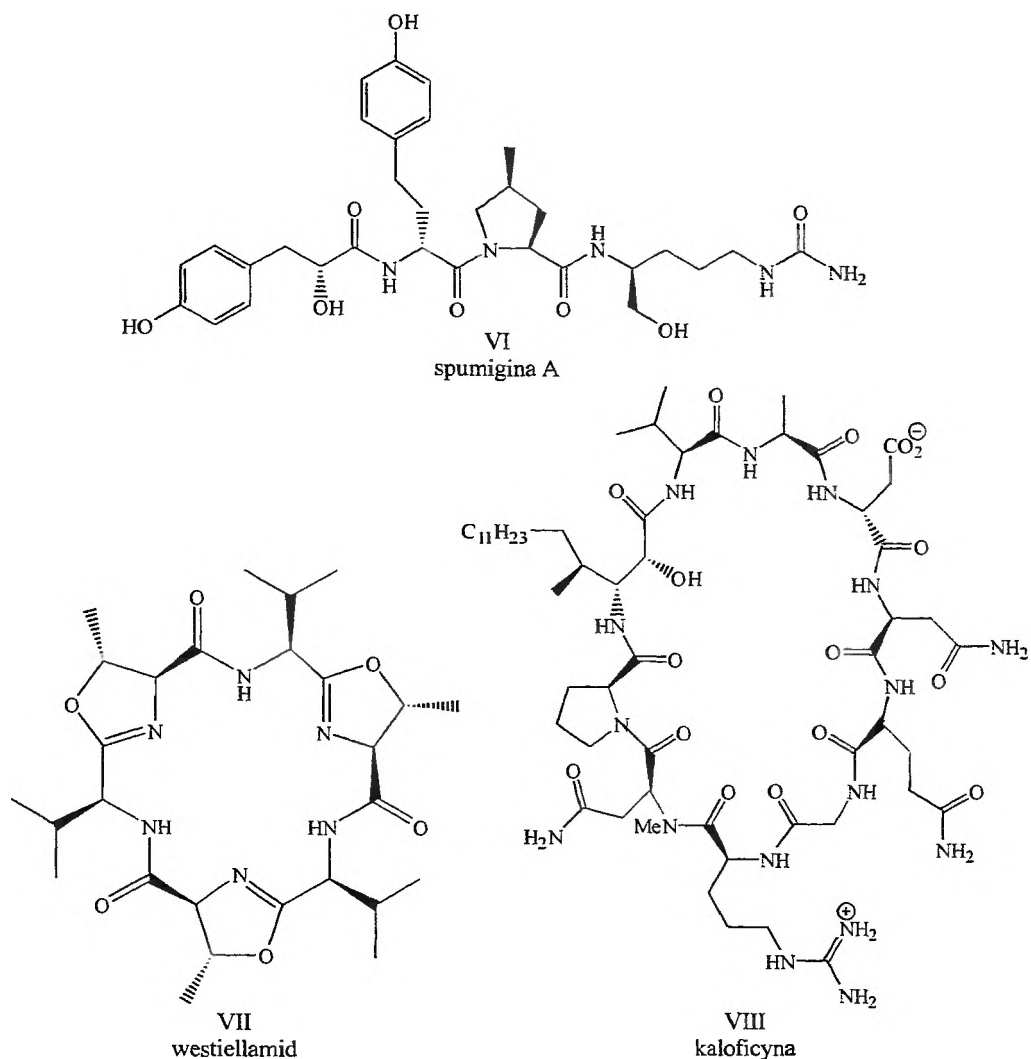


Schemat 1

w wyniku odpowiednich przekształceń biochemicznych. Anatoksyna-a (I) i anatoksyna-a(s) (II) (należy zauważyć niefortunne nadanie podobnych nazw związkom o różnej budowie chemicznej) są bardzo silnymi neurotoksynami produkowanymi przez cyjanobakterie z gatunku *Anabaena*, *Oscillatoria* oraz *Aphanizomenon*. Obie toksyny powstają z argininy jako głównego substratu [15, 16]. Anatoksyna-a jest silnym i selektywnym agonistą receptora acetylocholinowego typu nikotynowego (ośmiokrotnie silniejszym od acetylocholino). Anatoksyna-a(s) jest silnym fosforoorganicznym inhibitorem acetylocholinoesterazy. **Saksitoksyna** (III) i jej pochodne, będące również silnymi neurotoksynami, są wytwarzane przez cyjanobakterie z gatunku *Aphanizomenon* oraz szczep *Anabaena circinalis*. Szczep ten był głównym sprawcą olbrzymiego zakwitu wód rzeki Murray-Darling w Australii w 1991 r. [17]. **Lyngbyatoksyna A** (IV) [18] jest modyfikowanym, cyklicznym dipeptydem wytwarzanym przez cyjanobakterie *Lyngbya majuscula*, w którym grupa indolowa przekształconej reszty tryptofanu jest podstawiona resztą waliny oraz łańcuchem węglowym zawierającym układ dienowy. Spożycie cyjanobakterii wywołuje ciężkie zapalenie przetyku i przewodu pokarmowego. **Tantazol B** (V) jest modyfikowanym peptydem, w którym pierścienie oksazolowy i tiazolowe powstały w wyniku cyklizacji reszt treoniny lub cysteiny [19, 20]. Związki te są cytotoksynami.

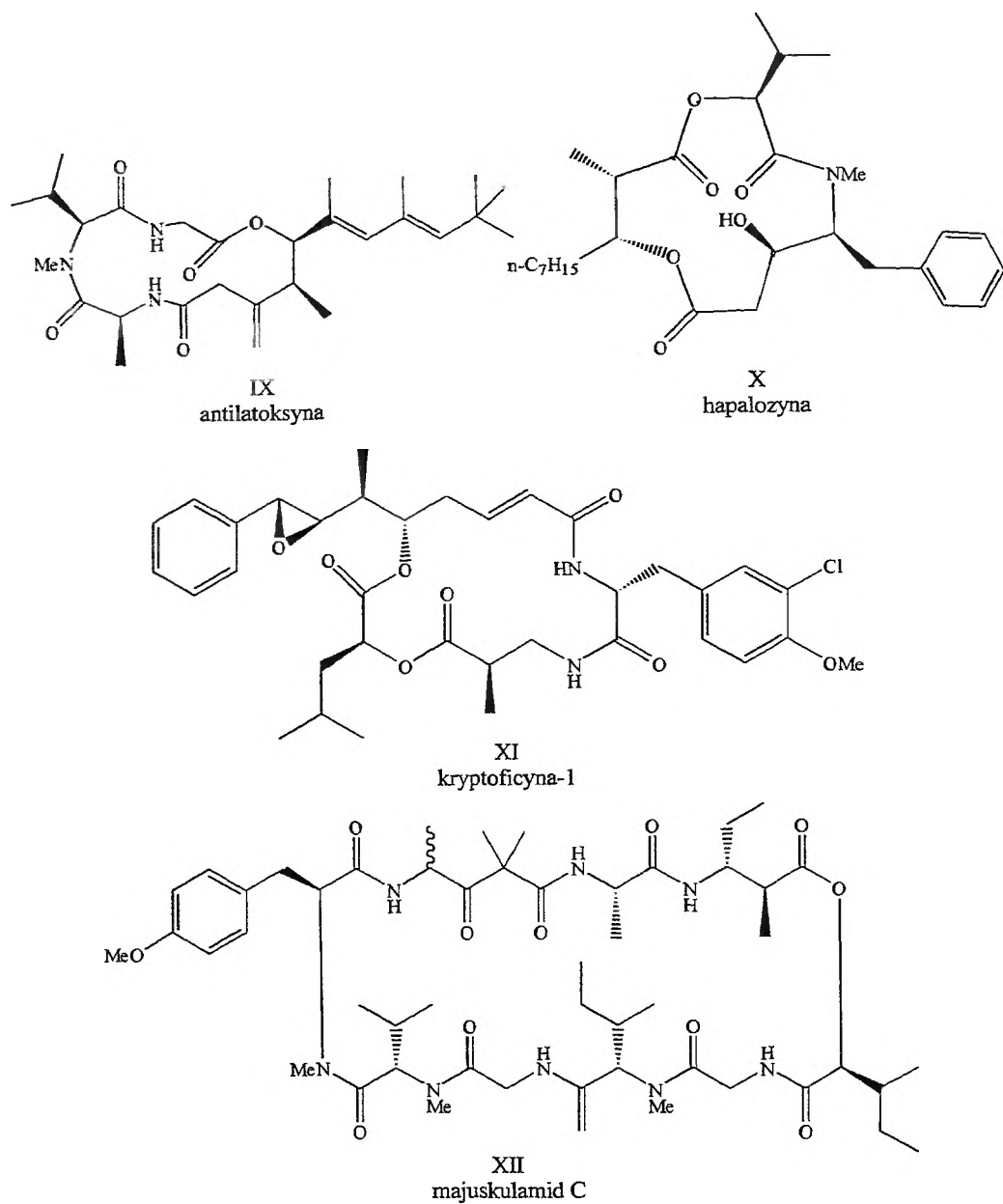
Kolejną grupę metabolitów produkowanych przez cyjanobakterie stanowią peptydy zarówno liniowe, jak i cykliczne. Charakterystyczną cechą budowy jest obecność w strukturze tych związków różnorodnych aminokwasów niekodowanych lub ich pochodnych (schemat 2). **Spumigina A** (VI), liniowy peptyd wyizolowany z *Nodularia spumigena*, zawiera w swym składzie reszty homotyrozyny, 4-metyloproliny, argininolu oraz kwasu 4-hydroksyfenylomlekowego [21]. Spumigina A wykazuje właściwości inhibicyjne w stosunku do trombiny, plazminy i trypsyny. **Westiellamid** (VII), słabo toksyczny produkt z *Westiellopsis prolifica*, jest symetrycznym cyklopeptydem, zbudowanym z trzech powtarzających się segmentów, zawierających pierścień oksazolowy powstały w wyniku wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji dipeptydu Val-Thr [22]. **Kaloficyna** (VIII), cykliczny dekapeptyd, ma w swej strukturze zarówno aminokwasy kodowane (Val, Ala, Asp, Asn, Gln, Gly, Arg, Pro), jak i niekodowane: *N*-metyloasparaginę (MeAsn) oraz kwas (2*R*,3*R*,4*S*)-3-amino-2-hydrokso-4-metylopalmitynowy [23]. Związek ten jest silnym fungicydem o szerokim spektrum działania. Warto podkreślić, że wiele metabolitów cyjanobakterii wykazuje aktywność przeciwgrzybiczą, natomiast niewiele z nich charakteryzuje się znaczącym działaniem przeciwbakteryjnym [8].

Dużą grupę związków wytwarzanych przez cyjanobakterie stanowią depsi-peptydy (schemat 3). Wyróżniającym elementem budowy **antilatoksyny** (IX) jest reszta kwasu (4*S*,5*R*,6*E*,8*E*)-5-hydrokso-4,6,8,10,10-pentametylo-3-metylenoundekano-4,8-dienowego, który z tripeptydem Ala-MeVal-Gly tworzy strukturę cyklodepsi-peptydu. Związek ten wyizolowany z *Lyngbya majuscula* jest ichtiotoksyną [24]. **Hapalozyna** (X), cytotoksyczny depsi-peptyd z *Hapalosiphon welwi-*



Schemat 2

tschii, ma dwa wiązania estrowe i jedno amidowe. Jego struktura, jako (3*S*,4*R*,9*S*,12*S*)-9-benzylo-4-heptylo-8-hydroksy-12-izopropilo-3,10-dimetylo-1,5-dioksa-10-azacyklododekano-2,6,11-trionu, została ustalona w zespole Moore'a [25]. Interesującą budowę ma **kryptoficyna-1**, która charakteryzuje się obecnością reszt α - i δ -hydroksykwásów oraz α - i β -aminokwásów. Reszta δ -hydroksykwásu zawiera ponadto pierścień oksiranowy [26, 27]. Kryptoficyny są silnymi fungicydami, ale ich zastosowanie jako potencjalnych leków przeciwgrzybiczych ogranicza wysoka toksyczność. W badaniach na myszach zauważono, że kryptoficyna-1 wykazuje doskonałą aktywność w stosunku do wielu nowotworów, w tym także nowotworów opornych na niektóre cytostatyki [28].



Schemat 3

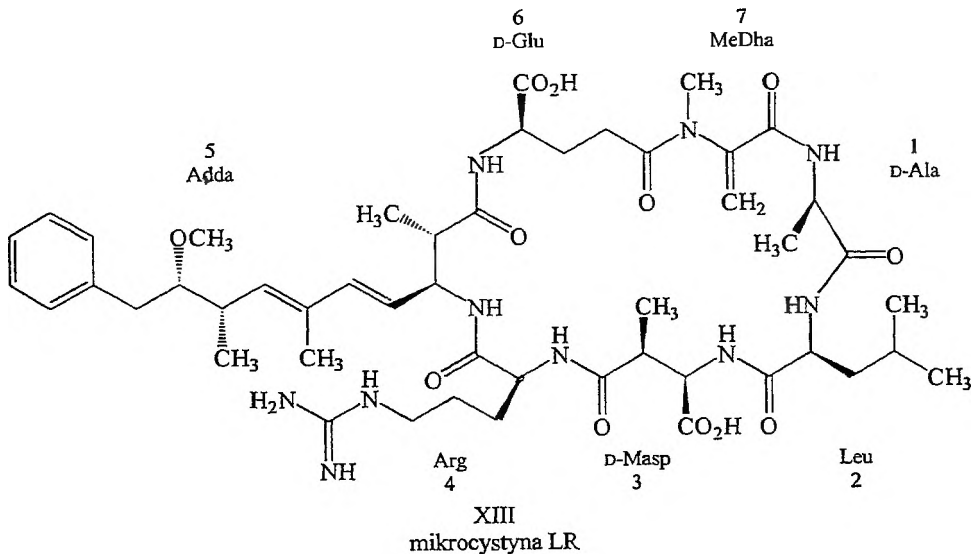
Majuskulamid C (XII) (*Lyngbya majuscula*) zawiera w swej strukturze reszty glicyny, alaniny, trzech *N*-metyloaminokwasów [MeVal, Melle, MeTyr(Me)], kwasu 4-amino-3-okso-2,2,4-trimetylobutanowego oraz kwasu 2-hydrokso-3-metylopentanowego. Związek ten jest silną cytotoksyną [29].

2. MIKROCYSTYNY I NODULARYNY

Wyróżniającą się grupę toksyn cyjanobakterii stanowią mikrocystyny i nodularyny, które są bardzo silnymi hepatotoksynami dla ryb, ptaków i ssaków. Konsekwencją ostrego zatrucia tymi związkami jest szybko postępująca degradacja struktury wątroby, powodująca masowe krwotoki wewnątrzwątrobowe, co często (przez głęboką niewydolność wątroby) prowadzi do śmierci organizmu. Specyficzność komórkowa i organotropizm mikrocystyn i nodularyn związane są z selektywnym systemem transportu kwasów żółciowych, obecnych tylko w hepatocytach [30, 31]. Wymienione związki są również silnymi promotorami raka wątroby u szczura. Ta ich aktywność łączona jest z dość powszechnym występowaniem raka wątroby u ludzi w niektórych rejonach Chin, gdzie źródła wody pitnej są powierzchniowe, zanieczyszczone cyjanobakteriami i ich metabolitami [32]. Szersze omówienie toksyczności mikrocystyn można znaleźć w pracach przeglądowych Dawsona [9, 33] i Lama [34].

2.1. STRUKTURA MIKROCYSTYN I NODULARYN

Mikrocystyny i nodularyny są odpowiednio cyklicznymi hepta- lub penta-peptydami. Najbardziej charakterystycznym elementem budowy jest obecność, unikatowego dla mikrocystyn i nodularyn, kwasu (2*S*,3*S*,8*S*,9*S*,4*E*,6*E*)-3-amino-9-metoksy-2,6,8-trimetylo-10-fenylodeka-4,6-dienowego (Adda). Pierwszym wyizolowanym związkiem z tej grupy była **mikrocystyna-LR** (XIII) (schemat 4) [35]. Jej biogenezę badali Neilan [12, 13], Nishizawa [14] oraz Moore [36], a strukturę określił ostatecznie zespół Rineharta w 1988 r. [37].



Schemat 4

Do tej pory ustalono budowę przeszło 70 mikrocystry. Ich nazewnictwo oparto na strukturze mikrocystry-LR, w której pozycję pierwszą przypisuje się reszcie D-alaniny. Pozostałe reszty to: L-leucyna (poz. 2), kwas D-erytro- β -metyloasparaginowy (Masp) (poz. 3), L-arginina (poz. 4), Adda (poz. 5), kwas D-glutaminowy (poz. 6) i N-metylodehydroalanina (MeDha) (poz. 7). Skrót mikrocystry-LR oznacza, że w najczęściej zmieniających się pozycjach 2 i 4 występują odpowiednio reszty L-Leu (L) i L-Arg (R). W tab. 1 podano wykaz naturalnych mikrocystry oraz ich toksyczność. Dawka letalna LD₅₀ mikrocystry-LR, wyznaczona dla myszy i szczurów, wynosi ok. 50 μ g/kg.

Tabela 1. Naturalne mikrocystry (MC)

Lp.	Mikrocystryna ^a	Masa cząst.	Wzór sumaryczny	Organizm ^b	Toksyczność LD ₅₀ (μ g/kg)	Lit.
1.	MC-LA	909	C ₄₆ H ₆₇ N ₇ O ₁₂	Mae, Mvi	50	38
2.	MC-LAib	923	C ₄₇ H ₆₉ N ₇ O ₁₂	Mae		38
3.	MC-LV	937	C ₄₈ H ₇₁ N ₇ O ₁₂	Msp		39
4.	MC-AR	952	C ₄₉ H ₆₈ N ₁₀ O ₁₂	Msp	250	38
5.	MC-RA	952	C ₄₉ H ₆₈ N ₁₀ O ₁₂	Mae		40
6.	MC-YA	959	C ₄₉ H ₆₅ N ₇ O ₁₃	Mae		38
7.	[asp ³ , Dha ⁷]MC-LR	966	C ₄₇ H ₇₀ N ₁₀ O ₁₂	Mae, Ana		38
8.	MC-LM	969	C ₄₈ H ₇₁ N ₇ O ₁₂ S	Mae		39
9.	MC-VF	971	C ₅₁ H ₆₉ N ₇ O ₁₂	Mae		41
10.	[asp ³]MC-LR	980	C ₄₈ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₂	Afa, Mae, Oag	50	38
11.	[Dha ⁷]MC-LR	980	C ₄₈ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₂	Mae, Ana, Oag	250	38
12.	[asp ³ , Dha ⁷]MC-EE(OMe)	980	C ₄₈ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₂	Ana		42
13.	[DMAdda ⁵]MC-LR	980	C ₄₈ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₂	Msp, Nos	90-100	38
14.	[asp ³ , (E)Dhb ⁷]MC-LR	980	C ₄₈ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₂	Oag		43
15.	MC-LF	985	C ₅₂ H ₇₁ N ₇ O ₁₂	Mae		39
16.	[asp ³]MC-EE(OMe)	987	C ₄₇ H ₆₉ N ₇ O ₁₄	Ana		41
17.	MC-LR	994	C ₄₉ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₂	Mae, Afa, Mvi	50	38
18.	[asp ³ , glu(OMe) ⁶]MC-LR	994	C ₄₉ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₂	Afa		44
19.	[asp ³ , (Z)Dhb ⁷]MC-LR	994	C ₄₉ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₂	Oag		45
20.	[(6Z)Adda ⁵]MC-LR	994	C ₄₉ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₂	Mvi	> 1200	7
21.	[asp ³ , Dha ⁷]MC-E(OMe)E(OMe)	994	C ₄₉ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₂	Ana		42
22.	[Dha ⁷]MC-EE(OMe)	994	C ₄₉ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₂	Ana		42
23.	[Ser ⁷]MC-LR	998	C ₄₈ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₃	Ana		46
24.	[asp ³ , Ser ⁷]MC-HleR	998	C ₄₈ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₃	Ana		46
25.	MC-LY	1001	C ₅₂ H ₇₁ N ₇ O ₁₃	Mae	90	38
26.	[asp ³]MC-E(OMe)E(OMe)	1001	C ₄₈ H ₇₁ N ₇ O ₁₄	Ana		41
27.	MC-EE(OMe)	1001	C ₄₈ H ₇₁ N ₇ O ₁₄	Ana		41
28.	MC-HiIR	1008	C ₅₀ H ₇₆ N ₁₀ O ₁₂	Msp	100	7
29.	MC-LHar	1008	C ₅₀ H ₇₆ N ₁₀ O ₁₂	Oag		47
30.	[asp ³ , ADMAdda ⁵]MC-LR	1008	C ₄₉ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₃	Nos		38
31.	[glu(OMe) ³]MC-LR	1008	C ₅₀ H ₇₆ N ₁₀ O ₁₂	Afa		44
32.	[asp ³ , ADMAdda ⁵ , Dhb ⁷]MC-LR	1008	C ₄₆ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₃	Nos		48
33.	[MeDhb ⁷]MC-LR	1008	C ₅₀ H ₇₆ N ₁₀ O ₁₂	Nos		49
34.	[Dha ⁷]MC-E(OMe)E(OMe)	1008	C ₅₀ H ₇₆ N ₁₀ O ₁₂	Ana		42
35.	[asp ³ , Dha ⁷]MC-RR	1009	C ₄₇ H ₇₁ N ₁₃ O ₁₂	Oag, Ana, Mae		38
36.	[MeSer ⁷]MC-LR	1012	C ₄₉ H ₇₆ N ₁₀ O ₁₃	Msp	150	38
37.	[Dha ⁷]MC-FR	1014	C ₅₁ H ₇₀ N ₁₀ O ₁₂	Msp		50
38.	MC-E(OMe)E(OMe)	1015	C ₄₉ H ₇₃ N ₇ O ₁₄	Ana		41

Lp.	Mikrocystyna ^a	Masa cząst.	Wzór sumaryczny	Organizm ^b	Toksyczność LD ₅₀ (µg/kg)	Lit.
39.	[Ser ⁷]MC-EE(OMe)	1019	C ₄₈ H ₇₃ N ₇ O ₁₅	Ana		42
40.	[asp ³ , Ser ⁷]MC-E(OMe)E(OMe)	1019	C ₄₈ H ₇₃ N ₇ O ₁₅	Ana		42
41.	[ADMAdda ⁵]MC-LR	1022	C ₅₀ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₃	Nos	60	38
42.	[asp ³ , ADMAdda ⁵]MC-LHar	1022	C ₅₀ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₃	Nos	60	38
43.	[asp ³]MC-RR	1023	C ₄₈ H ₇₃ N ₁₃ O ₁₂	Oag, Ana, Mae		38
44.	[Dha ⁷]MC-RR	1023	C ₄₈ H ₇₃ N ₁₃ O ₁₂	Oag, Ana, Mae		38
45.	[asp ³ , (E)Dhb ⁷]MC-RR	1023	C ₄₈ H ₇₃ N ₁₃ O ₁₂	Oag		43
46.	MC-LW	1024	C ₅₄ H ₇₃ N ₈ O ₁₂	Mae		51
47.	MC-FR	1028	C ₅₂ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₂	Msp	250	38
48.	MC-M(O)R	1028	C ₄₈ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₃ S	Msp	700-800	38
49.	[Dha ⁷]MC-HphR	1028	C ₅₂ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₂	Ana		7
50.	[asp ³ , Dha ⁷]MC-HtyR	1030	C ₅₁ H ₇₀ N ₁₀ O ₁₃	Ana		52
51.	[Dha ⁷]MC-YR	1030	C ₅₁ H ₇₀ N ₁₀ O ₁₃	Mae		50
52.	[asp ³]MC-YR	1030	C ₅₁ H ₇₀ N ₁₀ O ₁₃	Msp		53
53.	[Ser ⁷]MC-E(OMe)E(OMe)	1033	C ₄₉ H ₇₃ N ₇ O ₁₅	Ana		42
54.	MC-YM(O)	1035	C ₅₁ H ₆₉ N ₇ O ₁₄ S	Mae	56	38
55.	[ADMAdda ⁵]MC-LHar	1036	C ₅₁ H ₇₆ N ₁₀ O ₁₃	Nos		38
56.	MC-RR	1037	C ₄₉ H ₇₅ N ₁₃ O ₁₂	Mae, Mvi	600	38
57.	[(6Z)Adda ⁵]MC-RR	1037	C ₄₉ H ₇₅ N ₁₃ O ₁₂	Mvi		7
58.	[leu ¹]MC-LR	1037	C ₅₂ H ₈₁ N ₁₀ O ₁₂	Msp	100	54
59.	[ser ¹ , ADMAdda ⁵]MC-LR	1038	C ₅₀ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₄	Nsp		38
60.	[ADMAdda ⁵ , MeSer ⁷]MC-LR	1040	C ₅₀ H ₇₆ N ₁₀ O ₁₄	Nsp		38
61.	[Ser ⁷]MC-RR	1041	C ₄₈ H ₇₅ N ₁₃ O ₁₃	Ana, Mae		50
62.	[asp ³ , MeSer ⁷]MC-RR	1041	C ₄₈ H ₇₅ N ₁₃ O ₁₃	Oag		7
63.	[asp ³ , (E)Dhb ⁷]MC-HtyR	1044	C ₅₂ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₃	Oag		43
64.	MC-YR	1044	C ₅₂ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₃	Mae, Mvi	70	38
65.	[asp ³]MC-HtyR	1044	C ₅₂ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₃	Afa		38
66.	MC-(H ₄)YR	1048	C ₅₂ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₃	Msp		7
67.	[Dhb ⁷]MC-RR	1051	C ₅₀ H ₇₇ N ₁₃ O ₁₂	Oag		55
68.	[asp ³ , ADMAdda ⁵ , Dhb ⁷]MC-RR	1051	C ₄₉ H ₇₃ N ₁₃ O ₁₃	Nos		47
69.	[glu{OC ₂ H ₃ (OH)CH ₃ } ⁶]MC-LR	1052	C ₅₂ H ₈₀ N ₁₀ O ₁₃	Msp	> 1000	38
70.	[asp ³ , (Z)Dhb ⁷]MC-RHty	1056	C ₅₃ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₃	Oag		44
71.	MC-HtyR	1058	C ₅₃ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₃	Afa	80-100	7
72.	[Ser ⁷]MC-HtyR	1062	C ₅₃ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₄	Ana		52
73.	MC-WR	1067	C ₅₄ H ₇₃ N ₁₁ O ₁₂	Msp	150-200	38
74.	[asp ³ , ADMAdda ⁵ , Dhb ⁷]MC-HtyR	1072	C ₅₃ H ₇₂ N ₁₀ O ₁₄	Nos		47
75.	[MeLan ⁷]MC-LR	1115	C ₅₂ H ₈₁ N ₁₁ O ₁₄ S	Msp	1000	7

^a Oznaczenie skrótów: (6Z)Adda – stereoisomer Adda; ADMAdda – *O*-acetylo-*O*-demetylo-Adda; Aib – kwas α-aminoizomasłowy; asp – kwas D-asparaginowy; Dha – dehydroalanina; Dhb – dehydrobutyryna; DMAdda – *O*-demetylo-Adda; E(OMe) – γ-ester metylowy kwasu glutaminowego; glu{OC₂H₃(OH)CH₃} – γ-ester 1,2-propanodiolowy kwasu D-glutaminowego; glu(OMe) – α-ester kwasu D-glutaminowego; Har – homoarginina; Hil – homoiżoleucyna; Hph – homofenylalanina; Hty – homotyrozyna; (H₄)Y – 1',2',3',4'-tetrahydrotyrozyna; leu – D-leucyna; MeDhb – *N*-metylodehydrobutyryna; MeLan – *N*-metylolantonina; M(O) – sulfotlenek metioniny; MeSer – *N*-metyloseryna; ser – D-seryna.

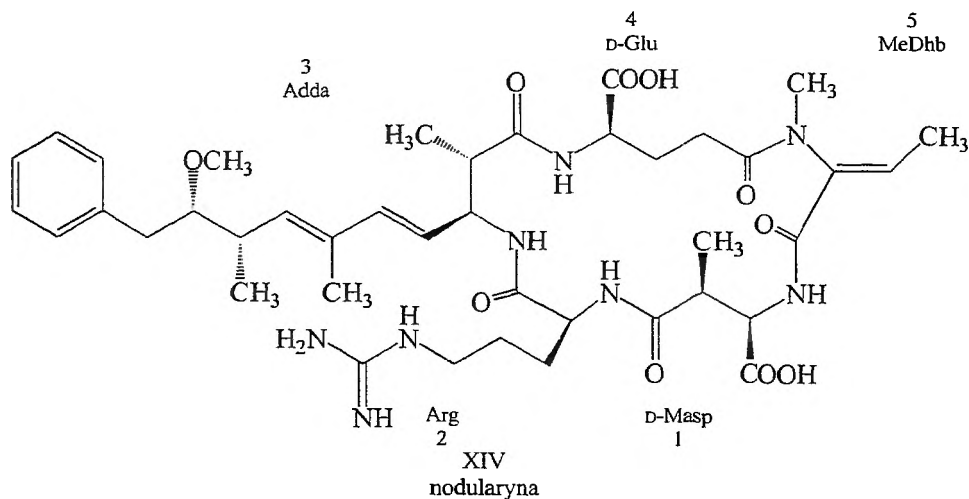
^b Afa – *Anabaena flos-aquae*; Ana – *Anabaena* sp.; Mae – *Microcystis aeruginosa*; Msp – *Microcystis* sp.; Mvi – *Microcystis viridis*; Nos – *Nostoc* sp.; Oag – *Oscillatoria agardhii*.

Różnorodność struktur mikrocystyn wynika ze zmian reszt aminokwasowych we wszystkich pozycjach. Można jednak wyróżnić pewne charakterystyczne cechy reszt aminokwasowych występujących w poszczególnych pozycjach. Pozycję 1 zajmuje zawsze reszta D-aminokwasu (Ala, Asp, Leu, Ser). W pozycji 2 występują zwykle aminokwasy kodowane (Ala, Arg, Glu, Leu, Phe, Tyr, Val) lub

ich homologi (Hil, Hph, Hty). W pozycji 3, poza najczęściej powtarzającą się resztą kwasu D-erythro-metyloasparaginowego (Masp), występuje także reszta kwasu D-asparaginowego, przy czym obie reszty tworzą wiązanie β -peptydowe. Podobnie jak w pozycji 2, również w pozycji 4 najczęściej spotykamy reszty aminokwasów kodowanych (Ala, Arg, Glu, Leu, Met, Phe, Tyr, Trp, Val). W niektórych mikrocystynach reszta Adda (poz. 5) jest modyfikowana [9-O-acetylo-; 9-O-desmetylo-; lub (6Z)-pochodne]. Pozycję 6 zajmuje reszta kwasu D-glutaminowego (lub jego estry), tworząca wiązanie γ -peptydowe. Najczęściej występującą resztą w pozycji 7 jest reszta dehydroalaniny (Dha) i jej N-metylowa pochodna (MeDha). Ponadto, znajdowano tam także reszty kwasu α -amino-dehydromasłowego (dehydrobutyryny, Dhb), seryny lub N-metyloaminokwasów (MeSer, MeLeu).

Mikrocystyny są silnymi inhibitorami białkowych fosfatyz PP1 i PP2A, regulatorowych enzymów obecnych w cytozolu komórek ssaków. Ta ich właściwość może tłumaczyć działanie mikrocystyn jako promotorów komórek nowotworowych, w tym komórek pierwotnego raka wątroby u ludzi narażonych na długotrwałe niskie dawki hepatotoksyn, przyjmowanych w wodzie pitnej, zakażonej cyjanobakteriami.

Nodularyny stanowią znacznie mniej liczebną grupę hepatotoksyn (tab. 2). W ich budowie (schemat 5) powtarzają się charakterystyczne elementy struktury



Schemat 5

mikrocystyn. **Nodularyna** (zwana również **nodularyną-R**) (XIV) [37] zbudowana jest z reszt kwasu D-erythro- β -metyloasparaginowego (poz. 1), L-argininy (poz. 2), Adda (poz. 3), kwasu D-glutaminowego (poz. 4) oraz charakterystycznej dla nodularyn reszty N-metylodehydrobutyryny (kwasu α -N-metyloaminodehydromasłowego, MeDhb) (poz. 5). Mutoporyna (nodularyna-V), wyizolowana po raz pierwszy z gąbki *Theonella swinhoei* Gray, w miejscu reszty Arg zawiera

resztę Val [55]. Niedawno wyizolowano nodularynę zawierającą homoargininę w pozycji 2: [Har²]ND [57]. W innych nodularynach występują zmiany spotykane w strukturach mikrocystyn [7, 58].

Tabela 2. Naturalne nodularyny (ND)

Lp.	Nodularyna ^a	Masa cząsteczkowa	Wzór sumaryczny	Toksyczność LD ₅₀ (µg/kg)	Lit.
1.	Mutoporyna, [Val ²] nodularyna (ND-V)	767	C ₄₀ H ₅₇ N ₅ O ₁₀		55
2.	[Ile ²]ND	781	C ₄₁ H ₅₁ N ₆ O ₁₀		56
3.	[asp ¹]ND	810	C ₄₀ H ₅₉ N ₈ O ₁₀	75	7
4.	[DMAAdda ³]ND	810	C ₄₀ H ₅₉ N ₈ O ₁₀	150	58
5.	Nodularyna (ND-R)	824	C ₄₁ H ₆₁ N ₈ O ₁₀	50	37
6.	[(6Z)Adda ³]ND	824	C ₄₁ H ₆₁ N ₈ O ₁₀	> 2000	58
7.	[Har ²]ND	838	C ₄₂ H ₆₃ N ₈ O ₁₀		57

^a Oznaczenie skrótów jak w tab. 1.

Mikrocystyny i nodularyny izolowano z cyjanobakterii zebranych podczas zakwitów wód powierzchniowych lub z hodowli laboratoryjnej określonych szczepów. Metody izolacji zależą od źródła cyjanobakterii i różnią się zarówno warunkami ekstrakcji, jak i dalszego oczyszczania metodami chromatograficznymi. Najczęściej stosuje się metody opisane w pracach Carmichaela [59], Lawtona [60], Harady [61], Ramanana [62]. Przykładowo: z cyjanobakterii zebranych w 1988 r. z jeziora Homer (Illinois, USA), z 240 g suchej masy bakterii *M. aeruginosa*, *M. viridis* i *M. wesenbergii*, wyizolowano następujące mikrocystyny (MC): MC-LR (253 mg), MC-RR (0.7 mg), MC-YR i [Dha⁷]MC-LR (po 0,8 mg, MC-FR (1,2 mg), MC-M(O)R i [MeSer⁷]MC-LR (po 0,3 mg), MC-WR (1,3 mg) [63]. Przy użyciu większości opisanych metod izolowania i oczyszczania mikrocystyn i nodularyn otrzymuje się związki o czystości nie przekraczającej 95%. Ostatnio zoptymalizowaliśmy rozdział peptydowych toksyn cyjanobakterii za pomocą HPLC, która pozwala otrzymywać mikrocystyny i nodularyny z czystością > 99% [64].

Strukturę toksyn, w skali mikrogramowej, ustala się za pomocą różnych technik spektrometrii mas, głównie techniki ESI-MS [42]. Z kolei aktywność biologiczną, w skali pikogramowej, ustala się najczęściej w teście inhibycyjnym z użyciem fosfataz PP1 i PP2A [65, 66] lub za pomocą testu ELISA z użyciem poliklonalnych przeciwciał [33, 67, 68].

Badania konformacyjne mikrocystyny-LR [69–71], mikrocystyny-RR [72], mikrocystyny-LY [71], nodularyny [73] i mutoporyny [69] zostały wykonane z użyciem spektroskopii NMR i modelowania molekularnego. Wyniki badań wskazują, że cykliczny szkielet peptydowy mikrocystyny-LR przyjmuje w roztworze formę siodła. Łańcuchy boczne reszt Adda i Arg charakteryzują się dużą

swobodą konformacyjną, w odróżnieniu od łańcucha bocznego leucyny [69, 70]. Łańcuch boczny reszty Adda, która jest niezbędna do aktywności hepatotoksycznej, jest skierowany w bok w stosunku do siodła. Natomiast grupy karboksylowe reszt Masp i Glu znajdują się pod strukturą siodła. Konformacja mikrocytyny-RR jest podobna [72]. Również konformacja nodularyny w roztworze, wyznaczona metodą NMR, wykazuje duże podobieństwo do struktury mikrocytyny-LR. Największa różnica związana jest z konformacją wiązania γ -peptydowego między resztami kwasu glutaminowego i odpowiedniego dehydroaminokwasu. W mikrocytynie konformacja tego wiązania jest *trans*, podczas gdy w nodularynie *cis*.

Wyznaczona struktura krystalograficzna mikrocytyny-LR w kompleksie z białkową fosfatazą PP1 [74] okazała się analogiczna do tej w roztworze. Hydrofobowy łańcuch boczny Adda jest ulokowany w „bruździe” fosfatazy między aminokwasami hydrofobowymi białka. Grupa karboksylowa Glu i sąsiadujące z nią grupy karbonylowe tworzą wiązania wodorowe z dwiema cząsteczkami wody, natomiast grupa karboksylowa Masp oddziałuje z resztami Arg⁹⁶ i Tyr¹³⁴. Z kolei łańcuch leucyny, przez wiązania hydrofobowe, oddziałuje z resztą Tyr²⁷² fosfatazy PP1 [74].

2.2. ZALEŻNOŚĆ MIĘDZY STRUKTURĄ MIKROCYSTYN I NODULARYN A ICH AKTYWNOŚCIĄ BIOLOGICZNĄ

Unikatowy dla mikrocytyn i nodularyn kwas (2*S*,3*S*,8*S*,9*S*,4*E*,6*E*)-3-amino-9-metoksy-2,6,9-trimetylo-10-fenylodeka-4,6-dienowy (Adda) jest niezbędny do aktywności toksycznej tych związków. Obecność układu dienowego w Adda, jak i jego konfiguracja mają istotne znaczenie dla toksyczności mikrocytyn i nodularyn. Izomeryzacja układu dienowego {[*(4E,6Z)*Adda]MC-LR; [*(4Z,6E)*Adda]MC-LR} prowadzi do zaniku właściwości toksycznych [75]. Podobnie wpływa uwodornienie lub ozonoliza układu dienowego Adda [76]. Natomiast modyfikacje grupy metoksylowej (demetylacja, *O*-acetylacja) na węglu C9 mikrocytyny-LR (tab. 1, poz. 13 i 41) i nodularyny (tab. 2, poz. 4) nie wpływają w sposób istotny na zmianę aktywności. Interesujące jest, że sam kwas Adda nie wykazuje właściwości toksycznych [77].

Do aktywności biologicznej mikrocytyn i nodularyn niezbędne są również: cykliczny szkielet peptydowy oraz wolne grupy karboksylowe kwasów D-glutaminowego (glu) i D-erytro- β -metyloasparaginowego (Masp). Estryfikacja tych grup prowadzi do dużego spadku aktywności. Monoester metylowy mikrocytyny-LR wykazuje 100-krotnie niższą aktywność inhibicyjną względem fosfatazy PP2A (IC₅₀ = 13 nM) w porównaniu do macierzystego związku (IC₅₀ = 0,15 nM), a odpowiedni diester metylowy jest jeszcze o rząd mniej aktywny (IC₅₀ = 110 nM) [70]. Niezbędność wolnych grup karboksylowych potwierdzono także, wyznaczając strukturę krystalograficzną kompleksu MC-LR-PP1 [74].

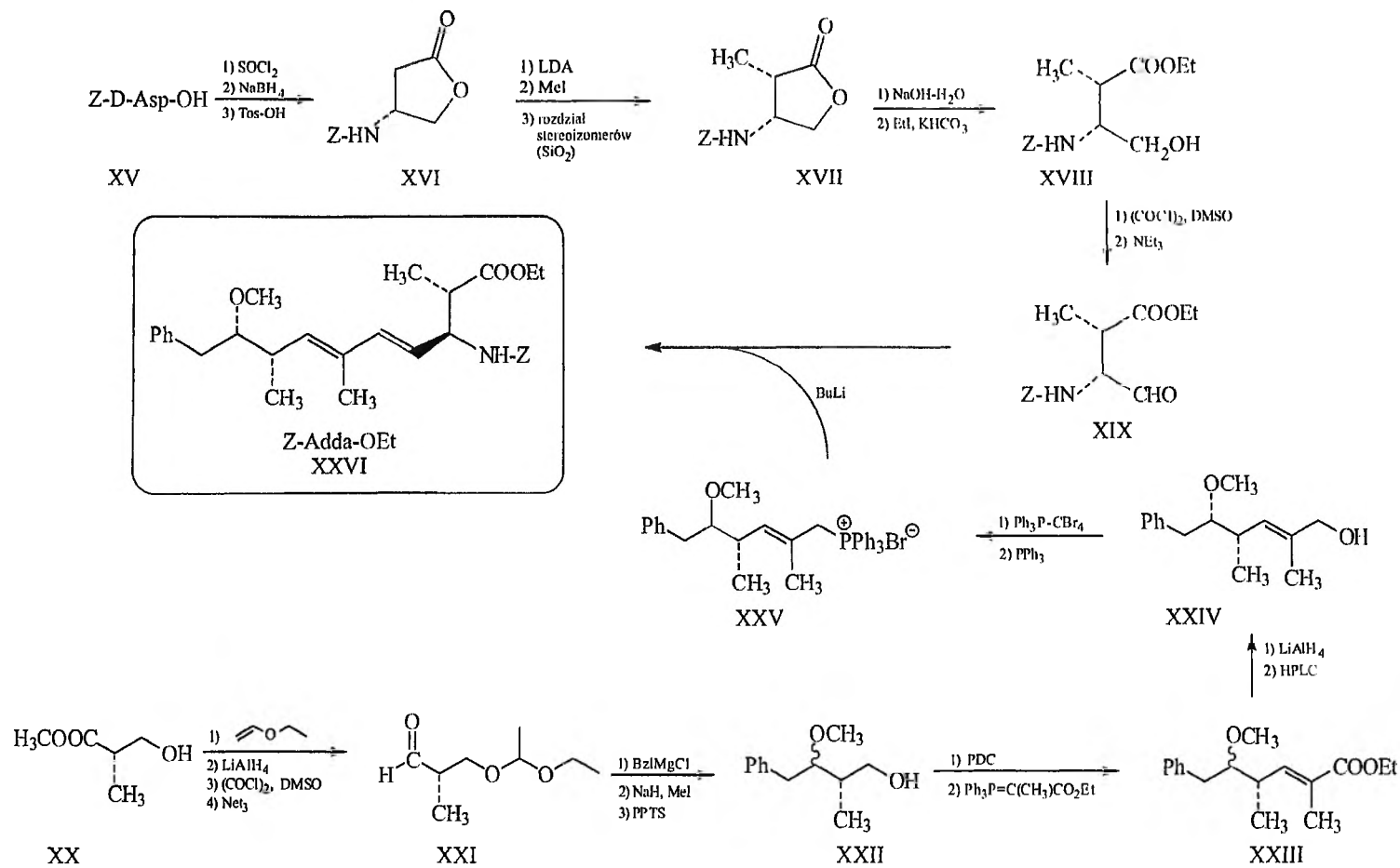
Ciekawe obserwacje można wyciągnąć, analizując wpływ reszty aminokwasowej w pozycji 7 mikrocytyn i pozycji 5 nodularyn. Najczęściej w tej pozycji występują reszty dehydroaminokwasów: *N*-metylodehydroalanina (MeDha) lub dehydroalanina (Dha) w mikrocytynach i *N*-metylodehydrobutyryna (MeDhb) w nodularynach. Badania mechanizmu oddziaływania mikrocytyn z fosfatazami białkowymi wykazały, że jest to proces dwuetapowy. W pierwszym następuje szybkie i niekowalencyjne związanie się toksyny z białkiem. W drugim etapie, który jest procesem wolniejszym, reszta dehydroaminokwasu tworzy, przez addycję typu Michaela, wiązanie kowalencyjne z grupą tiolową reszty Cys²⁷³ fosfatazy PPI [74, 78–80]. Wiązanie to nie jest jednak niezbędne do inhibowania fosfataz, gdyż odpowiednie mikrocytyny zawierające w pozycji 7 reszty seryny lub *N*-metyloseryny są także silnymi inhibitorami fosfataz. Również selektywne uwodornienie reszty MeDha lub MeDhb prowadziło do powstania związków zachowujących wysoką toksyczność [80]. Zamiana MeDha na Dha w mikrocytynie-LR obniża jej toksyczność 5-krotnie (tab. 1, poz. 11). Także podstawienie MeDha resztą *N*-metylolantioniny (MeLan) powoduje duży spadek aktywności (tab. 1, poz. 75). W przypadku nodularyn, jak wynika z badań konformacyjnych, łańcuch boczny reszty MeDhb w kompleksie z fosfatazą PPI nie jest ulokowany w bezpośrednim sąsiedztwie reszty Cys²⁷³ białka, dlatego też nodularyny będące silnymi inhibitorami nie wiążą się kowalencyjnie z fosfatazami [69, 73, 78].

Zmiany reszt aminokwasowych w pozycjach 2 i 4 w mikrocytynach oraz w pozycji 2 w nodularynach wpływają stosunkowo nieznacznie na właściwości biologiczne cyjanotoksyn. Mają one natomiast istotne znaczenie dla ich właściwości fizykochemicznych (np. rozpuszczalność, właściwości kwasowo-zasadowe) oraz dla przebiegu procesów ich degradacji.

3. SYNTEZY MIKROCYSTYN I NODULARYN

Syntezy mikrocytyn i nodularyn, ze względu na złożoną strukturę i stereochemię reszty Adda [kwas (2*S*,3*S*,8*S*,9*S*,4*E*,6*E*)-3-amino-9-metoksy-2,6,8-trimetylo-10-fenylodeka-4,6-dienowy], a także pozostałych, w większości niekodowanych, aminokwasów, są trudne i wymagają dużego doświadczenia preparatywnego. Dotychczas opisano kilkanaście metod otrzymywania Adda [80–91]. Większość opublikowanych syntez opiera się na łączeniu uprzednio otrzymanych fragmentów C₁-C₄ i C₅-C₁₀ łańcucha węglowego Adda.

W pierwszej syntezie Adda, przeprowadzonej w zespole Rineharta [37, 80], fragment C₁-C₄ [ester etylowy kwasu (2*S*,3*S*)-2-metylo-3-benzylloksykarbonylo-amino-4-hydroksybutanowego, XVIII] otrzymano w wyniku odpowiednich przekształceń kwasu benzylloksykarbonylo-D-asparaginowego, XV (schemat 6). Natomiast substratem wyjściowym do otrzymania fragmentu C₅-C₁₀ był handlowo



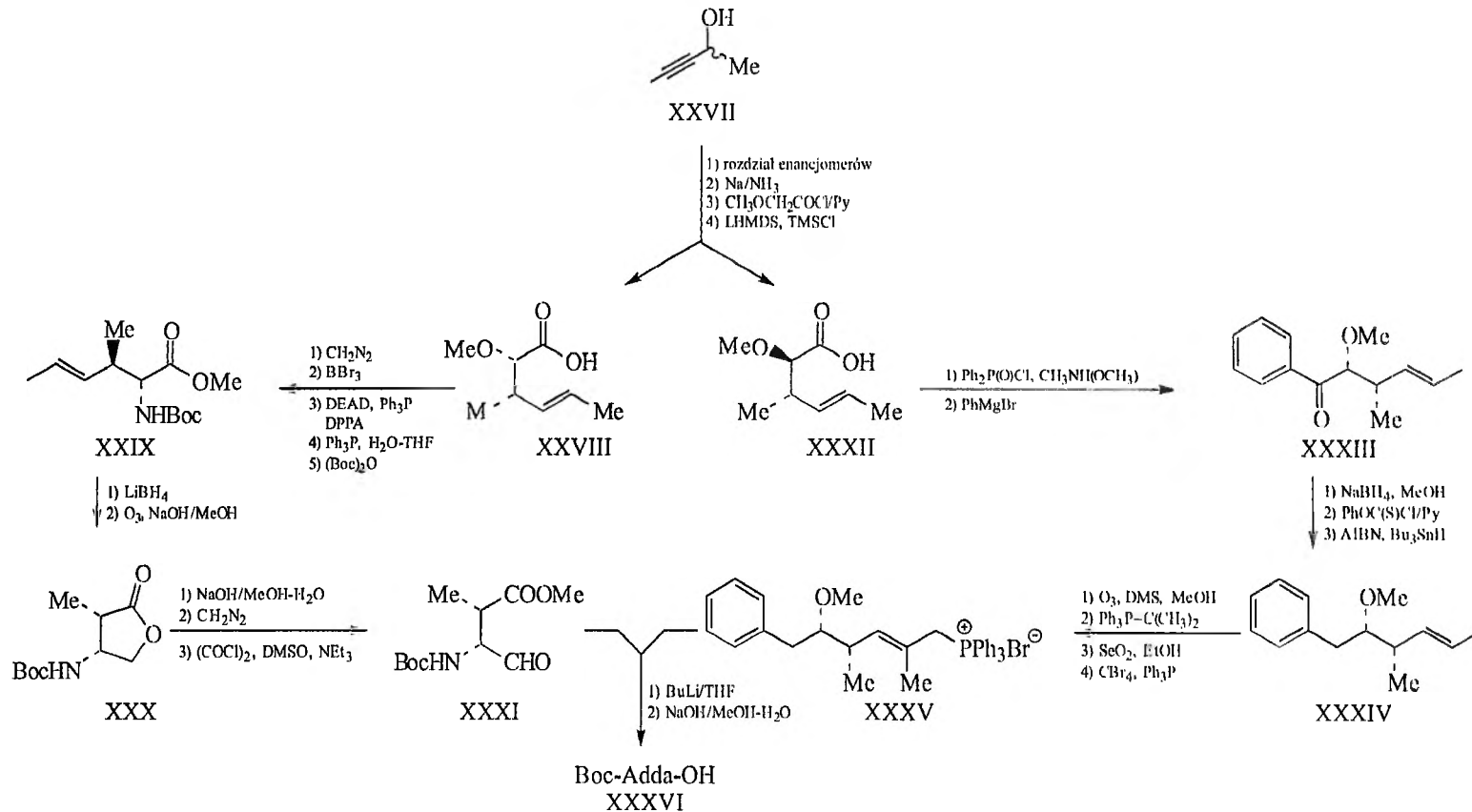
Schemat 6

dostępny (2*S*)-3-hydroksy-2-metylopropionian metylu (XX). Po zablokowaniu grupy hydroksylowej grupę estrową zredukowano do alkoholowej, a następnie po selektywnym jej utlenieniu do aldehydu poddano reakcji addycji z chlorkiem benzylomagnezu. Metylowanie nowo utworzonej grupy hydroksylowej oraz odblokowanie *C*-końcowej grupy hydroksylowej daje mieszaninę diastereoizomerów 4-fenyl-3-metoksy-2-metylobutan-1-olu (XXII). Z kolei, grupę hydroksylową utleniono do aldehydowej i potraktowano ylidem $\text{Ph}_3\text{P} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOEt}$. Po redukcji grupy estrowej mieszaninę diastereoizomerów rozdzielono za pomocą HPLC, a uzyskany alkohol o konfiguracji (4*S*,5*S*) (XXIV) przekształcono w odpowiedni bromek fosfoniowy. W wyniku kondensacji bromku XXV, w obecności butylolitu, z fragmentem $\text{C}_1\text{-C}_4$ (XIX), utlenionym do aldehydu metodą Swerna bezpośrednio przed łączeniem fragmentów, otrzymano chroniony Adda (XXVI) (schemat 6).

W syntezie Adda opisanej przez Chakraborty'ego i Joshi'ego [81] substratem był racemiczny 2-hydroksymetylo-3-benzylksymetylooksiran. Z tego związku, w wyniku wieloetapowych syntez, otrzymali oni zarówno fragment $\text{C}_1\text{-C}_4$, jak i fragment $\text{C}_5\text{-C}_{10}$. Kondensację fragmentów przeprowadzono analogicznie jak w pracy Rineharta [80]. Końcowym produktem syntezy była *N*-fitaloilowa pochodna Adda, co ze względu na znane trudności z usunięciem tej osłony stanowi znaczne ograniczenie stosowalności opisanej syntezy.

Beatty i wsp. [82] wykorzystali do syntezy fragmentu $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ chiralny (4*R*,5*S*)-4-metylo-5-fenyllooksazolidyn-2-on. Z kolei Valentekovich i Schreiber [83] zastosowali, jako substrat do syntezy fragmentu $\text{C}_1\text{-C}_4$, ester metylowy *N*-tosylo-*D*-treoniny, natomiast substratem do otrzymania fragmentu $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ był ester metylowy kwasu (*R*)-*O*-(benzylksymetylo)-migdałowego. Boc-Adda-OH, uzyskany w wyniku 25-etapowej syntezy, został następnie wykorzystany w pierwszej syntezie mutoporyny (nodularyny-V) [83].

Nową stereoselektywną drogę otrzymywania Adda opisał Toogood ze wsp. [84, 91]. Handlowo dostępny racemiczny pent-3-yn-2-ol (XXVII), po rozdziale na enancjomery, posłużył do syntezy obu fragmentów Adda (schemat 7). Z enancjomeru o konfiguracji *S* otrzymano fragment $\text{C}_1\text{-C}_4$, a z jego antypodu fragment $\text{C}_5\text{-C}_{10}$. Pierwsze etapy były w obu przypadkach identyczne: redukcja sodem w ciekłym amoniaku prowadziła do odpowiedniego (*E*)-alkenu, który acylowano chlorkiem metoksyacetylu, a następnie poddano przegrupowaniu Claisena. Związek (*S*)-XXVIII przekształcono w ester metylowy i poddano reakcji Mitsunobu. Uzyskany z inwersją konfiguracji azydek zredukowano, a następnie grupę aminową zablokowano osłoną *t*-butoksykarbonylową (Boc), otrzymując w ten sposób związek XXIX. W kolejnym etapie zredukowano grupę estrową za pomocą LiBH_4 , a podwójne wiązanie poddano ozonolizie. Lakton XXX zhydrolizowano, przekształcono działaniem diazometanu w ester, a po utlenieniu grupy alkoholowej metodą Swerna otrzymano końcowy produkt w syntezie fragmentu $\text{C}_1\text{-C}_4$ (związek XXXI). Z kwasu (*R*)-XXXII otrzymano odpowiedni fenylketon XXXIII, a po zredukowaniu grupy karbonylowej związek XXXIV poddano re-



Schemat 7

akcji Wittiga. Uzyskany tripodstawiony (*E*)-alken utleniono regioselektywnie za pomocą SeO_2 do odpowiedniego alkoholu allilowego, który następnie przekształcono w sól fosfoniową XXXV. Końcowym etapem syntezy Adda było połączenie fragmentu XXXI ze związkiem XXXV. Wydajność 15-etapowej syntezy Boc-Adda-OH wyniosła 9% [84]. Otrzymany Boc-Adda-OH został następnie wykorzystany przez Toogooda w syntezie mutoporyny i $[\text{Ala}^5]$ -mutoporyny (ND-A) [91].

Bardzo interesującą metodę otrzymywania Adda przedstawili Sinn i Kallmerten [85]. Kluczowym etapem syntezy było przegrupowanie Wittiga podstawionego eteru allilowego otrzymanego z *D*-glukozy. Końcowy produkt, w formie *N*-trifluoroacetylowej pochodnej (Tfa-Adda-OH) otrzymano na drodze składającej się z 18 kolejnych reakcji.

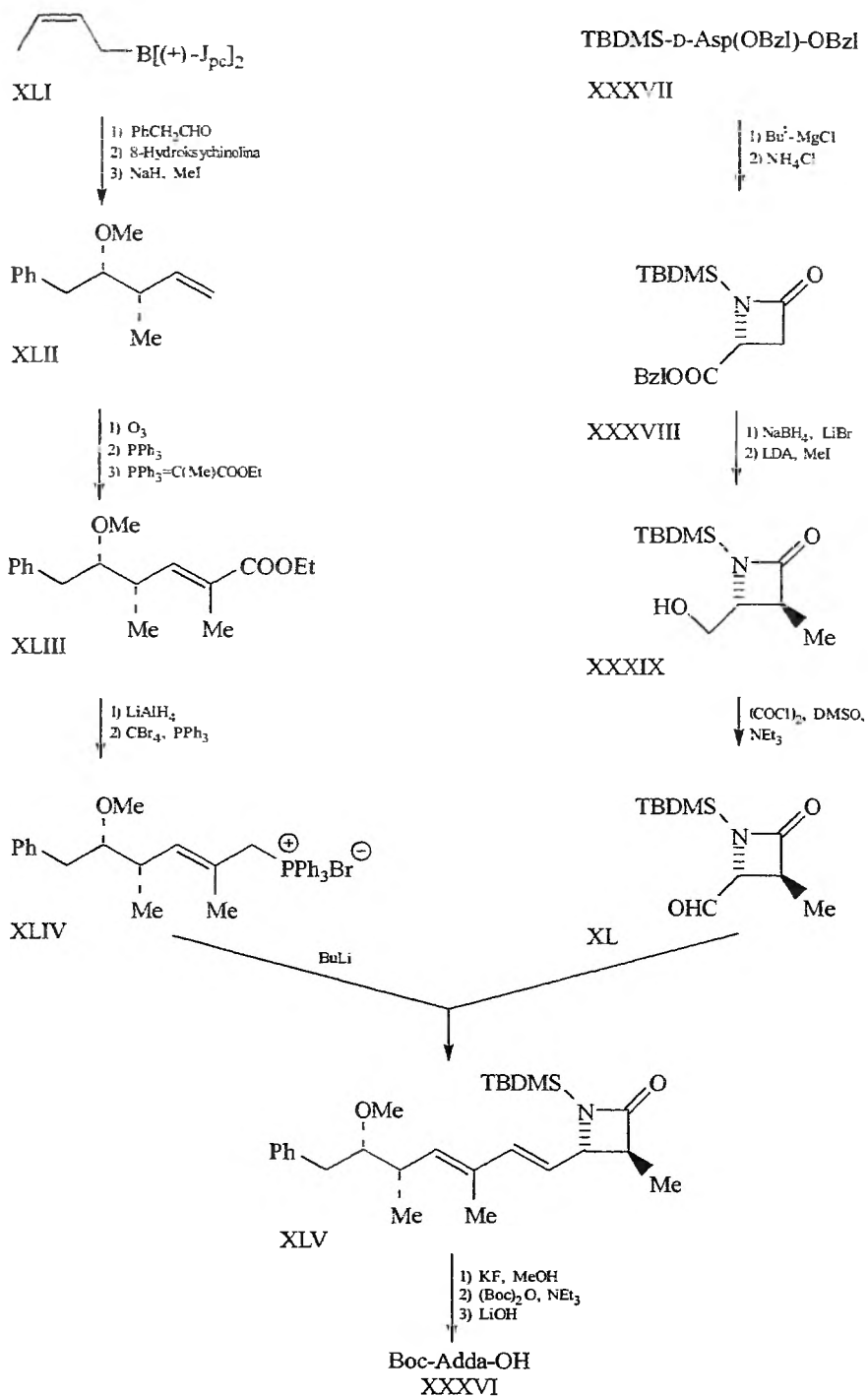
Najbardziej szczegółowy opis syntezy Adda znajduje się w pracy Chamberlina i wsp. [87], poświęconej pierwszej totalnej syntezie mikrocystyny-LA. Synteza Adda w znacznej mierze oparta jest na związkach i reakcjach opisanych przez Beatty'ego [82]. Różnica polega na łączeniu tym razem fragmentów $\text{C}_1\text{-C}_5$ i $\text{C}_6\text{-C}_{10}$. Analogiczne łączenie zastosowali także Mann i wsp. [86]. W pracy Panka i Hu [88] pochodną Adda otrzymano na drodze katalizowanego palladem krzyżowego sprzęgania fragmentów $\text{C}_1\text{-C}_5$ i $\text{C}_6\text{-C}_{10}$.

Nową metodę syntezy Adda opisał niedawno McCarthy ze wsp. [89, 90]. Ester dibenzylowy kwasu *N*-(*tert*-butylodimetylosililo)-*D*-asparaginowego (XXXVII) w wyniku odpowiednich reakcji (schemat 8) został przekształcony w związek XL zawierający układ β -laktamowy. Z drugiej strony, aldehyd fenylooctowy w wyniku krotonylacji Browna optycznie czynnym boranem XLI prowadził do pożądanego stereoizomeru alkenu XLII. Związek ten poddano ozonowaniu, następnie redukcji, aby po kolejnych reakcjach przekształcić w odpowiednią sól fosfoniową XLIV, niezbędną do sprzęgania aldehydem β -laktamowym XL. Otrzymaną w ten sposób pochodną XLV przekształcono następnie w Boc-Adda-OH.

W naszym zespole opracowujemy nową metodę syntezy reszty Adda [92], w której pożądaną chiralność fragmentu $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ uzyskaliśmy przez zastosowanie bornan-10,2-sultamu (sultam Oppolzera) [93, 94].

Drugim ważnym problemem w preparatyce mikrocystyn i nodularyn jest synteza odpowiednich liniowych hepta- lub pentapeptydów oraz ich cyklizacja. Quinn ze wsp. [95] stwierdził na podstawie badań modelowych peptydów nie zawierających reszty Adda, że najlepszym sposobem cyklizacji jest sprzęganie grupy aminowej *D*-Ala z grupą karboksylową *C*-terminalnego aminokwasu, co odpowiada resztom *D*-Ala¹ i Mdha⁷ w mikrocystynie-LR. Lepsze wydajności produktów niż w roztworze uzyskano cyklizując peptydy na nośniku. Podobne badania nad cyklizacją modelowych peptydów przeprowadził Gani [96–98].

Dotychczas, głównie ze względu na dużą skalę trudności, opublikowano zaledwie cztery prace opisujące totalną syntezę mikrocystyn i nodularyn. Opisano syntezy: mutoporyny (nodularyna-V) [83, 91], $[\text{Ala}^5]$ -mutoporyny [91], mikrocystyny-LA [87, 91] oraz jej czterech analogów [91].



Schemat 8

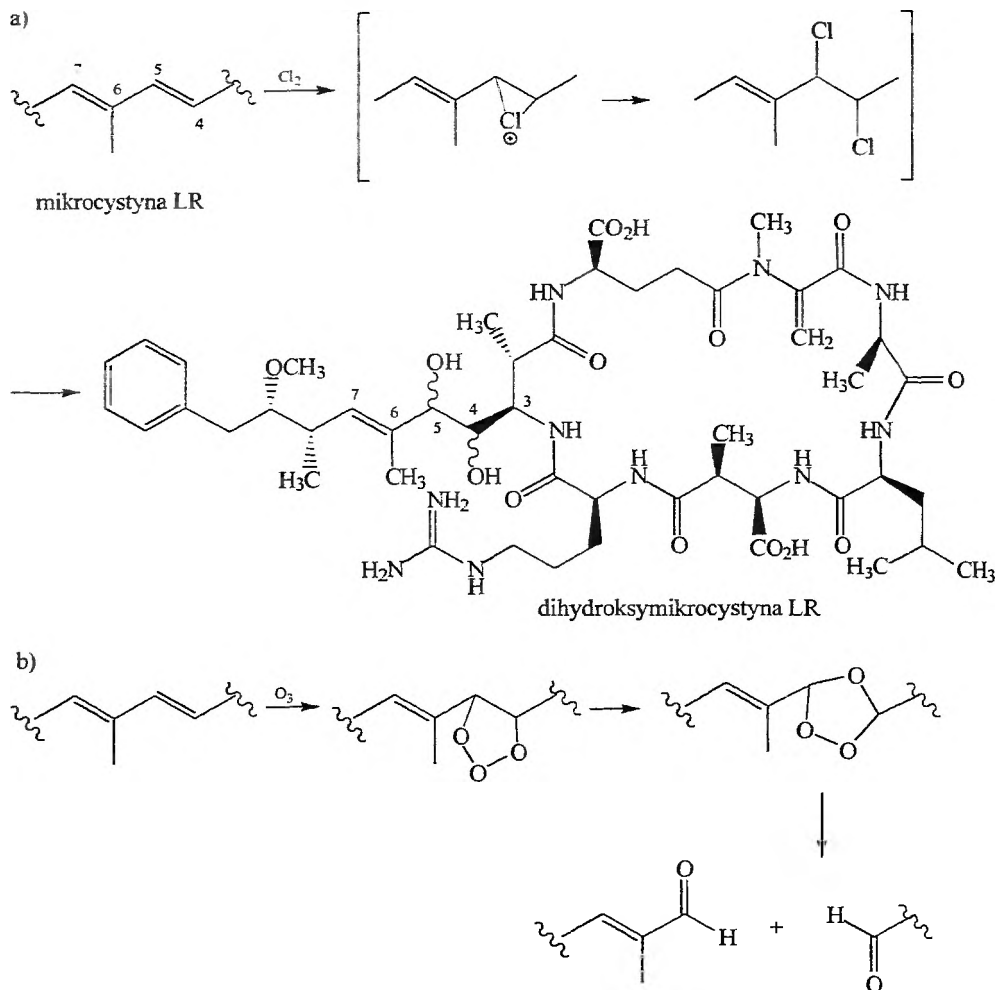
4. CHEMICZNA I BIOCHEMICZNA MODYFIKACJA MIKROCYSTYN I NODULARYN

Mikrocystyny i nodularyny są związkami stosunkowo trwałymi w środowisku wodnym. Powoduje to określone trudności w procesie uzdatniania wody pitnej związane z ich usuwaniem [99, 100]. Zgodnie z zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) zawartość mikrocystyn w wodzie pitnej powinna być niższa niż $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Część cyjanobakterii, oraz mikrocystyn z nich wydzielanych, można usunąć w procesie filtracji przez złożę węgla aktywowanego lub przez osmozę. Procesy te nie gwarantują jednak przekształcenia mikrocystyn w związki nietoksyczne. Dlatego też przeprowadzono wiele badań dotyczących możliwości chemicznego unieszkodliwiania toksyn cyjanobakterii. Chlorowanie wody powoduje przekształcenie reszty Adda w mikrocystynach w pochodną dihydroksylową przez elektrofilową addycję cząsteczki chloru do wiązania podwójnego i kolejnego nukleofilowego podstawienia powstałej 4,5-dichloropochodnej (schemat 9) [101]. Aby reakcja przebiegła z wysoką wydajnością, wymagane jest zastosowanie znacznie wyższego stężenia chloru ($> 2,8 \text{ mg}/\text{dm}^3$) od tego, które stosuje się przy uzdatnianiu wody ($0,2\text{--}0,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$), oraz dość długiego czasu reakcji chlorowania ($> 30 \text{ min}$).

Lepsze wyniki uzyskano stosując do usuwania z wody toksyn cyjanobakterii metodę ozonowania lub ozonowania połączonego z naświetlaniem UV. Ozon reaguje z wiązaniem podwójnym w reszcie Adda tworząc, poprzez ozonki, odpowiednie związki karbonyłowe (schemat 9) [102]. Rositano i wsp. [103] stwierdzili, że już przy stężeniu $0,05 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ozonu ponad 99% mikrocystyn ulega utlenieniu i degradacji w ciągu 15 sekund. Wyniki badań nad wpływem naświetlania UV na rozkład mikrocystyny-LR wskazują, że poza izomeryzacją układu dienowego w reszcie Adda [4*E*,6*Z*-Adda⁵- i 4*Z*,6*E*-Adda⁵-MC-LR] powstaje układ trykliczny, tworzący się przez cykloaddycję [2+2] pierścienia benzenowego i wiązania podwójnego C₆=C₇ reszty Adda [75].

Inne chemiczne modyfikacje toksyn cyjanobakterii, takie jak: redukcja wiązań podwójnych, estryfikacja grup karboksylowych, przeprowadzono przy okazji badań zależności struktura-aktywność mikrocystyn i nodularyn (por. rozdz. 2.2). Reakcja addycji 2-aminoetanoliolu do reszty dehydroaminokwasu w mikrocystynach prowadzi do związków przydatnych w mikroanalizywnym oznaczaniu tych toksyn metodą ESI-MS [104]. Ostatnio, poszukując pochodnych mikrocystyn o zmodyfikowanych właściwościach biologicznych, przy tym zdolnych do transportu przez błony komórkowe, przeprowadziliśmy reakcję addycji 2-aminoetanoliolu do mikrocystyny-LR i rozdzieliliśmy otrzymane diastereoizomery, które zostały następnie poddane badaniom biologicznym [105]. Mikrocystyny, poprzez odpowiednie addukty, są obecnie wykorzystywane do rozdzielania fosfatów białkowych metodą chromatografii powinowactwa [106–108].

Przeprowadzone badania nad biochemiczną degradacją mikrocystyn w warunkach naturalnych wykazują, że pierścień peptydowy jest stosunkowo oporny



Schemat 9. Destrakcja reszty Adda w mikrocystynach: a) pod wpływem chloru w wodzie [101], b) pod wpływem ozonu w wodzie [102]

na działanie proteaz bakteryjnych [2, 9, 109, 110]. Użycie proteaz przewodu pokarmowego wykazało, że mikrocystyna-LR jest degradowana przez pepsynę i chymotrypsynę, natomiast trypsyna, podobnie jak proteaza alkaliczna z *Pseudomonas aeruginosa*, poza hydrolizą wiązań peptydowych, powoduje także *O*-demetylację reszty Adda [111, 112]. Pflugmacher i wsp. [113] wykazali, że przekształcanie mikrocystyn do bardziej polarnych związków w wątrobie zachodzi przez tworzenie adduktów z glutationem za pośrednictwem *S*-transferazy glutationowej. Autorzy stwierdzają, że addukt mikrocystyny z glutationem jest pierwszym etapem detoksykacji toksyn cyjanobakterii w organizmach wodnych.

PODSUMOWANIE

Cyjanobakterie wytwarzają wiele wtórnych metabolitów, z których znaczna część jest toksynami o budowie peptydowej. Wśród toksyn peptydowych wyróżniają się szczególnie mikrocytyny i nodularyny, będące silnymi hepatotoksynami. Ich toksyczne działanie związane jest z nieodwracalnym niszczeniem struktury wątroby. Mikrocytyny i nodularyny są bardzo efektywnymi inhibitorami fosfataz białkowych PP1 i PP2A. Ta właściwość mikrocytyn i nodularyn może tłumaczyć ich działanie jako promotorów komórek nowotworowych, ale może też zostać wykorzystana, przez chemiczną modyfikację związków, do otrzymania analogów – potencjalnych leków. Wiele grup badawczych, w tym i nasza, zajmuje się izolowaniem, syntezą i modyfikacją mikrocytyn i nodularyn. Badania te mają na celu poznanie mechanizmów działania tych peptydów, otrzymanie związków o selektywnej aktywności biologicznej oraz niskiej toksyczności, które można by zastosować do inhibowania regulatorowych enzymów (fosfatazy), a tym samym do zahamowania np. procesu nowotworzenia. Synteza tych związków stanowi poważne wyzwanie, a jednocześnie jest bardzo interesująca ze względu na konieczność syntezy chiralnych, niekodowanych aminokwasów, często o bardzo złożonej budowie. W niniejszym opracowaniu przedstawiliśmy typy toksyn wytwarzanych przez cyjanobakterie, skupiając się zwłaszcza na aspektach chemicznych i biologicznych mikrocytyn i nodularyn.

PODZIĘKOWANIA

Praca była częściowo finansowana z grantu BW Uniwersytetu Gdańskiego (BW-8000-5-0174-1).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G. Francis, *Nature*, 1878, **18**, 11.
- [2] W.W. Carmichael, *Adv. Botanic. Res.*, 1997, **27**, 211.
- [3] E.M. Jochimsen, W.W. Carmichael, J.S. An, D.M. Cardo, S.T. Cookson, C.E.M. Holmes, M.B. de C. Antunes, D.A. de Melo Folho, T.M. Lyra, V.S.T. Barreto, S.M.F.O. Azevedo, W.R. Jarvis, *New Engl. J. Med.*, 1998, **338**, 873.
- [4] W.W. Carmichael, *J. Appl. Bacteriol.*, 1992, **72**, 445.
- [5] W.W. Carmichael, *Sci. Am.*, 1994, **270**, 78; (*Świat Nauki*, 1994, 32).
- [6] G.M.L. Patterson, L.K. Larsen, R.E. Moore, *J. Appl. Phycol.*, 1994, **6**, 151.
- [7] K.L. Rinehart, M. Namikoshi, B.W. Choi, *J. Appl. Phycol.*, 1994, **6**, 159.
- [8] E. Moore, *J. Ind. Microbiol.*, 1996, **16**, 134.
- [9] J.F. Dawson, C.F.B. Holmes, *Frontiers Biosci.*, 1999, **4**, 646.
- [10] P. Gajdek, *Post. Biol. Kom.*, 1999, **26**, 747.
- [11] P. Gajdek, *Wiad. Chem.*, 2000, **54**, 637.
- [12] B.A. Neilan, E. Dittmann, L. Rouhiainen, R.A. Bass, V. Schaub, K. Sivonen, T. Börner, *J. Bacteriol.*, 1999, **181**, 4089.

- [13] R. Tillett, E. Dittmann, M. Erhard, H. von Börner, B.A. Neilan, *Chemistry & Biology*, 2000, **7**, 753.
- [14] T. Nishizawa, A. Ueda, M. Asayama, K. Fujii, K. Harada, K. Ochi, M. Shirai, *J. Biochem.*, 2000, **127**, 779.
- [15] T. Hemscheidt, J. Rapala, K. Sivonen, O.M. Skulberg, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1995, 1361.
- [16] B.S. Moore, I. Ohtani, C.B. de Konig, R. Moore, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 6595.
- [17] F. Hotzel, R. Croome, *Aust. J. Marine Freshwater Res.*, 1994, **45**, 17.
- [18] J.H. Cardellina, F.M. Mamer, R.E. Moore, *Science*, 1979, **204**, 193.
- [19] S. Carmeli, S. Paik, R.E. Moore, G.M.L. Patterson, W.Y. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 6681.
- [20] G. Pattenden, S.M. Thom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1993, 1629.
- [21] K. Fujii, K. Sivonen, K. Adachi, K. Noguchi, H. Sano, K. Hirayama, M. Suzuki, K. Harada, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 5525.
- [22] M.R. Prinsep, R.E. Moore, I.A. Levine, G.M.L. Patterson, *J. Nat. Prod.*, 1992, **55**, 140.
- [23] S.S. Moon, J.L. Chen, R.E. Moore, G.M.L. Patterson, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 1097.
- [24] J. Orjala, D.G. Nagle, V. Hsu, W.H. Gerwick, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 8281.
- [25] K. Stratmann, D.L. Burgoyene, R.E. Moore, G.M.L. Patterson, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 7219.
- [26] R.E. Schwartz, C.F. Hirsch, D.F. Sesin, J.E. Flor, M. Chartrain, R.E. Fromtling, G.H. Harries, M.J. Salvatore, J.M. Liesch, K. Yudin, *J. Ind. Microbiol.*, 1990, **5**, 113.
- [27] T. Golakoti, J. Ogino, C.E. Heltzel, T.L. Husebo, C.M. Jansen, L.K. Larsen, G.M.L. Patterson, R.E. Moore, S.L. Mooberry, T.H. Corbett, F.A. Valeriote, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 12030.
- [28] G. Trimurtulu, I. Ohtani, G.M.L. Patterson, R.E. Moore, T.H. Corbett, F.A. Valeriote, L. Demchik, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 4729.
- [29] I.R. Falconer, A.R.B. Jackson, J. Langley, M.T.C. Runnegar, *Aust. J. Biol. Sci.*, 1981, **34**, 179.
- [30] J.E. Eriksson, D. Toivola, J.A.O. Meriluoto, H. Haraki, Y. Han, D. Hartshorne, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1990, **173**, 1347.
- [31] D.C. Carter, R.E. Moore, J.S. Mynderse, W.P. Niemczura, J.S. Todd, *J. Org. Chem.*, 1984, **49**, 236.
- [32] K.I. Harada, M. Oshikata, H. Uchida, M. Suzuki, F. Kondo, K. Sato, Y. Ueno, S.Z. Yu, G. Chen, G.C. Chen, *Nat. Toxins*, 1996, **4**, 277.
- [33] R.M. Dawson, *Toxicon*, 1998, **36**, 953.
- [34] P.K. Lam, M. Yang, M.H. Lam, *Ther. Drug Monit.*, 2000, **22**, 69.
- [35] C.T. Bishop, E.F.L.J. Anet, P.R. Gorham, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 1959, **37**, 453.
- [36] R.E. Moore, J.L. Chen, B.S. Moore, G.M.L. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 5083.
- [37] K.L. Rinehart, K. Harada, M. Namikoshi, C. Chen, C.A. Harvis, M.H.G. Munro, J.W. Blunt, P.E. Milligan, V.R. Beasley, A.M. Dahlem, W.W. Carmichael, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 8557.
- [38] K. Sivonen, M. Namikoshi, W.R. Evans, W.W. Carmichael, F. Sun, L. Rouhiainen, L. Luukkainen, K.L. Rinehart, *Appl. Envir. Microbiol.*, 1992, **58**, 2495.
- [39] M. Craig, T.L. McCready, H.A. Luu, M.A. Smillie, P. Dubord, C.F.B. Holmes, *Toxicon*, 1993, **31**, 1541.
- [40] T. Lee, Y. Chen, H. Chou, *Toxicon*, 1998, **36**, 247.
- [41] K. Sivonen, G. Jones, [w:] *Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to Their Public Health Consequences*, red. I. Chorus, J. Bartram, E & FN Spon, London 1999, s. 41-111.
- [42] M. Namikoshi, M. Yuan, K. Sivonen, W.W. Carmichael, K.L. Rinehart, L. Rouhiainen, F. Sun, S. Brittain, A. Otsuki, *Chem. Res. Toxicol.*, 1998, **11**, 143.
- [43] T. Sano, K. Kaya, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 463.
- [44] K. Sivonen, O.M. Skulberg, M. Namikoshi, W.R. Evans, W.W. Carmichael, K.L. Rinehart, *Toxicon*, 1992, **30**, 1465.

- [45] T. Sano, K.A. Beattie, G.A. Codd, K. Kaya, *J. Nat. Prod.*, 1998, **61**, 851.
- [46] M. Namikoshi, K. Sivonen, W.R. Evans, W.W. Carmichael, F. Sun, L. Rouhiainen, R. Luukainen, K.L. Rinehart, *Toxicon*, 1992, **30**, 1457.
- [47] S. Brittain, Z.A. Mohamed, J. Wang, V.K. Lehmann, W.W. Carmichael, K.L. Rinehart, *Toxicon*, 2000, **38**, 1759.
- [48] K.A. Beattie, K. Kaya, T. Sano, G.A. Codd, *Phytochemistry*, 1998, **47**, 1289.
- [49] K. Sivonen, W.W. Carmichael, M. Namikoshi, K.L. Rinehart, A.M. Dahlem, S.I. Niemela, *Appl. Envir. Microbiol.*, 1990, **56**, 2650.
- [50] R. Luukainen, M. Namikoshi, K. Sivonen, K.L. Rinehart, S.I. Niemela, *Toxicon*, 1994, **32**, 133.
- [51] L.A. Lawton, C. Edwards, K.A. Beattie, S. Pleasance, G.J. Dear, G.A. Codd, *Nat. Toxins*, 1995, **3**, 50.
- [52] M. Namikoshi, K. Sivonen, W.R. Evans, W.W. Carmichael, L. Rouhiainen, R. Luukainen, K.L. Rinehart, *Chem. Res. Toxicol.*, 1992, **5**, 661.
- [53] M. Namikoshi, K. Sivonen, W.R. Evans, F. Sun, W.W. Carmichael, K.L. Rinehart, *Toxicon*, 1992, **30**, 1473.
- [54] A. Matthiesen, K.A. Beattie, J.S. Yunes, K. Kaya, G.A. Codd, *Phytochemistry*, 2000, **55**, 383.
- [55] E.D. de Silva, D.E. Williams, R.J. Andersen, H. Klix, C.F.B. Holmes, T.M. Allen, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 1561.
- [56] C.F.B. Holmes, M. Craig, T.L. McCready, M.P. Boland, J.F. Dawson, D.Z.X. Chen, K. Wang, H. Klix, H.A. Luu, J. Magoon, M. O'Connor-McCourt, R.J. Andersen, [w:] *Peptides – Chemistry, Structure and Biology*, red. R.S. Hodges, J.A. Smith, ESCOM, Leiden 1994, s. 577.
- [57] K.A. Beattie, K. Kaya, G.A. Codd, *Phytochemistry*, 2000, **54**, 57
- [58] M. Namikoshi, B.W. Choi, R. Sakai, F. Sun, K.L. Rinehart, W.W. Carmichael, W.R. Evans, P. Cruz, M.H.G. Munro, J.W. Blunt, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 2349.
- [59] J.S. An, W.W. Carmichael, *Toxicon*, 1994, **32**, 1495.
- [60] L.A. Lawton, K.A. Beattie, S.P. Hawser, D.L. Campbell, G.A. Codd, [w:] *Detection Methods for Cyanobacteria Toxins*, red. G.A. Codd, T.M. Jefferies, C.W. Keevil, E. Potter, The Royal Society of Chemistry, London 1994, s. 111-116.
- [61] K.I. Harada, [w:] *Toxic Microcystis*, red. M.F. Watanabe, K.I. Harada, W.W. Carmichael and H. Fujiki, CRC Press, Boca Raton 1996, s. 103-148.
- [62] S. Ramanan, J. Tang, A. Velayudhan, *J. Chromatogr.*, 2000, **883**, 103.
- [63] M. Namikoshi, K.L. Rinehart, R. Sakai, R.R. Stotts, A.M. Dahlem, V.R. Beasley, W.W. Carmichael, W.R. Evans, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 866.
- [64] F. Kasprzykowski, L. Łankiewicz, J. Łukomska, Z. Grzonka, F. Schwede, B. Jastorff, K. Sivonen, *J. Chromatogr. (wysłane do druku)*.
- [65] M.P. Boland, M.A. Smilie, D.Z.X. Chen, C.F.B. Holmes, *Toxicon*, 1993, **31**, 1393.
- [66] R.E. Honkanen, F.R. Caplan, K.K. Baker, C.L. Baldwin, S.C. Bobzin, C.M. Bolis, G.M. Cabrera, G.M.L. Patterson, K.D. Tschappat, G.D. Tuang, A.L. Boynton, A.R. Arment, J.S. An, W.W. Carmichael, K.D. Rodland, B.E. Magun, R.A. Lewin, *J. Phycol.*, 1995, **31**, 478.
- [67] S. Nagata, T. Tsutsumi, A. Hasegawa, M.F. Watanabe, Y. Ueno, *Jap. J. Toxicol. Environ. Health*, 1995, **41**, 10.
- [68] Y. Ueno, S. Nagata, T. Tsutsumi, M.F. Watanabe, H.D. Park, G.C. Chen., G. Chen, S.Z. Yu, *Carcinogenesis*, 1996, **17**, 1317.
- [69] J.R. Bagu, F.D. Sönnichsen, D. Williams, R.J. Andersen, B.D. Sykes, C.F.B. Holmes, *Nature Struct. Biol.*, 1995, **2**, 114.
- [70] G.B. Trogen, A. Annala, J. Eriksson, M. Kontteli, J. Meriluoto, I. Sethson, J. Zdunek, U. Edlung, *Biochemistry*, 1996, **35**, 3197.
- [71] S. Rudolph-Böhner, D.F. Mierke, L. Moroder, *FEBS Lett.*, 1994, **349**, 319.
- [72] G.B. Trogen, U. Edlund, G. Larsson, I. Sethson, *Eur. J. Biochem.*, 1998, **258**, 301.
- [73] A. Annala, J. Lehtimäki, K. Mattila, J.E. Eriksson, K. Sivonen, T.T. Rantala, T. Drakenberg, *J. Biol. Chem.*, 1996, **271**, 16695.

- [74] J. Goldberg, H. Huang, Y. Kwon, P. Greengard, A.C. Nairn, J. Kurlyan. *Nature*, 1995, **376**, 745.
- [75] K. Kaya, T. Sano, *Chem. Res. Toxicol.*, 1998, **11**, 159.
- [76] K. Sivonen, M. Namikoshi, W.R. Evans, M. Färdig, W.W. Carmichael, K.L. Rinehart, *Chem. Res. Toxicol.*, 1992, **5**, 464.
- [77] M. Namikoshi, K.L. Rinehart, A.M. Dahlem, V.R. Beasley, W.W. Carmichael, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 4349.
- [78] M. Craig, H.A. Luu, T.L. McCready, D. Williams, R.J. Andersen, C.F.B. Holmes, *Biochem. Cell Biol.*, 1996, **74**, 569.
- [79] J.R. Bagu, B.D. Sykes, M.M. Craig, C.F.B. Holmes, *J. Biol. Chem.*, 1997, **272**, 5087.
- [80] M.K. Lindvall, P.M. Pikho, A.M.P. Koskinen, *J. Biol. Chem.*, 1997, **272**, 23312.
- [81] T.K. Chakraborty, S.P. Joshi, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 2043.
- [82] M.F. Beatty, C. Jennings-White, M.A. Avery, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1992**, 1637.
- [83] R.J. Valentekovich, S.L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 9069.
- [84] H.Y. Kim, P.L. Toogood, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 2349.
- [85] N. Sin, J. Kallmerten, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 5645.
- [86] F. D'Aniello, A. Mann, M. Taddei, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 4870.
- [87] J.M. Humphrey, J.B. Aggen, A.R. Chamberlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11759.
- [88] J.S. Panek, T. Hu, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 4914.
- [89] D.J. Cundy, A.C. Donohue, T.D. McCarthy, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 5125.
- [90] D.J. Cundy, A.C. Donohue, T.D. McCarthy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1999**, 559.
- [91] R. Samy, H.Y. Kim, M. Brady, P.L. Toogood, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 2711.
- [92] J. Łukomska, F. Kasprzykowski, L. Łankiewicz, Z. Grzonka, *Peptides 2000*, red. J. Martinez, J.-A. Fehrentz, EDK, Paris 2001, s. 249.
- [93] W. Oppolzer, C. Chapuis, G. Bernardinelli, *Helv. Chim. Acta*, 1984, **67**, 1397.
- [94] A. Szymańska, E. Wiczerzak, L. Łankiewicz, *Wiad. Chem.*, 2000, **54**, 759.
- [95] C. Taylor, R.J. Quinn, P. Alewood, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1996, **6**, 2107.
- [96] A.P. Mehrotra, D. Gani, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1996, **6**, 6915.
- [97] A.P. Mehrotra, K.L. Webster, D. Gani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1997**, 2495.
- [98] A.B. Maude, A.P. Mehrotra, D. Gani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1997**, 2513.
- [99] L.A. Lawton, P.K.J. Robertson, *Chem. Soc. Rev.*, 1999, **28**, 217.
- [100] B.C. Hitzfeld, S.J. Hoger, D.R. Dietrich, *Environ. Health Perspect.*, 2000, **1**, 113.
- [101] K. Tsuji, T. Watanuki, F. Kondo, M.F. Watanabe, H. Nakazawa, M. Suzuki, H. Uchida, K.-I. Harada, *Toxicol.*, 1997, **35**, 1033.
- [102] K.-I. Harada, H. Murata, Z. Quiang, M. Suzuki, F. Konda, *Toxicol.*, 1996, **34**, 701.
- [103] J. Rositano, B.C. Nicholson, P. Pieronne, *Ozone Sci. Technol.*, 1998, **20**, 223.
- [104] I.R. Sherlock, K.J. James, F.B. Caudwell, C. MacKintosh, *Nat. Toxins*, 1997, **5**, 247.
- [105] F. Kasprzykowski, L. Łankiewicz, J. Łukomska, Z. Grzonka, B. Jastorff, S.O. Døskeland, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (wysłane do druku).
- [106] S. Nishiwaki, H. Fujiki, M. Suganuma, R. Nishiwaki-Matsushima, T. Sagimura, *FEBS Lett.*, 1991, **279**, 115.
- [107] M. Campos, P. Fadden, G. Alms, Z. Quian, T.A.J. Haystead, *J. Biol. Chem.*, 1996, **271**, 28478.
- [108] S. Meek, N. Morrice, C. MacKintosh, *FEBS Lett.*, 1999, **457**, 494.
- [109] I.T. Cousins, D.J. Bealing, H.A. James, A. Sutton, *Water Res.*, 1996, **30**, 481.
- [110] D.G. Bourne, G.J. Jones, R.L. Blakeley, A. Jones, A.P. Negri, P. Riddles, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1996, **62**, 4086.
- [111] S. Takenaka, M.F. Watanabe, *Chemosphere*, 1997, **34**, 749.
- [112] S. Takenaka, *Chemosphere*, 1998, **36**, 2277.
- [113] S. Pflugmacher, C. Wiegand, A. Oberemm, K.A. Beattie, E. Krause, G.A. Codd, C.E.W. Steinberg, *Biochim. Biophys. Acta*, 1998, **1425**, 527.

**DeNO_x NA SITACH MOLEKULARNYCH
ZAWIERAJĄCYCH MIEDŹ
CZ. I. FIZYKO-CHEMICZNA CHARAKTERYSTYKA
KATALIZATORÓW**

DeNO_x ON COPPER-CONTAINING MOLECULAR SIEVES
PART I. PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISATION
OF CATALYSTS

Izabela Sobczak, Maria Ziólek

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

Abstract

Spis akronimów

1. Sita molekularne – krótka charakterystyka

1.1. ZSM-5

1.2. MCM-41

2. Miedź w sitach molekularnych

2.1. Miedź wprowadzona przez wymianę jonową z wodnego roztworu soli metalu

2.2. Miedź wprowadzona do sit molekularnych innymi metodami

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Izabela Sobczak jest doktorem i wykładowcą w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Stopień magistra uzyskała w 1997 r., a stopień doktora w 2001 r. na Wydziale Chemii UAM.

Jej tematyka badawcza koncentruje się wokół sit molekularnych modyfikowanych miedzią (zeolity i mezoporowate materiały MCM-41), charakterystyki ich właściwości fizykochemicznych oraz katalitycznego zastosowania w procesach DeNO_x.

Jest współautorką 12 publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i 24 prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych.



Maria Ziólek jest profesorem i kierownikiem Zakładu Katalizy Heterogenicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Stopień magistra uzyskała w 1971 r., doktora – 1976, dr hab. – w 1985, prof. UAM – 1991, a tytuł profesora – 1996 na Wydziale Chemii UAM.

Jej zainteresowania naukowe obejmują zagadnienia katalizy heterogenicznej na zeolitach, tlenkach metali i mezoporowatych sitach molekularnych, syntezę katalizatorów, ich modyfikację, charakterystykę i zastosowanie (m.in. w ochronie środowiska i procesach utleniania).

Współpracuje z takimi ośrodkami zagranicznymi, jak: Fritz Haber Institut der Max Planck Gesellschaft, Berlin, Niemcy; URA CNRS 0414 – ISMRA, Caen, Francja; RHODIA, Francja.

Jest autorką i współautorką 91 publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, 5 patentów i zgłoszeń patentowych oraz 144 prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych.

ABSTRACT

Since 1986, when Iwamoto and coworkers discovered a very high activity of Cu-ZSM-5 zeolites in NO decomposition, a huge number of papers has been devoted to various copper-containing catalysts.

This review paper sums up the results presented in so far published articles concerning physico-chemical properties of micro- and mesoporous molecular sieves modified with copper. Cu-ZSM-5 is the most frequently studied zeolite and Cu-*Al*MCM-41 belongs to the most frequently studied mesoporous materials. Therefore, in this paper a short characteristic of ZSM-5 and MCM-41 molecular sieves is performed, as well as the precise data from FTIR, ESR and H₂-TPR studies applied to the characterisation of Cu-state on the catalyst surface are presented (the Cu-species have been identified on the basis of these data).

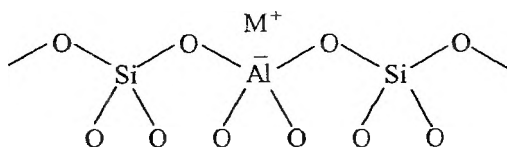
SPIS AKRONIMÓW

A	Typ zeolitu – struktura regularna, ma komory otoczone 8-członowymi pierścieniami tlenowymi
AIMCM-41	Mezoporowate glinokrzemianowe sito molekularne należące do M41S – struktura heksagonalna
Cu-NbZSM-5	Niobokrzemianowa forma zeolitu ZSM-5 jonowo wymienionego miedzią
Cu-ZSM-5	Glinokrzemianowa forma zeolitu ZSM-5 jonowo wymienionego miedzią
DeNO _x	Usuwanie tlenków azotu
DFT	Teoria funkcjonału gęstości
DRIFT	Dyfuzyjno-odbiciowa spektroskopia w podczerwieni
DTG	Analiza termiczna masowa różnicowa
EPR	Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego
EXAFS	Spektroskopia pozakrawędziowej struktury subtelnej absorpcji promieniowania X
IR	Spektroskopia w podczerwieni
M41S	Rodzina mezoporowatych sit molekularnych
MCM-41	Mezoporowate krzemianowe sito molekularne należące do M41S – struktura heksagonalna
MFI	Symbol kodowy typu struktury zeolitów
NbMCM-41	Mezoporowate niobokrzemianowe sito molekularne należące do M41S – struktura heksagonalna
MFI	Symbol kodowy typu struktury zeolitów
NbMCM-41	Mezoporowate niobokrzemianowe sito molekularne należące do M41A – struktura heksagonalna
NNN	<i>Next Nearest Neighbours</i> – następne najbliższe sąsiedztwo
SBU	<i>Secondary Building Unit</i> – drugorzędowy element struktury zeolitów
SEM	Skaningowa mikroskopia elektronowa
TPE	Termoprogramowana eliminacja
TPR	Termoprogramowana redukcja
X,Y	Typ zeolitu (fojazyt) – struktura regularna, ma duże komory otoczone 12-członowymi pierścieniami tlenowymi
XAFS	Połączenie EXAFS i XANES
XANES	Spektroskopia krawędziowej struktury absorpcji promieniowania X
XPS	Spektroskopia fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim
XRD	Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil</i> – typ zeolitu, ma średnie kanały otoczone 10-członowymi pierścieniami tlenowymi

1. SITA MOLEKULARNE – KRÓTKA CHARAKTERYSTYKA

Sita molekularne to materiały porowate o ściśle określonych wymiarach porów (0,3–10 nm), mające zdolność adsorbowania cząsteczek, których wielkość jest mniejsza lub równa wielkości porów sita oraz rozdzielania dwóch cząsteczek na podstawie ich rozmiarów [4, 5]. Zalicza się do nich przede wszystkim glinokrzemiany (w tym zeolity i sita MCM-41), a także szkła porowate czy węgle aktywne. Sita molekularne można podzielić na mikroporowate o średnicy porów do 2 nm i mezoporowate o wymiarach porów 2–10 nm. Większość z nich (jak zeolity) ma strukturę krystaliczną, inne (np. węglowe sita molekularne) są amorficzne, a jeszcze inne, mimo obecności amorficznych ścian, zachowują się jak materiały mające strukturę krystaliczną (np. mezoporowate sita MCM-41 [5]).

Zeolity (z greckiego *zeo* i *litos*, tzn. wrzące kamienie) to glinokrzemiany o trójwymiarowej, krystalicznej strukturze szkieletowej złożonej z tetraedrów TO₄ (T = Si lub Al) [6]. Tetraedr TO₄ stanowi pierwszorzędową jednostkę budowy struktury zeolitów, której wierzchołkowy atom tlenu jest wspólny dla dwóch przyległych tetraedrów.



Schemat struktury zeolitów

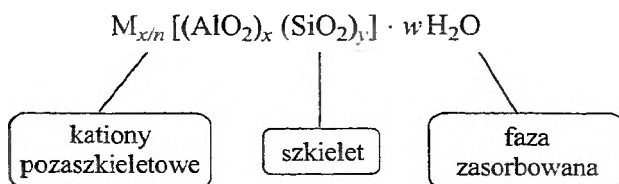
Uwzględniając porowatość struktury zeolitów, materiały te można zdefiniować jako nieorganiczne związki mikroporowate, których krystaliczna struktura zawiera pory różnego kształtu i rozmiaru (od ~0,3 do 1,0 nm) oraz puste przestrzenie wypełnione dużymi jonami oraz cząsteczkami wody [7]. Rozmiar otworu wejściowego do komory lub kanału zeolitu określany jest przez liczbę atomów T i atomów tlenu w pierścieniu otaczającym wejście i wynosi odpowiednio [6]:

- ~ 0,35–0,45 nm dla 8-członowych pierścieni (np. zeolit A),
- ~ 0,45–0,6 nm dla 10-członowych pierścieni (np. zeolit ZSM-5),
- ~ 0,6–0,8 nm dla 12-członowych pierścieni (np. zeolit X i Y).

Według innej definicji [8, 9] zeolitami nazywa się materiały o otwartej strukturze, dzięki której mogą odwracalnie sorbować i desorbować wodę (lub większe cząsteczki), a pozaszkieletowe kationy obecne w strukturze mogą łatwo ulegać wymianie. Liczba tych kationów określona jest przez liczbę tetraedrów glinowotlenowych zawartych w szkielecie [10]. Liczba i lokalizacja cząsteczek wody zależą od rozmiaru i kształtu komór lub kanałów oraz liczby i natury kationów w strukturze.

Zeolity są hydratowanymi glinokrzemianami pierwiastków I i II grupy układu okresowego, w szczególności sodu, potasu, magnezu, wapnia, strontu

i baru, a więc ich skład chemiczny można ogólnie przedstawić następującym wzorem [8]:



gdzie M oznacza kation o wartościowości n , w – liczbę cząsteczek wody w komórce elementarnej, y/x – stosunek równy lub większy od 1 w zależności od struktury, $(x + y)$ – sumę tetraedrów w komórce elementarnej.

Dogodne jest również podawanie składu zeolitów w postaci tzw. wzoru tlenkowego typu:

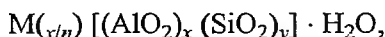


Atomy glinu znajdujące się w tetraedrach są przyczyną ujemnego naładowania szkieletu, dlatego konieczna jest obecność, w sieci zeolitu, kationów kompensujących ładunek anionu szkieletowego, w ilości równoważnej liczbie atomów glinu w pozycjach T. Dla wyższych stosunków Si/Al liczba pozaszkieletowych kationów jest niższa. Trzeci składnik sieci – zasorbowana woda – odgrywa kluczową rolę podczas syntezy zeolitów, w których tworzy integralną część struktury [6]. W wyższej temperaturze lub pod wysokim ciśnieniem faza sorbowana może zostać wydzielona z próbki bez uszkodzenia glinokrzemianowego szkieletu.

Skład szkieletu może być różny, ale stosunek Si/Al jest zawsze ≥ 1 , co jest zgodne z regułą Loewensteina [11], która mówi, że dwa tetraedry $[AlO_2]^-$ nie mogą sąsiadować ze sobą ze względu na destabilizację układu. Badania ostatnich lat wykazały jednak, że istnieją odstępstwa od tej reguły. Nie-loewensteinowskie rozłożenie tetraedrów [12] znaleziono np. w zeolicie A, jednak regułę Loewensteina uznaje się za obowiązującą.

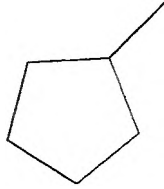
1.1. ZSM-5

Zeolity ZSM-5 to sita molekularne o następującym wzorze komórki elementarnej [13]:



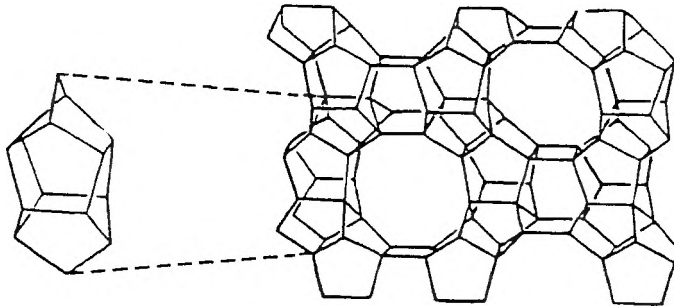
gdzie $x + y = 96$, $x < 10$, zwykle ≈ 3 , M – pozaszkieletowy kation metalu, n – wartościowość kationu. Należą one do grupy pentasilów, czyli do grupy zeolitów wysokokrzemowych, o stosunku Si/Al > 10 . Stosując klasyfikację Brecka [8], zeolity ZSM-5 zaliczyć należy do grupy VI, gdyż ich drugorzędowym elementem budowy (SBU, ang. *Secondary Building Unit*) jest zespół 5-1 (rys. 1). W atlasie

struktur zeolitowych [14] sklasyfikowane zostały pod kodem MFI. Wszystkie nazwy tego typu zeolitu (ZSM-5, Pentasil, MFI) używane są wymiennie.

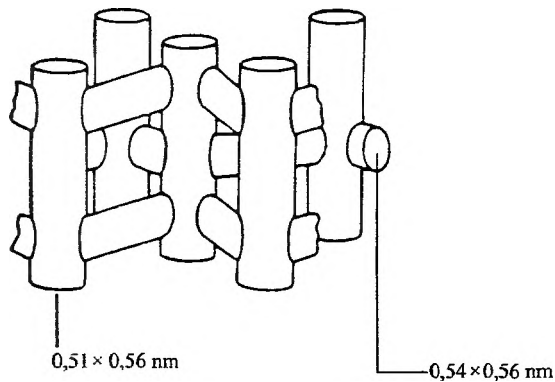


Rys. 1. Drugorzędowa jednostka budowy dla ZSM-5 – zespół 5-1

Trójwymiarowa struktura zeolitów ZSM-5 złożona jest z tetraedrów krzemowo- i glinowo-tlenowych połączonych w pięcioczłonowe pierścienie [10, 13]. Tworzą one dwa rodzaje kanałów: proste o przekroju eliptycznym i wymiarach 0,51–0,56 nm oraz zygzakowate o przekroju prawie kolistym i wymiarach 0,54–0,56 nm. Przecięcia kanałów tworzą komory o jednakowych rozmiarach (~0,9 nm) (rys. 2 i 3).



Rys. 2. Struktura zeolitów ZSM-5 – jednostka pentasilowa wraz z fragmentem komórki elementarnej zeolitu

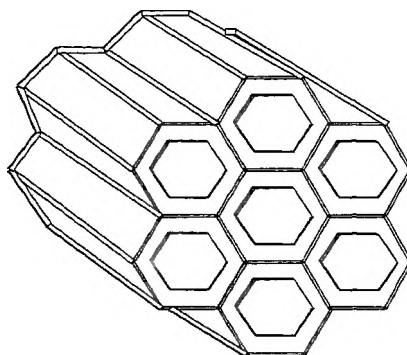


Rys. 3. System kanałów w zeolicie ZSM-5

Kanałowa budowa zeolitu ZSM-5 ma ważne konsekwencje w sorpcyjnych i katalitycznych właściwościach tego materiału, szczególnie dla jego zastosowania w katalizie kształtoselektywnej. Z kolei wysoki stosunek Si/Al jest przyczyną wysokiej odporności hydrotermalnej i decyduje o ich hydrofobowości, w przeciwieństwie do hydrofilowego charakteru większości zeolitów. Symbol syntetycznego zeolitu, ZSM-5, wywodzi się z jego angielskiej nazwy *Zeolite Socony Mobil*.

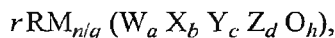
1.2. MCM-41

Sita MCM-41 to amorficzne materiały o jednolitych rozmiarach mezoporów (2–10 nm) ułożonych heksagonalnie [15–19] (rys. 4). Nieorganiczny szkielet tych materiałów stanowią tetraedry krzemowotlenowe (dla form czysto krzemianowych) oraz tetraedry metalotlenowe zawierające w centrum pierwiastek różny od krzemu (np. Al [20–22], Ga [23], Ti [24–26], V [27, 28], Fe [29], Mn [30], Cr [31], Co [32], Nb [33]).



Rys. 4. Struktura mezoporowatych sit MCM-41

Skład niekalcynowanego materiału MCM-41 można schematycznie zapisać w następujący sposób [34]:



gdzie R oznacza środek powierzchniowo czynny pełniący rolę templat, r – liczbę moli R, M – metal alkaliczny, np. sól, W – metale przejściowe dwuwartościowe, np. Mn, Co, Fe, X – metale trójwartościowe, np. Al, Ga, Fe, Y – pierwiastki czterowartościowe, np. Si, Ge, Z – pierwiastki pięciowartościowe, np. P, a, b, c, d – liczbę moli, odpowiednio W, X, Y, Z, $(a + b + c + d) = 1$, h – liczbę od 1 do 25, n/q – liczbę moli M.

Podstawienie krzemu w szkielecie sita MCM-41 innym metalem prowadzi do generowania różnych centrów aktywnych i, co z tym związane, nadaje materiałowi nowe właściwości chemiczne i katalityczne. I tak np. wprowadzenie

glinu prowadzi do wytworzenia ładunku ujemnego szkieletu, który musi być kompensowany dodatnim ładunkiem kationu lub protonu. Z kolei niob w szkieletcie MCM-41 związany jest z czterema atomami tlenu i grupą hydroksylową (lub kationami sodu przez mostek tlenowy). Zarówno kationy, jak i protony w sieci są łatwo wymienialne, co daje możliwość dalszych modyfikacji sit MCM-41.

Rodzina mezoporowatych sit molekularnych oznaczonych akronimem M41S, do której należy materiał typu MCM-41, otrzymana została po raz pierwszy przez firmę Mobil Oil w 1992 r. [16, 17]. Symbol MCM-41 wywodzi się od angielskiego *Mobil Composition of Matter*.

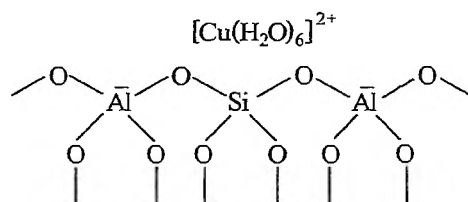
2. MIEDŹ W SITACH MOLEKULARNYCH

Miedź jest pierwiastkiem o szerokim zastosowaniu w katalitycznych procesach utleniania i redukcji. W ostatnich latach zainteresowanie tym pierwiastkiem jeszcze wzrosło z racji wysokiej aktywności katalizatorów modyfikowanych miedzią, głównie zeolitowych, w procesach usuwania tlenków azotu z mieszanin gazowych [13, 35–38].

Właściwości glinokrzemianowych sit molekularnych zawierających miedź w dużym stopniu zależą od sposobu wprowadzenia metalu do katalizatora.

2.1. MIEDŹ WPROWADZONA PRZEZ WYMIANĘ JONOWĄ Z WODNEGO ROZTWORU SOLI METALU

Najpowszechniej stosowanym sposobem modyfikacji sit molekularnych jest wymiana jonowa prowadzona z użyciem roztworu soli miedzi(II). Stechiometria tej reakcji zakłada [13], że dwa kationy Na⁺, równoważące dwa ładunki ujemne pochodzące od tetraedrów glinowotlenowych, zastępowane są jednym kationem Cu²⁺. 100% wymiana na miedź osiągnięta jest zatem wówczas, gdy stosunek Cu/Al = 0,5.



W wodnym roztworze jon Cu²⁺ występuje w postaci kompleksu heksaakwamiedzi(II) [39, 40] [Cu(H₂O)₆]²⁺, co potwierdzają badania EPR, wskazujące na obecność jonów miedzi w koordynacji oktaedrycznej ($g_{\parallel} = 2,37-2,38$) w uwodnionych próbkach [41–49]. Dwuwartościowe kationy miedzi, o dużej energii hy-

dratacji, tracą otoczkę wodną dopiero podczas aktywacji materiału w podwyższonej temperaturze. To, czy odwodniony kation Cu^{2+} będzie w stanie zneutralizować dwa ładunki ujemne w szkielecie sita, zależy od stosunku Si/Al. Zakłada się [41, 50], że przy niskim stosunku Si/Al w materiale dominują tzw. „pary Al” – $\{\text{Al-O}-(\text{Si-O})_n-\text{Al-O}\}$, gdzie $n = 1$ lub 2 , natomiast przy wysokich stosunkach Si/Al tzw. „pojedyncze atomy Al”, gdzie $n > 2$. Z obliczeń kwantowomechanicznych wynika, że na przecięciach kanałów w zeolitach ZSM-5, gdzie lokalizują się hydratowane jony miedzi, atomy glinu występują w dwóch różnych pozycjach (oznaczanych T2 i T12) struktury MFI. Jednakże statystycznie, większa liczba tych miejsc będzie zajmowana przez atomy Al w zeolitach bogatych w ten pierwiastek niż w tych o niższej zawartości sieciowego glinu, gdzie bardziej prawdopodobne jest zajmowanie przez Al tylko jednego z tych miejsc [51]. To założenie potwierdzili autorzy pracy [52], którzy określili prawdopodobieństwo zlokalizowania „par Al” w następnym najbliższym sąsiedztwie – *Next Nearest Neighbours* (NNN) – w zależności od stosunku Si/Al w zeolicie ZSM-5. Wykazali, że ułamek atomów Al mających w NNN również Al maleje ze wzrostem Si/Al od 0,64 dla Si/Al = 12 do 0,22 dla Si/Al = 48. Na podstawie obliczeń teoretycznych (DFT) stwierdzili także [52–53], że jony Cu^{2+} preferencyjnie koordynują się z 5-członowym pierścieniem zawierającym dwa atomy glinu, czyli że jedynie „pary Al” zlokalizowane na ścianach prostych i sinusoidalnych kanałów są zdolne do stabilizowania kationów Cu^{2+} . Dlatego też w przypadku wysokokrzemowych zeolitów (np. ZSM-5), w których przeważają „pojedyncze atomy Al”, odwodnienie kompleksu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ prowadzić będzie głównie do formy $[\text{Cu}^{2+}\text{OH}^-]^+$ z jednoczesnym wytworzeniem centrów kwasowych Brønsteda (w wyniku dysocjacji cząsteczek resztkowej wody) [40]:



Fakt łatwego wprowadzenia protonów do sieci zeolitu podczas wymiany jonowej z użyciem wodnego roztworu soli miedzi potwierdzają widma w podczerwieni w zakresie drgań od grup OH [54]. Obecne jest w nich wyraźne pasmo przy 3610 cm^{-1} , świadczące o powstaniu mostkowych grup hydroksylowych, których nie obserwuje się w przypadku wyjściowego zeolitu Na-ZSM-5.

Wysoki stosunek Si/Al w zeolicie, do którego wprowadzono miedź, z racji przewagi jonów miedzi w połączeniu z pozaszkieletowym ligandem w formie $[\text{Cu}^{2+}\text{OH}^-]^+$, daje możliwość wystąpienia tzw. „wymiany nadmiarowej” [13]. Oznacza to wprowadzenie tego metalu w takiej ilości, by $0,5 < \text{Cu}/\text{Al} \leq 1$. Każdy dodatkowo wprowadzony (ponad 100%, tj. powyżej $\text{Cu}/\text{Al} = 0,5$) jon Cu^{2+} rozpatruje się jako „nadmiarowy”. Jeżeli poziom wymiany przekroczy 200% ($\text{Cu}/\text{Al} > 1$) teoretycznej wymiany, to nadmiar miedzi występuje najprawdopodobniej w formie tlenkowej. Nadmiarową wymianę osiąga się najczęściej przez kilkakrotną, następującą po sobie obróbkę zeolitu roztworem soli miedzi. Poziom wymiany wzrasta wraz z liczbą powtarzanych operacji [55, 56]. Dla mordenitu

stwierdzono 100% wymianę na miedź po trzykrotnej obróbce, natomiast najwyższy stopień wymiany – 215%, osiągnięto w wyniku 15-krotnej wymiany.

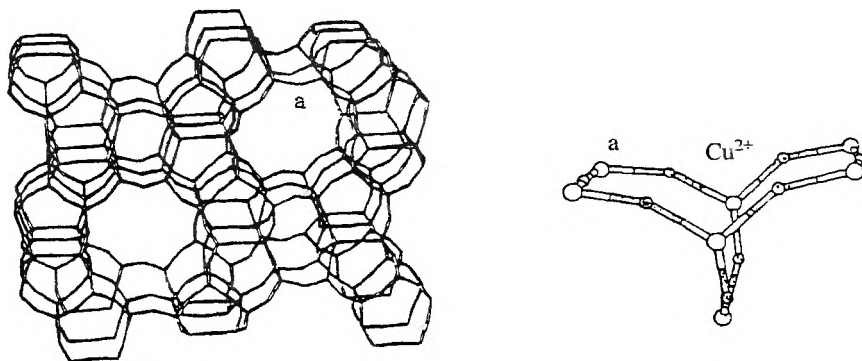
Liczne badania, głównie za pomocą technik EPR i TPR, a także XRD, XAFS, XPS i IR wykazały, że o ostatecznej formie miedzi w katalizatorze, biorącej udział w danym procesie katalitycznym, decyduje temperatura i atmosfera procesu. Różne grupy badawcze [45–47, 49, 57–60] zajmowały się wpływem procesu aktywacji na formy miedzi w zeolicie Cu-ZSM-5. Na podstawie badań EPR wykazano, że w miarę wzrostu temperatury aktywacji próżniowej zmieniają się widma, co sugeruje zmiany w stopniu utlenienia i/lub koordynacji miedzi. Kucherov i wsp. [61–63] jako pierwsi donieśli o możliwości wystąpienia trzech rodzajów koordynacji jonów miedzi Cu²⁺ w zeolicie ZSM-5: oktaedrycznej ($g_{\parallel} = 2,38$), piramidy kwadratowej ($g_{\parallel} = 2,33$) i płaskiej kwadratowej ($g_{\parallel} = 2,27$). Świeże (nie aktywowane) próbki zeolitu, jak również próbki obrabiane w temperaturze pokojowej i 373 K mają jony Cu²⁺ w koordynacji oktaedrycznej – widmo EPR jest typowe dla form hydratowanych, sygnał jest szeroki, o dużej intensywności, nie rozszczepiony [45–47, 49, 57, 59, 60]. Ze wzrostem temperatury aktywacji próżniowej (>373 K) sygnał pochodzący od jonów Cu²⁺ staje się dobrze rozszczepiony, co sugeruje utratę części cząsteczek wody. Ligandy wokół Cu²⁺ zmieniają się z H₂O na grupy OH, a dalej zachodzi wiązanie kationów ze szkieletem zeolitu [59] przez częściową koordynację z sieciowymi jonami tlenu O²⁻. Zmianę ligandów jonów Cu²⁺ ze wzrostem temperatury potwierdzają także widma w podczerwieni. Próbki aktywowane w temperaturze < 673 K wykazują szerokie pasmo w zakresie 3700–3000 cm⁻¹, które przypisuje się obecności fizycznie sorbowanej lub skoordynowanej wody oraz powierzchniowym grupom OH oddziałującym ze sobą lub z H₂O przez wiązania wodorowe. Wzrost temperatury aktywacji [59] (≥ 673 K) prowadzi do stopniowego zaniku tego pasma z wykształceniem pasm przy 3604 cm⁻¹ od kwasowych grup OH oraz przy 3656 i 3732 cm⁻¹ od, odpowiednio, izolowanych grup Al-OH i Si-OH. Na podstawie badań EPR i IR stwierdzono, że całkowita dehydratacja próbki następuje w temperaturze 673 K [57, 59, 64]. Jednocześnie z pomiarów termogravimetrycznych (DTG) wiadomo [65], że ubytek wody w temperaturze 623–723 K pochodzi z procesu dehydroksylacji. W wyniku zastępowania ligandów OH przez sieciowy tlen O²⁻ następuje stabilizacja jonów Cu²⁺. Występują one w dwóch koordynacjach: piramidy kwadratowej i płaskiej kwadratowej [57, 59, 64]. Struktura nadsubtelna widm EPR wskazuje na obecność od 3 do 4 rodzajów jonów Cu²⁺ w zeolicie Cu-ZSM-5 [41, 57, 59, 64, 66] (tab. 1).

Tabela 1. Dane z badań EPR dla różnych rodzajów Cu²⁺ w zeolicie Cu-ZSM-5 [66]

	g_{\parallel}	A_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\perp}	Koordynacja
A	2,31	157	2,04	26	piramida kwadratowa
B	2,30	163	2,05	26	piramida kwadratowa
C	2,27	173	2,07	14	płaska kwadratowa
D	2,32	160	–*	–*	–*

* niezidentyfikowane

Występowanie jonów miedzi w koordynacji płaskiej kwadratowej jest charakterystyczne dla zeolitów Cu-ZSM-5. Badania grupy Wichterlovej wykazały, że obecność Cu w tej koordynacji związana jest z wartością stosunku Si/Al w zeolicie [41, 67]. Metodami EPR, IR z zastosowaniem NO jako cząsteczki sondy oraz badań luminescencyjnych przebadali oni miedziowe zeolity typu ZSM-5, mordenitu, erionitu i Y. Widma EPR materiałów średniokrzemowych, o stosunkach Si/Al = 2–5 (erionit, Y, mordenit), dehydratowanych w temperaturze 720 K, wskazują na obecność jonów Cu^{2+} jedynie w koordynacji piramidy kwadratowej. Obecność jonów miedzi w koordynacji płaskiej kwadratowej stwierdzono tylko w wysoko-krzemowych zeolitach ZSM-5. Wywnioskowano zatem, że tylko miedź w sąsiedztwie „pojedynczych atomów Al”, występująca w formie $[\text{Cu}^{2+}\text{OH}^-]^+$ (dominująca w wysokokrzemowych materiałach), może uzyskać koordynację płaską kwadratową. Pierwsze sugestie odnośnie do ligandów jonów Cu^{2+} w koordynacji płaskiej kwadratowej wskazywały zatem, że jon Cu^{2+} koordynuje się z trzema tlenami w szkielecie zeolitu oraz jednym ligandem pozaszkieletowym (np. OH) [50]. Jednak ostatnia praca Dedecka i Wichterlovej [68], oparta na badaniach wykładniczego i dwuwkładniczego zaniku luminescencji, wykazała, że jon Cu^{2+} uzyskuje koordynację płaską kwadratową lokalizując się w prostych kanałach zeolitu ZSM-5, powyżej „wydłużonego” 6-członowego pierścienia złożonego z dwóch pierścieni 5-członowych (rys. 5). W tym położeniu koordynuje się z jonami tlenu wchodzącymi w skład pierścienia, na ścianach kanału. To wskazuje, że oprócz stosunku Si/Al, o możliwości uzyskania przez jon miedzi koordynacji płaskiej kwadratowej, w równie dużym stopniu decyduje struktura zeolitu.



Rys. 5. Lokalizacja jonów Cu^{2+} w strukturze zeolitu ZSM-5 [68]

Ta sama grupa badawcza [41, 69] stwierdziła również wpływ stopnia wymiany miedzi w Cu-ZSM-5 na liczbę jonów miedzi występujących w sąsiedztwie „par Al” (Cu_α) i „pojedynczych atomów Al” (Cu_β). Autorzy zaobserwowali wyraźny wzrost intensywności pasma przy 540 nm w widmie luminescencyjnym i pasma przy 1896 cm^{-1} w widmie IR po adsorpcji NO, ze wzrostem stosunku Cu/Al. Z wyznaczonego wykresu zależności $\text{Cu}_\alpha/\text{Al}$ i $\text{Cu}_\beta/\text{Al}$ od całkowitego sto-

sunku Cu/Al w zeolicie wynika, że liczba jonów $[\text{Cu}^{2+}\text{OH}^-]^-$ w sąsiedztwie „pojedynczych atomów Al” rośnie niemal liniowo ze wzrostem stosunku Cu/Al, nawet dla nadmiarowo wymienionych zeolitów ($\text{Cu}/\text{Al} > 0,5$). Wiąże się to najprawdopodobniej z faktem, że podczas wymiany jony miedzi lokalizują się najpierw w sąsiedztwie „par Al”, a dopiero później w sąsiedztwie „pojedynczych atomów Al” [50]. Ponadto Kucherov i wsp. [70] na podstawie badań EPR wykazali, że liczba jonów miedzi Cu^{2+} w koordynacji płaskiej kwadratowej zależy od warunków obróbki temperaturowej. Stopniowa kalcynacja w temperaturze 923–1073 K prowadzi do strukturalnego przegrupowania izolowanych jonów Cu^{2+} , bez łączenia w klastry, ale z nieodwracalnym ubytkiem jonów w koordynacji płaskiej kwadratowej. Zaobserwowali również, że usunięcie pozaszkieletowych form glinu z zeolitu, przez działanie kwasem lub zasadą, sprzyja stabilizacji koordynacji płaskiej kwadratowej jonów miedzi, ale tylko w przypadku nadmiarowo wymienionych próbek. Efekt silnej stabilizacji koordynacji płaskiej kwadratowej jonów Cu^{2+} zaobserwowali także dla próbek zawierających dodatkowo jony Mg^{2+} . Ich zdaniem magnez rywalizuje z jonami miedzi w zajmowaniu miejsc wymiany w zeolicie, zastępując mniej reaktywne, w koordynacji piramidy kwadratowej. Wzrost liczby jonów Mg^{2+} prowadzi wprawdzie do spadku liczby jonów Cu^{2+} w koordynacji płaskiej kwadratowej, ale jednocześnie polepsza termiczną stabilność tych jonów.

Ostatnio Ziółek i wsp. wykazali [48], że łatwość redukcji jonów miedzi Cu^{2+} podczas obróbki temperaturowej w znacznym stopniu zależy od rodzaju atomu T w szkielecie sita ZSM-5. Na podstawie badań EPR próbek glino- i niobokrzemianowych jonowo wymienionych miedzią (Cu-ZSM-5 i Cu-NbZSM-5) stwierdzili, że autoredukcja jonów Cu^{2+} jest łatwiejsza w przypadku matrycy glinokrzemianowej (84% redukcji dla Cu-ZSM-5 i 77% dla Cu-NbZSM-5 w 723 K – próbki o zbliżonej zawartości miedzi). W różnych temperaturach następuje także zmiana koordynacji jonów miedzi (tab. 2). Jony Cu^{2+} w koordynacji oktaedrycznej, obecne w próbce świeżej i ewakuowanej w temperaturze pokojowej, ulegają przekształceniu w jony o koordynacji piramidy kwadratowej w 373 i 573 K, odpowiednio w przypadku matrycy glinokrzemianowej i niobokrzemianowej. Podobna sytuacja występuje podczas dalszego przekształcenia do koordynacji płaskiej kwadratowej (473 K dla Cu-ZSM-5 i 723 K dla Cu-NbZSM-5). Z tego wynika, że w zeolicie zawierającym Nb zamiast Al usunięcie ligandów, prowadzące do zmiany koordynacji, jest trudniejsze niż w zeolicie glinokrzemianowym, a więc oddziaływanie Cu^{2+} -ligandy jest silniejsze.

Wpływ obróbki temperaturowej na zmianę koordynacji jonów miedzi badano także w przypadku miedzi zlokalizowanej w mezoporowatych sitach molekularnych AlMCM-41, a wprowadzonej przez wymianę jonową z roztworu [43, 44, 46, 47, 49, 71]. Na podstawie badań EPR stwierdzono, że świeża próbka, podobnie jak w przypadku zeolitów, zawiera jony Cu^{2+} w koordynacji oktaedrycznej, w postaci $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, zlokalizowane w głównych kanałach sita MCM-41. Podczas ewakuacji w podwyższonej temperaturze hydratowane jony

Tabela 2. EPR katalizatorów miedziowych – widma zarejestrowane w 77 K (A_{\parallel} , Gs) [47–49, 71]

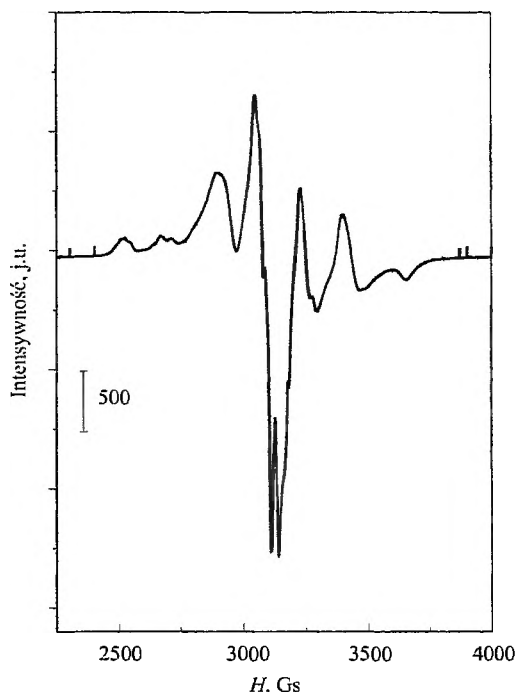
Katalizator	Obróbka	Koordynacja oktaedryczna		Koordynacja piramidy kwadratowej		Koordynacja płaska kwadratowa	
		g_{\parallel}	A_{\parallel}	g_{\parallel}	A_{\parallel}	g_{\parallel}	A_{\parallel}
Cu-ZSM-5-31-96	świeży	2,38	137				
	ewak. t.p.	2,38	137				
	ewak. 373 K			2,34	156		
	ewak. 473 K			2,32	143	2,28	168
	ewak. 723 K			2,32	143	2,27	169
	ads. NO			2,32	144	2,28	169
Cu-NbZSM-5-28-106	świeży	2,37	135				
	ewak. t.p.	2,37	135				
	ewak. 373 K	2,37	136				
	ewak. 473 K	2,37	133				
	ewak. 573 K			2,34	134		
	ewak. 673 K			2,34	131		
	ewak. 723 K			2,34	140	2,28	162
	ads. NO			2,34	148		
Cu-AlMCM-41-32-132	świeży	2,38	136				
	ewak. t.p.	2,37	138				
	ewak. 373 K			2,32	168		
	ewak. 473 K			2,31	164		
	ewak. 723 K			2,31	162		
	ads. NO			2,31	163		
Cu-NbMCM-41-32-112	świeży	2,39	133				
	ewak. t.p.	2,38	133				
	ewak. 373 K			2,34	139		
	ewak. 473 K			2,33	142		
	ewak. 723 K			2,30	168		
	ads. NO			2,31	168		

miedzi tracą część cząsteczek wody i ulegają stabilizacji przez koordynację z tlenami w szkielecie. Jednakże mimo wysokiego stosunku Si/Al (Si/Al = 32, 40, 60 i 64), nie zaobserwowano obecności jonów Cu^{2+} w koordynacji płaskiej kwadratowej, co potwierdza wpływ struktury sita na możliwość uzyskania tej koordynacji przez kation miedzi (tab. 2). Wartości $g_{\parallel} = 2,32$ i $A_{\parallel} = 178$ odczytane z widm EPR próbek dehydratowanych (583–623 K) sugerują, że jony Cu^{2+} posiadają koordynację zniekształconego oktaedru lub piramidy kwadratowej. Zdaniem autorów [43] jest to koordynacja z jednym ligandem w postaci grupy OH i czterema atomami tlenu w szkielecie lub pięcioma atomami tlenu szkieletowego. Stopień autoredukcji jonów Cu^{2+} w sitach Cu-AlMCM-41 jest niższy od zarejestrowanego w zeolitach Cu-ZSM-5 i wynosi ~70% w 723 K [46].

Redukcja miedzi w mezoporowatych materiałach MCM-41 również zależy od rodzaju atomu T w szkielecie [47, 49, 71]. Jednakże w przypadku materiałów

MCM-41, przeciwnie do sit ZSM-5, jony miedzi zlokalizowane w NbMCM-41 redukują się łatwiej niż te zlokalizowane w matrycy AlMCM-41. W temperaturze 723 K zaobserwowano redukcję niemal wszystkich jonów Cu^{2+} w sicie Cu-NbMCM-41 [47]. Zatem również struktura sita wpływa na zdolność miedzi do autoredukcji. Widma EPR sit Cu-AlMCM-41 i Cu-NbMCM-41 wskazują także na różnice w koordynacji jonów Cu^{2+} osiąganej po obróbce temperaturowej w przypadku obu rodzajów materiałów (tab. 2) [47, 49]. W 373 K w Cu-AlMCM-41 następuje zmiana koordynacji z oktaedrycznej na piramidę kwadratową, natomiast w Cu-NbMCM-41, w tych samych warunkach, parametry g_{\parallel} i A_{\parallel} nie są typowe dla koordynacji piramidy kwadratowej. Najprawdopodobniej koordynacja ta jest zniekształcona z powodu oddziaływań miedzi z niobem NbO^- w szkielecie, który może grać rolę liganda dla miedzi i przez to zmieniać długość wiązania miedź-ligand w porównaniu z długością tego wiązania w Cu-AlMCM-41 [49].

Badania z zastosowaniem techniki EPR wskazały nie tylko na zmianę koordynacji jonów Cu^{2+} podczas aktywacji, ale także na możliwość generowania w sitach molekularnych jonów Cu^+ w wyniku procesu autoredukcji jonów Cu^{2+} do Cu^+ wraz ze wzrostem temperatury obróbki aktywacyjnej. Dowodem na obecność jonów Cu^+ w próbce jest pojawienie się w widmie EPR po adsorpcji NO sygnału charakterystycznego dla paramagnetycznego kompleksu Cu^+NO , tworzono go po adsorpcji NO na Cu^+ ($g_{\parallel} = 1,9$) [45-48, 57, 64, 72] (rys. 6). Sygnał od tego kompleksu obserwowano dla zeolitów Cu-ZSM-5 o różnym stosunku



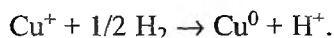
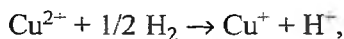
Rys. 6. Widmo EPR zeolitu Cu-ZSM-5 po ewakuacji w 723 K i adsorpcji NO [46]

Si/Al [45, 46, 57, 64]. Z kolei w przypadku mezoporowatych sit AIMCM-41 zawierających miedź sygnał od Cu^+NO pojawiał się w widmie EPR dla materiałów o stosunku Si/Al = 16 i 32 [46]. Przy wysokim stosunku Si/Al = 64 i wysokiej zawartości miedzi (Cu/Al = 0,7) zarejestrowano sygnał pochodzący od paramagnetycznej formy $\text{Cu}^{2+}\text{O}^-(\text{NO})$ tworzącej się po adsorpcji NO na Cu^{2+}O^- . Sygnał od $\text{Cu}^{2+}\text{O}^-(\text{NO})$ zaobserwowano również po adsorpcji NO na zeolicie Cu-NbZSM-5 [48]. Jednocześnie stwierdzono, że spadku intensywności sygnału w widmie EPR w zakresie temperatur 300–473 K nie należy wiązać z zachodzeniem redukcji jonów Cu^{2+} . Zdaniem Palomino i wsp. [73] dehydratacja zeolitu Cu-ZSM-5 następuje w dwóch etapach. W pierwszym, < 473 K, ma miejsce jedynie zmiana koordynacji jonów Cu^{2+} w wyniku usunięcia H_2O , a spadek intensywności sygnału EPR związany jest z faktem, iż część jonów Cu^{2+} o niskiej koordynacji staje się diamagnetyczna. Redukcja jonów Cu^{2+} do Cu^+ występuje dopiero > 473 K. Należy zaznaczyć, że powyższa sytuacja odnosi się do próbek o wysokim stosunku Cu/Al. W przypadku niskich wartości Cu/Al nie zaobserwowano wyraźnej redukcji Cu^{2+} do Cu^+ po grzaniu w temperaturze do 773 K w atmosferze helu [74].

O występowaniu jonów Cu^+ w sitach Cu-ZSM-5 i Cu-MCM-41 po aktywacji próżniowej w wysokiej temperaturze informują także wyniki badań metodą spektroskopii w podczerwieni [46–49, 57, 59, 66, 75, 76]. W widmie IR materiałów glinokrzemianowych modyfikowanych miedzią po ewakuacji w 473–673 K następuje zanik pasma przy 920 cm^{-1} (pochodzącego od drgań szkieletowych $\nu_{\text{asym}}(\text{SiOAl})$ zakłóconych sąsiedztwem jonów Cu^{2+}) oraz pojawienie się pasma przy 980 cm^{-1} , świadczącego o oddziaływaniu jonów Cu^+ z siecią zeolitu. Z kolei po adsorpcji CO w widmie IR pojawia się pasmo przy 2157 cm^{-1} od Cu^+CO [76], a po adsorpcji NO przy 1811 cm^{-1} od Cu^+NO [46–49, 57, 59, 66, 75]. Pasma od kompleksu Cu^+NO nie zaobserwowano natomiast w widmach IR sit molekularnych o matrycy niobokrzemianowej [48, 49]. Z badań metodą spektroskopii w podczerwieni w grupie badawczej Ziólek wynika [48, 49], że obecność niobu w szkielecie sita przyczynia się do głębszej redukcji miedzi niż ma to miejsce w materiałach glinokrzemianowych. W widmie IR Cu-NbZSM-5 i Cu-NbMCM-41 po adsorpcji NO pojawia się pasmo przy $\sim 1780\text{ cm}^{-1}$, które autorzy przypisali kompleksowi $\text{Cu}^{\delta+}\text{NO}$ ($\delta < 1$). Wpływ niobu na głębszą redukcję miedzi potwierdzony został badaniami XPS [49], które wskazały na obecność w próbce Cu-NbMCM-41, obok jonów Cu^{2+} (BE 933,6 eV), także jonów $\text{Cu}^{\delta+}$ (BE 932,8). Według autorów [48, 49] do głębszej redukcji miedzi w niobokrzemianowym siacie molekularnym przyczynia się ujemny ładunek związany z obecnością NbO^- w szkielecie. Zredukowana miedź jest słabiej związana z tlenem (NbO^-) i dlatego ma bardziej metaliczny charakter.

Wpływ stopnia wymiany miedzi w zeolicie Cu-ZSM-5 na zdolność jej redukcji podczas obróbki termicznej badano przy pomocy pomiarów H_2 -TPR i IR z adsorpcją NO i CO. Badania TPR próbek o różnej zawartości miedzi wykonywali autorzy prac [54, 77, 78] (tab. 3). Profile TPR zeolitów o stosunku Cu/Al < 0,5 za-

wierają dwa piki o zbliżonych powierzchniach z maksimami przy ~573 i ~873 K. Sugeruje to dwustopniową redukcję jonów Cu²⁺, obecnych w próbce po aktywacji w 823 K w przepływie helu, do jonów Cu⁺, a następnie do Cu⁰ wg reakcji [77]:

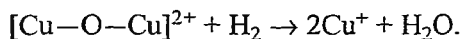


Z kolei na krzywych TPR zeolitów, dla których wartość Cu/Al > 0,5, ale nie przekracza 1, dominują słabo rozdzielone maksima, przy czym maksimum wysokotemperaturowe jest bardziej intensywne. Taka sytuacja wskazuje, że częściowa redukcja jonów Cu²⁺ do Cu⁺ nastąpiła już w trakcie aktywacji [77]. Wykazano również, że częściowa redukcja jonów miedzi występuje już podczas aktywacji

Tabela 3. Reakcje redukcji różnych form miedzi wodorem w zależności od temperatury [77, 78]

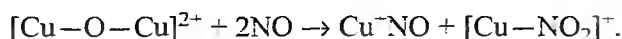
Reakcja	Temperatura redukcji [K]
[Cu—O—Cu] ²⁺ + H ₂ → 2Cu ⁺ + H ₂ O	293
CuO + H ₂ → Cu ⁰ + H ₂ O	443
Cu ²⁺ + 1/2H ₂ → Cu ⁺ + H ⁺	> 443
Cu ⁺ + 1/2H ₂ → Cu ⁰ + H ⁺	> 600

cji w temperaturze 473 K, a wzrost temperatury do 773 K prowadzi do wzrostu stopnia redukcji (dla próbek o wysokim stopniu wymiany miedzią nawet do całkowitej redukcji Cu²⁺ do Cu⁺) i przesunięcia wysokotemperaturowego maksimum na profilu TPR w kierunku wyższych temperatur [54]. Ponadto, w przypadku niektórych próbek wymienionych miedzią w ilości nieco przekraczającej 100%, poddanych procesowi kalcynacji, na profilach TPR zarejestrowano dodatkowe maksimum piku o małej powierzchni, przy ~290 K [76, 78, 79]. Maksimum to przypisano redukcji mostkowego kationu metalotlenowego występującego w postaci [Cu—O—Cu]²⁺, która przebiega wg reakcji:



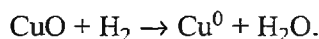
Obecność par jonów miedzi w zeolicie Cu-ZSM-5 o 116% wymianie jonowej wykazały także badania EXAFS [80]. Odległość między jonami miedzi wynosiła ok. 0,296 nm, co potwierdziły również obliczenia teoretyczne [81], a co jest typowe dla wiązania Cu—O—Cu.

W pracy [82] stwierdzono obecność kationów metalotlenowych [Cu—O—Cu]²⁺ już w próbkach o stopniu wymiany ≥ 55% (maksimum przy 295 K na krzywej H₂-TPR). Z kolei w widmie IR tych próbek widoczne było pasmo przy 1811 cm⁻¹ od Cu⁺NO. Zdaniem autorów pojawienie się tego pasma dla próbki po kalcynacji potwierdza istnienie formy [Cu—O—Cu]²⁺, która w wyniku redukcji przez NO przechodzi w Cu⁺:



Możliwość wystąpienia wysoko stabilnych form $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ w zeolicie Cu-ZSM-5 potwierdziły także badania prowadzone techniką modelowania komputerowego i obliczeń z wykorzystaniem Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT) [83–85]. Wskazały one, że występowanie takich form wymaga obecności „par Al” w strukturze zeolitu. Z tego względu ich liczba będzie malała ze wzrostem stosunku Si/Al [52].

Wzrost zawartości miedzi powyżej $\text{Cu}/\text{Al} = 1$ prowadzi do zmiany relacji między nisko- i wysokotemperaturowymi pikami na krzywych H_2 -TPR [77]. Pierwsze maksimum staje się dużo intensywniejsze, a więc odpowiada nie tylko redukcji Cu^{2+} do Cu^+ , ale najprawdopodobniej także redukcji CuO do Cu^0 zgodnie z równaniem reakcji:



Obecność fazy tlenkowej w próbce potwierdziły również dyfraktogramy XRD, które zawierały pik przy $2\Theta = 38,6^\circ$, charakterystyczny właśnie dla tlenku miedzi(II) [77] (tab. 4).

Tabela 4. Położenie maksimów dyfrakcyjnych od różnych form miedzi w dyfraktogramie rentgenowskim [76, 114]

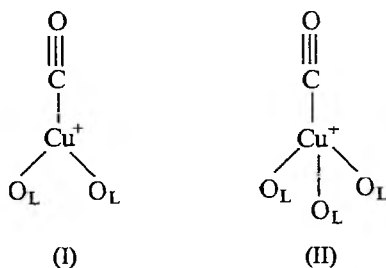
Forma miedzi	$2\Theta [^\circ]$
CuO	35,6 (35,7) 38,8 (38,5)
Cu_2O	36,4
Cu_{metal}	43,2 (43,55)

Zastąpienie atomu Al atomami Nb w szkielecie sita ZSM-5 nie zmienia zależności redukowalności miedzi od stopnia jej zawartości w zeolicie [48] – redukowalność jonów Cu^{2+} wzrasta ze wzrostem zawartości miedzi. Identyczna sytuacja występuje w przypadku mezoporowatych sit niobokrzemianowych Cu-NbMCM-41 [49].

Widma w podczerwieni potwierdzają wpływ stosunku Cu/Al w zeolicie Cu-ZSM-5 na łatwość redukcji miedzi, a co z tym związane, na formy miedzi obecne w próbce po aktywacji. W widmach IR obserwuje się wyraźny wzrost intensywności pasma przy 1810 cm^{-1} , pochodzącego od adsorpcji NO na Cu^+ , ze wzrostem stopnia wymiany miedzią [66]. Ponadto zmienia się kształt pasma od kompleksu Cu^{2+}NO . Ze wzrostem Cu/Al wyraźnie wykształca się pasmo przy 1895 cm^{-1} , odpowiadające adsorpcji NO na jonach miedzi Cu^{2+} związanych z pozaszkieletowym ligandem ($[\text{Cu}^{2+}\text{O}^-]^+$), w koordynacji płaskiej kwadratowej, w sąsiedztwie „pojedynczych atomów Al”. Podobnych wyników dostarcza badanie adsorpcji CO, jako cząsteczki sondy [86, 87], na centrach Cu^+ . Intensywność pasma IR przy 2157 cm^{-1} od kompleksu Cu^+CO znacząco wzrasta ze wzrostem zawartości miedzi w próbce. Poza tym zaobserwowano także wzrost intensywno-

ści tego pasma ze wzrostem temperatury aktywacji zeolitu [54]. Oprócz pasma przy 2157 cm^{-1} po adsorpcji CO na Cu⁺ w Cu-ZSM-5 obserwuje się też pasmo przy $\sim 2135\text{ cm}^{-1}$. Datka i wsp. [88] sugerują zatem istnienie dwóch rodzajów jonów Cu⁺ w zeolicie. Próby dokładniejszej interpretacji pochodzenia tych pasm podjęli się Kuroda i wsp. [89]. Potwierdzeniem adsorpcji CO na izolowanych formach Cu⁺ były badania porównujące adsorpcję CO na próbkach Cu/SiO₂ i Cu-ZSM-5. W przypadku zeolitów Cu-ZSM-5 (których formą wyjściową była forma wodorowa H-ZSM-5), po adsorpcji CO, w widmie IR dominowało pasmo przy $\sim 2155\text{ cm}^{-1}$, natomiast dla próbki Cu/SiO₂ przy 2130 cm^{-1} . Z tego wywnioskowano, że pasmo przy 2155 cm^{-1} pochodzi od adsorpcji CO na jonach Cu⁺ wymienionych w miejsce protonu grupy OH. Pasma przy 2130 cm^{-1} przypisano adsorpcji CO na miedzi naniesionej na SiO₂ i oddziałującej z grupami silanolowymi. Pojawienie się tego pasma (o bardzo słabej intensywności) w zeolicie Cu-ZSM-5 może być więc związane z adsorpcją CO na miedzi zlokalizowanej w krzemianowej części zeolitu. Tymczasem Chen i wsp. [90] zinterpretowali pasmo przy 2138 cm^{-1} w inny sposób. Ich zdaniem pochodzi ono od adsorpcji CO na Cu⁺ w sąsiedztwie defektów szkieletowych (Cu⁺(O^{δ-}-Al)), mogących tworzyć się podczas dehydratacji zeolitu w temperaturze $> 673\text{ K}$. Autorzy zaobserwowali, że ze wzrostem temperatury aktywacji próbki, na której zaadsorbowano CO, następuje spadek intensywności pasma przy 2138 cm^{-1} z równoczesnym wzrostem intensywności pasm przy 2156 i 3740 cm^{-1} . Według nich, podczas grzania zeolitu, cząsteczki wody (pochodzące z rozkładu grup hydroksylowych) prowadzą do regeneracji jonów Cu⁺(Al-O-Si) i tworzenia terminalnych grup silanolowych. Powyższe rozumowanie potwierdza fakt, iż w przypadku zeolitu nie poddanego obróbce w 673 K pasmo przy 2138 cm^{-1} było słabo wykształcone i nie ulegało przekształceniu do 2156 cm^{-1} podczas grzania.

Na podstawie innych wyników badań adsorpcji i desorpcji CO (pasma przy 2159 i 2151 cm^{-1} w widmie IR) oraz danych dotyczących liczby koordynacyjnej i stanu elektronowego Cu⁺ uzyskanych za pomocą techniki XAFS wywnioskowano [91–93], że typ (I) jonów Cu⁺, na których CO jest silnie adsorbowany (pasmo przy 2159 cm^{-1}), skoordynowany jest z dwoma tlenami w szkielecie, natomiast typ (II), na którym cząsteczka CO adsorbuje się słabo (pasmo przy 2151 cm^{-1}), z trzema tlenami szkieletowymi:

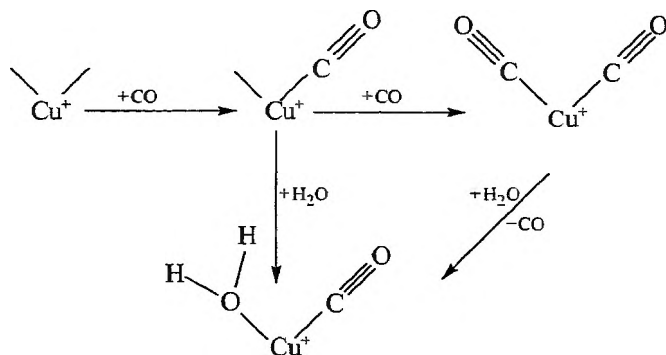


L – tlen w szkielecie.

Zaobserwowano również [93], że intensywność pasma przy 2159 cm^{-1} rośnie ze wzrostem zawartości miedzi w próbce do $\sim 80\%$ wymiany, a przy dalszym wzroście zawartości miedzi utrzymuje się na stałym poziomie. Z kolei intensywność pasma przy 2151 cm^{-1} rośnie nawet, gdy wymiana przekracza 100% . Dlatego uznano, że w próbkach nadmiarowo wymienionych dominuje typ (II) jonów Cu^+ .

Wyniki obliczeń kwantowomechanicznych doprowadziły do wniosku [94], że lokalizacja i koordynacja jonów Cu^+ w zeolicie Cu-ZSM-5 zależy od miejsca, w którym znajduje się atom glinu. Jeżeli Al jest usytuowany na brzegach prostych i sinusoidalnych kanałów, to Cu^+ lokalizuje się w otwartej przestrzeni, na przecięciu tych kanałów i skoordynowany jest z dwoma atomami tlenu tetraedru AlO_4 . Z kolei kiedy Al znajduje się na ścianach kanałów, jon Cu^+ preferuje koordynację z trzema lub czterema atomami tlenu sześci- lub pięciocłonowych pierścieni zlokalizowanych na ścianach prostych i sinusoidalnych kanałów.

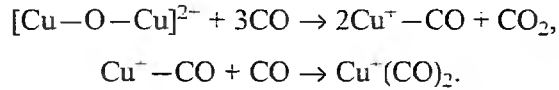
Inny pogląd na interpretację pasm IR obserwowanych po adsorpcji CO na Cu-ZSM-5 wyraziła grupa badawcza Hadjiivanova [95]. Pasma przy 2151 cm^{-1} i 2177 cm^{-1} przypisała formie dikarbonylowej $\text{Cu}^+(\text{CO})_2$, tworzącej się po adsorpcji CO na zeolicie Cu-ZSM-5. Wniosek taki oparto na wynikach badań ko-adsorpcji CO i H_2O na próbkach typu Cu/ SiO_2 i Cu-ZSM-5. Stwierdzono, że tylko w przypadku zeolitu jony Cu^+ są zdolne do koordynowania dwóch cząsteczek: CO i H_2O , tworząc $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})\text{CO}$, a więc także dwóch cząsteczek CO, dających formę dikarbonylową $\text{Cu}^+(\text{CO})_2$ (rys. 7).



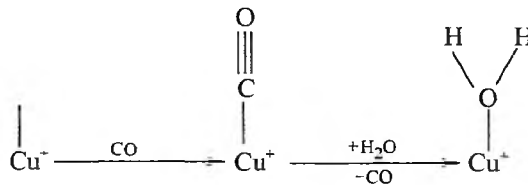
Rys. 7. Schemat koadsorpcji CO i H_2O na Cu-ZSM-5 [95]

Adsorpcja H_2O na CuO/ SiO_2 po adsorpcji CO powodowała z kolei usunięcie CO i zastąpienie go cząsteczką H_2O (rys. 8).

Pasma IR od $\text{Cu}^+(\text{CO})_2$ w zeolitach Cu-ZSM-5 o stopniu wymiany lekko przekraczającym 100% autorzy pracy [76] przypisali obecności formy $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ w próbce. Kation ten miałby ulegać przekształceniu pod wpływem CO zgodnie z równaniami:



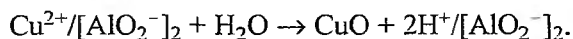
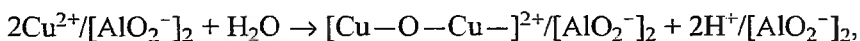
Przeprowadzono również badania wpływu stosunku Si/Al w zeolicie Cu-ZSM-5 na stopień autoredukcji Cu²⁺. Rezultaty uzyskane za pomocą technik TPR i spektroskopii w podczerwieni z adsorpcją NO wskazały, że zdolność do reduk-



Rys. 8. Adsorpcja H₂O na CuO/SiO₂ po adsorpcji CO [95]

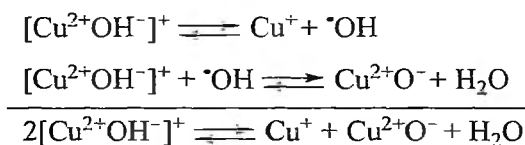
cji miedzi rośnie, podobnie jak ze wzrostem stosunku Cu/Al, także ze wzrostem Si/Al. Na krzywych TPR próbek o wyższych stosunkach Si/Al maksimum od redukcji Cu⁺ do Cu⁰ pojawia się przy niższych temperaturach niż dla próbek o niższych wartościach Si/Al [77]. Z kolei w widmach IR zeolitów Cu-ZSM-5 o niskim stosunku Si/Al (Si/Al = 11) pasmo od kompleksu Cu⁺NO nie pojawiło się [66]. Jednakże stopniowe wprowadzenie NO (małymi dozami), na tym samym katalizatorze, przyczyniło się do powstania pasma przy 1810 cm⁻¹, którego intensywność spadała jednak, aż do zupełnego zaniku, ze wzrostem ciśnienia NO. Świadczy to o niskiej stabilności jonów Cu⁺ w tych próbkach. Ze wzrostem Si/Al intensywność pasma od kompleksu Cu⁺NO wzrasta.

Przedstawione wyniki badań XRD, EPR, TPR i IR wyraźnie wskazują, że formy miedzi w zeolicie Cu-ZSM-5, przygotowanym przez wymianę jonową z zastosowaniem roztworu soli miedzi, znacznie zależą zarówno od stosunku Cu/Si/Al, jak i warunków aktywacji. Czynniki te wpływają na zdolność miedzi do redukcji. W katalizatorach o niskim stosunku Si/Al i małej zawartości miedzi (Cu/Al < 0,5), po obróbce temperaturowej, miedź jest obecna głównie w formie izolowanych jonów Cu²⁺. Z kolei w katalizatorach o wysokim stosunku Si/Al i Cu/Al (Cu/Al > 0,5) dominują jony miedzi Cu⁺, co związane jest z łatwiejszą redukcją miedzi w próbkach wysokokrzemowych i wymienionych nadmiarowo [77]. Niektórzy autorzy wskazują także na możliwość powstawania w zeolitach jonów mostkowych [76, 79] [Cu—O—Cu]²⁺ oraz fazy tlenkowej miedzi, tej ostatniej szczególnie w przypadku Cu/Al > 1 [77]. Obecność kationu [Cu—O—Cu]²⁺ jak i CuO może być rezultatem częściowej hydrolizy jonów Cu²⁺ podczas wymiany jonowej [76]:



Wpływ Si/Al na łatwość redukcji miedzi związany jest z ładunkiem sieci zeolitu [69, 77, 86]. Wyższa zawartość glinu w szkielecie jest przyczyną wyższego ujemnego ładunku szkieletu, co w rezultacie daje silniejsze elektrostatyczne oddziaływanie z jonami miedzi. Niższy ujemny ładunek szkieletu (wyższy stosunek Si/Al) przyczynia się więc do łatwiejszej redukcji jonów miedzi. Dodatkowo zdolność do redukcji miedzi kontrolowana jest przez lokalny ładunek ujemny sieci zeolitu w pobliżu miejsca usytuowania metalu [86, 93]. W próbkach o niższym stosunku Si/Al jon Cu^{2+} znajduje się w sąsiedztwie „par Al”, kompensując dwa ładunki ujemne, jest więc stabilizowany i trudniej ulega redukcji. Z drugiej strony, dla wysokich wartości Si/Al jony Cu^{2+} w formie $[\text{Cu}^{2+}\text{OH}^-]^+$ znajdują się w dużej odległości od siebie, kompensując pojedynczy ładunek ujemny szkieletu. Oddziaływanie między jonami miedzi o niższym ładunku dodatnim, w sąsiedztwie „pojedynczego atomu Al”, jest słabsze niż w przypadku miedzi równoważonej ładunek „pary Al”, o wyższym ładunku dodatnim. Ponieważ miedź w sąsiedztwie „pojedynczych atomów Al” przeważa w nadmiarowo wymienionych zeolitach Cu-ZSM-5, jej redukowalność wzrasta ze wzrostem stosunku Cu/Al.

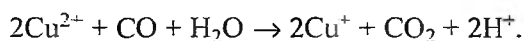
Na podstawie założenia, że w zeolicie Cu-ZSM-5 o wysokim stosunku Si/Cu/Al dominują jony $[\text{Cu}^{2+}\text{OH}^-]^+$, Larsen i wsp. [58] zaproponowali następujący mechanizm autoredukcji jonów Cu^{2+} :



Wynika z niego, że w pierwszym etapie Cu^{2+} redukuje się do Cu^+ z wytworzeniem rodnika hydroksylowego. W dalszym etapie powstały rodnik reaguje z innym jonom $[\text{Cu}^{2+}\text{OH}^-]^+$, dając Cu^{2+}O^- i wodę. Autorzy zaproponowali ten mechanizm głównie na podstawie badań EPR. Spadek intensywności sygnału od Cu^{2+} podczas obróbki temperaturowej w 773 K związali z powstawaniem form Cu^+ i Cu^{2+}O^- , które są diamagnetyczne i nie dają sygnału EPR. Kolejnym dowodem potwierdzającym opisany mechanizm był fakt, iż po wprowadzeniu H_2O do układu zaobserwowali przywrócenie intensywności sygnału od Cu^{2+} . Dodatkowo możliwość wystąpienia zaproponowanego mechanizmu autoredukcji badano za pomocą obliczeń teoretycznych metodą Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT) [96]. Stwierdzono, że zarówno Cu^+ , jak i Cu^{2+}O^- są formami termodynamicznie stabilnymi i że proponowany mechanizm jest w dużym stopniu prawdopodobny. Mechanizm ten akcentuje dużą rolę pozaszkieletowego liganda OH w redukcji Cu^{2+} . W przypadku miedzi Cu^{2+} bez tego liganda (w sąsiedztwie „par Al”) redukcja jest trudniejsza, ponieważ wymaga przejścia elektronu z tlenu sieciowego i wyrwania tlenu ze szkieletu [97].

Istnienie procesu autoredukcji jonów Cu^{2+} podczas obróbki temperaturowej katalizatora akceptuje większość badaczy. Pojawiają się jednak sugestie podważające słuszność tego procesu. Dossi i wsp. [98, 99] redukcję jonów Cu^{2+} do Cu^+

wiążą z obecnością zanieczyszczeń węglowych w zeolicie ZSM-5, potwierdzoną badaniami XPS (C1s ~285 eV). Pochodzą one z niekompletnego rozkładu templatu. Według autorów, wydzielanie się CO i CO₂ w wyniku utleniania materiału węglowego podczas obróbki termicznej zeolitu (>573 K), generuje jony Cu⁻. Wskazują na to pomiary TPE (termoprogramowanej eliminacji), DRIFT (dyfuzyjno-odbiciowej spektroskopii w podczerwieni) i XPS informujące o zachodzeniu procesu redukcji Cu²⁺ do Cu⁻ podczas obróbki temperaturowej z jednoczesnym wydzielaniem CO i CO₂. Proces wymaga obecności zaadsorbowanej wody (np. z rozkładu grup hydroksylowych) jako dostarczyciela tlenu dla tworzenia CO i CO₂ z równoległą redukcją Cu²⁺ do Cu⁺ i wytworzeniem H⁺ dla równoważenia ładunku sieci:



Z kolei grupy badawcze Kucherova i Shelefa [100–103] podważają sam proces redukcji jonów Cu²⁺ i podają argumenty przeciwko autoredukcji. Ich zdaniem spadek intensywności sygnału EPR od Cu²⁺ w widmie EPR po obróbce termicznej nie musi wskazywać na redukcję Cu²⁺ do Cu⁺ (jak wspomniano wcześniej). Według tych autorów, aktywacja w temperaturze poniżej 773 K nie prowadzi do spontanicznej redukcji jonów miedzi, ani w przepływie helu, ani w warunkach próżniowych. Zmiana intensywności sygnału EPR wynika ze zmiany lokalizacji jonów Cu²⁺, ich koordynacyjnego wysycenia po dehydratacji, a nie ze zmiany stopnia utlenienia. Zdaniem autorów, próbki dehydratowane w temperaturze 773 K zawierają jony Cu²⁺ zlokalizowane w pobliżu ścian kanałów zeolitu ZSM-5, w koordynacyjnie niewysyconym środowisku i są częściowo związane ze szkieletem zeolitu. Z kolei hydratacja prowadzi do zmiany położenia jonów Cu²⁺, które lokalizują się na przecięciach kanałów, co powoduje spadek oddziaływania kationów ze szkieletem. Swoją pogląd opierają na obserwacji, iż po utlenieniu zeolitu dehydratowanego w 773 K nie zaobserwowali wzrostu intensywności sygnału EPR od Cu²⁺. Z tego powodu ich zdaniem wszystkie jony miedzi w próbce są na +2 stopniu utlenienia. Larsen [58] – zwolenniczka procesu autoredukcji jonów Cu²⁺ do Cu⁺ w czasie wysokotemperaturowej obróbki próżniowej lub w helu – te same obserwacje zinterpretowała w inny sposób. Twierdzi ona, że w rezultacie utlenienia Cu⁺ powstaje diamagnetyczna forma Cu²⁺O₂⁻ i dlatego nie obserwuje się wzrostu intensywności sygnału EPR. Argumenty Kucherova przeciw autoredukcji nie są więc do końca przekonujące.

2.2. MIEDŹ WPROWADZONA DO SIT MOLEKULARNYCH INNYMI METODAMI

Wymiana jonowa w ciele stałym, naparowywanie czy impregnacja są technikami pozwalającymi również na otrzymywanie miedziowych form sit molekularnych.

Porównania form miedzi w zeolicie Cu-ZSM-5 przygotowanym metodą wymiany jonowej prowadzonej w roztworze soli i w ciele stałym dokonali autorzy

prac [104–105]. Za pomocą badań XPS i IR w zakresie szkieletowym wykazali oni, że w próbkach modyfikowanych techniką wymiany w cieple stałym dominuje miedź na +2 stopniu utlenienia (sygnał $\sim 933,7$ eV i pasmo przy 964 cm^{-1}), w przeciwieństwie do próbek wymienianych w roztworze wodnym, gdzie przeważają jony na +1 stopniu utlenienia (sygnał $\sim 932,4$ eV i pasmo przy 907 cm^{-1}). Wskazuje to na łatwiejszą redukcję miedzi Cu^{2-} w sitach przygotowanych z użyciem wodnego roztworu soli miedzi. Dodatkowo, z faktu zaobserwowania zmniejszenia się krystaliczności zeolitu po wymianie w cieple stałym (spadek intensywności pasm IR od drgań szkieletowych) oraz na podstawie badań XAS wynioskowano, że część jonów Cu^{2+} w próbkach występuje w postaci klasterów typu CuO. Z kolei badania EPR wykazały [106], że jony Cu^{2+} wprowadzone przez wymianę w cieple stałym do zeolitu H-ZSM-5 osiągają po dehydratacji, podobnie jak jony Cu^{2+} wprowadzone z roztworu, koordynację piramidy kwadratowej ($g_{\parallel} = 2,33$) i płaską kwadratową ($g_{\parallel} = 2,27$).

W przypadku mezoporowatych sit molekularnych MCM-41 (forma krzemianowa), zawierających miedź [107], zaobserwowano za pomocą EPR znaczne różnice w lokalizacji jonów miedzi Cu^{2+} wprowadzonych przez wymianę jonową z roztworu i w cieple stałym. Widma EPR miedzi w sitach modyfikowanych przez wymianę jonową w roztworze wskazują na zniekształconą symetrię tetraedryczną, gdzie Cu^{2+} są skoordynowane z czterema atomami tlenu w szkielecie. Transformacja tych jonów do kompleksu $[\text{Cu}(\text{D}_2\text{O})_6]^{2+}$ po adsorpcji D_2O sugeruje ich słabe oddziaływania ze szkieletem sita MCM-41. Natomiast jony Cu^{2+} wprowadzone przez wymianę jonową w cieple stałym nie wykazują żadnych oddziaływań ze szkieletem sita, a szeroki sygnał w widmie EPR po dehydratacji w temperaturze 573 K wskazuje na tworzenie klasterów miedzi. To sugeruje, że miedź nie zajmuje miejsc wymiany jonowej w próbce.

Badano również mezoporowate sita typu SiMCM-41 i AlMCM-41, do których miedź wprowadzano przez mechaniczne zmieszanie sita z CuCl, a następnie kalcynację w powietrzu w 673 K (12 h) i 873 K (2 h) [108]. Spektroskopia w podczerwieni z zastosowaniem NO jako cząsteczki sondy wskazała na obecność form jonowych miedzi Cu^{2+} i Cu^+ jedynie w materiale glinokrzemianowym. W widmie IR obecne były pasma przy 1900 cm^{-1} od Cu^{2+}NO i przy 1812 cm^{-1} od Cu^+NO . Istnienie obu form miedzi w próbce Cu-AlMCM-41 potwierdziły badania H_2 -TPR. W profilu TPR zaobserwowano dwa maksima, przy czym pik z maksimum wysokotemperaturowym cechowała większa powierzchnia, co sugeruje zajście procesu autoredukcji części jonów Cu^{2+} podczas aktywacji. Jedno maksimum obecne w profilu TPR katalizatora Cu-SiMCM-41 pochodziło najprawdopodobniej od redukcji CuCl do Cu^0 . Przedstawione rezultaty wskazują, że istnienie jonów Cu^{2+} i Cu^+ w mezoporowatych sitach MCM-41 związane jest z obecnością glinu w szkielecie.

Dokonano również charakterystyki sit typu ZSM-5 modyfikowanych związkami miedzi(I) (II) w stanie gazowym przez naparowywanie. CuCl wykorzystano w celu preparatyki katalizatora zawierającego niemal wyłącznie jony miedzi

na +1 stopniu utlenienia [109]. Badania XANES, IR-CO i EPR wyraźnie wskazały na przewagę izolowanych jonów Cu^+ w próbce. W widmie XANES dominował sygnał przy 8982 eV, w widmie IR-CO pasmo przy 2157 cm^{-1} – oba rezultaty świadczą o obecności jonów Cu^+ . Sygnały od miedzi na +2 stopniu utlenienia w widmach EPR i XANES były słabo wykształcone, na podstawie czego autorzy oszacowali, że w próbce jest jedynie ~1% jonów miedzi Cu^{2+} . Autorzy pracy [54] również modyfikowali zeolit ZSM-5 przez reakcję z gazowym CuCl , jednakże w końcowym etapie preparatyki przeprowadzili dodatkowo utlenianie tlenem (w obawie przed reakcją dysproporcjonowania 2Cu^+ do Cu^0 i Cu^{2+} przez kontakt z wilgotnym powietrzem). Modyfikowana w ten sposób próbka zawierała więc miedź na +2 stopniu utlenienia, nawet po aktywacji w argonie w 473 K, co potwierdziły profile TPR, w których zaobserwowano dwa maksima o zbliżonych powierzchniach pików. Pochodziły one od redukcji Cu^{2+} do Cu^+ i Cu^+ do Cu^0 (podczas gdy w próbkach przygotowanych metodą wymiany jonowej z roztworu w tej samej temperaturze aktywacji następowała już redukcja większości Cu^{2+} do Cu^+). Dopiero podwyższenie temperatury aktywacji do 573 K doprowadziło do redukcji części jonów Cu^{2+} do Cu^+ – na krzywej TPR zaobserwowano jedno maksimum, z przegięciem sugerującym obecność pewnej liczby jonów Cu^{2+} oprócz jonów Cu^+ . W widmie w podczerwieni w zakresie grup OH próbek modyfikowanych przez naporowywanie [54] stwierdzono dwa intensywne pasma: przy 3350 cm^{-1} , przypisywane mostkowym grupom OH między dwoma jonami Cu^{2+} [55] i przy 3450 cm^{-1} , od cząsteczek wody skoordynowanych z miedzią tworzącą dimery. Na podstawie tych badań autorzy sugerują obecność form dimerycznych miedzi w postaci $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ w zeolitach. Nie wykluczają jednak równoczesnego tworzenia izolowanych jonów miedzi, ponieważ jest mało prawdopodobne, by wszystkie atomy miedzi były wystarczająco blisko siebie, by utworzyć dimery. Z kolei Kuroda i wsp. [110] za pomocą spektroskopii w podczerwieni z adsorpcją CO badali zeolity Cu-ZSM-5 modyfikowane przez naporowywanie z użyciem kompleksu bis(1,1,1,5,5,5- heksafluoroacetyloacetonowego) miedzi(II). Po adsorpcji CO próbki te dawały wyraźne pasmo przy 2158 cm^{-1} od Cu^+CO , co świadczy o zajściu procesu autoredukcji jonów Cu^{2+} podczas obróbki temperaturowej w 873 K. Nie zaobserwowano jednakże drugiego pasma przy 2151 cm^{-1} , typowego dla zeolitów Cu-ZSM-5 modyfikowanych przez wymianę prowadzoną w roztworze [92, 111], co sugeruje, że w próbkach naporowywanych znajduje się tylko jeden typ jonów Cu^+ .

Kolejną techniką wprowadzania miedzi do sit molekularnych jest impregnacja solą miedzi. Ten sposób modyfikacji zastosowali autorzy pracy [112] w odniesieniu do sit MCM-41, przygotowując katalizatory o różnych procentach wagowych miedzi (1–10% w przeliczeniu na CuO). Kończącym efektem impregnacji jest faza CuO na powierzchni katalizatora, która po ewakuacji w 873 K przechodzi w Cu_2O . Na podstawie badań IR-CO stwierdzono wpływ zawartości miedzi na stopień jej dyspersji na powierzchni sita. Dla próbek o niskiej zawartości miedzi, w widmie IR po adsorpcji CO pojawiło się pasmo przy 2159 cm^{-1}

od kompleksu Cu^+CO . Dla wyższych zawartości miedzi (5 i 10% wag.) dla katalizatora Cu/MCM-41 zaobserwowano szerokie pasmo przy $2120\text{--}2125\text{ cm}^{-1}$, które w związku z tym, że pojawiło się także po adsorpcji CO na Cu_2O i $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, przypisano obecności klasterów Cu_2O . Z tego wynika, że wprowadzenie miedzi w ilości $\sim 1\%$ wag. sprzyja występowaniu form izolowanych, podobnie jak w zeolitach Cu-ZSM-5 przygotowanych przez wymianę miedzią w roztworze. Z kolei ilości większe od 1% wag. prowadzą do tworzenia form Cu_2O . Potwierdzają to badania TPR podobnie przygotowanych katalizatorów Cu/MCM-41 przez inną grupę badawczą [113]. W profilach H_2 -TPR pojawiło się jedno maksimum, które ulegało przesunięciu w kierunku wyższych temperatur ze wzrostem zawartości miedzi w próbce. Autorzy wiążą to z faktem, że ze wzrostem zawartości miedzi zwiększa się prawdopodobieństwo tworzenia dużych aglomeratów tlenkowych w kanałach lub na powierzchni sita molekularnego. Stąd też redukcja CuO do Cu^0 zachodzi w wyższej temperaturze.

PODSUMOWANIE

Przedstawiony przegląd literatury dotyczącej form miedzi zlokalizowanych w mikro- i mezoporowatych sitach molekularnych uświadamia, że subtelne różnice w sposobie wprowadzania Cu i w warunkach aktywacji materiałów mogą prowadzić do generowania odmiennych form miedzi. Należy pamiętać, że nie wszystkie formy miedzi są aktywne w procesach rozkładu i redukcji NO. Dlatego bardzo ważne jest przedstawienie w publikacji wszystkich szczegółów dotyczących preparatyki i aktywacji katalizatorów, aby przy analizie ich aktywności można było przeprowadzić korelację z rodzajem centrów aktywnych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Iwamoto, H. Furokawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya, S. Kagawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, 1272.
- [2] M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 3727.
- [3] S. Sato, Y. Yuu, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Appl. Catal.*, 1991, **70**, L1.
- [4] E.M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, **58**, 13.
- [5] A. Sayari, *ibid.*, 1996, **102**, 1.
- [6] J.M. Newsam [w:] *Solid State Chemistry Compounds*, A.K. Cheetham i P. Day (red.), Clarendon Press, Oxford 1992.
- [7] C.R.A. Catlow, [w:] *Modeling of Structure and Reactivity in Zeolites*, Academic Press, London 1992.
- [8] D.W. Breck, [w:] *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley Interscience Publication, New York 1974.
- [9] J.V. Smith, *Zeolites*, 1984, **4**, 309.
- [10] A. Dyer, [w:] *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1988.
- [11] W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, 1954, **39**, 92.

- [12] I.M. Thomas, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1989, **49**, 3.
- [13] M. Shelef, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 209.
- [14] W.M. Meier i D.H. Olson, *Atlas of zeolite structure types*, Zeolites, 1996, **17**, 1.
- [15] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710.
- [16] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, D.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 1083.
- [17] J.S. Beck, J.C. Vartuli, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1996, **1**, 76.
- [18] F. Di Renzo, B. Chiche, F. Fajula, S.Viale, E.Viale, E. Garrone, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1996, **101**, 851.
- [19] M. Hunger, U. Schenk, M. Breuninger, R. Gläser, J. Weitkamp, *Microporous and Mesoporous Mat.*, 1999, **27**, 261.
- [20] R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stocker, O.H. Ellestad, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 1493.
- [21] Z. Luan, C. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 1018.
- [22] R.B. Borade, A. Clearfield, *Catal. Lett.*, 1995, **32**, 267.
- [23] C.F. Cheng, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, **92**, 289.
- [24] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature*, 1994, **368**, 321.
- [25] A. Corma, M.T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 148.
- [26] T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Catal.*, 1995, **156**, 65.
- [27] K.M. Reddy, J. Moudrakouski, A. Sayari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 1059.
- [28] S. Gontier, A. Tuel, *Microporous Mater.*, 1995, **5**, 161.
- [29] Z.Y. Yuan, S.Q. Liu, T.H. Chen, J.Z. Wang, H.X. Li, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, 973.
- [30] D. Zhao, D. Goldfarb, *ibid.*, 1995, 875.
- [31] N. Ulagappan, C.N.R. Rao, *ibid.*, 1996, 1047.
- [32] W.A. Carvalho, P. B. Valardo, M. Wallau, U. Schuchardt, *Zeolites*, 1997, **18**, 408.
- [33] M. Ziótek, I. Nowak, *ibid.*, 1997, **18**, 356.
- [34] J.L. Casci, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **85**, 329.
- [35] M. Iwamoto, *Catal. Today*, 1994, **22**, 1.
- [36] M. Iwamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, **130**, 23.
- [37] G. Centi, S. Perathoner, *Appl. Catal. A, General*, 1995, **132**, 179.
- [38] A. Fritz, V. Pitchon, *Appl. Catal. B: Environmental*, 1997, **13**, 1.
- [39] J.D. Lee, *Zwięzła chemia nieorganiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
- [40] J. Dedecek, B. Wichterlova, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 10 233.
- [41] J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, D. Kaucy, B. Wichterlova, *ibid.*, 1995, **99**, 16 327.
- [42] P.J. Carl, S.C. Larsen, *J. Catal.*, 1999, **182**, 208.
- [43] J.Y. Kim, J.S. Yu, L. Kevan, *Molecular Physics*, 1998, **95**, 989.
- [44] J. Xu, J.S. Yu, S.J. Lee, B.Y. Kim, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 1307.
- [45] M. Ziótek, I. Sobczak, P. Decyk, I. Nowak, *Polish J. Environmental Studies*, 1997, **6**, 47.
- [46] M. Ziótek, I. Sobczak, P. Decyk, I. Nowak, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1999, **125**, 633.
- [47] M. Ziótek, I. Sobczak, I. Nowak, P. Decyk, A. Lewandowska, J. Kujawa, *Microporous and Mesoporous Mat.*, 2000, **35-36**, 195.
- [48] I. Sobczak, P. Decyk, M. Ziótek, M. Daturi, J.C. Lavalley, L. Kevan, A.M. Prakash, *J. Catal.*, przyjęta do druku.
- [49] M. Ziótek, I. Sobczak, I. Nowak, P. Decyk, J. Stoch, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135 (2001) 07004.
- [50] J. Dedecek, B. Wichterlova, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 5721.
- [51] B. Wichterlova, J. Dedecek, Z. Tvaruzkova, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **84**, 1555.
- [52] M.J. Rice, A.K. Chakraborty, A.T. Bell, *J. Catal.*, 1999, **186**, 222.
- [53] M.J. Rice, A.K. Chakraborty, A.T. Bell, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 9987.
- [54] T.F. Guidry, G.L. Price, *J. Catal.*, 1999, **181**, 16.

- [55] Y. Kuroda, A. Kotani, H. Maeda, H. Moriwaki, T. Morimoto, M. Nagao, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1992, **88**, 1583.
- [56] Y. Zhang, M. Leo, F. Sarofim, Z. Hu, M. Flytzani-Stephanopoulos, Catal. Lett., 1995, **31**, 75.
- [57] E. Giamello, D. Murphy, G. Magnacca, C. Morterra, Y. Shioya, T. Namura, M. Anpo, J. Catal., 1992, **136**, 510.
- [58] S.C. Larsen, A. Aylor, A.T. Bell, J.A. Reimer, J. Phys. Chem., 1994, **98**, 11 533.
- [59] M. Anpo, M. Matsuoka, Y. Shioya, H. Yamashita, E. Giamello, C. Morterra, M. Che, H.H. Patterson, S. Webber, S. Ouellette, M.A. Fox, *ibid.*, 1994, **98**, 5744.
- [60] J. Varga, J.B. Nagy, J. Halasz, J. Kiricsi, J. Mol. Structure, 1997, **410–411**, 149.
- [61] A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, D.A. Kondratev, T.W. Bondarenko, A.M. Rubinstein, Kh.M. Minacher, Zeolites, 1985, **5**, 320.
- [62] A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, D.A. Kondratev, T.W. Bondarenko, A.M. Rubinstein, Kh.M. Minacher, Kinet. Katal., 1985, **26**, 409.
- [63] A.A. Slinkin, A.V. Kucherov, N.D. Churylkin, V.A. Korsunov, A.L. Kliachko, S.B. Nikishenko, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1989, **85**, 3233.
- [64] Z. Sojka, M. Che, E. Giamello, J. Phys. Chem. B, 1997, **101**, 4831.
- [65] B. Ganemi, E. Björnbohm, B. Demirel, J. Paul, Microporous and Mesoporous Mat., 2000, **38**, 287.
- [66] C. Henriques, M.F. Ribeiro, C. Abreu, D.M. Murphy, F. Poignant, J. Saussey, J.C. Lavalley, Appl. Catal. B: Environmental, 1998, **16**, 79.
- [67] B. Wichterlova, J. Dedecek, Stud. Surf. Sci. Catal., 1995, **94**, 641.
- [68] J. Dedecek, B. Wichterlova, PCCP, 1999, **1**, 629.
- [69] B. Wichterlova, J. Dedecek, Z. Sobalik, A. Vondrova, K. Klier, J. Catal., 1997, **169**, 194.
- [70] A.V. Kucherov, A.N. Shigapov, A.A. Ivanov, M. Shelef, *ibid.*, 1999, **186**, 334.
- [71] M. Ziółek, I. Nowak, I. Sobczak, A. Lewandowska, P. Decyk, J. Kujawa, Stud. Surf. Sci. Catal., 2000, **129**, 813.
- [72] H. Yamashita, M. Matsuoka, K. Tsuji, Y. Shioya, M. Anpo, M. Che, J. Phys. Chem., 1996, **100**, 397.
- [73] G.T. Palomino, P. Fiscicaro, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, C. Lamberti, J. Phys. Chem. B, 2000, **104**, 4064.
- [74] A.V. Kucherov, J.L. Gerlock, H.W. Jen, M. Shelef, J. Phys. Chem., 1994, **98**, 4892.
- [75] I. Sobczak, M. Ziółek, Proc. 3rd International Conference "Catalysis and Adsorption in Fuel Processing and Environmental Protection", Kudowa Zdrój 1999, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, B. Pniak, J. Trawczyński, J. Walendziewski (red.), 147.
- [76] I.Y. Yan, G.D. Lei, W.M.H. Sachtler, H.H. Kung, J. Catal., 1996, **161**, 43.
- [77] C. Torre-Abreu, M.F. Ribeiro, C. Henriques, G. Delahay, Appl. Catal. B: Environmental, 1997, **12**, 249.
- [78] J. Sarkany, J.L. d'Itri, W.M.H. Sachtler, Catal. Lett., 1992, **16**, 241.
- [79] J.Y. Yan, W.M.H. Sachtler, H.H. Kung, Catal. Today, 1997, **33**, 279.
- [80] W. Grünert, N.W. Hayes, R.W. Joyner, E.S. Shapiro, M.R.H. Siddiqui, G.N. Baeva, J. Phys. Chem., 1994, **98**, 10 832.
- [81] K. Teraishi, M. Ishida, J. Irisava, M. Kume, Y. Takahashi, T. Nakano, H. Nakamura, A. Miyamoto, J. Phys. Chem. B, 1997, **101**, 8079.
- [82] T. Beutel, J. Sarkany, G.D. Lei, J.Y. Yan, W.M.H. Sachtler, J. Phys. Chem., 1996, **100**, 845.
- [83] D.C. Sayle, C.R.A. Catlow, J.D. Gale, M.A. Perrin, P. Nortier, J. Mater. Chem., 1997, **7**, 1635.
- [84] B.R. Goodman, W.F. Schneider, K.C. Hass, J.B. Adams, Catal. Lett., 1998, **56**, 183.
- [85] B.R. Goodman, K.C. Hass, W.F. Schneider, J.B. Adams, J. Phys. Chem. B, 1999, **103**, 10 452.
- [86] B. Wichterlova, Z. Sobalik, J. Dedecek, Catal. Today, 1997, **38**, 199.
- [87] G.J. Millar, A. Canning, G. Rose, B. Wood, L. Trewartha, J.D.R. Mackinnon, J. Catal., 1999, **183**, 169.
- [88] J. Datka, B. Gil, M. Kawalek, B. Staudte, J. Mol. Structure, 1999, **511–512**, 133.

- [89] Y. Kuroda, T. Mori, Y. Yoshikawa, S. Kittaka, R. Kumashiro, M. Nagao, PCCP, 1999, **1**, 3807.
- [90] L. Chen, H.Y. Chen, J. Lin, K.L. Tan, Inorg. Chem., 1998, **37**, 5294.
- [91] R. Kumashiro, Y. Kuroda, M. Nagao, J. Phys. Chem., B, 1999, **103**, 89.
- [92] Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Emura, R. Kumashiro, M. Nagao, *ibid.*, 1999, **103**, 2155.
- [93] Y. Kuroda, R. Kumashiro, T. Yoshimoto, M. Nagao, PCCP, 1999, **1**, 649.
- [94] D. Nachtigallova, P. Nachtigall, M. Sierka, J. Sauer, *ibid.*, 1999, **1**, 2019.
- [95] K.I. Hadjiivanov, M.M. Kantcheva, D.G. Klissurski, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996, **92**, 4595.
- [96] B.L. Trout, A.K. Chakraborty, A.T. Bell, J. Phys. Chem., 1996, **100**, 4173.
- [97] T. Curtin, P. Grange, B. Delmon, Catal. Today, 1997, **36**, 57.
- [98] C. Dossi, S. Recchia, A. Pozzi, A. Fusi, V. Dalsanto, G. Moretti, PCCP, 1999, **1**, 4515.
- [99] C. Dossi, A. Fusi, G. Moretti, S. Recchia, R. Psaro, Appl. Catal. A: General, 1999, **188**, 107.
- [100] A.V. Kucherov, J.L. Gerlock, H.W. Jen, M. Shelef, J. Phys. Chem., 1994, **98**, 4892.
- [101] A.V. Kucherov, J.L. Gerlock, H.W. Jen, M. Shelef, Zeolites, 1995, **15**, 9.
- [102] A.V. Kucherov, K.I. Slovetskaya, S.S. Goryaschenko, E.G. Aleshin, A.A. Slinkin, Microporous Mat., 1996, **7**, 27.
- [103] A.V. Kucherov, H.G. Karge, R. Schlögl, Microporous and Mesoporous Mat., 1998, **25**, 7.
- [104] H.Y. Chen, L. Chen, J. Lin, K.L. Tan, J. Li, Inorg. Chem., 1997, **36**, 1417.
- [105] H. Esemann, H. Förster, J. Mol. Structure, 1999, **482–483**, 7.
- [106] A.V. Kucherov, Zeolites, 1986, **6**, 175.
- [107] A. Pöppl, M. Newhouse, L. Kevan, J. Phys. Chem., 1995, **99**, 10 019.
- [108] M.J. Jia, W.Y. Lin, W.X. Zhang, F.S. Xiao, W.Q. Pang, T.H. Wu, React. Kinet. Catal. Lett., 1999, **67**, 353.
- [109] C. Lamberti, S. Bordiga, M. Salvalaggio, G. Spoto, A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Vlaic, M. Bellatreccia, J. Phys. Chem. B., 1997, **101**, 344.
- [110] Y. Kuroda, K. Kazunori, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, M. Nagao, Chem. Commun., 1997, 2241.
- [111] R. Kumashiro, Y. Kuroda, M. Nagao, J. Phys. Chem., B, 1999, **103**, 89.
- [112] A. Zecchina, D. Scarano, G. Spoto, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Bellussi, Stud. Surf. Sci. Catal., 1998, **117**, 343.
- [113] M. Hartman, S. Racouchot, C. Bischof, Microporous and Mesoporous Mat., 1999, **27**, 309.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 maja 2001

**SOLWATOCHROMIA
I BARWNIKI SOLWATOCHROMOWE**
**SOLVATOCHROMISM
AND SOLVATOCHROMIC DYES**

**Elwira K. Wróblewska, Jacek A. Soroka,
Krystyna B. Soroka**

*Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska, Zakład Analizy Instrumentalnej
al. Piastów 42, 71-065 Szczecin*

Abstract

Wprowadzenie

Zjawisko solwatochromii

Związki solwatochromowe

Fizyczny model solwatochromii

Model pola reakcji Onsagera

Skale polarności

Polarność jako funkcja składu

Model solwatochromii uwzględniający zmiany struktury
elektronowej merocyjanin

Model solwatochromii uwzględniający równowagę solwata-
cyjną

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. inż. Jacek A. Soroka, prof. Politechniki Szczecińskiej urodził się w 1949 r. w Szczecinie. Studia wyższe ukończył na Wydziale Chemicznym Politechniki Szczecińskiej w 1972 r. W 1981 r. na podstawie pracy z syntezy i badań fizykochemicznych barwników hemicyjaninowych uzyskał na Politechnice Szczecińskiej stopień doktora nauk chemicznych, a w 1994 r. przedstawiając rozprawę dotyczącą fotochemii wybranych połączeń heterocyklicznych, uzyskał stopień doktora habilitowanego w specjalności fizycznej chemii organicznej nadany mu przez Radę Wydziału Chemii UAM w Poznaniu. Tematyka jego zainteresowań obejmuje syntezę organiczną, fotochemię i spektroskopię, efekty podstawnikowe i rozpuszczalnikowe, chemometrię, luminescencję i techniki laserowe oraz analitykę – głównie instrumentalną. Członek PTCh, PTF, European Photochemistry Association (EPA), International Group for Correlation Analysis in Chemistry (COIC). Od 2000 r. jest kierownikiem Zakładu Analizy Instrumentalnej Instytutu Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska Politechniki Szczecińskiej.

Dr inż. Krystyna B. Soroka, urodzona w Szczecinie, ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Szczecińskiej w 1973 r. W 1983 r. uzyskała na Politechnice Szczecińskiej stopień doktora nauk chemicznych na podstawie pracy dotyczącej syntezy i fotochemii wybranych soli indoliowych. Jej obecne zainteresowania dotyczą barwników, luminescencji, efektów rozpuszczalnikowych i analizy, w tym instrumentalnej. Jest członkiem PTCh i PTF. Od 1983 r. jest adiunktem, początkowo w Wydziałowym Laboratorium Analizy Instrumentalnej, obecnie w Zakładzie Analizy Instrumentalnej Instytutu Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej.

Mgr inż. Elwira K. Wróblewska, urodzona w Szczecinie, ukończyła w 1998 r. studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej w specjalności analityka w ochronie środowiska. Obecnie jest słuchaczką studium doktoranckiego na Politechnice Szczecińskiej i prowadzi badania będące rozwinięciem tematyki solwatochromii, na które składają się m.in. syntezy nowych barwników solwatochromowych, pomiary spektrofotometryczne i obróbka matematyczna ich wyników na podstawie doskonalonych modeli solwatochromii.

ABSTRACT

The phenomenon of solvatochromism is presented, taking into account the constitution of solvatochromic dyes [9, 18–25, 36–120], the physical interpretation and mathematical description (models) of solute-solvent interaction.

The discussion covers Onsager's early reactions field model [95, 96] and subsequent qualitative interpretation of the solvent effect on solute dipole moment change by Bayliss and McRea [91]. Subsequently solvatochromic dyes were presented briefly as empirical polarity indicators [9, 18, 50, 104–110, 112, 118–120] with respect to other methods applied to this goal.

Binary solvent mixtures polarity models were critically discussed, taking into account the conceptions of Langhals [121, 123–128], Dawber [129, 137], Bosh and Rosés [138, 144], and Skwierczyński and Connors [142].

After this introduction Soroka's models were presented: the physicochemical V-B-HB model based on solute electronic structural changes in pure solvents [65, 143] and the SA-SAB-SB model of solvatochromism in binary solvent mixtures [130, 131].

Both models describe well the behaviour of many pure solvents, as well as the properties of a number of binary systems series including ones well known from textbooks. These models provide reliable support for advanced investigations and precise interpretation of molecular interactions in liquids.

WPROWADZENIE

Obserwowany w ostatnich latach burzliwy rozwój wielu obszarów chemii organicznej, bioorganicznej czy biochemii ma także swoje podłoże we wprowadzeniu i coraz częstszym stosowaniu analizy związków organicznych [1]. Wśród tych metod wyróżnia się metody spektrofotometryczne, a z nich najpopularniejsza jest spektrometria UV-VIS, niosąca informacje o stanach elektronowych, oscylacyjnych i rotacyjnych cząsteczek. Ponieważ podczas pomiaru widm UV-VIS mogą następować nieodwracalne procesy fotoindukowane, należy zwrócić uwagę na to, że w niektórych przypadkach metoda ta może być uważana za niszczącą.

Dzięki stosunkowo niskiej cenie spektrometrów UV-VIS i krótkiemu czasowi pomiarów powstało wiele spektroskopowych metod analitycznych, wśród których są także metody wykorzystujące solwatochromię [2].

Problem oddziaływań w rozpuszczalnikach jest jednym z najważniejszych w chemii i biologii. Znakomita większość procesów chemicznych, w tym podstawowych dla życia, przebiega w roztworach. Nic więc dziwnego, że efekt rozpuszczalnikowy był, jest i długo będzie celem wielu prac. Na łamach „Wiadomości Chemicznych” ukazało się kilka prac na ten temat, jednymi z pierwszych zaś były artykuły Czerwińskiego i Krygowskiego poświęcone fizycznemu [3] i chemicznemu [4] modelom efektu rozpuszczalnikowego, do którego należy także solwatochromia.

ZJAWISKO SOLWATOCHROMII

Pojęcie solwatochromii zostało wprowadzone w 1922 r. przez Hantzschę [5, 6] dla określenia zależności widm absorpcyjnych UV-VIS od rodzaju rozpuszczalnika.

Zmiany położenia i kształtu pasm absorpcyjnych wynikają ze zmian wzajemnych relacji między stanami podstawowym i wzbudzonym chromogenu [7, 8], co może być skutkiem jednego lub kilku oddziaływań międzycząsteczkowych: jon-dipol, dipol-dipol, dipol-dipol indukowany, donor-akceptor wiązań wodorowych [9]. Rodzaj i siła oddziaływań między substancją rozpuszczoną a rozpuszczalnikiem zależą od jego polarności.

Zmiany w widmie barwnika spowodowane zmianą rozpuszczalnika mogą być wykorzystane do analizy oddziaływań typu substancja rozpuszczona-otoczenie.

Jednym z pierwszych zastosowań solwatochromii było wprowadzenie metryki polarności ośrodka, wyrażonej zmianą pozycji pasm absorpcyjnych UV-VIS barwników, w których forma podstawowa i wzbudzona silnie różnią się rozkładem ładunku elektrycznego. Były to skale oparte na tzw. empirycznych wskaźnikach polarności. Obserwowane przesunięcie hipsokromowe (niebieskie), wywołane wzrostem polarności ośrodka określane zostało jako solwatochromia ujemna, w przeciwieństwie do dodatniej, związanej z batokromowym (czerwonym) przesunięciem pasma przy takiej samej zmianie polarności.

ZWIĄZKI SOLWATOCHROMOWE

Wpływ rozpuszczalnika na widmo barwnika zależy głównie od jego chromogenu i natury związanego z nim przejścia: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ lub CT (absorpcja z przeniesieniem ładunku). Szczególnie duży jest w dwu ostatnich przypadkach. Związki organiczne, mające chromogeny z układem π -elektronowym wg Dähnego mogą być sklasyfikowane jako hybrydy związków aromatycznych, polimetinów oraz polienów lub poliyków [10–13]. Polimetiny zawierają sprzężone łańcuchy o równej długości wiązań i równomiernym rozkładzie ładunku.

- $X(CR)_{2n+1}X'$ i liczbie elektronów π równej $2(n+1)$, dla $n = 1, 2, 3, 4$,
 X, X' – atomy końcowe (N, O, P, S) lub grupy atomów,
 $X = X'$ barwniki polimetinowe ($X = X' = N$ cyjaniny, $X = X' = O$ oksole),
 $X \neq X'$ barwniki meropolimetinowe ($X = N$ i $X' = O$ merocyjaniny).

Współczesne zainteresowanie badaniami nad barwnikami wiąże się z zapotrzebowaniem przemysłów tekstylnego (barwienie nowych włókien), tworzyw sztucznych, farb i lakierów oraz fotochemicznego (barwniki uczulające w fotografii, składniki aktywne przy wywoływaniu barwnym). Na uwagę zasługują barwniki fluoryzujące, stosowane do konstrukcji przestrajalnych laserów barwnikowych – wygodnych źródeł spójnego promieniowania monochromatycznego z obszaru od ultrafioletu do podczerwieni [14, 15].

Z powodu silnej podatności na wpływ rozpuszczalnika dużym zainteresowaniem cieszą się jonowe barwniki meropolimetinowe, szczególnie merocyjaniny, których struktura elektronowa zależy od formalnej budowy chemicznej, a także od polarności rozpuszczalnika i leży pomiędzy polienami a polimetinami [16, 17]. Można je traktować jak złożenie cyjaniny kationowej z anionową.

W związkach tych chromogen merocyjaninowy należy do typu donor–akceptor sprzężony [8]. Budowa π -elektronowa ich stanu podstawowego daje się opisać dwiema mezomerycznymi strukturami, $D-R-A \leftrightarrow D^+-R-A^-$. Przykładem może być merocyjanina, której struktura elektronowa zmienia się od bliskiej winylogowi amidu do betainowej (**1**), ($n = 0, 1, 2, \dots$):

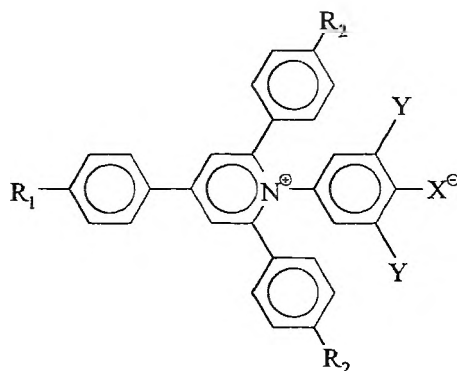


(1)

Przejścia elektronowe w tych związkach mają naturę wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku między donorem a akceptorem, zaś momenty dipolowe μ_w (stan wzbudzony) i μ_p (stan podstawowy) są bardzo różne.

Z analizy wpływu rozpuszczalnika na widmo elektronowe wynika, że wyraźną solwatochromię wykazują tylko te cząsteczki z elektronami typu π , w których podczas wzbudzenia następuje zmiana momentu dipolowego.

Przykładem barwników wykazujących jeden z najsilniejszych efektów solwatochromowych są tzw. betainy Dimrotha-Reichardta (**2**). Charakteryzują się one ujemną solwatochromią. Maksimum długofalowego pasma absorpcji UV-VIS betainy (**2a**) ($R_1, R_2 = H$, $Y = Ph$ i $X = O$) przesuwają się hipsochromowo o 9730 cm^{-1} (357 nm) podczas zamiany rozpuszczalnika z eteru difenylowego na wodę [18]. Barwnik ten jest czerwony w metanolu, fioletowy w etanolu, niebieski w alkoholu izoamylovym, zielony w acetonie i żółty w anizolu.



(2 a-f)

Wyznaczone przez Reichardta i in. momenty dipolowe stanu podstawowego i wzbudzonego 2,6-di-*tert*-butylo-4-(2,4,6-trifenylo-1-pirydinio)fenoksybetainy (**2c**, $R_1, R_2 = H$, $Y = 4-t\text{-Bu-C}_6\text{H}_4$, $X = O$) wynoszą odpowiednio $\mu_p = 4,9 \cdot 10^{31} \text{ Cm}$ i $\mu_w = 2 \cdot 10^{31} \text{ Cm}$ [19].

O prawie 20% silniejszy efekt zaobserwować można w analogu siarkowym tego związku (**2e**, $R_1, R_2 = H$, $Y = Ph$ i $X = S$), choć w przypadku siarki, która jest słabszym akceptorem w wiązaniu wodorowym niż tlen, należałoby się spodziewać mniejszej czułości (a nawet jej braku) w stosunku do rozpuszczalników typu HBD (donory wiązania wodorowego) oraz podobnej w stosunku do grupy rozpuszczalników nie będących donorami wiązania wodorowego. Korelacja liniowa między pochodną tlenową i siarkową jest bardzo dobra ($r = 0,993$, $n = 60$). Niestety, roztwór tego barwnika w środowisku aerobowym (zawierającym wolny tlen) jest nietrwały i barwnik szybko przekształca się w niesolwatochromowy disulfid [20–22].

Niezwykle spektakularne właściwości betain Dimrotha-Reichardta (**2**) oraz jej analogów posłużyły do zaproponowania i wyznaczenia empirycznego parametru E_T charakteryzującego polarność rozpuszczalnika (patrz: „Skale polarności”) [23–25, 27–34], a także zostały wykorzystane w analityce do określenia zawartości wody lub innych polarnych składników w binarnych układach rozpuszczalnikowych [35].

W tab. 1 przedstawiono właściwości solwatochromowe analogów betainy Dimrotha-Reichardta oraz ich względną czułość w stosunku do związku macierzystego.

Tabela 1. Analogi betainy Dimrotha-Reichardta

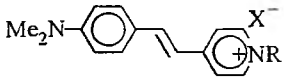
Barwnik (2)	$\bar{\nu}_1$ (niepolarny) ^(a) $\bar{\nu}_2$ (polarny) ^(a)	$\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2$ ^(a)	$\Delta E_T(30)_j$ ^(b)	Czułość względem (2a)	Lit.
2a R ₁ , R ₂ , = H Y = Ph, X = O	12 345 (eter difenylowy) 22 075 (woda)	-9730	27,8	1,00	[18]
2b R ₁ = CO ₂ ⁻ R ₂ , = H, Y = Ph, X = O	13 589 (octan etylu) 21 413 (woda)	-7824	25,0	0,89	[24]
2c R ₁ , R ₂ , = H Y = 4 <i>t</i> -Bu-C ₆ H ₄ , X = O	10 977 (TMS) 19 268 (formamid)	-8291	25,9	0,91	[25]
2d R ₁ , R ₂ = SO ₂ Me Y = Ph, X = O	12 135 (1,2-dichlorobenzen) 18 083 (2,2,2-trifluoroetanol)	-5948	25,1	0,68	[25]
2e R ₁ , R ₂ , = H Y = Ph, X = S	11 918 (tiofen) 20 703 (1,2-etanodiol)	-8785	20,9	1,20	[20-22]
2f R ₁ , R ₂ = H, Y = H X = N-SO ₂ -C ₆ H ₄ -Me(<i>p</i>)	18 000 (anizol) 36 000 (metanol)	-5600	18,3	0,87	[26]

^(a) Położenie wyrażone w [cm⁻¹].^(b) Różnica polarność wyrażona w [kcal·mol⁻¹].

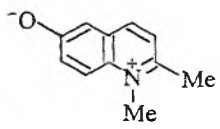
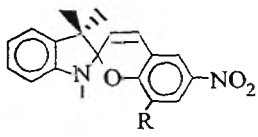
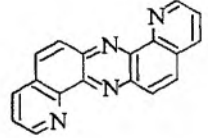
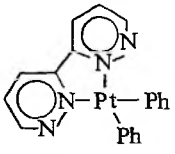
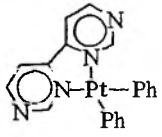
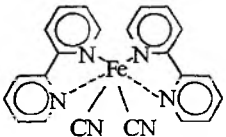
W tab. 2-4 przedstawiono najczęściej wykorzystywane związki solwatochromowe wraz z charakterystyką ich wrażliwości na zmiany polarności ośrodka. Znak (-) przy Δ oznacza solwatochromię ujemną, zaś brak znaku dodatnią.

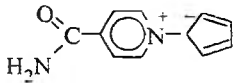
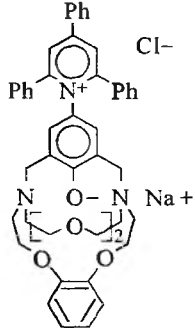
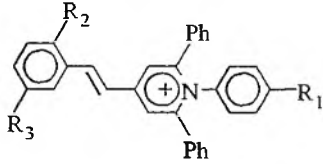
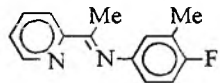
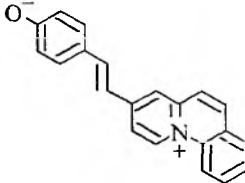
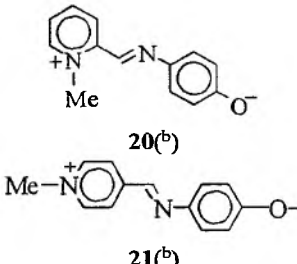
W tym miejscu szczególną uwagę należy zwrócić na ponad cztery razy bardziej czułą w stosunku do betainy Dimrotha-Reichardta merocyjaninę (39). W zakresie niskich polarność (heksan-disiarczek węgla) jest to związek około 10 razy bardziej wrażliwy niż najczulsze ze znanych barwników wykazujących dodatnią solwatochromię [63].

Tabela 2. Charakterystyka związków solwatochromowych wykazujących ujemną solwatochromię

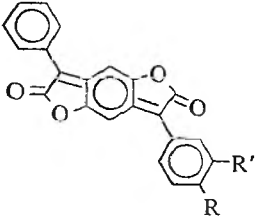
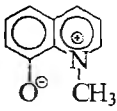
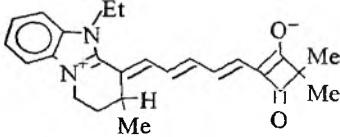
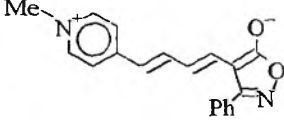
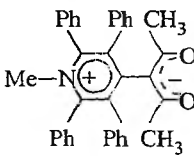
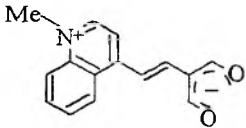
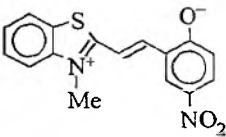
Struktura i kolejny numer	$\bar{\nu}_1$ (niepolarny) ^(a) $\bar{\nu}_2$ (polarny) ^(a)	Czułość względem (2a)	Lit.
 <p>3 R = C₁₆H₃₃, X = Br 4 R = CH₃, X = I</p>	dla 3 : 22 222 (heptan) 23 584 (woda) $\Delta = -1362$	0,12	[36]
	dla 4 : 22 222 (heptan) 22 471 (woda) $\Delta = -249$	0,02	

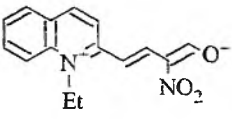
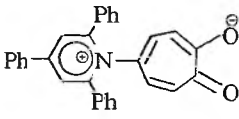
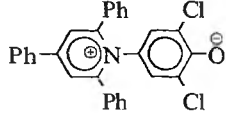
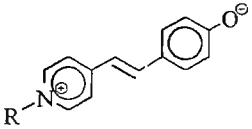
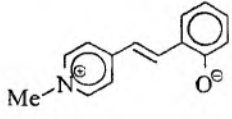
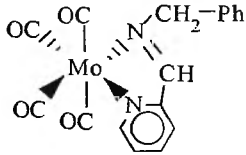
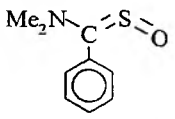
cd. tab. 2

 <p style="text-align: center;">5</p>	19 801 (pirydyna) 23 584 (woda) $\Delta = -3783$	0,48	[37]
 <p>w formie merocyjaniny 6^(b) R = H 7^(b) R = Br 8^(b) R = OMe</p>	dla 6 : 16 600 (toluen) 18 600 (etanol) $\Delta = -2000$ dla 7 : 16 600 (tetrachlorometan) 18 600 (etanol) $\Delta = -2000$ dla 8 : 16 100 (toluen) 18 300 (metanol) $\Delta = -2200$	0,32 0,29	[38]
<p>9 (Mo(CO)₄)₂(dpop) 10 (Mo(CO)₄)₄(dpop)</p>  <p style="text-align: center;">(dpop)</p>	dla 9 : 12 738 (toluen) 14 064 (aceton) $\Delta = -1326$ dla 10 : 16 366 (toluen) 17 605 (aceton) $\Delta = -1239$	0,46 0,43	[39]
 <p style="text-align: center;">11</p>	18 230 (toluen) 20 700 (DMSO) $\Delta = -2470$	0,63	[40]
 <p style="text-align: center;">12</p>	17 070 (toluen) 19 940 (DMSO) $\Delta = -2870$	0,73	[40]
 <p style="text-align: center;">13</p>	17 301 (2-butoksyetanol) 19 194 (woda) $\Delta = -1893$	0,42	[41]

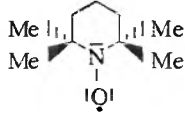
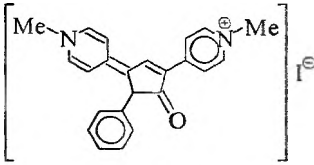
 <p style="text-align: center;">14</p>	<p>17761 (1,4-dioksan) 19267 (woda) $\Delta = -1505$</p>	<p>0,16</p>	<p>[42]</p>
 <p style="text-align: center;">15</p>	<p>18 050 (THF) 25 380 (woda) $\Delta = -7329$</p>	<p>0,81</p>	<p>[43]</p>
 <p>16 $R_1 = O^-$, $R_2 = OH$, $R_3 = NO_2$ 17 $R_1 = OMe$, $R_2 = O^-$, $R_3 = NO_2$</p>	<p>dla 16: 16 129 (1,4-dioksan) 20 491 (metanol) $\Delta = -4362$ dla 17: 16 077 (1,4-dioksan) 20 408 (metanol) $\Delta = -4330$</p>	<p>0,64 0,64</p>	<p>[44]</p>
<p>18 kompleks $[Fe(CN)_2(II)_2]$</p>  <p style="text-align: center;">(II)</p>	<p>14 947 (chlorobenzen) 17 667 (woda) $\Delta = -2719$</p>	<p>0,29</p>	<p>[45]</p>
 <p style="text-align: center;">19^(b)</p>	<p>15 082 (alkohol <i>t</i>-pentylowy) 20 746 (woda) $\Delta = -5664$</p>	<p>0,73</p>	<p>[46]</p>
 <p style="text-align: center;">20^(b) 21^(b)</p>	<p>dla 20: 16 233 (THF) 21 459 (woda) $\Delta = -5225$ dla 21: 15 243 (THF) 21 141 (woda) $\Delta = -5897$</p>	<p>0,58 0,65</p>	<p>[47]</p>

cd. tab. 2

 <p style="text-align: center;">22 R = NH₂, R' = Me</p>	<p style="text-align: center;">14 204 (HMTP) 20 080 (<i>t</i>-butanol-F₉) $\Delta = -5876$</p>	<p style="text-align: center;">0,69</p>	<p style="text-align: center;">[48]</p>
 <p style="text-align: center;">23</p>	<p style="text-align: center;">17 605 (benzen) 22 573 (woda) $\Delta = -4968$</p>	<p style="text-align: center;">0,49</p>	<p style="text-align: center;">[49]</p>
 <p style="text-align: center;">24</p>	<p style="text-align: center;">14 600 (toluen) 24 100 (woda) $\Delta = -9500$</p>	<p style="text-align: center;">0,93</p>	<p style="text-align: center;">[50]</p>
 <p style="text-align: center;">25</p>	<p style="text-align: center;">16 390 (pirydyna) 21 280 (woda) $\Delta = -4890$</p>	<p style="text-align: center;">0,62</p>	<p style="text-align: center;">[51]</p>
 <p style="text-align: center;">26</p>	<p style="text-align: center;">18 520 (benzen) 23 150 (metanol) $\Delta = -4630$</p>	<p style="text-align: center;">0,62</p>	<p style="text-align: center;">[52]</p>
 <p style="text-align: center;">27</p>	<p style="text-align: center;">17 000 (benzen) 21 550 (woda) $\Delta = -4550$</p>	<p style="text-align: center;">0,45</p>	<p style="text-align: center;">[53]</p>
 <p style="text-align: center;">28^(b)</p>	<p style="text-align: center;">16 640 (toluen) 19 760 (metanol) $\Delta = -3120$</p>	<p style="text-align: center;">0,41</p>	<p style="text-align: center;">[54]</p>

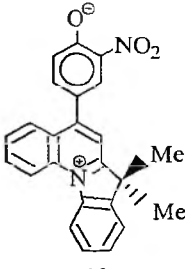
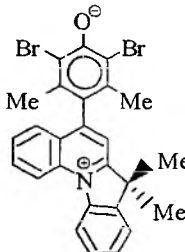
 <p style="text-align: center;">29</p>	<p>19 010 (benzen) 22 080 (woda) $\Delta = -3070$</p>	0,30	[55]
 <p style="text-align: center;">30</p>	<p>15 290 (THF) 24 600 (woda) $\Delta = -9310$</p>	1,03	[56]
 <p style="text-align: center;">31</p>	<p>15 480 (THF) 24 450 (woda) $\Delta = -8970$</p>	0,99	[57]
 <p style="text-align: center;"> 32^(b) R = Me 33^(b) R = CH₂-COOR' </p>	<p>dla 32: 16 130 (chloroform) 22 620 (woda) $\Delta = -6490$ dla 33: 16 000 (chloroform) 19 230 (etanol) $\Delta = -3230$</p>	0,77	[58]
 <p style="text-align: center;">34^(b)</p>	<p>16 000 (chloroform) 22 170 (woda) $\Delta = -6090$</p>	0,72	[60]
 <p style="text-align: center;">35</p>	<p>17 120 (heksan) 21 000 (formamid) $\Delta = -3880$</p>	0,43	[61]
 <p style="text-align: center;">36</p>	<p>27 930 (tetrachlorometan) 30 580 (woda) $\Delta = -2650$</p>	0,25	[62]

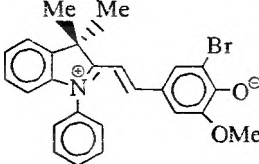
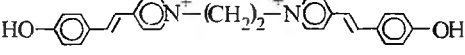
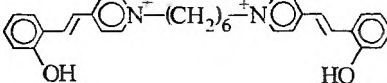
cd. tab. 2

 <p style="text-align: center;">37</p>	20 960 (heksan) 23 560 (woda) $\Delta = -2600$	0,23	[63]
 <p style="text-align: center;">38</p>	17 040 (heksan) 19 050 (woda) $\Delta = -2010$	0,18	[64]

^(a) Położenie wyrażone w [cm⁻¹].^(b) Przepuszcza się, że związki te w rzeczywistości wykazują zmienną solwatochromię.

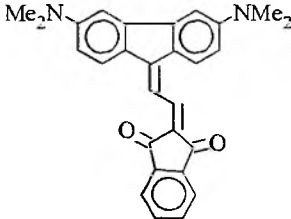
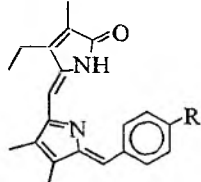
Tabela 3. Charakterystyka związków solwatochromowych wykazujących zmienną solwatochromię

Struktura i kolejny numer	$\bar{\nu}_1$ (niepolarny) ^(a) $\bar{\nu}_2$ (polarny) ^(a)	Czułość względem (2a)	Lit.
 <p style="text-align: center;">39</p>	18 920 (heksan) 16 280 (disiarczek węgla) $\Delta = 2640$ (zakres V) (winylog amidu) 16 280 (disiarczek węgla) 17 450 (dichlorometan) $\Delta = -1170$ (zakres B) (betaina) 17 450 (dichlorometan) 22 600 (woda) $\Delta = -5150$ (zakres HB) (betaina związana wodorowo)	-4,19 0,42 0,66	[65-68]
 <p style="text-align: center;">40</p>	12 900 (disiarczek węgla) 15 950 (2-propanol) $\Delta = -3050$ (zakres B) 15 950 (2-propanol) 21 510 (woda) $\Delta = -5560$ (zakres HB)	0,56 1,08	[65]

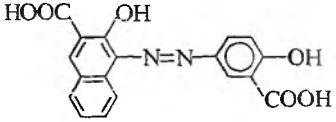
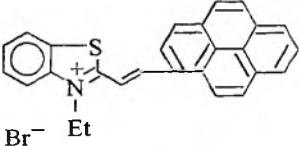
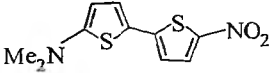
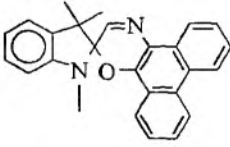
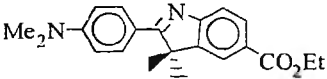
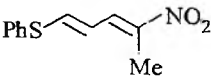
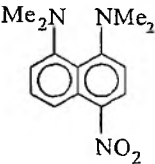
 <p style="text-align: center;">41</p>	19 891 (cykloheksan) 17 611 (dichlorometan) $\Delta = 2280$ (zakres V) 17 611 (dichlorometan) 17 330 (2-cyanoetanol) $\Delta = 281$ (zakres B) 17 330 (2-cyanoetanol) 18 649 (<i>i</i> -propanol-F ₆) $\Delta = -1319$ (zakres HB)	-0,66 -0,04 0,66	[69]
 <p style="text-align: center;">42</p>	23 089 (<i>t</i> -butanol) 25 220 (woda) $\Delta = -2131$ 23 640 (pirydyna) 23 089 (woda) $\Delta = 551$	0,31 -0,56	[70]
 <p style="text-align: center;">43</p>	25 575 (<i>t</i> -butanol) 27 027 (woda) $\Delta = -1452$ 25 284 (pirydyna) 25 575 (<i>t</i> -butanol) $\Delta = 859$	0,2 -0,88	[70]

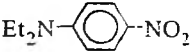
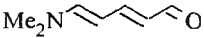
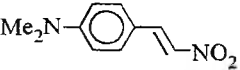
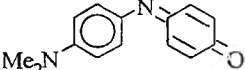
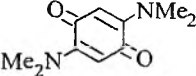
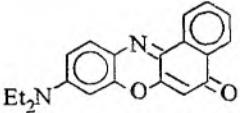
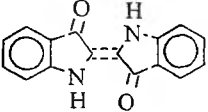
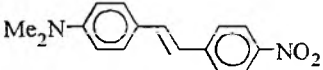
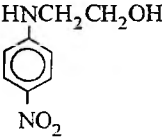
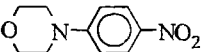
(^a) Położenie wyrażone w [cm⁻¹].

Tabela 4. Charakterystyka związków solwatochromowych wykazujących dodatnią solwatochromię

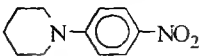
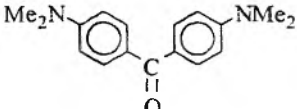
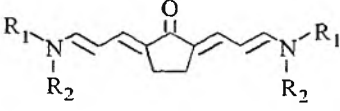
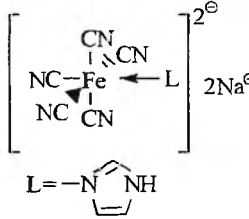
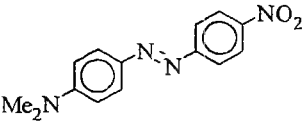
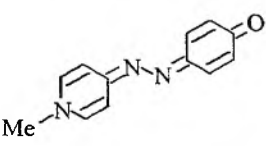
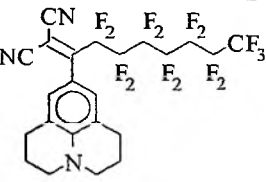
Struktura i kolejny numer	$\bar{\nu}_1$ (niepolarny)(^a) $\bar{\nu}_2$ (polarny)(^a)	Czułość względem (2a)	Lit.
 <p style="text-align: center;">44</p>	18 939 (heksan) 16 339 (metanol) $\Delta = 2600$	-0,30	[71]
 <p style="text-align: center;"> 45 R = OMe 46 R = N(Me)₂ </p>	dla 45 : 20 876 (heptan) 20 635 (DMSO) $\Delta = 241$ dla 46 : 18 709 (heptan) 18 080 (DMSO) $\Delta = 629$	-0,05 -0,13	[72]

cd. tab. 4

 <p>47</p>	<p>48 309 (heksan) 46 296 (woda) $\Delta = 2013$</p>	<p>-0,18</p>	<p>[73]</p>
 <p>48</p>	<p>17 574 (THF) 16 286 (woda) $\Delta = 1288$</p>	<p>-0,14</p>	<p>[74]</p>
 <p>49</p>	<p>21 459 (heksan) 16 750 (formamid/woda) $\Delta = 4709$</p>	<p>-0,42</p>	<p>[75]</p>
 <p>50^(b) w formie merocyjaniny</p>	<p>17 006 (toluen) 16 666 (etanol) $\Delta = 340$</p>	<p>-0,05</p>	<p>[76]</p>
 <p>51</p>	<p>27 400 (heptan) 25 600 (woda) $\Delta = 1800$</p>	<p>-0,16</p>	<p>[77]</p>
 <p>52</p>	<p>28 571 (heksan) 27 222 (metanol) $\Delta = 1249$</p>	<p>-0,15</p>	<p>[78]</p>
 <p>53</p>	<p>37 735 (heksan) 34 843 (DMSO) $\Delta = 2892$</p>	<p>-0,59</p>	<p>[79]</p>

 54	27 400 (cykloheksan) 23 230 (woda) $\Delta = 4170$	-0,37	[80]
 55	30 170 (heksan) 26 140 (woda) $\Delta = 4030$	-0,36	[81]
 56	25 000 (cykloheksan) 21 280 (etanol/woda) $\Delta = 3720$	-0,33	[82]
 57	18 120 (cykloheksan) 14 970 (woda) $\Delta = 3150$	-0,30	[83]
 58	20 830 (heksan) 18 180 (woda) $\Delta = 2 000$	-0,18	[84]
 59	19 190 (benzen) 18 180 (metanol) $\Delta = 1010$	-0,14	[85]
 60	17 010 (tetrachlorometan) 16 130 (DMSO) $\Delta = 880$	-0,20	[86]
 61	24 100 (cykloheksan) 23 500 (metanol) $\Delta = 600$	-0,07	[87]
 62	27 360 (benzen) 25 920 (woda) $\Delta = 1440$	-0,19	[69]
 63	27 072 (benzen) 26 544 (woda) $\Delta = 528$	-0,07	[69]

cd. tab. 4

 <p style="text-align: center;">64</p>	25 872 (benzen) 25 440 (woda) $\Delta = 432$	-0,06	[69]
 <p style="text-align: center;">65</p>	30 000 (heksan) 25 760 (etanol-F ₃) $\Delta = 4240$	-0,42	[88]
 <p style="text-align: center;">66</p>	22 120 (toluen) 18 110 (woda) $\Delta = 4010$	-0,39	[89]
 <p style="text-align: center;">67</p>	23 420 (węglan propenyłu) 20 000 (woda) $\Delta = 3420$	-0,59	[90]
 <p style="text-align: center;">68</p>	22 620 (heksan) 19 920 (DMSO) $\Delta = 2700$	-0,55	[91]
 <p style="text-align: center;">69^(b)</p>	20 730 (heksan) 18 410 (metanol) $\Delta = 2320$	-0,27	[92]
 <p style="text-align: center;">70</p>	19 810 (pentan) 17 720 (<i>i</i> -propanol-F ₆) $\Delta = 2090$	-0,17	[93]

(*) Położenie wyrażone w [cm⁻¹].

(^b) Przyпуска się, że związki te w rzeczywistości wykazują zmienną solwatochromię.

FIZYCZNY MODEL SOLWATOCHROMII

Jakościową interpretację wpływu rozpuszczalnika można przeprowadzić, biorąc pod uwagę chwilową zmianę momentu dipolowego w czasie absorpcji promieniowania, różnice między trwałym momentem dipolowym stanu podstawowego i wzbudzonego substancji rozpuszczonej, zmianę momentu dipolowego w stanie podstawowym indukowaną przez rozpuszczalnik oraz wykorzystując regułę Francka–Conдона. Należy pamiętać, że solwatacja, jako proces egzotermiczny, zawsze powoduje obniżenie energii potencjalnej układu, stąd bezpośrednio wpływa na wzajemny układ poziomów energetycznych barwnika.

Według Baylissa i McRae [94] wyróżnia się cztery typy oddziaływań występujących w układzie barwnik-roztwór.

1) Solwatacja jest wywoływana poprzez siły dyspersyjne, gdy niepolarny związek jest rozpuszczony w niepolarnym rozpuszczalniku, co może objawić się małymi przesunięciami batochromowymi, dającymi się opisać funkcją współczynnika załamania światła w postaci: $(n^2-1)/(2n^2+1)$. Wyrażenie to określa całkowitą polaryzację molową w przypadku substancji niepolarnych przy pominięciu stosunkowo małej wartości polaryzacji atomowej.

2) Gdy związek o bliskim zeru momencie dipolowym jest rozpuszczony w polarnym rozpuszczalniku, nie zachodzą znaczne zmiany orientacji cząsteczek rozpuszczalnika wokół cząsteczki rozpuszczonej. Wówczas obserwowane przesunięcie batochromowe może być skutkiem zmian momentu kwadrupolowego przy przejściu między niższymi stanami ($S_0 \rightarrow S_1$).

3) Solwatację polarnego związku rozpuszczonego w niepolarnym rozpuszczalniku wywołują siły dipol–dipol indukowany i siły dyspersyjne. Jeśli moment dipolowy związku wzrasta podczas przejścia elektronowego, to stan wzbudzony Francka–Conдона jest bardziej solwatowany niż podstawowy i obserwuje się przesunięcie batochromowe. Gdy po wzbudzeniu moment dipolowy maleje, obserwuje się przesunięcie hipsokromowe.

4) Za solwatację stanu podstawowego związku polarnego rozpuszczonego w polarnym rozpuszczalniku odpowiedzialne są siły oddziaływań dipol–dipol. Wówczas na skutek absorpcji promieniowania zachodzący wzrost momentu dipolowego prowadzi do solwatochromii dodatniej, natomiast jego spadek wywołuje solwatochromię ujemną.

MODEL POLA REAKCJI ONSAGERA

Pierwsze próby fizycznej interpretacji oddziaływań między rozpuszczalnikiem a substancją rozpuszczoną pojawiły się w 1922 r. Model tzw. pola reakcji został zaproponowany przez Onsagera [95, 96]. Według jego założeń, obojętna polarna cząsteczka może być przybliżona sferą o równokierunkowej polaryzowalności α i o centralnie umieszczonym dipolu charakteryzującym się momen-

tem μ . Dipol wytwarza pole elektryczne, którego natężenie maleje z trzecią potęgą odległości, co wynika z faktu, iż pola elektryczne wytworzone oddzielnie przez każdy z ładunków dipola, na dużych odległościach prawie całkowicie się znoszą. Dipol wywołuje dwa oddzielne efekty elektryczne względem cząsteczek otaczającego rozpuszczalnika – polaryzację indukowaną i polaryzację kierunkową.

W przypadku polaryzacji indukowanej, pole wytwarzane przez dipol powoduje pojawienie się chwilowych dipoli w polaryzowalnych cząsteczkach rozpuszczalnika:

$$\mu_{is} = \mu_M \alpha_s r^{-3}, \quad (1)$$

gdzie μ_M jest momentem dipolowym substancji rozpuszczonej.

Energię oddziaływania między rozpuszczalnikiem a substancją rozpuszczoną można wyrazić wzorem

$$E_{solv} = -\frac{\mu_M^2}{a_M^3} f(n^2), \quad (2)$$

gdzie: $f(n^2) = 2(n^2-1)/(2n^2+1)$, a_M zaś jest promieniem sferycznej wnęki zawierającej cząsteczki substancji rozpuszczonej.

W przypadku polaryzacji kierunkowej całkowita energia solwatacji jest wyrażona wzorem

$$E_{solv} = -\frac{\mu_M^2}{2a_M^3} [f(\epsilon) - f(n^2)], \quad (3)$$

gdzie: $f(\epsilon) = 2(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$. Składa się ona z dwóch członów – pierwszego opisującego oddziaływania pomiędzy dipolem cząsteczki rozpuszczonej i spolaryzowanymi cząsteczkami rozpuszczalnika (człon zależny od ϵ) oraz drugiego, wyrażającego energię polaryzacji elektronowej rozpuszczalnika wymaganą do późniejszego zorientowania cząsteczek rozpuszczalnika (człon zależny od n^2).

W modelu pola reakcji Onsagera, moment dipolowy jest całkowitym elektrycznym momentem dipolowym, który składa się ze stałej części μ_r i części indukowanej, zależnej od polaryzowalności α :

$$\mu = \mu_r + \alpha R, \quad (4)$$

gdzie R jest „polem reakcji”.

Zatem moment dipolowy staje się zależny od rozpuszczalnika, a wielkość „pola reakcji” może być obliczona ze wzoru

$$R = \frac{\mu_r + \alpha R}{a^3} f(\epsilon). \quad (5)$$

Z teorii Lorentza [94] wynika, że polaryzowalność dla doskonale przewodzącej sfery o promieniu a (biorąc pod uwagę stosunkowo niewielką wartość przesunięcia płaszczyzny orbity elektronu względem jądra na odległość, przy której

siły pola przyciągająca i odpychająca równoważą się) wynosi $\alpha = a^3$. Uwzględniając jednak fakt, iż cząsteczki nie są doskonałymi przewodnikami, Onsager przyjął $\alpha = \chi a^3$, gdzie χ jest pewną dodatnią i mniejszą od jedności stałą zależną od rodzaju cząsteczek.

Teoria Onsagera opiera się na założeniu, że trwałe moment dipolowy substancji rozpuszczonej nie zależy od rodzaju rozpuszczalnika i jako taka używana bywała do opisu niespecyficznego oddziaływań między rozpuszczalnikiem a substancją rozpuszczoną. Ma ona jednak liczne ograniczenia. Po pierwsze, rozpatrując promień wneki rozpuszczalnikowej jako idealnej sfery; trzeba zauważyć, iż nie jest to dobre przybliżenie – określenie bardziej realnego kształtu, np. elipsoidy trójosiowej, wymaga wprowadzenia pewnych współczynników uwzględniających tę różnicę [98]. Po drugie, przyjęcie centralnego położenia punktowego dipola odbiega od rzeczywistości – ładunek elektryczny jest rozmyty, a nie skupiony w jednym miejscu. Ponadto dipol ten nie musi znajdować się w centrum. Po trzecie, stała poprawka χ na ograniczoną przewodność elektryczną jest bardzo grubym przybliżeniem rzeczywistych zależności nieliniowych.

SKALA POLARNOŚCI

Polarność rozpuszczalnika stanowi bardzo ważny termin interesujący chemików od dawna, choć nie jest dokładnie sprecyzowany. Wagę zagadnienia widać np. przy doborze odpowiednich warunków do przeprowadzenia konkretnych procesów chemicznych, kiedy powstaje problem wyboru odpowiedniego medium. Dotyczy to nie tylko czystych rozpuszczalników, ale również wieloskładnikowych układów rozpuszczalnikowych.

Zastosowanie barwników solwatochromowych jako wskaźników polarności było brane pod uwagę przez Brookera z laboratorium badawczego firmy Kodak już w 1951 r. [99].

Najwcześniejsza skala polarności Y , opracowana w 1951 r. przez Winsteina i Grunwalda [100–102] opiera się jednak nie na widmach, ale na kinetyce solwolyzy chlorku *t*-butylu (71). Skala ta często prawidłowo opisuje wpływ rozpuszczalnika na szybkość różnych typów reakcji chemicznych.

Kolejną, opartą już na widmach, jest skala Z zaproponowana w 1958 r. przez Kosowera [103], w której parametr polarności Z określonego rozpuszczalnika został zdefiniowany jako wyrażona w kcal/molowa energia przejścia CT solwatochromowego jodku 1-etylo-4-metoksykarbonylopirydyniowego (72) zmierzona w tym rozpuszczalniku.

$$E_T = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \cdot N_A = 2,859 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{\nu} \equiv Z, \quad (6)$$

gdzie h oznacza stałą Plancka, N_A – liczbę Avogadra, c – prędkość światła, $\bar{\nu}$ – liczbę falową maksimum pasma CT [cm^{-1}]. I tak np. $Z = 83,6$ dla metanolu oznacza, że do przeniesienia 1 mola barwnika rozpuszczonego w metanolu,

z elektronowego stanu podstawowego do najniższego wzbudzonego potrzebna jest energia równa 83,6 kcal.

Na skutek stwierdzenia wielu praktycznych ograniczeń, takich jak mała ekstynkcja, duża wrażliwość na zmiany temperatury, nakładanie się pasm oraz nietrwałość stosowanego indykatora w roztworach niepolarnych, wskaźnik Kosowera okazał się niedoskonały, skala Z zaś za krótka i pomijająca znaczną liczbę rozpuszczalników.

Dimroth i Reichardt [18, 104] zaproponowali w 1968 r. bardzo popularną dziś skalę $E_T(30)$ opierającą się na energii przejścia najbardziej długofalowego pasma absorpcji UV-VIS otrzymanej przez siebie betainy (**2a**). Był to 30. barwnik na liście badanych, stąd umieszczona w nawiasie liczba 30. Wartości $E_T(30)$ czyli energie wzbudzenia, wyrażone w kcal/mol, wyznaczono dla ponad 270 czy- stych rozpuszczalników, a także próbowano przypisać wielu układom binarnym.

Ponieważ skala $E_T(30)$ nie zaczyna się od zera dla rozpuszczalników niepolarnych, można ją znormalizować, uzyskując wielkości bezwymiarowe mieszczące się w przedziale 0–1. Normalizację wykonuje się zgodnie z równ. (7), otrzymując skalę E_T^N

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{rozp.}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{woda}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{rozp.}) - 30,7}{32,4} \quad (7)$$

Obligatoryjną zerową wartość polarności Reicharda przypisano tetrametylo- silanowi (TMS), największą zaś wodzie. W ten sposób, po normalizacji polarność TMS = 0, wody zaś 1.

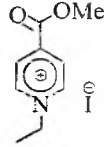
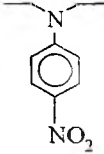
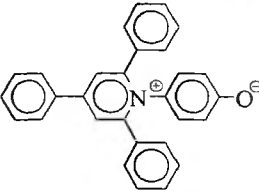
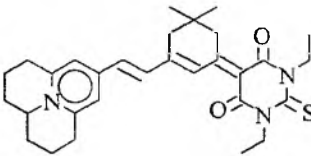
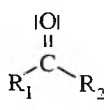
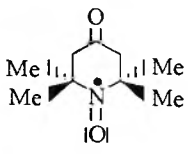
Charakterystyczne grupy rozpuszczalników można z grubsza ułokować w określonych zakresach E_T^N :

- 1) protyczne, w zakresie $E_T^N = 0,5-1$,
- 2) dipolarne, nie tworzące wiązania wodorowego, w zakresie $E_T^N = 0,3 - 0,5$,
- 3) aprotyczne, w zakresie $E_T^N = 0-0,3$.

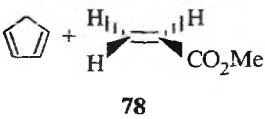
W tab. 5 przedstawiono najczęściej wykorzystywane skale polarności, a tak- że związki zastosowane do ich wyznaczenia.

Tabela 5. Empiryczne skale polarności

Substancja indykatorowa lub proces	Skala	Definicja	Zakres skali	Lit.
2a $R_1, R_2, R_3 = H, X = O$	$E_T(30)$	$E_T(30) = 28\,590/\lambda_{\text{max}}$ absorpcja $\pi \rightarrow \pi^*$	TMS 30,7 ^(a) woda 63,1	[18, 104]
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Me} \\ \mathbf{71} \end{array}$	Y	$Y = \log k_S/k_0$ szybkość solwolizy w 25 °C k_0 -w 80% etanolu k_S -w badanym rozp.	etanol -2,033 60% aceton 0,796	[105]

 <p style="text-align: center;">72</p>	Z	$Z = 28\,590 \lambda_{\text{Tmax}}$ absorpcja CT	<i>i</i> -oktan 60.1 ^(a) woda 94.6	[103. 106]
 <p style="text-align: center;">73</p>	π_1^*	$\pi_1^* = 28\,590 \lambda_{\text{Tmax}}$ absorpcja $\pi \rightarrow \pi^*$	heksan -0.081 formamid 1.118	[107. 108]
 <p style="text-align: center;">74</p>	$E_T(1)$	$E_T(1) = 28\,590 \lambda_{\text{Tmax}}$ absorpcja $\pi \rightarrow \pi^*$	<i>t</i> -butanol 51.1 ^(a) woda 69.4	[18]
 <p style="text-align: center;">75</p>	χ_R	$\chi_R = 28\,590 / \lambda_{\text{Tmax}}$ absorpcja $\pi \rightarrow \pi^*$	<i>m</i> -krezol 33.6 ^(a) <i>i</i> -oktan 50,9	[50]
<p style="text-align: center;">24</p>	χ_B	$\chi_B = 28\,590 / \lambda_{\text{Tmax}}$ absorpcja $\pi \rightarrow \pi^*$	toluen 41.7 ^(a) woda 68.9	[50]
ponad 10 różnych obiektów	S	$S = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\lg \frac{\chi_{\text{soln}}}{\chi_{\text{EtOH}}} \right) \frac{1}{R_i}$ ^(b)	f. gaz. -0,556 woda 0,154	[108]
 <p style="text-align: center;">R₁, R₂ = alkil 76</p>	Φ	$\Phi \equiv \frac{\nu^S - \nu^H + 174}{\nu^H - 32\,637}$ absorpcja $n \rightarrow \pi^*$ indeksy: H - heksan S - rozpuszczalnik	cykloheksan 0,035 woda 0,545	[110]
drgania rozciągające grup: X = O i X-H...B DMF, DMSO, Ph ₂ CO	G	$G = \frac{1}{a} \frac{\nu^G - \nu^S}{\nu^G}$ ^(c)	f. gaz. 0.0 chloroform 106.0	[111]
 <p style="text-align: center;">77</p>	$A(^{14}\text{N})$	wartość izotropowej stałej rozszczepienia nadsubtelnego HFS w widmach EPR (<i>hyperfine splitting</i>)	heksan 1,5134 ^(d) woda 1,7175	[112]

cd. tab. 5

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4 + \text{Br}_2 \rightarrow$ $\text{CH}_3\text{Br} + \text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	<i>X</i>	$X = \log \left(\frac{k_S}{k_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \right)$ szybkość reakcji S_E2	tetrachlorometan -4,8 metanol 0,91	[113]
 78	Ω	$\Omega = \lg \{ [\text{endo}] / [\text{egzo}] \}$ w odniesieniu do składu produktu reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera	trietyloamina 0,445 woda 0,869	[114]
$(\text{Et}_3\text{P}=\text{O} \leftrightarrow \text{Et}_3\text{P}^+-\text{O}^-) + \text{A} \leftrightarrow$ $\text{Et}_3\text{P}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}\text{A}$	<i>AN</i>	$AN = [\delta_{31\text{P}}(\text{Et}_3\text{PO}) -$ $- \delta_{31\text{P}}(\text{Et}_3\text{PO} \cdot \text{SbCl}_5)]$ $\cdot 2,348$	heksan 0,0 CF ₃ COOH 105,3(°)	[115]
$\text{D} + \text{SbCl}_5 \leftrightarrow \text{D}^- \cdot \text{SbCl}_5^-$	<i>DN</i>	$DN = -\Delta H$ efekt cieplny tworzenia solwatu	1,2-dichloroetan 0,0 Et ₃ N 61,0(°)	[116, 117]
$p \rightarrow \pi^* \pi \rightarrow \pi^*$ 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -OMe 3-NO ₂ -C ₆ H ₄ -NEt ₂ 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -NEt ₂ 4-MeO-C ₆ H ₄ -CH:CH-NO ₂ 4-Et-C ₆ H ₄ -NO ₂ 2-NO ₂ -4-Me-C ₆ H ₃ -NHMe 4-Me ₂ N-C ₆ H ₄ -COPh	π^*	średnia ze znormalizowanej liczby falowej serii 7 pokazanych wskaźników	cykloheksan 0,000 dimetylosulfo- tlenek 1,000 formamid 1,118	[118]
4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -OMe betaina Reichardt-Dimrotha 30	α	$\beta = \Delta v / 6240(^\circ)$	aprotyczne 0,00 heksafluoro- izopropanol 1,96	[119]
4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -NEt ₂ 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -NH ₂	β	$\alpha = \Delta v / 2800(^\circ)$	cykloheksan 0,00 heksametylo- fosfortriamid 1,000	[119, 120]

(°) Polarność wyrażona w kcal/mol.

(°) χ – różnego typu zależności włączając kinetyczne, statyczne i spektralne, m – liczba typu zależności brana pod uwagę, R – liczba zależna od typu danych; dla Z Kosowera, $R = 1$ (z definicji).(°) α – dobierane, by dla (CH₂-Cl)₂ $G = 0$.

(°) Polarność wyrażona w mT.

(°) Polarność wyrażona w ppm.

(°) Polarność wyrażona w kcal/mol.

(°) Liczba falowa w cm⁻¹.

Oprócz skal Y , Z i $E_T(30)$ stosowane są również i inne skale polarności, oparte na różnorodnych efektach. Należą do nich wyznaczone z widm absorpcyjnych UV-VIS skale π^* , $E_T(1)$, χ_R , χ_B , S i Φ , z widm w podczerwieni G , widm ESR – $A(^{14}\text{N})$ oraz widm $^{31}\text{P-NMR}$ skala AN , a także oparte na pomiarach kinetycznych skale X , Ω i kalorymetrycznych DN .

POLARNOŚĆ JAKO FUNKCJA SKŁADU

W przeciwieństwie do dokładniej zdefiniowanych polarności czystych rozpuszczalników, pojawiają się trudności w interpretacji polarności często stosowanych w praktyce mieszanin. Rozpuszczalniki mieszane, w tym układy binarne, są ważne ze względu na zapotrzebowanie na media o płynnie regulowanej polarności.

Badając w układach binarnych solwatochromię betainy Brookera [50, 51] lub Dimrotha-Reichardta [121] obserwuje się brak liniowej zależności od ułamka molowego jednego ze składników, jakiej można by oczekiwać w przypadku addytywności polarności składników [118]. Wyraźnie zakrzywione fragmenty wykresu, charakterystyczne dla bliskich zeru lub jedności ułamków molowych składników długo nie były interpretowalne [121-123].

Zaproponowane w 1981 r. przez Langhalsa [121, 124-128] dwuparametrowe równ. (8) umożliwiło wycinkowe „wyprostowanie” omawianych wykresów, nie obejmowało jednak pełnego zakresu zmian składu i dotyczyło jednego wskaźnika – betainy Dimrotha-Reichardta.

$$E_T(30) = E_D \cdot \ln \left(\frac{c_p}{c^*} + 1 \right) + E_T^0(30). \quad (8)$$

W równaniu tym $E_T(30)$ jest polarnością mieszaniny binarnej, $E_T^0(30)$ jest polarnością czystego, mniej polarnego składnika ($c_p = 0$). E_D oraz c^* są dobieranymi doświadczalnie parametrami [121, 128], charakterystycznymi dla określonego układu binarnego, przy czym E_D ma wymiar energii i jest miarą czułości skali $E_T(30)$ na zmiany stężenia, c^* zaś ma wymiar stężenia.

Równaniem tym próbowano posługiwać się z różnym skutkiem do ilościowego opisu zachowania binarnych mieszanin (etanol/woda, *i*-propanol/woda, metanol/woda, acetonitryl/woda, 1,4-dioksan/woda, pirydyna/woda, piperydyna/woda, etanol/*n*-heptan, metanol/DMF) [123]. Rozwijając swoją koncepcję, Langhals próbował uogólnić równ. (18), wprowadzając ogólną polarność P w miejsce $E_T(30)$ [128]:

$$P_G = E_D \cdot \ln \left(\frac{c_p}{c^*} + 1 \right) + P_G^0. \quad (9)$$

Zaproponowane przez niego podejście, mimo wycinkowo dość dobrego opisu doświadczenia, nie daje żadnych informacji o mechanizmie solwatochromii.

Próbę stworzenia mechanistycznego opisu solwatochromii podjęli w 1988 r. Dawber i wsp. [129], analizując 17 binarnych mieszanin typu rozpuszczalnik organiczny/roztwór organiczny oraz woda/roztwór organiczny. Zaproponowane przez niego równanie ma postać:

$$E_{T(m)} = E_{T(1)}^0 x_1 + E_{T(2)}^0 x_2 + \Delta E_T, \quad (10)$$

gdzie $E_{T(1)}^0$ i $E_{T(2)}^0$ oznaczają polarność czystych cieczy, x_1 oraz x_2 – ułamki molowe składników mieszaniny, $E_{T(m)}$ – polarność mieszaniny, ΔE_T – odchylenie (eksces) obliczone dla każdej z analizowanych mieszanin.

Na podstawie wyznaczonych wartości ΔE_T można przyjąć, iż dla wartości dodatnich odchylenia zachodzi selektywna solwatacja barwnika (2a) przez bardziej polarny składnik mieszaniny. W przypadku ujemnych wartości odchylenia barwnik jest bardziej solwatowany przez mniej polarny składnik mieszaniny. Niewątpliwym sukcesem Dawbera jest wprowadzenie terminu „selektywna solwatacja”.

W tym samym czasie, badając solwatochromię wiązanych wodorowo betainowych form merocyjanin (39), Sorokowie [130, 131] stwierdzili istnienie równowagi pomiędzy trzema formami solwatów. Przy dwóch rozpuszczalnikach A oraz B i jednej formie barwnika S, istnieją w równowadze solwaty SA, SAB i SB. Występuje tu selektywna solwatacja wskaźnika solwatochromowego. W tym samym czasie podobne wytłumaczenie zaprezentował Hida [132]. Model SA-SAB-SB [132] zostanie dokładniej omówiony w dalszej części jako *model solwatochromii uwzględniający równowagę solwatacyjną* (s. 144).

Po publikacji Dawbera próby oceny selektywnej solwatacji zostały podjęte przy użyciu nie tylko innych wskaźników polarności [133–137], ale również przy użyciu innych metod [136, 137].

Koncepcja selektywnej solwatacji została podchwyciona przez Bosh i Rosés [138] i doprowadziła do zaproponowania przez nie równania, które wydawało się w prosty sposób definiować polarność rozpuszczalnika jako funkcję składu.

Wyrażona w skali bezwymiarowej E_T^N polarność binarnej mieszaniny jest zależna od polarności i liczby cząsteczek rozpuszczalnika solwatującego barwnik:

$$E_T^N = (n_1 E_{T1}^N + n_2 E_{T2}^N) / (n_1 + n_2), \quad (11)$$

gdzie E_T^N oznacza polarność mieszaniny, n_1 i n_2 – liczbę cząsteczek rozpuszczalników 1 i 2 w pierwszej sferze solwatacji, E_{T1}^N i E_{T2}^N – polarność czystych rozpuszczalników. Jak łatwo jednak stwierdzić, na tym etapie równ. (11) jest w rzeczywistości uproszczoną formą równ. (10) zaniedbującą odchylenie (eksces) i stosującą znormalizowane polarność. Jeżeli barwnik jest bardziej solwatowany przez jeden z dwóch rozpuszczalników, względna liczba cząsteczek znajdujących się w mikrosferze solwatacyjnej nie jest równa ułomkowi molowemu rozpuszczalnika. Wprowadzenie współczynników f_1 oraz f_2 , zależnych od skłonności barwnika do bycia solwatowanym przez czysty rozpuszczalnik daje zależność postaci:

$$E_T^N = (f_1 x_1 E_{T1}^N + f_2 x_2 E_{T2}^N) / (f_1 x_1 + f_2 x_2). \quad (12)$$

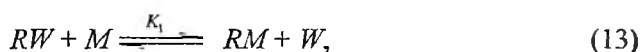
Zaproponowane przez autorki równ. (12) zostało przetestowane na 52 układach binarnych zaczerpniętych z literatury z wyjątkiem tych, w których przypadku zaobserwowano tzw. efekty synergiczne [139–141], to znaczy takich, które

w pewnych zakresach składu mają polarność większą (lub mniejszą) niż ich czyste składniki.

Skwierczyński i Connors [142] podali w 1994 r. ilościowy opis wpływu składu na polarność $E_T(30)$ w binarnych mieszaninach wodno-organicznych. Zaproponowany przez nich model teoretyczny ujmuje sumę efektów pochodzących od trzech rodzajów oddziaływań: rozpuszczalnik-rozpuszczalnik (ogólny efekt ośrodka), rozpuszczalnik-substancja rozpuszczona (efekt solwatacji) oraz substancja rozpuszczona-substancja rozpuszczona. Ponieważ stężenie barwnika jest nieporównywalnie mniejsze od stężeń rozpuszczalników, wymieniony efekt oddziaływań między cząsteczkami substancji rozpuszczonej został w praktyce pominięty.

Na podstawie przeprowadzonej analizy 17 układów binarnych i w oparciu o zaproponowany model, organiczne układy rozpuszczalnikowe sklasyfikowano w dwu grupach, z jedną stałą równowagi K_1 lub dwiema stałymi K_1 oraz K_2 wystarczającymi do opisu równowagi solwatacyjnej, co pokrywa się z koncepcją znanego już wówczas modelu Soroków [130, 143].

Pierwszą grupę stanowią rozpuszczalniki o wysokiej polarności lub mające grupy hydroksylowe. Ogólny schemat reakcji można w tym przypadku zapisać:



gdzie W dotyczy wody (rozpuszczalnik 1), M – składnika organicznego (rozpuszczalnik 2), R odnosi się do substancji rozpuszczonej, natomiast K_1 jest stałą równowagi podwójnej wymiany między barwnikiem całkowicie zhydratowanym (RW) i solwatowanym (RM) przez rozpuszczalnik organiczny. Przyjmując, że istnieją tylko te dwa stany (suma udziałów molowych cząsteczek barwnika związanego z wodą i z molekułą rozpuszczalnika równa jest jedności, $F_W + F_M = 1$), możliwe jest znalezienie relacji między stałą równowagi K_1 i ułamkami molowymi składników:

$$F_W = \frac{x_1}{x_1 + K_1 x_2}, \quad F_M = \frac{K_1 x_2}{x_1 + K_1 x_2}, \quad (14)$$

dalej otrzymuje się zależność typu addytywnego:

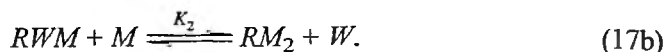
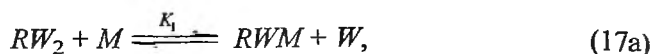
$$E_T(x_2) = F_W E_T(W) + F_M E_T(M), \quad (15)$$

wprowadzając znormalizowaną do przedziału 0–1 polarność Γ uzyskuje się:

$$\Gamma = \frac{E_T(x_2) - E_T(W)}{E_T(M) - E_T(W)} = \frac{K_1 x_2}{x_1 + K_1 x_2}. \quad (16)$$

$E_T(W)$ i $E_T(M)$ są bezpośrednio dostępne eksperymentalnie z pomiaru w czystej wodzie i czystym rozpuszczalniku organicznym. Wartość stałej równowagi K_1 uzyskać można przez dopasowanie równ. (16) do danych doświadczalnych rozpatrywanych roztworów dwuskładnikowych.

Ponieważ wiele układów nie może być opisanych przez równ. (16) zaproponowano rozszerzony opis procesu solwatacji dla układów typu 2:



Postępując podobnie jak w poprzednim przypadku, otrzymano następującą zależność:

$$\Gamma = \frac{E_T(x_2) - E_T(WW)}{E_T(MM) - E_T(WW)} = \frac{K_1 x_1 x_2 / 2 + K_1 K_2 x_2^2}{x_1^2 + K_1 x_1 x_2 + K_1 K_2 x_2^2}. \quad (18)$$

Zaproponowany opis oddziaływań w układach binarnych oparty na tworzeniu się solwatów wydaje się realistyczny, jednak nie radzi sobie z wieloma binarnymi układami rozpuszczalnikowymi.

Kolejne udoskonalenie powyższego modelu Skwierczyńskiego i Connorsa zostało przeprowadzone przez zespół Bosh i Rosés [144]. Nowy model zakłada istnienie stałej liczby molekuł w najbliższym otoczeniu cząsteczki solwatowanej w tzw. mikrosferze solwatacji. Jeżeli ich liczba wynosi ogólnie m , to, zgodnie z intencjami autorów [144], energia przejścia barwnika solwatochromowego wyraża się wzorem, który po elementarnych przekształceniach na potrzeby niniejszego artykułu, ma postać:

$$E_T = E_{T1} + \frac{(E_{T2} - E_{T1}) f_{2/1} x_2^m + \left[f_{12/1} (E_{T12} - E_{T1}) - \frac{f_{2/1} (E_{T2} - E_{T1})}{2} \right] (x_1 x_2)^{m/2}}{x_1^m + f_{2/1} x_2^m + f_{12/1} (x_1 x_2)^{m/2}}, \quad (19)$$

gdzie x oznacza ułamki molowe składników mieszaniny binarnej, f – bezwymiarowe „stałe równowagi” dane wzorami:

$$f_{2/1} = \frac{x_2^s}{x_1^s} \cdot \frac{x_1}{x_2}, \quad (20)$$

$$f_{12/1} = \frac{x_{12}^s}{x_1^s} \cdot \frac{x_1}{x_2}. \quad (21)$$

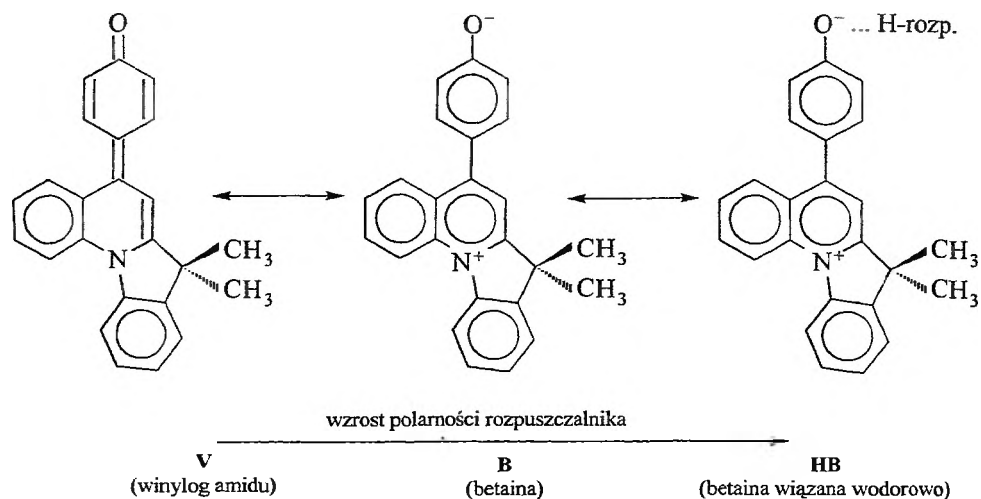
Indeksy dolne 1, 2 i 12 określają odpowiednio czyste rozpuszczalniki i „rozpuszczalnik mieszany”, indeks górny s odnosi się do mikrosfery solwatacji, brak indeksu zaś – do układu binarnego. Równ. (19) jest obecnie najbardziej popularne, ponieważ dobrze odtwarza eksperyment, nawet w przypadku układów z synergizmem. Niestety, równanie to zostało wyprowadzone z naruszeniem bilansu masowego, co w sposób sztuczny doprowadziło do stałej cząsteczkowości odpowiednich „reakcji solwatacji” i w konsekwencji do wygodnych w operowaniu bezwymiarowych „stałych równowag”, jednak pozbawionych sensu fizycznego. Jest to

zatem w dużym stopniu model matematyczny, a nie fizyczny solwatochromii. Dodatkowym mankamentem jest ograniczenie się do położenia maksimum pasma absorpcyjnego (E_T) i pominięcie innych cech widm UV-VIS. Ponieważ o położeniu maksimum pasma złożonego z kilku pasm decydują także parametry kształtu owych pasm [65, 130, 131], uwzględnienie tych cech zaś nie pogarsza jakości dopasowania do eksperymentu dając jednak odmienne wartości współczynników regresji, zatem liczbowe wartości wyznaczonych tą drogą „stałych równowag” są mocno wątpliwe. Jest to szczególnie ważne przy wyciąganiu ogólnych wniosków dotyczących sposobów solwatawania. Inną poważną wadą przedstawionych tu wszystkich modeli jest ograniczenie przyczyn solwatochromii do mikrosfery solwatacji (jedno- lub dwucząsteczkowej) [144]. W ten sposób problem sztucznie ogranicza się do oddziaływań specyficznych, ignorując oddziaływania niespecyficzne, bez uwzględnienia których nie ma możliwości pełnego odtworzenia eksperymentu, tj. wiernego odtworzenia przebiegu widm absorpcyjnych barwnika solwatochromowego w rozpuszczalniku o zmiennym składzie [131]. Na koniec trzeba podkreślić, że przedstawione modele dotyczą często oddziaływań widzianych z pozycji stosowanych rozpuszczalników. Ponieważ jedynym wykorzystywanym tu źródłem informacji o wewnętrznej strukturze cieczy jest solwatochromia, w tym miejscu należy podkreślić, że wiedzę o charakterystycznych oddziaływaniach bezpieczniej jest oprzeć na mikroskopowych informacjach pochodzących od substancji (barwników) wprowadzonych do ich wnętrza. Wtedy dostarczone informacje o najbliższym otoczeniu są w rzeczywistości informacjami pochodzącymi od molekularnych sond solwatochromowych. Wymienionych wad nie ma omawiany dalej model SA-SAB-SB [131].

MODEL SOLWATOCHROMII UWZGLĘDNIAJĄCY ZMIANY STRUKTURY ELEKTRONOWEJ MEROCYJANIN

Wykres przedstawiający zależność liczby falowej maksimum pasma absorpcyjnego UV-VIS merocyjanin od polarności użytych rozpuszczalników wyrażonej w skali $E_T(30)$ z grubsza przypomina parabolę o ramionach zwróconych ku górze. Głębsza analiza wyników uzyskanych dla kilkunastu merocyjanin (39) [66–68], opisana w 1991 r. przez Soroków jako model V-B-HB [65], wskazuje jednak, że analizowany wykres jest w rzeczywistości krzywą zbliżoną do łamanej o trzech odcinkach. Wynika stąd, że zmiana polarności rozpuszczalnika powoduje zmianę budowy merocyjaniny w elektronowym stanie podstawowym, przy czym istnieć powinny dwie lub trzy jej formy. W rozpuszczalnikach o małej polarności dominująca jest forma mało polarna, w polarnych zaś bardziej polarna. Pierwszą z nich najlepiej odzwierciedla struktura ketonowa (nazwać ją można także chinoidową lub winylo-gowoamidową), drugą – struktura dipolarna (betainowa).

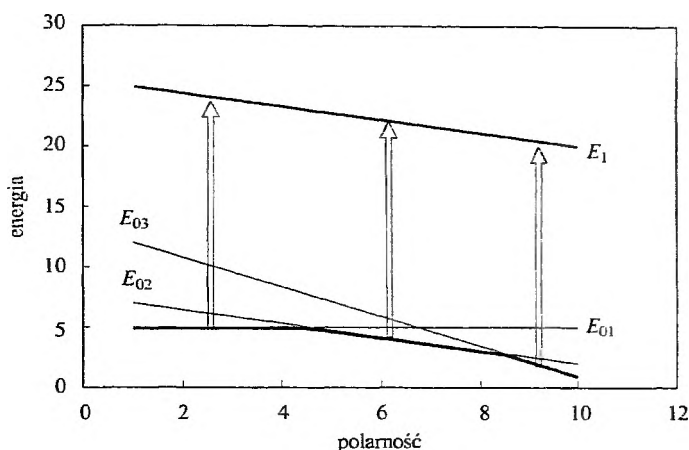
Wzbudzeniu obu form towarzyszy przeniesienie elektronu w kierunkach wzajemnie przeciwnych. W obu skrajnych strukturach wyróżnić można chromogen typu donor–akceptor, z tą jednak różnicą, że to, co w jednej ze struktur jest donorem, w drugiej jest akceptorem. Powoduje to, że merocyjanina w elektronowym stanie wzbudzonym ma strukturę pośrednią pomiędzy obiema skrajnymi



Rys. 1. Schemat równowagi między trzema formami merocyjaniny (39) w funkcji polarności rozpuszczalnika

strukturami stanu podstawowego, zbliżoną do wzbudzonej cyjaniny symetrycznej. Tak więc barwniki typu merocyjanin mogą istnieć w równowadze kilku solwatowanych form różniących się strukturą stanu podstawowego, mając jednocześnie w przybliżeniu jeden wspólny stan wzbudzony. Na położenie tej równowagi wpływają zmiany polarności rozpuszczalnika tworzącego wokół cząsteczek barwnika luźno związaną klatkę lub trwalsze wiązane wodorowo solwaty. O tym, że zmiany w strukturze elektronicznej barwnika rzeczywiście istnieją, świadczą widma ¹H NMR wykonane w CCl₄, CDCl₃, CD₃CN i CD₃OD. Położenia pięciu łatwo rozpoznawalnych protonów w barwniku typu (39) zmieniały się zgodnie z przewidywaniami [65]. Istnieje subtelna różnica między strukturami elektronicznymi omawianego modelu a strukturami mezomerycznymi, mogąca być powodem nieporozumień. Postulowane w modelu struktury elektroniczne barwnika, będącego jedyną widoczną w obszarze UV-VIS częścią istniejącego solwatu, w stanie podstawowym różnią się znacznie rozmieszczeniem atomów, co wynika w pewnym stopniu z alternacji długości wiązań i mocno z powodu odkształceń torsyjnych. Mają także inną reaktywność, co udowodnił Flannery [145], badając wpływ rozpuszczalników na kinetykę cyklizacji fotoindukowanych merocyjanin indoliowych.

Struktura zbliżona do winylogu amidu, istniejąca w środowisku o małej polarności, musi być planarna, podczas gdy formy betainowe mogą istnieć jako struktury skręcone o najniższej energii oddziaływań sterycznych. Wprowadzenie zawady sterycznej, czego przykładem jest barwnik (40), uniemożliwia powstanie formy typu winylogu amidu, czego skutkiem jest stwierdzony brak jednego z od-



Rys. 2. Zależność od polarności rozpuszczalnika energii trzech form solwatawanej merocyjaniny w stanie podstawowym (E_{01} – E_{03}) i jednej stanu wzbudzonego (E_1). Pionowe strzałki oznaczają absorbowaną energię; grubsza łamana linia reprezentuje merocyjaninę w stanie podstawowym

cinków krzywej łamanej zależności maksimum pasma solwatochromowego od polarności rozpuszczalników. W praktyce wykrycie współistnienia dwu struktur obok siebie jest utrudnione, ponieważ problem dotyczy jednoskładnikowych rozpuszczalników, a te mają „kwantowaną” polarność. Owszem, polarność tę można w niewielkim stopniu zmienić; podwyższenie temperatury zwykle zwiększa średnie odległości międzymolekularne, czego skutkiem jest jej zmniejszenie. Wzrost temperatury zwiększa jednak także szybkości zmian geometrii cząsteczek, uaktywnia wiele, często nieodwracalnych, reakcji chemicznych. Rozseparowanie tych dwóch typów nakładających się zjawisk jest prawie niemożliwe, dlatego w praktyce nie stosuje się tej metody.

Energie termów w pierwszym przybliżeniu mogą być wyrażone liniowymi funkcjami polarności π o rzędnych początkowych a_i (energia termu cząsteczki izolowanej, gdy $\pi = 0$) i nachyleniach b_i (miara polarności struktur odpowiadających i -tym termom). Różnicę energii między stanem wzbudzonym i a podstawowym j można zapisać:

$$\Delta E_{ij} = E_i - E_j = a_i - a_j + (b_i - b_j)\pi. \quad (22)$$

Używając skali liczb falowych [cm^{-1}] należy wziąć pod uwagę następującą zależność:

$$\frac{E_i - E_j}{kT} = \frac{\Delta E}{kT} = \frac{hc}{k} \times \frac{\bar{\nu}}{T} = 1,43879 \frac{\bar{\nu}}{T} \quad (23)$$

Przybliżając kształt pasm absorpcyjnych krzywą Gaussa oraz opierając się na łatwym do udowodnienia twierdzeniu [65], iż położenie maksimum pasma złożonego z kilku innych odpowiednio szerokich jest liniowo zależne od udziału jego składników, uzyskuje się równ. (24) opisujące położenie maksimum pasma solwatochromowego:

$$\bar{\nu} = \frac{\sum_{i=1}^3 \chi_i n_i \bar{\nu}_i}{\sum_{i=1}^3 \chi_i n_i} \quad (24)$$

gdzie χ_i oznaczają stosunki molowego współczynnika ekstynkcji ϵ_i do kwadratu szerokości połówkowej σ_i pasma absorpcji danych form merocyjaniny. Jeżeli N oznacza całkowitą liczbę moli użytego barwnika solwatochromowego, to występujące w równaniu populacje form barwnika dają się wyliczyć ze statystyki Boltzmanna i wynoszą odpowiednio:

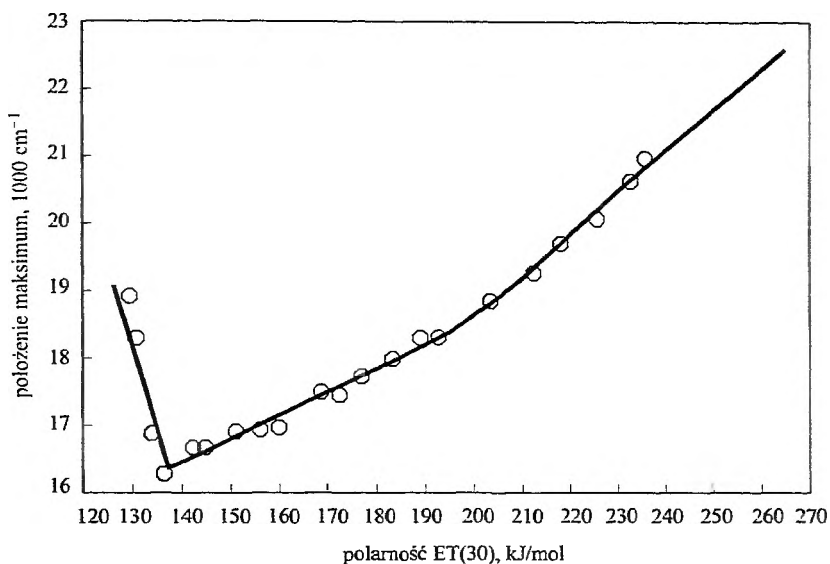
$$n_1 = N \frac{\exp\left(\frac{E_{02} - E_{01}}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E_{02} - E_{01}}{kT}\right) + \exp\left(\frac{E_{02} - E_{03}}{kT}\right)} \quad (25)$$

$$n_2 = N \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_{02} - E_{01}}{kT}\right) + \exp\left(\frac{E_{02} - E_{03}}{kT}\right)} \quad (26)$$

$$n_3 = N \frac{\exp\left(\frac{E_{02} - E_{03}}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E_{02} - E_{01}}{kT}\right) + \exp\left(\frac{E_{02} - E_{03}}{kT}\right)} \quad (27)$$

W oparciu o zmierzone widma i stosując nieliniową metodę najmniejszych kwadratów można wyznaczyć współczynniki równania [65, 143]. Zakładając, że jeden z parametrów energetycznych stanowi lokalny poziom odniesienia, np. term E_{01} , wystarczy wyznaczyć 6 parametrów ($a_1, a_{02}, a_{03}, b_1, b_{02}, b_{03}$) aby odtworzyć wyniki doświadczalne. O jakości uzyskanego dopasowania może świadczyć poniższa zależność charakteryzująca się współczynnikiem korelacji ponad 0,99 przy 16 stopniach swobody. Przedstawiony model nie opiera się na omówionej wcześniej koncepcji trzech stanów Dähnego [10] i wynikających z niej konsekwencji. Opierając się jednak na tym klasycznym podejściu, Botrel i in. [146] wykonali obliczenia kwantowomechaniczne uwzględniające elektrony π oraz σ . Ich wyniki dozwalały jedynie istnienie minimum energii przejścia w obszarze po-

larności zbliżonych do punktu przecięcia się termów E_{01} i E_{02} (idealny stan cyjaninowy, notacja dla potrzeb artykułu zgodna z modelem V-B-HB), podczas gdy dla kilku barwników minimum wypada w obszarze polarności zbliżonym do punktu przecięcia się termów E_{02} i E_{03} . Zatem zastosowana przez Botrela metoda nie daje wyników jakościowo zgodnych z doświadczeniem, podczas gdy model V-B-HB jest zgodny zarówno na poziomie jakościowym, jak i ilościowym.



Rys. 3. Położenie maksimum pasma absorpcyjnego merocyjaniny (39) ($R_1 = \text{NO}_2$, $R_2 = \text{H}$) w funkcji polarności. Krzywa ciągła obliczona z równ. (24)

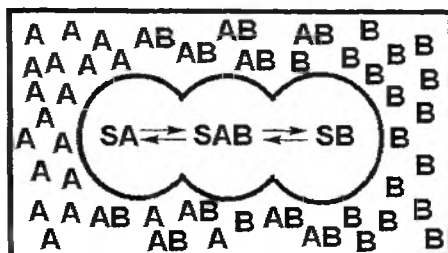
Praktyczne wykorzystanie wyznaczonych wartości liczbowych do przewidywań zachowania innych barwników zbliżonych strukturalnie wymaga jednak dodatkowych zabiegów. Stosowana zazwyczaj w takich przypadkach analiza korelacyjna wyznaczonych parametrów energetycznych serii barwników wymaga wcześniejszego sprowadzenia ich do wspólnego poziomu odniesienia. W tym celu Soroka opracował specjalną procedurę MDS-CC [147] wielowymiarowego skalowania wykorzystującego koincydencyjne korelacje, która oblicza średnią korekcję poszczególnych poziomów energetycznych każdego z barwników serii, tak by korelowały one najlepiej ze zbiorem stałych podstawnikowych (stałe indukcyjne, rezonansowe i steryczne). Wymagane są po dwie wartości korekcji na jeden barwnik, ponieważ zależność od polarności energii każdego z termów przybliżono w omawianym modelu prostą o określonej rzędnej początkowej i nachyleniu. Skalowanie to umożliwia na podstawie danych eksperymentalnych częściowe odtworzenie informacji o bezwzględnej wartości termów i uzupełnia istotnie przedstawiony model solwatochromii, dając szansę porównywania barwników solwatochromowych między sobą.

Procedura MDS-CC jest pierwszym krokiem na drodze przygotowania danych doświadczalnych do dalszej obróbki i interpretacji, zwłaszcza pochodzących z pomiarów spektralnych. Należy przypomnieć, że wszystkie wyniki, które uzyskuje się w postaci widm, np. elektronowych, zawierają tylko informacje o różnicach między poziomami energetycznymi, a nie o wartościach absolutnych tych poziomów. Tam, gdzie istotne są wartości bezwzględne, metoda MDS-CC jest jak dotąd najlepsza. Jej konkurencję stanowią mogą niektóre tylko zaawansowane metody chemii i fizyki kwantowej uwzględniające właściwości rozpuszczalników.

Dzięki metodzie MDS-CC można bardzo szybko przeprowadzić analizę korelacyjną z wykorzystaniem wieloparametrowych równań Tafta [148], wyznaczając dla solwatochromowych merocyjanin zależności energii różnych typów termów molekularnych od modyfikacji strukturalnych, uwzględniając podstawnikowe efekty indukcyjne (σ_I^*) i rezonansowe (σ_R^*) [149], polarne rezonansowe dla ujemnie naładowanego centrum reakcji (D_-) oraz steryczne (E_S) [150]. Zastosowanie opisanej metody do analizy solwatochromii tłumaczonej modelem V-B-HB dostarczyło wielu cennych informacji, niedostępnych innymi drogami. I tak odkryto dwa nowe efekty, z których jeden polega na sterycznym oddziaływaniu wolnych par elektronowych karbonylowego atomu tlenu z objętościowymi podstawnikami w pozycji *orto*-, drugi zaś wykazuje istnienie mechanizmu niwelowania (buforowania wiązaniem wodorowym) elektrycznego wpływu podstawników na gęstość elektronową wokół atomu tlenu barwnika znajdującego się w formie betainy związanej wodorowo z rozpuszczalnikiem [147].

MODEL SOLWATOCHROMII UWZGLĘDNIAJĄCY RÓWNOWAGĘ SOLWATACYJNĄ

O ile czyste rozpuszczalniki jednoskładnikowe wprowadzają skokową zmianę polarności, o tyle polarności ich mieszanin, jak wynika z omówionych już przekonań Langhalsa, Dawbera, Bosh i in., mogłyby się zmieniać z ułamkiem molowym składników w sposób ciągły. Zmiany położenia maksimum długofalowego pasma absorpcji, wykreślone w funkcji ułamka molowego, często kształtem przypominają tangensoidę. Przyczyna tego pozostawała przez wiele lat nie wyjaśniona aż do momentu zastosowania metody określania położenia maksimum pasma złożonego, omówionej już w części dotyczącej rozpuszczalników jednoskładnikowych, oraz uwzględnienia równowagi solwatacyjnej. Doprowadziło to Soroków [130, 131] do wyników funkcyjnie zgodnych z doświadczeniem, o czym świadczą np. współczynniki korelacji nierzadko większe od 0,99999 przy zachowanych kilkunastu stopniach swobody. Podstawowe założenie modelu SA-SAB-SB oddziaływań barwnik (S) – układ binarny rozpuszczalników (A i B) można zgodnie z ich koncepcją wytłumaczyć schematem pokazanym na rys. 4.



Rys. 4. Schemat równowagi solwatacyjnej w binarnym układzie rozpuszczalnikowym

Równowaga ustalająca się w układzie opisana została przez dwie stałe:

$$K_A = \frac{[SAB]}{[SA][B]}, \quad K_B = \frac{[SAB]}{[SB][A]} \quad (28), (29)$$

Przy założeniu braku reakcji ubocznych oraz uwzględnieniu znikomego stężenia związku solwatochromowego w porównaniu ze stężeniem rozpuszczalników, położenie maksimum pasma absorpcyjnego w funkcji składu rozpuszczalnika mieszanego opisane jest równaniem

$$\bar{\nu} = \frac{\chi_{SA}[SA]\bar{\nu}_{SA} + \chi_{SAB}[SAB]\bar{\nu}_{SAB} + \chi_{SB}[SB]\bar{\nu}_{SB}}{\chi_{SA}[SA] + \chi_{SAB}[SAB] + \chi_{SB}[SB]} \quad (30)$$

Położenia poszczególnych pasm składowych $\bar{\nu}_{SA}$, $\bar{\nu}_{SAB}$ i $\bar{\nu}_{SB}$, pochodzących od czystych solwatów, w stopniu β także solwatochromowych, można przybliżyć funkcją liniową składu rozpuszczalnika, co prowadzi do równ. (31)–(34):

$$\bar{\nu}_{SA} = \bar{\nu}_{SA}^0 + \beta(1-x)(\bar{\nu}_{SB}^0 - \bar{\nu}_{SA}^0), \quad (31)$$

$$\bar{\nu}_{SB} = \bar{\nu}_{SB}^0 + \beta x(\bar{\nu}_{SA}^0 - \bar{\nu}_{SB}^0), \quad (32)$$

$$\bar{\nu}_{SAB} = \bar{\nu}_{SAB}^0(1-\beta) + \beta[2x^2(\bar{\nu}_{SA}^0 - \bar{\nu}_{SB}^0 - 2\bar{\nu}_{SAB}^0) + x(4\bar{\nu}_{SAB}^0 - \bar{\nu}_{SA}^0 - 3\bar{\nu}_{SB}^0) + \bar{\nu}_{SB}^0] \quad (33)$$

lub, gdy

$$\bar{\nu}_{SAB}^0 \approx (\bar{\nu}_{SA}^0 + \bar{\nu}_{SB}^0)/2,$$

$$\bar{\nu}_{SAB}^0 = \bar{\nu}_{SAB}^0 + \beta[(1-x)\bar{\nu}_{SB}^0 + x\bar{\nu}_{SA}^0 - \bar{\nu}_{SAB}^0]. \quad (34)$$

Indeksem górnym „0” oznaczono „rzeczywiste” położenia maksimum czystych solwatów. Bezwymiarowy dodatni i mniejszy od jedności parametr β określa stopień ich solwatochromii, przyjęty w przybliżeniu za wspólny dla wszystkich solwatów i ma sens współczynnika oddziaływań niespecyficznych.

Jeżeli $\bar{\nu}_{SAB} < \bar{\nu}_{SA}$, $\bar{\nu}_{SB}$ lub $\bar{\nu}_{SAB} > \bar{\nu}_{SA}$, $\bar{\nu}_{SB}$, to model precyzyjnie opisuje układ synergiczny [131].

Po przeanalizowaniu wielu opublikowanych danych, a także wykonaniu serii własnych pomiarów autorzy stwierdzili, że prawie wszystkie wyniki dają się niezwykle precyzyjnie opisać wyprowadzonym równaniem, wyznaczone wartości stałych równowag dobrze korespondują z typowymi dla solwatów, uzyskanymi innymi metodami [131].

Model SA-SAB-SB opiera się na tych samych założeniach, które przyjęte zostały później przez Skwierczyńskiego i Connorsa, jest jednak szerszy i umożliwia także dość dokładną rekonstrukcję pełnych widm barwników solwatochromowych w roztworach o różnym składzie [131], czego nie potrafiły i nie potrafią żadne z innych modeli.

Podsumowując, można powiedzieć, że ostatnie z omówionych tu modeli stanowią solidną podstawę badania i interpretacji oddziaływań w wielu możliwych do stworzenia seriach rozpuszczalnikowych, dając precyzyjne wyniki i dostarczając cennych informacji o wewnętrznej budowie cieczy, a zwłaszcza najbliższej okolicy wskaźnika solwatochromowego. Opierając się na nich już dziś można skutecznie przewidywać właściwości solwatochromowe merocyjanin, które dopiero mają być zsyntetyzowane. Dalszy rozwój modeli polegać będzie na stopniowym usuwaniu zawartych w nich przybliżeń.

Można, niestety, także powiedzieć, że idea polarności mieszanin wieloskładnikowych jest błędna, ponieważ wyznaczone „polarności” są w pierwszej kolejności funkcją użytego wskaźnika, a dalej dopiero składników i składu mieszaniny, czego dowiodła poprawność modelu SA-SAB-SB dla wielu wskaźników solwatochromowych. Owszem, gdy zachodzi duże podobieństwo budowy wskaźnika do badanego obiektu, można spodziewać się, że zastosowana „polarność” dobrze będzie tłumaczyła zmienność korelowanej cechy. Dlatego podejście to, mimo wszystko, pozostaje cennym z praktycznego punktu widzenia.

W badaniach mechanizmów reakcji stosuje się równania wielocząłkowe zawierające różne parametry polarności, np. równanie solwatochromowe [151] czy Kamleta-Tafta [119], które oprócz dobrego odtwarzania wyników pomiarowych także podpowiada właściwy mechanizm wskazując na określony sposób solwataowania.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, praca zbiorowa pod red. W. Zielińskiego i A. Rajcy, WNT, Warszawa 2000.
- [2] K.B. Soroka, J.A. Soroka, *Chem. Anal.*, 2002, **47**, 95.
- [3] B. Czermiński, T.M. Krygowski, *Wiad. Chem.*, 1978, **32**, 259.
- [4] B. Czermiński, T.M. Krygowski, *Wiad. Chem.*, 1978, **32**, 597.
- [5] A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1922, **55**, 953.
- [6] H.-H. Perkampus, *Encyclopedia of Spectroscopy*, VCH, Weinheim 1995.
- [7] A.M. Braun, M.-T. Maurette, E. Oliveros, *Technologie fotochimique*, Presses Politechniques Romandes, Lausanne 1986.
- [8] J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, London-New York-San Francisco 1976.

- [9] Ch. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim 1990.
- [10] S. Dähne, *Z. Chem.*, 1965, **5**, 441.
- [11] S. Dähne, D. Leupold, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1966, **70**, 618.
- [12] S. Dähne, F. Moldenhauer, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1985, **15**, 1.
- [13] J. Fabian, H. Hartman, *J. Mol. Struct.*, 1975, **27**, 67.
- [14] T. Kotowski, A. Orzeszko, W. Skubiszak, J.A. Soroka, T. Stacewicz, *Optica Appl.*, 1984, **14**, 267.
- [15] T. Kotowski, W. Skubiszak, J.A. Soroka, K.B. Soroka, T. Stacewicz, *J. Luminesc.*, 1991, **50**, 39.
- [16] S. Dähne, D. Leupold, H.-E. Nikolajewski, R. Radeaglia, *Z. Naturforsch.*, 1965, **20b**, 1006.
- [17] R. Radeaglia, S. Dähne, *J. Mol. Struct.*, 1970, **5**, 399.
- [18] K. Dimroth, Ch. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 1963, **661**, 1.
- [19] A. Schweig, Ch. Reichardt, *Z. Naturforsch.*, 1966, **21a**, 1373.
- [20] Ch. Reichardt, M. Eschner, *Liebigs Ann., Chem.*, 1991, 1003.
- [21] Ch. Reichardt, *Chem. Soc. Rev.*, 1992, **21**, 147.
- [22] Ch. Reichardt, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2319.
- [23] Ch. Reichardt, *Angew. Chem.*, 1965, **77**, 30.
- [24] Ch. Reichardt, E. Harbusch-Görmet, G. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.*, 1988, 839.
- [25] Ch. Reichardt, E. Harbusch-Görmet, *Liebigs Ann. Chem.*, 1983, 721.
- [26] Milart, K. Stadnicka, *Liebigs Ann./Recueil*, 1997, 2607.
- [27] Ch. Laurence, P. Nicolet, M. Lucon, T. Dalati, Ch. Reichardt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1989, 873.
- [28] Ch. Reichardt, M. Eschner, G. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.*, 1990, **1**, 57.
- [29] Ch. Reichardt, G. Schäfer, P. Milart, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1990, **55**, 97.
- [30] Ch. Reichardt, P. Milart, G. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.*, 1990, **5**, 441.
- [31] Ch. Reichardt, M. Wilk, *Liebigs Ann. Chem.*, 1990, **2**, 189.
- [32] Ch. Reichardt, *Chimia*, 1991, **45**, 322.
- [33] W. Linert, B. Strauss, E. Herlinger, Ch. Reichardt, *J. Phys. Org. Chem.*, 1992, **5**, 275.
- [34] Ch. Reichardt, S. Asharin-Fard, A. Blum, M. Eschner, A.-M. Mehranpour, P. Milart, T. Neim, G. Schäfer, M. Wilk, *Pure. Appl. Chem.*, 1993, **65**, 2593.
- [35] K. Dimroth, Ch. Reichardt, *Z. Anal. Chem.*, 1966, **215**, 344.
- [36] M.S.A. Abdel-Mottaleb, A.M.K. Sherief, L.F.M. Ismaiel, F.C. De Schryver, M.A. Vanderauer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1989, **85**, 1779.
- [37] O.A. Ilchenko, I.L. Mushkalo, A.J. Tolmachev, *Ukr. Khim. Zh.*, 1989, **55**, 523.
- [38] S.-R. Keum, M.-S. Hur, P.M. Kazmaier, E. Bunzel, *Can. J. Chem.*, 1991, **69**, 1940.
- [39] R.R. Rumiński, C. DeGroff, S.J. Smith, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 3325.
- [40] C. Vogler, B. Schwederski, A. Klain, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **436**, 367.
- [41] B.F. Shraydeh, J. Burgess, *Monatsh. Chem.*, 1993, **124**, 877.
- [42] R. Kanski, Ch.J. Murray, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 2263.
- [43] M. Dolman, I.O. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, **(24)**, 1793.
- [44] A. Mori, S. Kanemasa, E. Fujimoto, E. Wada, H. Takeshita, N. Kalo, A. Mori, *Heterocycles*, 1993, **35**, 869.
- [45] J. Burgess, R.C. Lane, K. Singh, B. de Castro, P.G. dos Santos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1994, **90**, 3071.
- [46] S. Arai, H. Arai, M. Hida, T. Yamagishi, *Heterocycles*, 1994, **38**, 2449.
- [47] C. Machado, M. de Graça Nascimento, M.C. Rezende, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1994, 2539.
- [48] A.A. Gorman, M.G. Hutchings, P.D. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 8497.
- [49] J.P. Saxena, W.H. Stafford, W.L. Stafford, *J. Chem. Soc.*, 1959, 1579.
- [50] L.G.S. Brooker, A.C. Craig, D.W. Heseltine, P.W. Jenkins, L.L. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 2443.

- [51] L.G.S. Brooker, G.H. Keyes, R.H. Sprague, R.H. VanDyke, E. VanLare, G. VanZandt, F.L. White, H.W.J. Cressman, S.G. Dent, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5326.
- [52] T. Eicher, V. Schäfer, *Tetrahedron*, 1974, **30**, 4025.
- [53] Ch. Reichardt, W. Mormann, *Chem. Ber.*, 1972, **105**, 1815.
- [54] P.H. Vandewyver, J. Hoefnagels, G. Smets, *Tetrahedron*, 1969, **25**, 3251.
- [55] Ch. Reichardt, *Tetrahedron Lett.*, 1965, 429.
- [56] H. Takeshita, A. Mori, N. Kato, E. Wada, S. Kanemasa, A. Mori, E. Fujimoto, N. Nishiyama, *Chem. Lett. (Tokyo)*, 1991, 721.
- [57] M.A. Kessler, O.S. Wolfbeis, *Chem. Phys. Lipids*, 1989, **50**, 51.
- [58] L.G.S. Brooker, G.H. Keyes, D.W. Heseltine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5350.
- [59] E. Wyrzykiewicz, U. Sylwestrzak, A. Łapucha, K. Golankiewicz, *Pol. J. Chem.*, 1978, **52**, 1265.
- [60] H.W. Gibson, F.C. Bailey, *Tetrahedron*, 1974, **30**, 2043.
- [61] D. Walther, *J. Prakt. Chem.*, 1974, **316**, 604.
- [62] W. Walter, O.H. Bauer, *Liebigs Ann. Chem.*, 1977, 407.
- [63] A. Janowski, Turowska-Tyrk, P.K. Wrona, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1985, 821.
- [64] W.-Q. Fan, W.-G. Tao, *Yonji Huaxue*, 1990, **10**, 54.
- [65] J.A. Soroka, K.B. Soroka, *J. Phys. Org. Chem.*, 1991, **4**, 592.
- [66] K.B. Soroka, J.A. Soroka, *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 4631.
- [67] K.B. Soroka, J.A. Soroka, *Chem. Scr.*, 1989, **29**, 167.
- [68] K.B. Soroka, J.A. Soroka, *Pat. Pol.* 147 726, 1989.
- [69] J.A. Soroka, E.K. Wróblewska, K.B. Soroka, dane nie publikowane
- [70] B.K. Mishra, M. Kuanar, A. Mishra, G.B. Behera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1996, **69**, 2581.
- [71] S. Nakatsuji, T. Yahiro, K. Nakoshima, S. Akiyama, H. Nakazumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, **64**, 1641.
- [72] H. Falk, D. Hemmer, *Monatsh. Chem.*, 1992, **123**, 779.
- [73] H.A. Mohamed, *Proc. Pak. Acad. Sci.*, 1992, **29**, 275.
- [74] M.D. Antoine, S. Devanathan, G. Pathonay, *Microchem. J.*, 1992, **45**, 36.
- [75] F. Effenberger, F. Würthner, *Angew. Chem.*, 1993, **105**, 742.
- [76] G. Favaro, F. Massetti, U. Mazzucato, G. Ottavi, P. Allegrini, V. Malatesta, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1994, **90**, 333.
- [77] M. Belletête, R.S. Sarpal, G. Durochev, *Can. J. Chem.*, 1994, **72**, 2239.
- [78] N. Oho, K. Matsumoto, T. Ogawa, H. Tari, H. Uno, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1996, **(15)**, 1905.
- [79] A.F. Pozharskij, V.V. Kuzmienko, G.G. Aleksandrov i D.V. Dmitrienko, *Zh. Org. Khim.*, 1995, **31**, 570.
- [80] M.J. Kamlet, E.G. Kayser, J.W. Eastes, W.H. Gilligan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 5210.
- [81] S. Dähne, F. Schob, K.-D. Nolte, *Z. Chem.*, 1973, **13**, 471.
- [82] J. Cowley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1975, 287.
- [83] A.L. LeRosen, C.E. Reid, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 233.
- [84] S. Dähne, M. Seebacher, *Z. Chem.*, 1972, **12**, 141.
- [85] M.M. Davis, H.B. Hetzer, *Anal. Chem.*, 1966, **38**, 451.
- [86] M. Klessinger, W. Lüttke, *Chem. Ber.*, 1966, **99**, 2136.
- [87] E. Lippert, *Z. Elektrochem.*, 1957, **61**, 962.
- [88] S. Spange, D. Keutel, *Liebigs Ann. Chem.*, 1992, 423.
- [89] M.A. Kessler, O.S. Wolfbeis, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1991, **47A**, 187.
- [90] F. Armand, H. Sakuragi, K. Tokumaro, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, **89**, 1021.
- [91] D.-M. Shin, K.S. Schanze, D.G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8484.
- [92] E. Buncel, S. Rajagopal, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 798.
- [93] B.K. Fred, J. Biesecker, W.J. Middleton, *J. Fluorine Chem.*, 1990, **48**, 63.
- [94] N.S. Bayliss, E.G. McRae, *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 1002.

- [95] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58-2**, 1486.
- [96] P. Suppan, N. Ghoneim, *Solvatochromism*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1997.
- [97] *Chemia fizyczna*, praca zbiorowa pod red. A. Basińskiego, PWN, Warszawa 1963.
- [98] P. Suppan, *J. Photochem. Photobiol.*, A, 1990, **50**, 293.
- [99] L.G.S. Brooker, G.H. Keyes, D.W. Heseltine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5350.
- [100] S. Winstein, E. Grunwald, H.W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2700.
- [101] A.H. Fainberg, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 2770.
- [102] S. Winstein, A.H. Fainberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 5937.
- [103] E.M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3253.
- [104] K. Dimroth, Ch. Reichardt, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1969, **727**, 93.
- [105] E. Grunwald, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 846.
- [106] E.M. Kosower, M. Mohammad, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 3271.
- [107] M.J. Kamlet, J.-L. Abboud, R.W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 6027.
- [108] M.J. Kamlet, R.W. Taft, *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 1734.
- [109] S. Browstein, *Can. J. Chem.*, 1960, **38**, 1590.
- [110] J.E. Dubois, E. Goetz, A. Bienvenüe, *Spectrochim. Acta.*, 1964, **20**, 1815.
- [111] A. Allerhand, P.V.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 371.
- [112] B.R. Knauer, J.J. Napier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 4395.
- [113] M. Gielen, J. Nasielski, *J. Organomet. Chem.*, 1963, **1**, 173.
- [114] J.A. Berson, Z. Hamlet, W.A. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 297.
- [115] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.*, 1975, **106**, 1235.
- [116] V. Gutmann, E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1966, **2**, 257.
- [117] *Chemische Funktionslehre*, V. Gutmann (red.), Springer, Wien, New York 1971.
- [118] M.J. Kamlet, J.-L. Abboud, R.W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 6027.
- [119] M.J. Kamlet, J.-L. Abboud, M.H. Abraham, R.W. Taft, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 2877.
- [120] M.J. Kamlet, R.W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 377.
- [121] H. Langhals, *Nouv. J. Chim.*, 1981, **5**, 97.
- [122] R.D. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 1849.
- [123] H. Langhals, E. Fritz, J. Margelsberg, *Chem. Ber.*, 1980, **113**, 3662.
- [124] H. Langhals, *Z. Anal. Chem.*, 1981, **305**, 26.
- [125] H. Langhals, *Chem. Ber.*, 1981, **114**, 2907.
- [126] H. Langhals, *Z. Phys. Chem.*, 1981, **127**, 45.
- [127] H. Langhals, *Nouv. J. Chim.*, 1981, **5**, 511.
- [128] H. Langhals, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1982, **21**, 724.
- [129] J.D. Dawber, J. Ward, R.A. Williams, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1988, **84**, 713.
- [130] K.B. Soroka, J.A. Soroka, *V-th International Conference on Correlation Analysis in Organic Chemistry "CAOC V"*, Paris 1991, B18.
- [131] K.B. Soroka, J.A. Soroka, *J. Phys. Org. Chem.*, 1997, **10**, 647.
- [132] M. Hida, H. Yoshida, S. Arai, Sen'i Gakkaishi, 1986, **42**, T74-T83; *Chem. Abstr.* 1986, **104**, 188147w.
- [133] P. Chatterje, S. Bagchi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1990, **86**, 1785.
- [134] C. Lurf, P. Suppan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, **88**, 963.
- [135] P. Chatterje, A.K. Laha, S. Bagchi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, **88**, 1675.
- [136] O.B. Nagy, M. Muanda, J.B. Nagy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1978, **74**, 2210.
- [137] J.D. Dawber, R.A. Williams, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1986, **82**, 3097.
- [138] E. Bosch, M. Rosés, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, **88**, 3541.
- [139] S. Balakrishnan, A.J. Easteal, *Aust. J. Chem.*, 1981, **34**, 933.
- [140] Z.B. Maksimovic, Ch. Reichardt, A. Spinic, *Z. Anal. Chem.*, 1974, **270**, 100.
- [141] I. Koppel, J. Koppel, *Organic Reactivity (Tartu)*, 1983, **20**, 523.
- [142] R.D. Skwierczyński, K.A. Connors, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1994, 467.

- [143] J.A. Soroka, K.B. Soroka, *Correlation Analysis in Organic Chemistry and Hammett Memorial Symposium*, Poznań 1988, P-53.
- [144] M. Rosés, C. Ráfios, J. Ortega, E. Bosch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1995, 1607.
- [145] J.B. Flannery, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5660.
- [146] A. Botrel, A. Le Beuze, P. Jacques, H. Straub, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1984, **80**, 1325.
- [147] J.A. Soroka, *Pol. J. Chem.*, 1992, **66**, 2025.
- [148] J. Shorter, *Analiza korelacyjna w chemii organicznej*, PWN, Warszawa 1980.
- [149] J.A. Soroka, P. Tomasik, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, 1991, **100**, 597.
- [150] C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 165.
- [151] J.M. Harris, M.R. Sedaghat-Herati, S.P. McManus, M.H. Abraham, *J. Phys. Org. Chem.*, 1988, **1**, 359.

Praca wpłynęła do Redakcji 16 marca 2001

**O KAZIMIERZU FAJANSIE
NA MARGINESIE OSTATNICH NAGRÓD NOBLA
Z CHEMII**

**KASIMIR FAJANS
AND RECENT NOBEL PRIZES IN CHEMISTRY**

Józef Hurwic

*Laboratoire de Diélectrochimie, Université de Provence
3, pl. Victor-Hugo, 13331 Marseille CEDEX 03, France*

Józef Hurwic do 1968 r. prof. zwyczaj. na Politechnice Warszawskiej (kierownik Katedry Fizyki na Wydziale Chemicznym); od 1969 r. prof. chemii fizycznej i kierownik Zakładu Dielektrochemii na Université de Provence w Marsylii (od 1979 r. na emeryturze). Główna tematyka badawcza: badania budowy cząsteczek (m.in. konformacji) i oddziaływań międzycząsteczkowych metodami dielektrycznymi (pomiarы stałej dielektrycznej, momentu dipolowego, polaryzowalności itd.), wspartymi metodami widmowymi (w podczerwieni i nadfiolecie oraz za pomocą jądrowego rezonansu paramagnetycznego), a także ebuliometrycznymi i piknometrycznymi. Ustalił m.in. powstawanie różnych asocjatów i kompleksów z wiązaniem wodorowym lub przeniesieniem ładunku. Oprócz tego Józef Hurwic interesuje się historią nauki, głównie historią badań budowy materii, zwłaszcza badań promieniotwórczości.

ABSTRACT

William S. Knowles, Ryoji Noyori and K. Barry Sharples share this year's Nobel Prize in Chemistry for their development of catalytic asymmetric synthesis of great importance for production of new drugs. On this occasion it is interesting to recall the doctoral thesis of Kasimir Fajans at Heidelberg in 1909 on catalytic separation of enantiomers.

Królewska Akademia Nauk w Szwecji przyznała połowę Nagrody Nobla z chemii za rok 2001 łącznie Amerykaninowi Williamowi S. Knowlesowi, pracującemu w przemyśle farmaceutycznym w Saint Louis w stanie Missouri, za opracowanie katalitycznego asymetrycznego uwodornienia pewnych związków organicznych, i Japończykowi Ryoji Noyori z uniwersytetu w Nagoya za rozwinięcie tych prac, drugą zaś połowę Amerykaninowi K. Barry'emu Sharplessowi z jednego z instytutów badawczych w La Jolla w Kalifornii za opracowanie katalitycznego asymetrycznego utlenienia niektórych związków organicznych [1]. Nie wnikając w budowę użytych katalizatorów (kompleksy pewnych metali przejściowych) ani w charakter substratów i produktów badanych reakcji, stwierdzimy, że w obu przypadkach mamy do czynienia z syntezą związku optycznie czynnego z przewagą jednego z enancjomerów. Jest to niezmiernie ważne w przemysłowej produkcji leków, gdy każdy z dwóch enancjomerów danego optycznie czynnego produktu farmaceutycznego wywiera zupełnie inne działanie biologiczne.

Na marginesie omówionych Nagród Nobla warto przypomnieć temat wykonanej pod opieką fizykochemika Georga Brediga pracy doktorskiej obronionej w 1909 r. na uniwersytecie w Heidelbergu przez 22-letniego wówczas Kazimierza Fajansa. Temat ten brzmi: „Über die stereochemische Spezifität der Katalysatoren (Optische Aktivierung durch asymmetrische Katalyse)” [2], a w przekładzie na polski: „O stereochemicznej specyficzności (swoistości) katalizatorów (Optyczna aktywacja przez katalizę asymetryczną)”.

Młody badacz zajął się katalitycznym rozdzielaniem izomerów optycznych. Używane przez niego katalizatory stereospecyficzne faworyzują w syntezie związku optycznie czynnego powstawanie jednego z dwóch możliwych stereoisomerów. Inne katalizatory stereospecyficzne powodują, że w reakcji rozpadu związku optycznie czynnego jeden ze stereoisomerów rozpada się szybciej niż drugi. Fajans badał wpływ różnych katalizatorów na szybkość syntezy lub rozpadu wielu izomerów optycznych w różnych rozpuszczalnikach.

Przytoczmy jeden z przypadków zbadanych przez Fajansa: powstawanie cyjanohydryny aldehydu benzoowego z aldehydu benzoowego i cyjanowodoru w obecności enzymu emulsyna.



Emulsyna sprzyja tu powstawaniu głównie izomeru prawoskrętnego. Za swą pracę doktorską Fajans otrzymał nagrodę im. Victora Meyera [3].

Jest to jeszcze jedna z prac Fajansa, której rozwinięcie i zastosowania zostaną (92 lata później) wyróżnione Nagrodą Nobla.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] Komunikat Królewskiej Szwedzkiej Akademii Nauk z 10 października 2001 r.
[2] K. Fajans, Z. Physikal. Chem., 1910, **73**, 25.
[3] J. Hurwic, *Kazimierz Fajans (1887–1975) – sylwetka uczonego*, Ossolineum, Wrocław–Warszawa–Kraków–Gdańsk–Łódź, 1991. s. 12–14.

Praca wpłynęła do Redakcji 6 listopada 2001

FELIETON NAUKOWY



**NOTATKI CHAOTYCZNE
XXXVIII. WOKÓŁ PRAWA ZACHOWANIA MASY**

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. Jest 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 6 książek, ponad 250 prac oryginalnych i ponad 80 artykułów przeglądowych oraz dotyczących historii nauki. W latach 1983-1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych”.

Nie tak dawno profesor Roman Mierzecki nadesłał mi tekst swego tłumaczenia na język polski obszernych fragmentów *Traité élémentaire de chimie* Antoiniego Wawrzyńca Lavoisiera. To tak ważne w historii chemii dzieło nigdy nie było na nasz język przekładane. Dziś może ono budzić żywsze uczucia już tylko w sercach miłośników historii naszej nauki, ale przecież można takich spotkać nawet jeszcze i teraz. Z ich strony należą się Tłumaczowi słowa gorącej wdzięczności. Dzieło Lavoisiera składało się z trzech części. W najważniejszej, tj. pierwszej, przedstawił uczony, głównie w oparciu o swoje własne prace eksperymentalne, podstawy nowej, stworzonej przez siebie, chemii. Druga część była właściwie systematyką znanych podówczas połączeń chemicznych. Trzecia – wykładem metod chemicznej pracy laboratoryjnej i opisem służących do tego narzędzi i aparatów. Przełożone przez prof. Mierzeckiego fragmenty to całość części pierwszej i pewne elementy drugiej. Z części trzeciej zachował Tłumacz tylko spis treści, co jednak daje pewne pojęcie o jej zawartości. Tłumaczenie ukazało się na łamach czasopisma „Analecta” [1]. Jest ono poświęcone historii nauki i wydawane przez Instytut Historii Nauki PAN w Warszawie. Tam więc można, jak sądzę, szukać właściwego zeszytu czasopisma.

Przystępując do pracy przekładowej Tłumacz stanął przed niełatwym zadaniem. Musiał rozstrzygnąć dylemat, czy tłumaczyć ma traktat Lavoisiera na współczesny język chemiczny, czy też raczej na polski język chemiczny używany na początku XIX wieku. Tłumacz wybrał – i zgódźmy się, że miał rację – drugą z tych dwóch możliwości. Ale ten wybór wymusił na nim wprowadzenie w przypisach objaśnień starych terminów. W sumie tekst czyta się gładko, a chemik interesujący się historią swojej dyscypliny przeczyta go nawet z przyjemnością.

Kiedy myślimy o wielkim chemiku francuskim i jego dziele, natychmiast wyrasta w nas następujące skojarzenie: Lavoisier – prawo zachowania masy. Bo takie właśnie skojarzenie wbito nam do głów podczas edukacji szkolnej. Ci, którzy kończyli szkołę średnią w latach 50., mogą mieć skojarzenie nieco inne: prawo zachowania masy – a więc Łomonosow i Lavoisier. Bo były to lata, kiedy rosyjscy historycy nauki stoczyli batalię o priorytet swego, bardzo przecież wybitnego uczonego, w odkryciu wspomnianego prawa Przyrody. Batalię tę zresztą w znacznej mierze wygrali. Sformułowanie: „prawo Łomonosowa–Lavoisiera” znaleźć dziś można również w zachodnich publikacjach naukowych. W rzeczywistości ten spór o priorytet jest dosyć iluzoryczny. Postulat zachowania masy ciał tkwi bowiem od prawieków w codziennej działalności społeczeństw ludzkich. Bez tego milczącego uznania nie byłaby przecież możliwą operacja ważenia ciał. Od bardzo więc dawna uznano ciężar ciała za jego trwałą, niezmienną charakterystykę. Filozof królewiecki Immanuel Kant uważał nawet, że postulat zachowania masy jest prawdą syntetyczną *a priori*. (Wrócimy jeszcze dalej do tej sprawy.) Bardzo wczesnie to powszechnie, choć milcząco, aprobowane przekonanie uogólnili filozofowie starożytności. Zacytujmy tu historyka filozofii greckiej, Asmusa. Według niego atomistyka Starożytnych „stanowi nowy i całkowi-

cie oryginalny wariant rozwiązania przyrodoznawczego i filozoficznego problemu postawionego przed myślą grecką w nauce eleatów, według której to, co rzeczywiście istnieje, nie może ani powstawać, ani ginąć. Leukippos i Demokryt, jak również Empedokles (490–430 r. p.n.e.) i Anaksagoras (500–428 r. p.n.e.) zgadzali się z tą tezą” [2]. Wśród fragmentów dzieł Demokryta zachowało się np. u Diogenesa Laertiosa następujące sformułowanie: „początkiem wszystkiego są atomy i próżnia, a wszystko inne to wymysły. Nic nie powstaje z tego, co nie istnieje, a to czego nie ma nie ginie” [3].



Rys. 1. Ważenie złota. Grobowe malowidło ściennie z Teb zachodnich
(Atlas zur altägyptischen Kulturgeschichte, Lipsk 1932–1936)

Myślą greckich filozofów natchnione było dzieło poetyckie Lukrecjusza *De rerum natura*. Postulat zachowania masy pojawia się tam w lapidarnym sformułowaniu: *quas ob res ubi viderimus nil posse creari de nilo* [4]. O kilka wieków wcześniej Arystoteles również uważał, iż niemożliwe jest powstanie czegośkolwiek z niczego. Co więcej, pisał, że jest to pogląd, co do którego są zgodni wszyscy ci, co nauczają o przyrodzie.

Pogląd ten trwał niezmienny w myśli filozoficznej kolejnych wieków. W średniowiecznej nauce Tomasza z Akwinu nabrał cech argumentu potwierdzającego istnienie Stwórcy. Skoro bowiem – dowodził Tomasz z Akwinu – niemożliwe jest powstanie czegoś z niczego, to musiał istnieć Stwórca wszechrzeczy: *cum enim nihil se educat de non esse in esse, oportet causam aliam habere quod incipit esse* [5].

Później, u Franciszka Bacona, znajdziemy znowu sformułowanie bliższe wyrażanym przez Starożytnych. „Nie ma – czytamy w *Novum organum* – w przyrodzie nic prawdziwszego niż te dwa bliźniacze zdania, że z niczego nic nie po-

wstaje oraz, że coś nie przechodzi w nic, ale właściwe kwantum materii, czyli ogólna jej suma nie zwiększa się ani nie zmniejsza” [6]. Z tą wypowiedzią znakomicie koresponduje wypowiedź znanego fizyka tych czasów Mariotte’a (zmarł w 1684 r.), którą tu przytoczymy w języku francuskim. W języku francuskim, bo w dosłownym brzmieniu znaleźć ją można również u Lavoisiera: *la nature ne fait rien de rien et la matière ne se perd point* [7]. Podobne myśli wyrażał też polski myśliciel, lekarz i przyrodnik, Jan Jonston (1603–1615). Urodzony i wychowany w naszym kraju, lat 20 spędził w Lesznie, jako lekarz wojewody Bogusława Leszczyńskiego. W Bibliotece Klasyków Filozofii wydano w 1960 r. jego dziełko *O stałości natury*. Natura – twierdzi tam Jonston – „nie dąży [...] ani do zniszczenia, ani też nie może osiągnąć czegoś, co by przekraczało ramy stworzenia. Nie może przeto ani powiększać się, ani pomniejszać” [8].

Sądzę, że Czytelnik wybaczy mi to, być może przydługie, zestawienie cytatów. Chodzi mi o to, byśmy zdali sobie sprawę z faktu, iż na gruncie myśli filozoficznej prawo zachowania masy istnieje od bardzo dawna. Ale to nie wszystko. Bo można przecież również wskazać, że postulat zachowania masy stał się bardzo wczesnie ważną przesłanką dla refleksji przyrodoznawczej. Bo czyż można przypuścić, by bez jego aprobaty mogło dojść do sformułowania praw równowagi Archimedesusa? (Przypomnijmy, że ten wielki uczyony Starożytności żył w latach 287–212 p.n.e.) Prawa, głoszącego, że równe ciężary równoważą się w jednakowych odległościach od punktu podparcia. U Starożytnych znaleźć też można przykłady stosowania prawa zachowania masy w doświadczeniach, można by powiedzieć, chemicznych. Straton, zwany niegdyś Fizykiem, który w latach 287–269 kierował Liceum Ateńskim, pisze np. o kontrolowaniu za pomocą ważenia procesu wyprężania węgla [9].

Alchemia średniowieczna przeniknięta była błędną ideą transmutacji metali. Ale w tych dociekaniach nie chodziło przecież o „stworzenie” złota z niczego, a o znalezienie sposobu przemiany pewnej ilości ołowiu, czy rtęci, w taką samą ilość złota. A więc alchemicy Średniowiecza w gruncie rzeczy respektowali postulat zachowania masy. Warto przytoczyć w tym kontekście plan pewnego doświadczenia naukowego, sformułowany w dziełach średniowiecznego wizjonera naukowego i filozofa Mikołaja Kuzańczyka (1401–1464). „Jeśli – czytamy u Kuzańczyka – ktoś włoży sto jednostek ziemi do wielkiego glinianego dzbanu, następnie weźmie nieco ziół i ziaren i zważy je, a potem zasadzi lub zasieje w tym dzbanie i z kolei pozwoli, ażeby rosły tak długo, aż stopniowo i powoli uzyska z nich sto jednostek, to przy ponownym zważeniu ziemi stwierdził, że ciężar jej bardzo mało się zmniejszył; z tego może wywnioskować, że woda jest źródłem wagi wszystkich wymienionych ziół” [10].

Zaplanowane w ten sposób doświadczenie miało udowodnić, że „ziemia”, będąca stałym materiałem tkanek roślinnych, powstaje na skutek przemiany w nią żywności wodnego. Nie wiemy, czy Kuzańczyk osobiście przeprowadził rzeczony doświadczenie. Ale dokładnie według jego przepisu wykonał je dwa wieki później J.B. van Helmont (1577–1644), holenderski jatrochemik. Zasadził on w naczyniu

zawierającym 200 funtów wysuszonej ziemi gałązkę wierzby, poczem przez pięć lat podlewał ją wodą deszczową lub wodą destylowaną. Po tym czasie drzewko, w które przekształciła się gałązka, ważyło 164 funty, a ciężar ziemi nie uległ praktycznie zmianie [11]. Był to dla uczonego oczywisty dowód tezy, iż woda może się przekształcać w ziemię. I znowuż, nie sposób powiedzieć, czy van Helmont samodzielnie wymyślił takie doświadczenie, czy też posłużył się starym przepisem Kuzańczyka. Ale myśl o zachowaniu masy jest tu przecież ewidentna. Taką samą procedurę myślową stosowano, by pokazać możliwość wzajemnego przekształcania się również innych elementarnych żywności. Francuski chemik, Jean Rey (ur. 1582 lub 1583) wyraźnie jednak zaznaczał, że takie przekształcenia mogą zachodzić wyłącznie przy zachowaniu masy. Dowodził, że określona ilość „ziemi” może przekształcić się – ale w dokładnie taką samą wagowo ilość „wody”. „Takie samo wnioskowanie – pisał – można rozciągnąć na przemianę wody w powietrze, a powietrza w ogień, lub na odwrót, tych ostatnich w pierwsze” [12].

U Mikołaja z Kuzy znaleźć też można jeszcze inną, bardzo ciekawą wskazówkę metodologiczną. „Na podstawie zważenia kawałka drewna, a następnie całkowitego spalania go i z kolei – zważenia popiołu, wiadomo, ile wody było w drzewie, bowiem tylko woda i ziemia ma duży ciężar [...] Podobnie na skutek różnic ciężaru popiołu poznajemy, ile jest w nim ognia; jednak wagę elementów można poznać w przybliżeniu, gdyż dokładność jest nieosiągalna” [13]. Zwróćmy uwagę, że proces spalania rozumiał Kuzańczyk jako proces rozkładu ciał. Wynikało to zresztą z wiekowego doświadczenia ludzi: przecież każdy widział, jak ogień niszczy, „trawi” ciała. Ale ten fragment z pism Kuzańczyka jest dla nas ważny z jeszcze innego punktu widzenia. Dokładnie takie samo rozumowanie spotkamy bowiem potem u Immanuela Kanta. Nie będąc w stanie osobiście odszukać odpowiedniego fragmentu jego pism, zacytuję je idąc za znakomitym filozofem współczesnym, M. Reichenbachem: „Kant – pisze on – utrzymuje również, że podobny dowód można skonstruować i w dziedzinie fizyki matematycznej. Spytaj fizyka, powiada, o ciężar dymu; obliczy go ważąc substancję przed spalaniem i odejmując od niej ciężar popiołu. W określeniu ciężaru dymu za podstawę służy założenie, że masa jest niezniszczalna. Zasada zachowania masy jest w ten sposób, zdaniem Kanta, prawdą syntetyczną a priori, którą fizyk poznaje za pośrednictwem eksperymentu” [14].

Wywód Kanta jest dobrą ilustracją dla wielce zagmatwanej sytuacji, jaka w wieku XVIII i wcześniejszych zaistniała w kwestiach rozumienia procesów spalania. Codzienne doświadczenie ludzi wskazywało, że spalanie ciał jest ich rozkładem. Nie umiano spojrzeć na proces spalania (oraz utleniania metali) jak na proces syntezy, biegnącej przy udziale powietrza. W ogóle negowano rolę powietrza w tych zjawiskach. I jak widzimy, podobnego poglądu (że spalanie jest prostym rozkładem ciał) był i królewiecki filozof. Ważkim elementem w prowadzonych podówczas sporach było pytanie o ciężar elementu „ognia”. I o to, czym właściwie jest „ogień”, utożsamiany z substancją ciepła. Zerknijmy do *Fizyki krótko zebranej* Józefa Osińskiego, wydanej w Warszawie w 1777 r. „Sławniejsi

Fizycy i Chimicy – czytamy tam – nie zgadzają się, czyli ogień jest ciężki albo lekki. Boerhave i Pani Chatele utrzymują, że żadnej nie ma ciężkości. Przeciwnie Duhamel, Boyle, Lemery, Homberg, Muschenbroak, Grawesand [...]. Duhamel twierdzi, iż metale od wielkiego ognia skalcynowane, czyli w wapno odmienione, znacznie były cięższe [...]. Pan Du Clos funt Reguli Antimonii płomieniami słonecznymi palił przez godzinę, z Antimonium wychodził dym gęsty białawy, przecież Antimonium dziesiątą częścią funta cięższe było [...]. Muschenbroak mówi, że łót cyny w szkle zawarty przez godzin dwie palił płomieniem spirytusu winnego i że cyna cięższa pokazała się. Boerhave przeciwnie kładzie doświadczenie, mówi on, iż 8 funtów żelaza na szali zawiesiwszy rozpałił prawie do białości, przecież nie przeważało” [15].

Boerhave nie był zresztą pierwszym przyrodnikiem, który dociekał kwestii ciężaru „ognia” ważąc rozpalone żelazo. O bardzo podobnym doświadczeniu wzmiankuje w swoim *Dialogu o dwu najważniejszych układach świata* Galileusz. W toku prowadzonej na łamach *Dialogu* dyskusji pojawia się nagle zdanie: „rozpalone żelazo, które chyba można nazwać ciepłym, waży tyle samo i porusza się w ten sam sposób jak zimne” [16]. Można więc domniemywać, że Galileusz osobiście przeprowadzał odpowiednie doświadczenie.

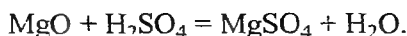
Bardzo ważne miejsce w tych sporach zajmowały doświadczenia Roberta Boyle’a. Dowodził on, że „ogień” jest substancją ważką. W tym celu ogrzewał umieszczone w zatopionych retortach naważki metali. Po oziębieniu retort i ich otwarciu stwierdzał przyrost wagi próbek, co w sposób dlań oczywisty dowodziło ważkości ognia. Przyrost wagi próbek brał się stąd, że po otwarciu retort wpływało do nich powietrze – na miejsce tlenu związanego z metalem w procesie kalcynacji. Metodyczne niedopatrzanie Boyle’a poprawił Łomonosow, który bardzo wcześniej stał się rzecznikiem prawa zachowania masy ciał. „Wszystkie zmiany – pisał w 1748 r. w liście do Leonarda Eulera – zachodzące w przyrodzie, zachodzą w ten sposób, że ile do czegoś się doda, tyle trzeba drugiemu odjąć” [17]. Ale był też Łomonosow przekonany, iż nie istnieje jakowaś specjalna „materia ciepła”. Uważał, podobnie jak nieco wcześniej Boerhaave, że ciepło jest ruchem wirowym cząsteczek, składających się na ciała. W jego dzienniku laboratoryjnym z 1756 r. zachował się zapis, dowodzący, że Łomonosow znalazł przyczynę błędu Boyle’a. „Robiono – zapisał tam – doświadczenia z zatopionymi na głucho naczyniami szklanymi, aby zbadać, czy waga metalu zwiększa się od czystego żaru. Doświadczenia te pokazały, iż mniemanie sławnego Boyle’a jest błędne, bo bez wpuszczenia zewnętrznego powietrza waga spalonego metalu ma tę samą miarę” [18]. Był to ważny wynik. Ale uczonemu chodziło nie tyle o udowodnienie prawa zachowania masy – bo przecież je aprobował, jak wszyscy inni przyrodnicy tego czasu – ile o wykazanie, że nie ma ważkiej substancji ciepła. Bo takie twierdzenie zaprzeczało jego własnym, skądinąd godnym podziwu, poglądom na zjawiska cieplne.

W początkach XVIII w. prawo zachowania masy ciał zaczęło na stałe wchodzić do sposobu rozumowania chemików i do sposobu prowadzenia do-

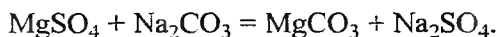
świadczeń chemicznych. Spójrzmy na ciekawy ciąg reakcji, jaki przeprowadził Joseph Black, chemik i lekarz edynburski. Wyniki swoich doświadczeń ogłosił w 1755 r. [19]. Na początku rozłożył on termicznie odważoną próbkę węglanu magnezu:



Uzyskany tlenek rozpuścił w małej ilości kwasu siarkowego:



Roztwór siarczanu magnezu potraktował węglanem sodu, regenerując węglan magnezu:



Oddzielony i wysuszony węglan magnezu ważył niemal dokładnie tyle samo, co wyjściowa naważka. W gruncie rzeczy udowodnił on więc doświadczalnie prawo zachowania masy pierwiastków w przekształceniach chemicznych. Podobnie jak to wcześniej uczynił van Helmont, autor wspomnianego już doświadczenia, które jakoby dowodziło możliwości przemiany wody w „ziemię”. Stapiając pewną ilość krzemionki z potażem, otrzymał szkło wodne. Traktowane kwasem dało kwas krzemowy. Uczony wyprażał osad, regenerując wyjściową krzemionkę. W wyniku doświadczenia stwierdził, że podczas tych procesów waga krzemionki nie zmieniła się. Przedstawione doświadczenia to przecież doświadczalne potwierdzenia tezy o zachowaniu masy pierwiastków podczas operacji chemicznych. (Inna rzecz, że ich autorzy nie wyrażali takiej tezy *explicite*.) A przecież tradycja naszej nauki trwale związała prawo zachowania masy z nazwiskiem Lavoisiera. Przyczyna takiego stanu rzeczy wydaje się dość oczywista. Lavoisier rozwikłał największy węzeł nieporozumień przenikających ówczesną chemię. Nieporozumienia te wynikły ze zderzenia dwóch sięgających bardzo odległych czasów poglądów. Z jednej strony, jak to widzieliśmy, od dawna uważano, że masa ciał jest pewną stałą ich charakterystyką. Z drugiej – zgodnie z powszechnym doświadczeniem opartym na bezpośrednim oglądzie procesu, spalanie uważano za proces rozkładu spalanych ciał (co przenoszono również na proces wydobywania metali z ich rud). I tutaj sprawy uległy zawikłaniu. Aż do Lavoisiera nie umiano właściwie wyjaśnić tych zjawisk, a próby zastosowania do ich wyjaśnienia prawa zachowania mas zawodziły. Stąd brała się wielka ulga, jaką spowodowało wystąpienie Lavoisiera. Prawo zachowania masy okazało się prawdziwe!

Ale to dopiero połowa całej sprawy. Lavoisier miał też jasny pogląd na kwestię pierwiastków chemicznych jako kresu analitycznego rozkładu ciał. Wróćmy teraz do Lavoisierowskiego tekstu, który tak szczęśliwie udostępnił nam wszystkim profesor Mierzecki. Czytamy tam: „wszystkie substancje, których dotychczas żadnymi środkami nie potrafiliśmy rozłożyć, są dla nas pierwiastkami” [20]. Teza zaś, którą Lavoisier wyraziście udowodnił, to teza, iż masa pierwiastków uczestniczących w przekształceniu chemicznym nie ulega zmianie. „Ponieważ –

piśa! – nic nie tworzy się ani w operacjach sztucznych, ani w operacjach przyrody i można przyjąć za zasady, że w całej operacji ta sama ilość materii istnieje przed i po operacji; że jakość i ilość początków [a więc – pierwiastków! I.S.] jest ta sama i występują jedynie zmiany, modyfikacje” [21].

I to właśnie było to *novum*, wprowadzone przez Lavoisiera. Jest on autorem prawa zachowania mas pierwiastków chemicznych podczas przekształcenia chemicznego. Tak rozumiane prawo zachowania masy jest na pewno autorstwa Wielkiego Francuza.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] *Traktat podstawowy chemii przedstawiony w nowym układzie i na podstawie nowoczesnych odkryć z ilustracjami przez p. Lavoisiera...* Tłumaczenie tomu pierwszego i fragmentów drugiego wykonał na zlecenie Polskiego Towarzystwa Chemicznego Roman Mierzecki, *Analecta*, 2001, **10**, 7–122.
- [2] W.F. Asmus, *Demokryt*, KiW, Warszawa 1961, s. 14.
- [3] Diogenes Laertios, IX 44.
- [4] Lukrecjusz, *De rerum natura*. Izd. AN SSSR, Moskwa 1946. s. 14.
- [5] Cytuję za: K. Kłósak, *W poszukiwaniu pierwszej przyczyny*, PAX, Warszawa 1955. s. 95.
- [6] F. Bacon, *Novum organum*, PWN, Warszawa 1955, s. 286.
- [7] *Oeuvres de Mariotte*, Leiden 1717, s. 656. Cytuję za: B.M. Kiedrow, *Engels o chemii*, Moskwa 1971, s. 70.
- [8] J. Jonston, *O stałości natury*, PWN, Warszawa 1960, s. 15.
- [9] B. Farrington, *Nauka grecka*, PWN, Warszawa 1954, s. 199.
- [10] A.C. Crombie, *Nauka średniowieczna i początki nauki nowożytnej*, Warszawa 1960, t. 2. s. 129.
- [11] J.G. Dorfman, *Ławuacje*, Izd. AN SSSR, Moskwa 1948, s. 70.
- [12] R.D. Whitaker, *An historical note on the conservation of mass*, *J. Chem. Educ.*, 1975, **52**, 658.
- [13] A.C. Crombie, dz. cyt., s. 128–129.
- [14] M. Reichenbach, *Powstanie filozofii naukowej*, KiW, Warszawa 1960, s. 46.
- [15] *Fizyka doświadczalnie potwierdzona przez X. Józefa Hermana Osińskiego scholarum piarum w Collegium Nobilium Filozofii i Matematyki Profesora krótko zebrana*, w Warszawie 1777 w Drukarni J.K. Mci i Rzplitej u XX. Schol. Pian., s. 185–186.
- [16] Galileo Galilei, *Dialog o dwu najważniejszych układach świata ptolemeuszowym i kopernikowym*, PWN, Warszawa 1953, s. 45.
- [17] M.W. Łomonosow, *Izbrannyje filozofskie proizwiedienija*, Moskwa 1950, s. 160.
- [18] M.W. Łomonosow, *Soczinienija*, t. 3, Moskwa 1952, s. 563.
- [19] Patrz odsyłacz [12].
- [20] *Traktat podstawowy...*, s. 16.
- [21] *Traktat podstawowy...*, s. 84–85.

Do Autorów i Czytelników

Redakcja, analizując materiały dotychczas publikowane i biorąc pod uwagę propozycje Czytelników, widzi możliwość druku na łamach „Wiadomości Chemicznych” interesujących rozpraw habilitacyjnych w formie zwartych monografii.

Prosimy nadsyłać prace tak, aby spełniały wymogi regulaminu dla Autorów.

Zachęcamy Państwa do skorzystania z tej formy publikacji, widząc w tym korzyść obustronną, zarówno dla szerokiego grona Czytelników, jak i Autorów.

Redakcja zastrzega sobie prawo ostatecznej akceptacji rozpraw do druku.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

DYSKUSJE

Ludwik Tomiałoć

Ludwik Tomiałoć urodził się w 1939 r., w latach 1956–1961 studiował biologię na uniwersytetach w Toruniu i Wrocławiu. Na Uniwersytecie Wrocławskim doktoryzował się w 1968 r., habilitował w 1979, był profesorem nadzwyczajnym od 1987 r. i zwyczajnym od 1994 r. Zainteresowania naukowe: fauna ptaków Polski i Europy, mechanizmy regulujące liczebność populacji zwierzęcych, ekologia środowisk naturalnych i antropogenicznych. Od 20 lat intensywnie działa społecznie na polu ochrony przyrody. Wykłada na kierunkach ochrona środowiska i biologia. W celach naukowych odwiedził 44 kraje. Jest autorem lub współautorem 170 publikacji, w tym 11 książek.

CZEMU JESZCZE SĄ WINNI EKOWOJOWNICY?

(w dyskusji z prof. P. Mastalerzem)

Odpowiedź prof. Mastalerza na moją polemikę pomogła mi w dostrzeżeniu nowych aspektów w sporze o rolę ekowojowników. Żałuję, że odpowiedzi tej nie widziałem przed drukiem, gdyż przyspieszyłoby to moją reakcję. Przy okazji wyrażam skruchę, że występując w obronie moim zdaniem krzywdzonych ludzi niepotrzebnie użyłem ostrych słów.

Problem DDT. Zastanowiło mnie powtórzenie zarzutu, iż „zieloni” (ekolodzy, ekowojownicy i ich zwolennicy) jakoby wyżej cenili ochronę zwierząt, a świadomie bagatelizowali i przemilczali zagrożenia dla ludzi. Pan Profesor jakby podejrzewał, że i ja sam dopuściłem się przemilczenia skutków zagrożenia ludzi malarią w wyniku zaniechania stosowania DDT. Przyznaję, że przedtem tego rodzaju sugestią pochopnie zbagatelizowałem. Dziś podaję prościutkie wyjaśnienie: nie śledziłem nigdy literatury dotyczącej wpływu DDT na zdrowotność ludzi, gdyż: (a) nie starczało mi na to czasu i (b) nie widziałem potrzeby, by dublować w tym zakresie specjalistów i decydentów. Zmuszony dziś do przemyślenia sprawy DDT w szerszym kontekście, ujmę ją w sposób podzielany chyba przez większość ludzi.

Spółeczność ludzka, jak wiadomo, jest zorganizowana na zasadzie podziału ról i ścisłego rozdzielienia odpowiedzialności. Za ochronę zdrowia ludzkiego odpowiada wręcz armia dobrze wykształconych ludzi zatrudnionych w służbie zdrowia i jej agendach. Za decyzje dotyczące politycznego wymiaru zdrowotności ludzi odpowiadają zaś rządy i odpowiednie organizacje międzynarodowe. Nie widać potrzeby, aby jacyś laicy („zieloni”) wnikali w ich decyzje i... dylematy moralne. Dopiero gdyby to ekolodzy i ekowojownicy zajmowali w owych gremiach i organizacjach decyzyjne stanowiska i zaniedbali walki z chorobami ludzkimi, to istotnie mogliby być uznani za winnych. W obecnym stanie organizacyjnym świata taki przypadek nie ma jednak miejsca i oskarżanie nas o nie nasze winy jest bezpodstawne.

Historię problemu z DDT widzę zaś następująco. Substancję tę uważano najpierw za błogosławieństwo, stosując bez umiaru. I choć z jednej strony nikt rozsądny chyba nie twierdzi, że każde jej użycie było nieuzasadnione, tak zgodzić się też trzeba i z odmienną oceną, że było naprawdę wiele przypadków użycia błędnego oraz nadużywania. Ekolodzy i ekowojownicy wypełnili zatem ważne zadanie uświadomienia światu ujemnych skutków stosowania DDT tak dla przyrody, jak i zapewne pośrednio dla ludzi. Nawet jeśli była to tylko jedna strona zagadnienia, to całkiem ważna, skoro to decydenci (nie ekolodzy) wprowadzili zakaz stosowania tej substancji. Czy była to decyzja „zbrodnicza”? Nie mam dostatecznych danych, aby to ocenić samemu.

Jeśli dziś, jak pisze o tym prof. Mastalerz (a ja Mu wierzę), sytuacja zdrowotna w krajach zagrożonych malarią zmusza znowu do sięgnięcia po tak obosieczną broń jak DDT, to widzę w tym porażkę nas wszystkich, a nie winę ekowojowników. Przede wszystkim jest to porażka chemii i farmakologii, że nie wynalazły środków zastępczych o niższej toksyczności i mniejszej trwałości ich pochodnych. Jest to też porażka profesjonalnej ekologii i mikrobiologii, że nie znalazły innych metod (biologicznych) ograniczania roznosicieli malarii lub samego patogenu.

Podejrzewam, że powrót do dawnego stosowania DDT chyba nie będzie jednak całkowity. Nie sądzę, aby ktokolwiek odpowiedzialny dopuścił dziś do tak niefrasobliwego postępowania jak w latach 60. Czyli protesty ekowojowników wywarły jednak wpływ moderujący, generując postępowanie bardziej rozważne. A za nową groźbę malarii, jak i za nawrót innych dawnych chorób, bardziej od ekowojowników winna jest chyba nędza panująca w południowych krajach, czyli te czynniki i te gremia polityczno-gospodarcze, które dopuściły do jej trwania, a nawet nasilania się w świecie globalnej wszak cywilizacji.

Dochoǳę tu do ważnego, uogólnionego wytłumaczenia. Aby za coś odpowiadać, trzeba przedtem mieć na to wpływ. Ekolodzy i ekowojownicy pozostają poza strukturami władzy i administracji, co sprawia, że sięgają po metody typowe dla wszelkich opozycji, a czasem nawet po metody ludzi zrozpaczonych bezsilnością – po nieposłuszeństwo obywatelskie bliskie niekiedy terroryzmowi. Zauważmy jednak, że kiedy „zieloni” weszli do paru rządów, rychło poczęli podejmować decyzje wyważone, pewnie dlatego, że uzyskali pełniejszy dostęp

do wielostronnej informacji gromadzonej przez służby państwowe. Prawdziwy problem tkwi więc w tym, że w większości krajów ludzie o ekologicznym (biocentrycznym) światopoglądzie nie są dopuszczeni do udziału w życiu publicznym. Trwa zawzięte, choć ukryte ich dyskryminowanie. Nawet w nielicznych krajach pod tym względem wyjątkowych dochodzą oni do wpływu na władze tylko okresowo, zwykle za rządów lewicowych. Tymczasem nikt rzesz np. techników, fizyków, chemików czy leśników nie odsuwa po każdej zmianie ekipy politycznej od udziału w administrowaniu gospodarką i państwem. To wskazuje jednoznacznie, że partie prawicowe i „zieloni” uznali się za przeciwników ideologicznych, chociaż wiedza ekologiczna powinna być traktowana jak każda wiedza obiektywna, czyli neutralnie. Prawica odrzuca jednak najmniejsze ślady filozofii i etyki biocentrycznej, zwłaszcza holistycznej!

W Polsce, jak w przeważającej większości krajów świata, na stanowiskach administracyjnych i decyzyjnych nie ma profesjonalnych ekologów. Nie ma ich ani w rządzie i jego komitetach, nie ma w Ministerstwie Środowiska (z wyjątkiem jednej osoby) i innych resortach, nie ma wśród decydentów na szczeblu wojewódzkim i powiatowym, a nawet prawie zupełnie nie ma na stanowiskach kierowniczych w parkach narodowych i krajobrazowych. I to pomimo zapisania w Konstytucji RP konieczności realizowania zasady ekorozwoju, jako głównej wytycznej społeczno-gospodarczej. Dokładniej skalę „antyeologiczności” naszej administracji opisuję w artykule drukowanym w pewnych materiałach konferencyjnych. Dlaczego tam? Ponieważ główne krajowe gazety i tygodniki uprawiają antyeologiczną cenzurę, nie ogłaszając konsekwentnie żadnych opinii profesjonalnych ekologów. Jesteśmy w sytuacji pierwszych chrześcijan zepchniętych do dzisiejszych katakumb – czasopism specjalistycznych – które nie docierają ani do decydentów, ani do przeciętnych wyborców. Nawet kiedy ekologów władza łaskawie dopuszcza do doradztwa, to i tak nic dobrego z tego nie wynika. Zaświadczyć o tym mogą moi rozczarowani koledzy z Państwowej Rady Ochrony Przyrody, w tym wybitni uczeni, z których zdaniem nie liczyli się kolejni ministrowie środowiska, zachowujący się bardziej jak właściciele folwarku niż jak rozważni realizatorzy woli społeczeństwa oraz strażnicy dobra publicznego.

Wiadomo nie od dziś, że długotrwałe działanie w opozycji wobec władz radykalizuje i uniformizuje myślenie, nie sprzyjając wielostronnemu rozpatrywaniu problemów, tym bardziej że wspierane to jest brakiem dostępu do pełnej i wiarygodnej informacji. To raczej z tego powodu, a nie z powodu złej woli, ujawniają się irytujące nie tylko prof. Mastalerza jednostronności w postawach ekowojowników.

A jednak gatunki wymierają masowo. Tej sprawy nie mogę pominąć milczeniem ani poradzić Czytelnikom, aby cierpliwie poczekali, aż zebrana zostanie informacja pełniejsza. Jest to bowiem najpilniejsze i chyba najważniejsze dla biologów zagadnienie, w odniesieniu do którego muszą oni uzyskać jak najszersze poparcie społeczeństw i to w możliwie najkrótszym czasie.

Prof. Mastalerz zakwestionował masowość wymierania prostym argumentem o pochopnej Jego zdaniem ekstrapolacji, ponieważ „...biolodzy nie potrafią wymieniwać nawet pięciu gatunków, które wymarły w ostatnim dziesięcioleciu”. Ten zdroworozsądkowy argument może osobom nieorientowanym wydać się przesadzający. Czyli jednak ekowojownicy histeryzują, a ekolodzy bezkrytycznie podzielają ich wierzenia!

Rzeczy się mają jednak inaczej. Po pierwsze, gatunki istot żywych to nie odzynniki chemiczne stojące posegregowane i łatwo policzalne w magazynach. Udokumentowanie faktu wyginięcia gatunku jest niesymetrycznie bardzo kosztowne. Do odkrycia nowego gatunku wystarcza znalezienie i bezbłędne zidentyfikowanie choćby jednego osobnika. Natomiast do konkluzji o wyginięciu gatunku potrzebna jest pewność, że przestał istnieć jego ostatni przedstawiciel, żyjący tysiące kilometrów od najbliższego ośrodka akademickiego, gdzieś tam ukryty na wierzchołku drzewa w głębi lasu tropikalnego lub w głębinie oceanu. Środki przeznaczane na ekspedycje poszukujące takich ostatnich niedobitków są albo nikłe, albo wręcz żadne. Dodatkowym utrudnieniem jest to, że przedstawiciele organizmów niższych mogą pod postacią nierozpoznawalnych zarodników, nasion, jaj lub larw trwać w ukryciu, i to nieraz w innym środowisku niż zasiedlane przez formy dorosłe, przez bardzo długi okres, u pewnych owadów – cykad – do 17 lat.

Z tych względów za gatunki wymarłe uznaje się tylko te, dla których od wiełu lat nie ma potwierdzeń o ich istnieniu. Zestawienia liczby gatunków wymarłych mogą więc być wykonywane tylko dla dłuższych okresów, a nie dla kilku lat czy jednej dekady. Np. zestawienie dla ssaków (liczących ok. 43 tys. znanych nauce gatunków, plus *X* nieznanymi) wykazało, że po roku 1500 n.e. wymarło ich ponad 1660. Tempo wymierania ptaków między plejstocenem a ostatnim stuleciem wzrosło zaś ok. 41-krotnie i nadal się nasila. Lokalnie, np. z obszaru Polski, w ciągu ostatnich dwóch stuleci ustąpiły 124 gatunki roślinne i 62 zwierzęce, z tego 66% zwierzęcych w ostatnim półwieczu (raport Andrzejewskiego i Weigle z 1993 r.).

Po drugie, zagadnienie to jest jeszcze bardziej skomplikowane przez to, że liczba ok. 1,7 mln opisanych naukowo gatunków stanowi nikłą część form rzeczywiście żyjących na Ziemi. Liczbę wszystkich szacuje się zgrubsza na 10–30, może nawet 100 mln. Tego nikt nie wie dokładnie. A zatem olbrzymia większość gatunków wymiera niezauważenie dla nauki, głównie występując w najstabilniej poznanych częściach globu. M.in. tam, gdzie bezustannie płoną lasy tropikalne zasiedlane przez niepoohamowanie mnożącą się biedną ludność miejscową i gdzie są one zamieniane na pastwiska w celu pomnażania zysków bogatych właścicieli z Północy. Łączne tempo wymierania w skali Ziemi wybitni badacze tropików oszacowali na ok. 70 gatunków dziennie. W oszacowaniu tym na pewno tkwi duży błąd, ale wcale nie wiadomo, w którym kierunku! Pewne dane sugerują, że przynajmniej w oceanach rozmiar wymierania został niedoszacowany. Jest to więc prawda przybliżona, ale nie kłamstwo.

Zjawisko to jest poznane tak słabo nie z winy biologów i ekowojowników, lecz z winy duchowych przywódców ludzkości. To dla nich ważniejszy jest los jednej zapłodnionej komórki jajowej „półboga-człowieka” niżli hekatomba tysięcy całych gatunków biologicznych. Winna temu jest krańcowo antropocentryczna etyka, jaką od paru tysiącleci wdrukowuje się (*imprinting*) w bezbronne dziecięce umysły. To zapewne z jej powodu wiele osób zakłada potem apriorycznie, że alarmy ekologów są tylko kłamstwami, a świat jest dużo lepszy i „mądrzej zaplanowany”.

Telewizja BBC przedstawiła ostatnio program dokumentalny o wnoszącym nadzieję na radykalny postęp w walce z malarią zdarzeniu, zarazem ukazując prawdziwe czynniki – polityczne – które opóźniły możliwe przeciwdziałania. Wykazano w nim, że walka za pomocą DDT z przenoszącymi malarię komarami nie miała szans na wygraną, podobnie jak przy użyciu wynalezionych uprzednio leków syntetycznych, gdyż często mutujący patogen i nosiciel szybko uzyskiwały na nie odporność. Tymczasem już w 1967 r. pewna chińska badaczka w oparciu o zapis w starych księgach zwróciła uwagę na lecznicze właściwości naparu z rośliny z rodzaju *Artemisia* (bylicy pokrewnej naszemu piołunowi) i wyekstrahowała zeń czystą substancję – artemether – bardzo skuteczną, jak się okazało, w leczeniu malarii. Bardzo skomplikowana budowa chemiczna tej substancji podobno wyklucza możliwość ewolucyjnego dostosowania się do niej patogenu. Jednak z powodu napiętych stosunków chińsko-zachodnich przez dwa dziesięciolecia odkrycie to pozostawało pilnie strzeżoną tajemnicą, a miliony ludzi nadal umierały na malarię. Dopiero na początku lat 90. Amerykanie znaleźli jednak ową roślinę i rozpoczęli badania równoległe, aż wreszcie w końcu lat 90. powołano chińsko-amerykański zespół badawczy pracujący nad tym obiecującym lekarstwem przeciw chorobie, która wraz z ocieplaniem klimatu rozpoczęła już ekspansję poza zwrotniki oraz na omijane dawniej tereny górskie.

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

J. Połtowicz, T. Młodnicka, *Metaloporfiryny jako katalizatory procesów utleniania*, 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 łwowska szkoła chemii organicznej, cena 18 zł

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

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

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

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: BHP SA I O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Nr 10601679-320000400597.

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

NOWE WYDAWNICTWA



Adam Hulanicki, **Współczesna chemia analityczna. Wybrane zagadnienia**, wyd. I, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.

Jest to niezwykła książka, napisana przez jednego z najlepszych polskich analityków i dydaktyków chemii analitycznej. Nie jest to ani podręcznik chemii analitycznej, ani słownik terminów z nią związanych, ani monografia na określony temat z tego obszaru nauk chemicznych, chociaż można znaleźć tu pewne elementy wszystkich tych form. Najogólniej można by określić nową książkę prof. Hulanickiego jako zwięzłe kompendium współczesnych technik analitycznych ze szczególnym uwzględnieniem trendów, jakie się w chemii analitycznej ostatnio obserwuje. Sam Autor pisze w „Przedmowie”, że „chemia analityczna [...] nie może ograniczać się do omawiania kolejnych technik analitycznych, ale powinna zajmować się zagadnieniami, które mają charakter bardziej ogólny...”.

Nie znajdziemy tu szczegółowych opisów analiz i sprzętu, przepisów analitycznych, raczej niewiele jest dogłębnych dywagacji na temat wpływu różnych czynników na przebieg oznaczeń oraz ich dokładność. Autor rozważa natomiast, gdzie przede wszystkim szukać źródeł błędów, jak zwiększyć dokładność czy czułość, które etapy pracy analityka są najbardziej czasochłonne i jakiego rzędu czułości charakteryzują poszczególne typy analiz. Ze swobodą porusza się wśród najnowszych technik, uświadamia postęp, jaki się dokonał w chemii analitycznej w ostatnich latach. Dobrym przykładem jest rozdział pt. „Miniaturyzacja w analizie chemicznej”, gdzie można dowiedzieć się, na czym polega zminiaturyzowana chromatografia czy spektroskopia fototermiczna. Podobnie nowatorski jest np. opis półprzewodnikowych czujników potencjometrycznych (s. 129–130).

Szczególnym *novum* są fragmenty poświęcone rozwojowi metod analitycznych stosowanych w przemyśle czy medycynie. Jest to bardzo nowoczesne i odważne podejście, zwłaszcza jeśli pamiętać, że Autor jest profesorem uniwersytetu, a nie którejś z uczelni technicznych. Co więcej, jak sam pisze w „Przedmowie”, podstawą dla książki stały się Jego wykłady dla studentów Uniwersytetu Warszawskiego.

Książka jest wydana starannie i niemal bezbłędnie. W następnym wydaniu należy wprawdzie poprawić reakcje ze stron 100 i 104 (nie zgadza się stechiometria) oraz wzór ze strony 128 (brak nawiasów i zapis z ukośną kreską ułamkową może prowadzić do błędnej interpretacji), zaś na s. 68 pomyłkowo dwukrotnie wymieniono tlenek kadmu(II), ale są to nieistotne usterki i znającemu swój fach chemikowi nie powinny przysporzyć problemów. Można też mieć zastrzeżenia do jakości (a co za tym idzie czytelności) rysunku 15.13 ze s. 146. W sumie więc zastrzeżeń niewiele i to marginalnych. Nie jestem natomiast pewien, czy nie należałoby skrócić i/lub przeredagować rozdział 3 („Precyzja, dokładność i niepewność pomiarów”). Niektóre pojęcia, jakie się tu wprowadza (np. wariancja, przedział ufności, współczynnik Studenta itp.), powinny przecież być znane każdemu

chemikowi, zresztą można je znaleźć w dowolnym podręczniku i to nie tylko chemii analitycznej. Powinny być znane, ale czy są?

Tę niewielką książkę (zaledwie 165 stron wraz z indeksem) można polecić z czystym sumieniem wszystkim chemikom, a już z pewnością powinna to być lektura obowiązkowa dla tych, którzy choćby tylko sporadycznie wykorzystują analizę chemiczną w pracy. Jest ona natomiast może nieco zbyt poważna dla studentów niższych lat studiów chemicznych – zalecałbym ją raczej dopiero powyżej trzeciego roku nauki. Ja sam zaś przyznaję, że z najnowszej książki prof. Adama Hulanickiego dowiedziałem się bardzo wiele.

Jacek Gliński

Z. Bojarski, M. Crigla, M. Stróż, M. Surowiec, **Krytalografia**. Podręcznik wspomagany komputerowo, wydanie II, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001, s. 445, oprawa miękka.

Jest to drugie, niezmienione wydanie podręcznika z 1996 r. Poszerzono jedynie program komputerowy w części dotyczącej morfologii kryształów i zmieniono format dyskietki na 3,5-calową, co pozwala na korzystanie z ćwiczeń użytkownikom nowszych wersji komputerów osobistych. Podręcznik składa się z następujących rozdziałów:

- „Podstawowe prawa i pojęcia”,
- „Projekcja sferyczna, cyklograficzna, stereograficzna i gnomoniczna”,
- „Symetria w morfologii kryształów. Grupy punktowe”,
- „Symetria w budowie wewnętrznej ciał krystalicznych. Grupy przestrzenne”,
- „Klasyfikacja ciał krystalicznych. Typy struktur”,
- „Rzeczywista budowa ciał krystalicznych”,
- „Rentgenowska analiza strukturalna”,
- „Kwazikrystaliczny stan materii”,

oraz dodatków omawiających wektory, macierze i grupy. Na końcu podano spis literatury i skorowidz.

Jest to jedyny dostępny dziś na polskim rynku kompletny podręcznik krytalografii i jedyny wsparty ćwiczeniami z pomocą komputera. Obejmuje większość zagadnień, jakie powinni opanować studenci chemii, fizyki, geologii i inżynierii materiałowej. Specjalnie dla tych ostatnich przeznaczony jest rozdział „Rzeczywista budowa ciał krystalicznych”. W podręczniku zwrócono szczególną uwagę na matematyczną stronę pojęć i narzędzi stosowanych w krytalografii.

Oczywiście, aby uprawiać rentgenografię strukturalną kryształów, należy odbyć poszerzone studia, ale podstawy badań dyfrakcyjnych w zakresie krytalografii rentgenowskiej, jak i gruntowne podstawy krytalografii znajdzie czytelnik w tej książce. Wiele zagadnień omówiono w książce w sposób pogłębiony i mogą z niej z powodzeniem korzystać nie tylko studenci, ale pracownicy stykający się w swej pracy z problemami ciała stałego. Omawiane kwestie ilustrowane są licznymi, bardzo dobrymi rysunkami i tabelami.

Zofia Kosturkiewicz

Z. Witkiewicz, J. Hetper, **Chromatografia gazowa**, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.

W krótkim okresie czasu, po ukazaniu się książki Z. Witkiewicza *Podstawy chromatografii* (WNT, Warszawa 2000), pojawiła się na rynku księgarskim kolejna pozycja dotycząca chromatografii: *Chromatografia gazowa* Z. Witkiewicza i J. Hetpera, (WNT, Warszawa 2001). Książka ta

jest źródłem wielu cennych informacji zarówno dla czytelników, którzy dopiero chcą poznać tę metodę analityczną, jak i dla stosujących ją codziennie praktyków. W zwięzły i przystępny sposób przedstawiono w niej podstawy teorii oraz praktyczne wykorzystanie chromatografii gazowej.

Po wprowadzeniu, wyjaśniającym istotę rozdziału chromatograficznego, w kolejnych rozdziałach opisano budowę i działanie najważniejszych elementów chromatografu gazowego oraz przedstawiono różnorodne techniki dozowania próbek. Obszernie wyjaśniono znaczenie właściwego doboru kolumny i wpływ jej wypełnienia na wynik rozdziału chromatograficznego. Tę opisową część książki kończą rozdziały o najczęściej stosowanych detektorach (ich budowie, zaletach i ograniczeniach) oraz o sposobie rejestracji i opracowaniu wyników. Opis najważniejszych zastosowań chromatografii gazowej (czyli analizy jakościowej i ilościowej) poprzedzono rozdziałami omawiającymi podstawy teorii rozdziału chromatograficznego. Cennym dodatkiem są rozdziały o metodach przygotowania próbek do analizy oraz praktyczne przykłady rozwiązywania problemów pojawiających się w procesie analizy chromatograficznej.

Czytając książkę *Chromatografia gazowa* bardzo szybko odnosi się jednak wrażenie swoistego *déjà vu*. Spowodowane jest to powieleniem dużej części tekstu i rysunków z wydanej wcześniej książki Z. Witkiewicza *Podstawy chromatografii*. Po raz kolejny przeczytamy np., że: „Natychmiast po zakończeniu jednej analizy przyrząd jest gotowy do wykonania analizy następnej”. (Swoją drogą to szkoda, że tak nie jest!) Nadal mimo stwierdzenia, że: „...obecnie kolumny kapilarnie są stosowane w 80%”, uwaga Autorów skierowana jest głównie na mające coraz mniejsze zastosowanie kolumny pakowane.

Pewną zagadkę stanowi brak konsekwencji w stosowaniu nazewnictwa dotyczącego spektrometrii... mas czy masowej?! W książce *Podstawy chromatografii* (WNT 1992 oraz w drugim wydaniu z 1995 r.) stosowano określenie „spektrometr masowy” w trzecim wydaniu *Podstaw chromatografii* (WNT 2000) Autor pisze „spektrometr mas”, aby w wydanej w 2001 r. książce *Chromatografia gazowa* pisać ponownie „spektrometr masowy”?

Chromatografia gazowa jest książką godną polecenia wszystkim, którzy chcą poznać i poszerzyć swoją wiedzę o tej niewątpliwie coraz bardziej zyskującej na znaczeniu metodzie analitycznej, a nie mieli przyjemności przeczytać wcześniejszych wydań książki *Podstawy chromatografii*.

Marek Hojniak

REGULAMIN DLA AUTORÓW

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

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

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

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

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 rysunki. **Wzory chemiczne i schematy reakcji chemicznych, których nie można w prosty sposób napisać na maszynie lub komputerze**, powinny być wpisane ręcznie, w odpowiednich miejscach tekstu. Niezależnie od tego **do pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji**.

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuły.

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

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

**DO CZYTELNIKÓW
„WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”**

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2002 r. ustaliliśmy na 60 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 30 zł dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank Przemysłowo-Handlowy S.A.
I Oddział we Wrocławiu
pl. Powstańców Śl. 9, 53-316 Wrocław
Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
Nr 10601679-320000400597

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

– prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2002 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 85 zł (składka – 75 zł, prenumerata – 10 zł);

– emeryci oraz nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą 35 zł (składka – 25 zł, prenumerata – 10 zł);

– dla studentów, członków PTCh, składka wraz z prenumeratą „Wiadomości Chemicznych” wynosi 18 zł (składka – 8 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

Adam BIELAŃSKI: Chemia na przełomie wieku	1
Radomir JASIŃSKI, Agnieszka MARKOWSKA, Andrzej BARAŃSKI: Kwantowochemiczne metody prognozowania selektywności [2+3] cykloaddycji	9
Małgorzata BOCZKOWSKA: Dichroizm kołowy kwasów nukleinowych. Cz. I. Monomery	39
Joanna ŁUKOMSKA, Franciszek KASPRZYKOWSKI, Leszek ŁANKIEWICZ, Zbigniew GRZONKA: Peptydowe toksyny cyjanobakterii	57
Izabela SOBCZAK, Maria ZIÓŁEK: DeNO _x na sitach molekularnych zawierających miedź. Cz. I. Fizykochemiczna charakterystyka katalizatorów	83
Elwira K. WRÓBLEWSKA, Jacek A. SOROKA, Krystyna B. SOROKA: Solwatochromia i barwniki solwatochromowe	113
Józef HURWIC: O Kazimierzu Fajansie na marginesie ostatnich Nagród Nobla z chemii	151
Felieton naukowy	
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXXVIII. Wokół prawa zachowania masy	157
Dyskusje	
Ludwik TOMIAŁOJC: Czemu jeszcze są winni ekowojownicy?	167
Nowe wydawnictwa	173
Stale fizyczne: tłumaczenie i opracowanie Maciej Suffczyński, Paweł Janiszewski	I

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

Izabela SOBCZAK, Maria ZIÓŁEK: DNO _x na sitach molekularnych zawierających miedź. Cz. II. Katalityczny rozkład NO	
Małgorzata BOCZKOWSKA: Dichroizm kołowy kwasów nukleinowych. Cz. II. Polimery	
Barbara KRAJEWSKA: Ureazy: znaczenie, właściwości, kataliza	
Jan MILECKI: Chemiczna synteza oligorybonukleotydów	
Andrzej LEWICKI, Tadeusz PARYJCZAK, Wojciech K. JÓŹWIAK, Jacek RYŃKOWSKI: Katalizatory reformingu metanu dwutlenkiem węgla	
Anna KAMECKA, Barbara KURZAK: Charakterystyka równowag kompleksowania kwasów iminodi(metylenofosfonowych) z jonami metali(II)	
Agata ŁAĆKA, Joanna LESZCZYŃSKA: Metody oznaczania L-karnityny	

Felieton naukowy

Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXXIX. O melatoninie, serotoninie i bufotoninie

Nowe wydawnictwa